

СОДЕРЖАНИЕ

Том 96, номер 5, 2022

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплоемкость и термодинамические свойства германатов $\text{CaR}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$) в области 320–1000 К

Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, Н. А. Галияхметова, В. М. Денисов, Н. В. Белоусова 615

Термодинамические свойства и термическое расширение $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ при высоких температурах

А. В. Хорошилов, В. Н. Гуськов, А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, К. С. Гавричев 621

Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе дифенил-*n*-тетракозан

С. А. Морозов, И. Г. Яковлев, И. К. Гаркушин, А. В. Колядо, Ю. В. Мощенский 628

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Синергетический эффект при протекании электрокаталитической реакции получения водорода в присутствии 2,2'-бипиридина

О. Ю. Ганц, Л. А. Климаева, Д. Б. Чугунов, А. В. Мажорова, А. В. Долганов, А. В. Князев 634

Электрокаталитическая активность 4,4'-бипиридина в реакции получения молекулярного водорода в присутствии кислот различной природы

Л. А. Климаева, О. Ю. Ганц, Д. Б. Чугунов, А. В. Мажорова, А. В. Долганов, А. В. Князев 639

Влияние природы заместителя в молекуле изоборнилфенолов на их реакционную способность

Л. И. Мазалецкая, Н. И. Шелудченко, Л. Н. Шишкина, И. Ю. Чукичева, Е. В. Бурявлев, О. В. Щукина, А. В. Кучин 646

Влияние способа промотирования глюкозой катализатора $\text{Co}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ процесса гидрирования со на структурно-химические характеристики

Г. В. Панкина, А. Н. Харланов, П. А. Чернавский 651

Макрокинетический механизм горения порошковых и гранулированных смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si}$: влияние примесного газовойделения и размера частиц титана

Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина, Н. И. Абзалов, Д. С. Васильев 660

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Описание смешанных сеток водородных связей в системе 1,3-пропандиол–вода

Н. К. Балабаев, Г. М. Агаян, М. Н. Родникова 668

Моделирование влияния концентрации на строение и физико-химические свойства растворов перхлората лития в сульфолане методом молекулярной динамики

Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, Д. Эроглу, В. С. Колосницын 676

Структура протонированных форм криптанда[2.2.2] и константы их образования в водно-диметилсульфоксидных растворах

В. А. Исаева, Г. А. Гамов, В. А. Шарнин 687

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

DFT-расчет термодеструкции 1,1'-диацетилферроцена

В. Н. Бабин, Ю. А. Белоусов, Ю. А. Борисов, В. Н. Куликов 694

Влияние вакансионных дефектов и кислорода на взаимодействие воды с поверхностью алмаза: квантово-химическое моделирование

А. И. Дигурова, Н. А. Львова 699

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Диссипативные процессы в акриловом полимере, локализованном на металлических подложках
Т. Р. Асламазова, В. А. Котенев, Н. Ю. Ломовская, В. А. Ломовской, А. Ю. Цивадзе 707
- Масс-спектрометрический имиджинг поверхностей:
влияние способа нанесения вещества-маркера на качество получаемых данных
И. С. Пыцкий, Е. С. Кузнецова, А. К. Буряк 716
-

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Литий-кислородный (воздушный) аккумулятор:
о возможности улучшения характеристик процесса разряда
Ю. Г. Чирков, В. И. Ростокин, В. Н. Андреев, В. А. Богдановская 724
-

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

- Зависимости скорости фотокаталитического выделения водорода и фотовольтаических характеристик от природы и концентрации электролита
Д. В. Марковская, А. В. Журенок, Е. А. Козлова 733
- О хемилюминесценции люминола, инициируемой ионами железа(II)
Ю. Б. Цаплев, А. В. Трофимов 739
- Влияние амфифильных полимеров на активность бенгальского розового в реакции фотоокисления триптофана в водной среде
А. С. Курьянова, Н. А. Аксенова, М. А. Савко, Н. Н. Глаголев, А. С. Дубовик, И. Г. Плащина, П. С. Тимашев, А. Б. Соловьева 747
-

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Биофизические принципы создания стабильных наночастиц перфторуглеродов (теория и практика)
И. Н. Кузнецова 754
-

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

- О механизме протонирования ферроценилуксусной кислоты хлорной кислотой
В. М. Фомин, Н. Н. Шуклина 760
-

ХРОНИКА

- Всеволод Михайлович Бяков (22.02.1931–24.10.2021) 765
-
-

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 563.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ
 $\text{CaR}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$) В ОБЛАСТИ 320–1000 К© 2022 г. Л. Т. Денисова^{a,*}, М. С. Молокеев^{a,b}, Н. А. Галиахметова^a,
В. М. Денисов^a, Н. В. Белоусова^a^aСибирский федеральный университет, Красноярск, Россия^bИнститут физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.2021 г.

После доработки 25.11.2021 г.

Принята к публикации 29.11.2021 г.

Последовательным обжигом на воздухе при 1423–1473 К стехиометрических смесей CaCO_3 , $\text{Pr}_6\text{O}_{11}(\text{Nd}_2\text{O}_3)$, GeO_2 получены германаты $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Методом рентгеновской дифракции уточнена их кристаллическая структура. Высокотемпературная теплоемкость (320–1000 К) измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На основании экспериментальных зависимостей $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические свойства германатов.

Ключевые слова: кальций-германаты неодима и празеодима, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная теплоемкость

DOI: 10.31857/S0044453722050077

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к сложным оксидным соединениям типа $\text{MR}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{R} = \text{PЗЭ}, \text{Y}$) [1–4]. К таким германатам относятся и $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Связано это с возможностями их практического применения в качестве материалов для лазеров и люминофоров. Поэтому основное внимание было уделено изучению оптических свойств этих германатов. В то же время многие свойства таких соединений исследованы крайне мало. Использование подобных материалов на практике предполагает знание их поведения в условиях эксплуатации. Сведений о термической стабильности таких германатов практически нет. По данным [1], $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ имеет конгруэнтный характер плавления (выше 1673 К), а $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ – инконгруэнтный (в области 1503–1523 К). Для других соединений такие данные отсутствуют. Диаграммы состояния $\text{CaO} - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ и $\text{CaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ полностью не построены. Имеются лишь сведения о бинарных системах: $\text{CaO} - \text{Pr}_2\text{O}_3(\text{Nd}_2\text{O}_3)$ [5], $\text{Pr}_2\text{O}_3(\text{Nd}_2\text{O}_3) - \text{GeO}_2$ [6–8], $\text{CaO} - \text{GeO}_2$ [9]. Для компьютерного моделирования фазовых равновесий в тройных системах необходимы надежные сведения о термодинамических свойствах всех образующихся соединений. Такие данные к настоящему времени в литературе отсутствуют.

В настоящей работе экспериментально определены высокотемпературные теплоемкости германатов $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в области 320–1000 К, на основании которых рассчитаны их термодинамические функции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германаты $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ получали твердофазным методом. Для этого предварительно отожженные исходные CaCO_3 (99.9%), Pr_6O_{11} (Alfa Aesar 99.996%) (Nd_2O_3 (99.98%)) и GeO_2 (99.999%) в стехиометрических соотношениях перетирали в агатовой ступке, помещали в полиэтиленовые контейнеры, вакуумировали и запаивали. После этого прессовали на изостатическом прессе YLJ-CIP-20B ($P = 150$ МПа, $\tau = 5$ мин). Затем проводили обжиг на воздухе в тиглях с крышкой 2 раза по 10 ч при 1423 К и 2 раза по 10 ч при 1473 К. Для полноты протекания твердофазной реакции после каждого обжига образцы перетирали и снова прессовали. Контроль фазового состава синтезированных германатов проводили с использованием рентгенофазового анализа. Порошковые рентгенограммы при комнатной температуре получали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α -излучение) с использованием линейного детектора VANTEC. Шаг сканирования составлял 0.016° , а время экспози-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

| Параметры | $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ | | $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ | |
|-----------------|---|-------------|---|-------------|
| | Наши данные | [4] | Наши данные | [4] |
| Пр. гр. | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ |
| $a, \text{Å}$ | 6.9909(2) | 7.0001(1) | 6.9950(1) | 6.9938(1) |
| $b, \text{Å}$ | 6.9858(2) | 6.9892(1) | 6.9671(1) | 6.9666(1) |
| $c, \text{Å}$ | 18.8731(1) | 18.89994(3) | 18.9049(3) | 18.8991(3) |
| β , град | 106.71(6) | 106.7689(8) | 107.35(6) | 107.3452(8) |
| $V, \text{Å}^3$ | 883.3(4) | 885.34(3) | 879.30(3) | 878.95(3) |

ции на каждый шаг 2 с. Уточнение Ритвельда проводили в программе TOPAS 4.2 [10].

Высокотемпературную теплоемкость полученных германатов $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ изучали на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов аналогична описанной ранее [11]. Проводили не менее трех параллелей на двух приборах, при этом погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета программ NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам РФА установлено, что синтезированные нами образцы $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ однофазны. Полученные нами данные о структуре в сравнении с результатами других авторов приведены в табл. 1. Видно, что они достаточно хорошо согласуются между собой.

На рис. 1 и 2 показано влияние температуры на теплоемкость германатов $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Видно, что значения молярной теплоемкости с ростом температуры от 320 до 1000 К закономерно увеличиваются, а на зависимостях $C_p = f(T)$ нет разного рода экстремумов. Это позволяет считать, что у данных соединений в указанной области температур нет полиморфных превращений. Установлено, что полученные данные по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера–Келли [12]:

$$C_p = a + bT - CT^{-2}, \quad (1)$$

которое для $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ имеет, соответственно, следующий вид:

$$C_p = (375.10 \pm 0.72) + (43.31 \pm 0.80) \times 10^{-3}T - (47.18 \pm 0.70) \times 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p = (385.60 \pm 0.66) + (28.14 \pm 0.72) \times 10^{-3}T - (70.53 \pm 0.62) \times 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (2) и (3) равны 0.9992 и 0.9995, а максимальные отклонения от сглаживающих кривых 0.77 и 0.71% соответственно.

С использованием уравнений (2) и (3) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические свойства $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Эти результаты приведены в табл. 2. Из нее следует, что значения C_p для обоих соединений при высоких температурах (>700 и >800 К соответственно) превышают классический предел Дюлонга–Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице германатов. Следует заметить, что при сравнении экспериментальных величин теплоемкости со значениями $3Rs$ необходимо использовать теплоемкость при постоянном объеме C_V , а не при постоянном давлении C_p . Для определения C_V на основании экспериментальных значения C_p требуются дополнительные данные. Так, например, для такого расчета по соотношениям [13] Нернста–Линдемана:

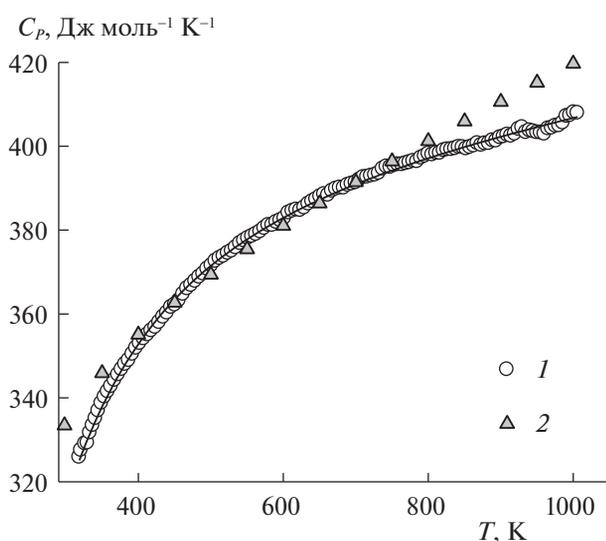


Рис. 1. Температурные зависимости молярной теплоемкости $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по методу Неймана–Коппа (НК₂).

$$C_p = C_v + 0.0051 \frac{T}{T_{\text{пл}}} C_p^2, \quad (4)$$

или Магнуса–Линдемана

$$C_p = C_v + \alpha^{\circ} T^{3/2}, \quad (5)$$

где $\alpha^{\circ} = 6.076s/T_{\text{пл}}^{3/2}$, требуется знание температур плавления $T_{\text{пл}}$, которые для $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ до настоящего времени не установлены. В случае использования уравнения [14]

$$C_p = C_v(1 + 3\gamma_G\alpha T) \quad (6)$$

необходимы сведения о температурной зависимости параметра Грюнайзена γ_G и температурном коэффициенте линейного расширения α . Такие данные для $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в литературе отсутствуют.

Сравнить полученные нами результаты по теплоемкости германатов с данными других авторов не представлялось возможным из-за их отсутствия. Поэтому сделаем такое сравнение с рассчитанными значениями по различным модельным представлениям. Расчет температурной зависимости теплоемкости $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ нами проведен методом Эрдоса и Черны [13, 15] по уравнению

$$C_p = a + kbT - k^2cT^{-2}, \quad (7)$$

где k – коэффициент подобия, равный отношению температур эталона и исследуемого вещества, при которых их теплоемкости равны. В качестве эталона нами взят германат $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (соблюдение основного критерия – формульное подобие). При использовании уравнения (7) необходимо чтобы значения $C_{p,298}$ были близки для эталона и исследуемого вещества, что не всегда наблюдается. Учитывая это, уравнение Эрдоса и Черны представили в несколько ином виде:

$$C_p = k(a + bT - cT^{-2}). \quad (8)$$

Расчет $C_p = f(T)$ для $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ по уравнению (8) показывает, что в этом случае наблюдается достаточно хорошее совпадение с экспериментальными данными (рис. 2). При сравнении значений теплоемкости $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ необходимо учитывать, что у Pr и Nd структура электронных уровней на f -орбитали разная, вследствие чего температурная зависимость теплоемкости Шоттки может иметь различный вид [16, 17]. Значения этого вклада зависят от температуры и конкретных энергий уровней соответствующего лантаноида [18]. Для одних ионов этот эффект будет иметь место при низких температурах (например, DyVO_4 [16]), а для других он проявляется в широком интервале температур (например, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [18] и NdPO_4 [19]). При этом следует

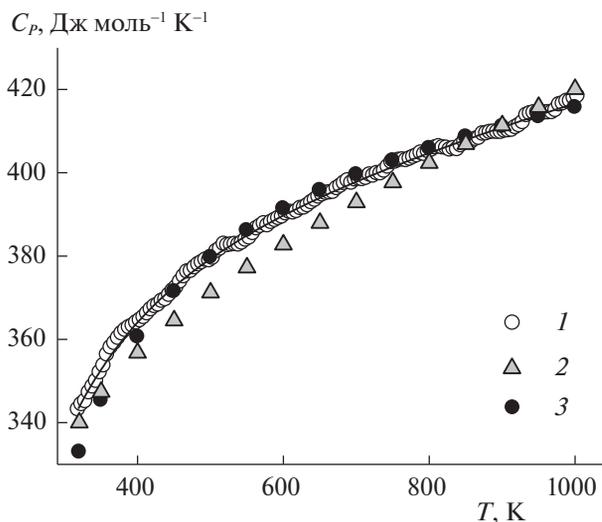


Рис. 2. Температурные зависимости молярной теплоемкости $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по методу Неймана–Коппа (НК₂), 3 – расчет по методу Эрдоса и Черны.

принимать во внимание, что вид аномалий Шоттки зависит от материала матрицы [18, 20].

Для оценки температурной зависимости теплоемкости в ряде случаев используют метод групповых вкладов [21]. Нами установлено, что рассчитанные значения C_p по уравнению, которое лежит в основе метода,

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (9)$$

плохо описывает экспериментальные значения. До температуры 489 К ($\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$) и 429 К ($\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$) рассчитанные значения C_p ниже экспериментальных, а начиная с этих температур – выше. Причем, чем выше температура, тем больше это различие (на рис. не показано). Проведенный анализ авторами работы [22] метода групповых вкладов показал, что он дает удовлетворительные результаты для C_p при 298 К, тогда как при других температурах могут наблюдаться различия с экспериментальными данными. Последнее отмечено и самими авторами метода групповых вкладов [21].

Расчет C_p при 298 К нами проведен методами Неймана–Коппа (НК) [23–25], Келлога (Кел) [26] и инкрементным методом Кумока (ИМК) [27]. При расчете методом НК учтены два варианта: использование данных по теплоемкости оксидов CaO , Pr_2O_3 (Nd_2O_3) и GeO_2 [20] (НК₁) или $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$) [28] и CaO , GeO_2 [23] (НК₂). Эти результаты приведены в табл. 3. Из нее следует, что лучшее согласие с экспериментом (рассчитано по уравнениям (2) и (3)) дает инкрементный метод Кумока.

Таблица 2. Термодинамические свойства $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

| T, K | $C_p,$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ | $H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K}),$ кДж моль $^{-1}$ | $S^\circ(T) - S^\circ(320),$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ | $-\Delta G/T^*,$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ |
|---|-------------------------------------|--|---|---|
| $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ | | | | |
| 320 | 343.8 | — | — | — |
| 350 | 352.7 | 10.45 | 31.22 | 1.36 |
| 400 | 364.1 | 28.39 | 79.10 | 8.13 |
| 450 | 372.6 | 46.81 | 122.5 | 18.48 |
| 500 | 379.3 | 65.62 | 162.1 | 30.86 |
| 550 | 384.9 | 84.73 | 198.5 | 44.44 |
| 600 | 389.7 | 104.1 | 232.2 | 58.70 |
| 650 | 394.0 | 123.7 | 263.6 | 73.29 |
| 700 | 397.8 | 143.5 | 293.0 | 88.00 |
| 750 | 401.4 | 163.5 | 320.5 | 102.5 |
| 800 | 404.7 | 183.6 | 346.5 | 117.0 |
| 850 | 407.9 | 203.9 | 371.2 | 131.3 |
| 900 | 410.9 | 224.4 | 394.6 | 145.3 |
| 950 | 413.8 | 245.0 | 416.9 | 159.0 |
| 1000 | 416.6 | 265.8 | 438.2 | 172.4 |
| $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ | | | | |
| 320 | 325.8 | — | — | — |
| 350 | 337.9 | 9.96 | 29.75 | 1.29 |
| 400 | 352.8 | 27.25 | 75.90 | 7.77 |
| 450 | 363.5 | 45.17 | 118.1 | 17.72 |
| 500 | 371.5 | 63.56 | 156.8 | 29.72 |
| 550 | 377.8 | 82.29 | 192.5 | 42.92 |
| 600 | 382.9 | 101.3 | 225.6 | 56.79 |
| 650 | 387.2 | 120.6 | 256.5 | 70.98 |
| 700 | 390.9 | 140.0 | 285.3 | 85.27 |
| 750 | 394.2 | 159.7 | 312.4 | 99.52 |
| 800 | 397.1 | 179.4 | 337.9 | 113.6 |
| 850 | 399.8 | 199.4 | 362.1 | 127.6 |
| 900 | 402.3 | 219.4 | 385.0 | 141.2 |
| 950 | 404.5 | 239.6 | 406.8 | 154.6 |
| 1000 | 406.7 | 259.9 | 427.6 | 167.7 |

Примечание: $-\Delta G/T^* = [H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K})]$.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных значений $C_{p,298}$ (Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$) для $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ с рассчитанными различными методами

| Соединение | $C_{p,298}$ | НК $_1$ | $\Delta, \%$ | НК $_2$ | $\Delta, \%$ | Кел | $\Delta, \%$ | ИМК | $\Delta, \%$ |
|---|-------------|---------|--------------|---------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|
| $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ | 335.7 | 314.9 | -6.2 | 333.5 | -0.7 | 293.0 | -12.7 | 326.3 | -2.8 |
| $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ | 314.6 | 309.6 | -1.6 | 332.5 | +5.7 | 293.0 | -6.9 | 319.9 | +1.7 |

Сравнение экспериментальных зависимостей теплоемкости $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в сравнении с рассчитанными методом Неймана–Коппа (НК₂) показано на рис. 1 и 2 соответственно. Если в первом случае получены достаточно близкие результаты (рис. 1), то во втором – при температурах выше 800 К имеются некоторые различия. Согласно [29], могут наблюдаться как положительные, так и отрицательные отклонения от аддитивного правила. Это связывают с изменением частот колебаний атомов в сложном оксидном соединении по сравнению с простыми оксидами. Отметим, что отличие экспериментальных и рассчитанных методом Неймана–Коппа значений теплоемкости наблюдали и ранее [17]. Для расчета $C_p = f(T)$ данные по теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ брали из работы [28], а CaO и GeO_2 – [30].

Таким образом, твердофазным методом получены поликристаллические образцы германатов $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на их молярную теплоемкость. Установлено, что в области температур 320–1000 К зависимости $C_p = f(T)$ хорошо описываются уравнением Майера–Келли. На основании экспериментальных результатов рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”, номер проекта FSRZ-2020-0013.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamane H., Nanimura R., Yamad T., Shimada M. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.023>
2. Lipina O.A., Surat L.L., Melkozerova M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 206. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.08.002>
3. Липина О.А., Сурач Л.Л., Мелкозерова М.А. и др. // Оптика и спектроскоп. 2014. Т. 116. № 5. С. 751. <https://doi.org/10.7868/S0030403414050134>
4. Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2015. P. 1. <https://doi.org/10.1039/c5ce00063g>
5. Арсеньев П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. и др. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп. М.: Наука, 1983. 280 с.
6. Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., Емельяненко Г.А. Германаты редкоземельных элементов. М.: Наука, 1980. 152 с.
7. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
8. Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. и др. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука, 1983. 288 с.
9. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Кудрявцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы. Справочник. Вып. 1. Л.: Наука, 1969. 822 с.
10. Bruker AXS TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
11. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белоусова Н.С. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 476. <https://doi.org/10.1134/S004445371903004X>
12. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
13. Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 208 с.
14. Прекул А.Ф., Казанцев В.А., Шеголихина Н.М. и др. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 11. С. 1933. <https://doi.org/10.1134/S1063783408110024>
15. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УРО РАН, 1997. 230 с.
16. Гавричев К.С., Рюмин М.А., Гуревич В.М., Тюрин А.В. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 993. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14090036>
17. Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Тюрин А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 163. <https://doi.org/10.31857/S0044453720020120>
18. Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1072. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19100040>
19. Popa K., Jutier F., Wastin F., Konings R.J.M. // J. Chem. Thermodynamics. 2006. V. 38. P. 1306. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.02.006>
20. Никифорова Г.Е., Кондратьева О.Н., Тюрин А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 242. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020148>
21. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrough S.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343.
22. Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P. // Ceramics-Silikáty. 2002. V. 46. № 1. P. 29.

23. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidudský D. et al.* // *Thermochim. Acta*. 2003. V. 395. P. 27.
24. *Qiu L., White M.A.* // *J. Chem. Education*. 2001. V. 78. P. 1076.
<https://doi.org/10.1021/ed078p1076>
25. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* // *Thermochim. Acta*. 2010. V. 497. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
26. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* *Металлургическая термохимия*. М.: *Металлургия*, 1982. 392 с.
27. *Кумок В.Н.* // *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. Новосибирск: *Наука*, 1987. С. 108.
28. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белецкий В.В. и др.* // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60. № 3. С. 618.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.03.45571.285>
29. *Резницкий Л.А.* *Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения)*. М.: *Изд-во МГУ*, 1981. 184 с.
30. *Третьяков Ю.Д.* *Твердофазные реакции*. М.: *Химия*, 1978. 360 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.631,544.31,53.096

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ
Gd₂Sn₂O₇ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**© 2022 г. А. В. Хорошилов^а, В. Н. Гуськов^а, А. В. Гуськов^а, П. Г. Гагарин^а, К. С. Гавричев^{а,*}^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

*e-mail: gavrich@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 12.10.2021 г.

После доработки 12.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Представлены результаты измерения молярной теплоемкости и рассчитаны термодинамические функции станната гадолиния структурного типа пирохлора в области 298.15–1350 К. Выполнена оценка энергии Гиббса образования станната гадолиния из оксидов гадолиния (III) и олова (IV). Методом высокотемпературной дифракции определена температурная зависимость параметра кубической решетки Gd₂Sn₂O₇ и рассчитаны коэффициенты термического расширения в интервале 299–1273 К.

Ключевые слова: станнат гадолиния, пирохлоры, энтальпия образования, теплоемкость

DOI: 10.31857/S0044453722050144

Вещества со структурой пирохлора (пр. гр. *Fd3m*) в последнее время привлекают большое внимание благодаря их широкому применению в керамических теплозащитных покрытиях [1, 2], диэлектриках с высокой проницаемостью [3], перспективных твердых электролитах в твердооксидных топливных элементах [4] и в качестве матриц для иммобилизации актинидов, образующихся в результате ядерного топливного цикла [5–7]. Соединения с кубической структурой пирохлора, к которым относятся и станнаты редкоземельных элементов (РЗЭ) [8, 9], имеют общую формулу A₂B₂O₇, где А и В – катионы металлов, которые могут быть либо трех- и четырехвалентными, либо двух- и пятивалентными соответственно. В отличие от цирконатов РЗЭ, станнаты не имеют структурных переходов в широкой области температур, что способствует их использованию для создания высокотемпературных материалов.

Согласно литературным данным, станнаты РЗЭ синтезировали различными методами, включая механохимический, твердотельный синтез (керамический) из оксидов, соосаждением гидроксидов с последующим прокаливанием и другие. При этом параметры синтеза могут существенно различаться. Например, в [10] указано, что станнаты и цирконаты РЗЭ получали твердофазным синтезом при нагревании лишь до 700°C (973 К), в то время как в [11] потребовалось прокалывание при 1673°C в течение 4 ч, а в [12] образец прокалывали 100 ч при 1473 К.

Сведения по энтальпии образования станнатов носят фрагментарный и, зачастую, противоречивый характер. Численные данные о прямых измерениях энтальпии образования Gd₂Sn₂O₇ из элементов не найдены, имеется лишь значение, которое получено модельным расчетом и представлено в графическом виде (≈ -3070 кДж моль⁻¹) [13]. Литературные данные по теплоемкости станната гадолиния в области высоких температур (356–1000 К), полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [12, 14] и расчетом с применением квазигармонического приближения с использованием программного обеспечения GIBBS [13] (300–1600 К), согласуются неудовлетворительно.

Опубликованные в [13] экспериментальные данные по линейному коэффициенту термического расширения (КТР) получены dilatометрическим методом в интервале температур 320–1600 К и представлены в виде графика, из которого следует, что значения КТР возрастали от 7.2×10^{-6} при 320 К до 8.8×10^{-6} К⁻¹ при 1600 К.

Цель данной работы – измерение теплоемкости Gd₂Sn₂O₇ в области высоких температур методом ДСК для определения достоверных величин, расчет термодинамических функций, оценка термодинамической стабильности и определение параметров термического расширения станната гадолиния методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза станната гадолия в качестве исходных реагентов использовали: оксид гадолия (III) (99.99%) производства ООО “Ланхит”, аммоний-олово (IV) хлористый (“ч.”), РЕАХИМ, соляную кислоту (35–38 мас. %, “ос.ч. 20–4”) и водный раствор аммиака (NH₄OH, 25–28 мас. %) производства ООО “Химмед” (“х.ч.”). Образец станната гадолия получали методом обратного осаждения стехиометрической смеси хлоридных растворов олова и гадолия в растворе аммиака с последующим обезвоживанием и окончательным отжигом при 1673 К в течение 4 ч.

Для идентификации полученного станната гадолия использовали рентгенофазовый анализ (РФА), выполненный на дифрактометре фирмы BrukerAdvanceD8 (CuK_α-излучение, λ = 1.5418 Å, 2θ = 10°–65°, никелевый фильтр, геометрия на отражение) при комнатной температуре. Для интерпретации данных РФА использовали программу BrukerDIFFRAC.EVA и базу данных ICDD-PDF-2. Кристаллографические параметры определяли с помощью программного обеспечения TOPAS-R (Bruker). Состав и чистоту образца определяли химическим анализом (оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 725). Морфологию, размер и форму частиц оценивали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) фирмы JEOLJCM-7000 NeoScore.

Термический анализ и измерение теплоемкости образца Gd₂Sn₂O₇ в интервале 310–1345 К проводили на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter® фирмы Netzsch. Калибровку по температуре и чувствительности проводили измерением плавления стандартных образцов металлов в тиглях из платины-родия с крышкой и вкладышем из Al₂O₃. По результатам калибровки погрешности составили 0.3 К по температуре и 0.2% по энтальпии. Теплоемкость определяли методом отношений по формуле:

$$c_p = \frac{m_{\text{ref}}}{m_{\text{sample}}} \frac{DSC_{\text{sample}} - DSC_{\text{bas}}}{DSC_{\text{ref}} - DSC_{\text{bas}}} c_{p,\text{ref}}, \quad (1)$$

где m_{ref} и m_{sample} – массы вещества сравнения (стандарта) и исследуемого образца, соответственно; DSC_{sample} , DSC_{ref} и DSC_{bas} – сигнал ДСК при измерении исследуемого образца, образца сравнения и тигля без образца, соответственно; $c_{p,\text{ref}}$ – удельная теплоемкость вещества сравнения.

По результатам проверки теплоемкости сапфира, использованного в качестве вещества сравнения, максимальная погрешность (2.2% от справочных данных [15]) наблюдалась в конце температурного интервала измерений (1100–1350 К).

Изучение температурной зависимости параметра кристаллической решетки образцов стан-

ната гадолия проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A25 (излучение CuK_α, Ni-фильтр, LynXEye детектор), оборудованном высокотемпературной камерой НТК 1200N, в интервале 10°–65° с шагом 0.02° и временем в шаге 0.35–0.4 с. Высокотемпературную съемку проводили в интервале температур 299–1273 К, с шагом по температуре 150 К, скоростью нагрева 10 К мин⁻¹ и выдержкой образца при каждой температуре перед съемкой дифрактограмм 15 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненный рентгенофазовый анализ синтезированного образца Gd₂Sn₂O₇ показал (рис. 1), что посторонние фазы отсутствуют, и все дифракционные отражения соответствуют станнату гадолия структурного типа пирохлора (*Fd3m*) с параметром кубической ячейки $a = 10.461(1)$, что хорошо согласуется с литературными данными [8, 12, 13, 16–18]. Синтезированный образец, по данным химического анализа, имел состав Gd_{1.98}Sn₂O_{6.97}, индекс кислорода рассчитывали из соотношения оксидов гадолия и олова. Как было показано ранее [19], такое отклонение от стехиометрического состава не может оказать существенного влияния на величину молярной теплоемкости. Оценка по Дебаю–Шереру размеров областей когерентного рассеяния по ширине дифракционных отражений, показали, что их размеры превышают 100 нм и находятся вне интервала существования наноразмерных частиц. Микрофотография порошка станната гадолия показала, что он состоит из округлых частиц, преимущественно размерами ~400 нм (рис. 2).

Измерение теплоемкости выполняли методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 310–1345 К. Кривая теплоемкости имеет вид постоянно возрастающей зависимости без видимых аномалий, (рис. 3, кривая 1).

Полученные значения молярной теплоемкости сглаживали с использованием уравнения Майера–Келли [20], которое для изученного температурного интервала имеет вид

$$\begin{aligned} C_p(310\text{--}1345 \text{ К}), \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1} = \\ = 249.354 + 0.043833766T - \\ - 4316523/T^2 \quad (R^2 = 0.999922) \end{aligned} \quad (2)$$

По сглаженным значениям теплоемкости рассчитывали термодинамические функции (энтропию, изменение энтальпии и приведенную энергию Гиббса), которые приведены в табл. 1.

На рис. 3 приведено сравнение полученных данных и измеренных в [14] значений теплоемкости Gd₂Sn₂O₇ в области высоких температур, а также результаты модельного расчета [13]. Видно,

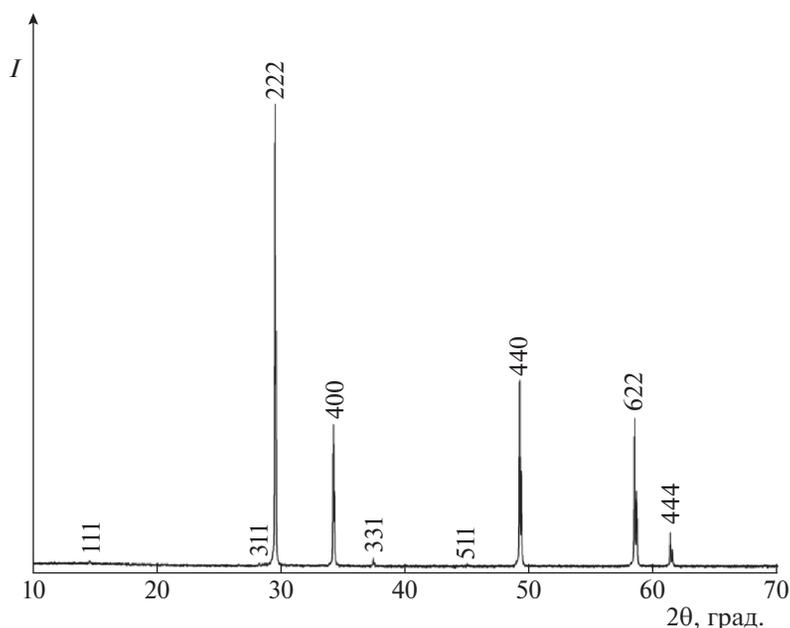


Рис. 1. Дифрактограмма образца станната гадолия (пирохлор), $a = 10.461(1) \text{ \AA}$.

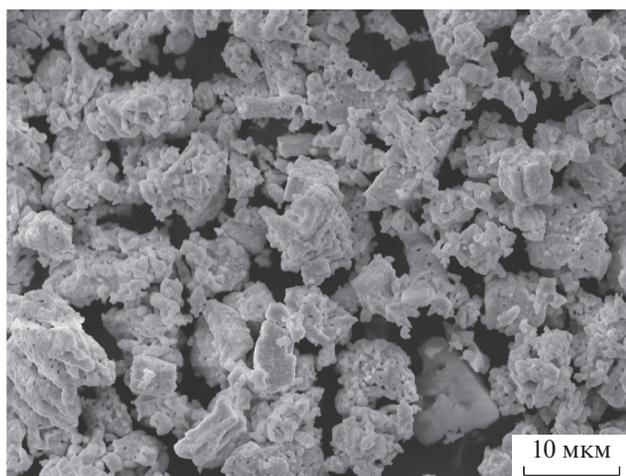


Рис. 2. Микрофотография поверхности образца станната гадолия.

что данные работы [13] не согласуются с результатами [14] и настоящей работы. Это может свидетельствовать о том, что значения, полученные модельным расчетом в [13], имеют недостаточную достоверность. В свою очередь, данные [14] при комнатных температурах превышают рассчитанные по правилу Неймана–Коппа на $\sim 20 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ и располагаются несколько выше полученных нами, однако кривые 1 и 2 симбатны и удовлетворительно согласуются с полученной зависимостью $C_p(T)$ (уравнение (2)) выше 600 К, где различие в величинах не превышает

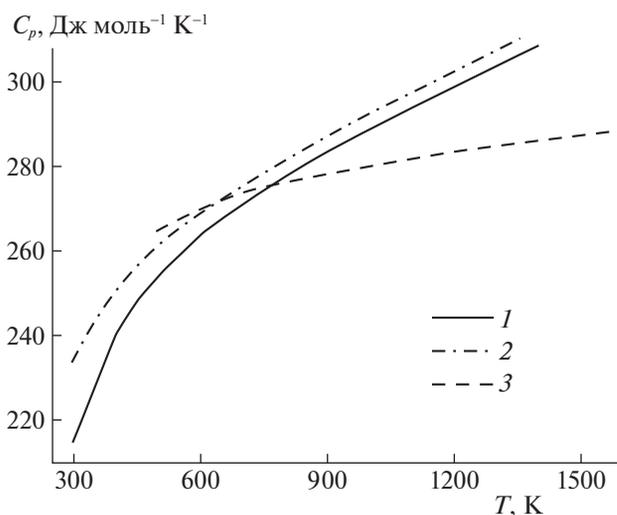


Рис. 3. Молярная теплоемкость станната гадолия; 1 – настоящая работа, 2 – данные [14], 3 – [13].

ошибки эксперимента в $\pm 3\%$. При экстраполяции в область высоких температур обе кривые идут практически параллельно. Такое согласие в величинах, определенных разными авторами, позволяет рекомендовать полученную температурную зависимость теплоемкости для использования в термодинамических расчетах.

В связи с перспективами практического использования станната гадолия при высоких температурах целесообразно оценить вероятность его распада на оксиды SnO_2 и Gd_2O_3 , рас-

Таблица 1. Молярная теплоемкость и термодинамические функции $Gd_2Sn_2O_7$ (298.15–1350 К)

| T , К | C_p° , Дж/(К моль) | $S^\circ(T) - S^\circ(298.15)$, Дж/(К моль) | $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, Дж/моль | $\Phi^\circ(T)$, Дж/(К моль) |
|---------|------------------------------|---|---|----------------------------------|
| 298.15 | 214.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 300 | 214.7 | 1.326 | 372.4 | 0.08480 |
| 310 | 218.2 | 8.425 | 2404 | 0.6702 |
| 320 | 221.4 | 15.40 | 4465 | 1.453 |
| 330 | 224.4 | 22.26 | 6552 | 2.411 |
| 340 | 227.1 | 29.00 | 8663 | 3.525 |
| 350 | 229.7 | 35.62 | 10796 | 4.780 |
| 360 | 232.0 | 42.13 | 12949 | 6.159 |
| 370 | 234.2 | 48.52 | 15121 | 7.649 |
| 380 | 236.3 | 54.79 | 17309 | 9.239 |
| 390 | 238.3 | 60.95 | 19514 | 10.92 |
| 400 | 240.1 | 67.01 | 21733 | 12.68 |
| 450 | 248.0 | 95.76 | 33013 | 22.40 |
| 500 | 254.2 | 122.2 | 44532 | 33.16 |
| 550 | 259.4 | 146.7 | 56226 | 44.47 |
| 600 | 263.9 | 169.5 | 68051 | 56.05 |
| 650 | 267.8 | 190.7 | 79977 | 67.71 |
| 700 | 271.4 | 210.7 | 91981 | 79.33 |
| 750 | 274.8 | 229.6 | 104049 | 90.84 |
| 800 | 277.9 | 247.4 | 116168 | 102.2 |
| 850 | 280.8 | 264.3 | 128329 | 113.4 |
| 900 | 283.7 | 280.5 | 140526 | 124.3 |
| 950 | 286.4 | 295.9 | 152752 | 135.1 |
| 1000 | 289.1 | 310.6 | 165004 | 145.6 |
| 1050 | 291.7 | 324.8 | 177277 | 156.0 |
| 1100 | 294.2 | 338.4 | 189569 | 166.1 |
| 1150 | 296.7 | 351.6 | 201878 | 176.0 |
| 1200 | 299.2 | 364.3 | 214200 | 185.8 |
| 1250 | 301.6 | 376.5 | 226535 | 195.3 |
| 1300 | 304.0 | 388.4 | 238881 | 204.6 |
| 1350 | 306.4 | 399.9 | 251237 | 213.8 |

Примечание. Курсивом приведены расчетные значения; $\Phi^\circ(T) = [S^\circ(T) - S^\circ(298.15)] - [H^\circ(T) - H^\circ(298.15)]/T$.

считав энергию Гиббса этой реакции. В работе [21] было показано, что зависимость энтальпии образования ряда станнатов лантаноидов из оксидов, полученная в [17] методом дроп-калориметрии, может быть описана уравнением:

$$\Delta_f H_{\text{ок}}, \text{ кДж/моль} = -1652.275 + 3528.519R_i - 1919.038R_i^2 \quad (R^2 = 0.998813), \quad (3)$$

где R_i – ионный радиус в Å [22] (рис. 4).

Исходными данными приведенной в табл. 2 оценки были термодинамические величины для простых оксидов (binary oxides) из [23–25]. Для расчетов энтальпии образования из элементов использовали величину $\Delta_f H^\circ(\text{SnO}_2) = -577.6 \pm \pm 0.2$ кДж моль⁻¹ из справочника [25]. Данные по энтальпиям образования оксидов РЗЭ из работ [17, 23], хорошо согласуются между собой, но для последующих расчетов мы использовали величины из работы [23], в которой охвачены

все лантаноиды. Сравнение оценочных величин по энтальпии образования из оксидов, полученных по уравнению (3), показывает их близость с экспериментальными значениями [17]. Оценочные значения энтальпий образования станнатов РЗЭ со структурой пироклора из элементов $\Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ даны в табл. 2 и сопоставлены с данными [17] (колонка 5).

С использованием оцененной величины энтальпии образования станната гадолиния из оксидов при 298 К и температурных зависимостей термодинамических свойств $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, Gd_2O_3 и SnO_2 выполнена оценка энергии Гиббса реакции:



в диапазоне температур 300–1500 К. Установлено, что в области высоких температур величина энергии Гиббса отрицательна (что свидетельствует о термодинамической стабильности станната гадолиния) и может быть описана линейным уравнением (рис. 5):

$$\Delta_f G_{\text{ox}}^\circ, \text{Дж/моль} = -50672 - 27.822T \quad (5)$$

$$(R^2 = 0.999957).$$

Термическое расширение станната гадолиния структурного типа пироклора ($Fd3m$) изучали методом высокотемпературной дифракции. Полученная температурная зависимость параметра a

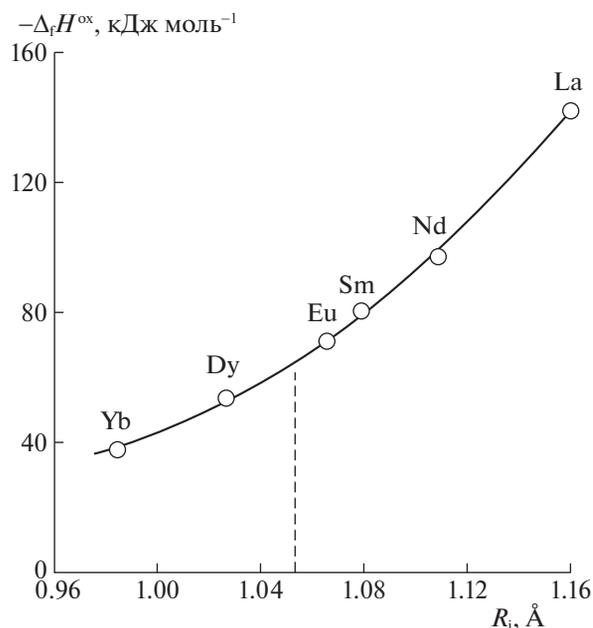


Рис. 4. Энтальпия образования станнатов лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ из оксидов, уравнение (3) [21].

кубической решетки носит квадратичный характер и может быть описана уравнением:

$$a, \text{Å} = 10.43657 + 8.04004 \times 10^{-5}T + 5.29408 \times 10^{-9}T^2, \quad R^2 = 0.9999, \quad (6)$$

Таблица 2. Оценка величин энтальпии образования станнатов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ из оксидов и элементов (кДж моль⁻¹)

| Соединение | $R_i(\text{RE}^{3+}, \text{CN} = 8), \text{Å}$ [22] | $-\Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ [23]/[17] | $-\Delta_f H_{\text{ox}}^\circ,$ (3) [21] | $-\Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) = -(\Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{O}_3) + 2\Delta_f H^\circ(\text{SnO}_2) + \Delta_f H_{\text{ox}}^\circ)$ |
|------------------------------------|---|--|---|---|
| $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.160 | $1791.6 \pm 2.0/1793.7 \pm 1.6$ | <i>141.4/142.12 ± 4.88</i> | <i>3088.2/3091.0</i> |
| $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.143 | 1813.1 ± 0.8 | <i>126.3</i> | <i>3094.6</i> |
| $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.126 | 1809.9 ± 3.0 | <i>112.2</i> | <i>3077.3</i> |
| $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.109 | $1806.9 \pm 3.0/1807.9 \pm 1.0$ | <i>99.33/97.28 ± 4.99</i> | <i>3061.4/3060.4</i> |
| $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.079 | $1823.0 \pm 4.0/1823.0 \pm 2.0$ | <i>79.23/80.55 ± 4.04</i> | <i>3057.4/3058.8</i> |
| $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.066 | $1662.5 \pm 6.0/1662.7 \pm 3.8$ | <i>71.58/71.22 ± 3.83</i> | <i>2889.3/2889.1</i> |
| $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.053 | 1819.7 ± 3.6 | <i>64.59</i> | <i>3039.4</i> |
| $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.040 | 1865.2 ± 6.0 | <i>58.25</i> | <i>3078.6</i> |
| $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.027 | $1863.4 \pm 5.0/1863.1 \pm 3.9$ | <i>52.55/53.57 ± 3.06</i> | <i>3071.1/3071.9</i> |
| $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.015 | 1883.3 ± 8.2 | <i>47.87</i> | <i>3086.3</i> |
| $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 1.004 | 1900.1 ± 6.5 | <i>44.06</i> | <i>3099.3</i> |
| $\text{Tm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 0.994 | 1889.3 ± 5.7 | <i>41.01</i> | <i>3085.5</i> |
| $\text{Yb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 0.985 | $1814.5 \pm 6.0/1814.6 \pm 8.5$ | <i>38.58/37.99 ± 5.59</i> | <i>3008.2/3007.8</i> |
| $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ | 0.977 | 1877.0 ± 7.7 | <i>36.69</i> | <i>3068.8</i> |

Примечание. Курсивом даны оценочные значения, полученные с использованием уравнения (3).

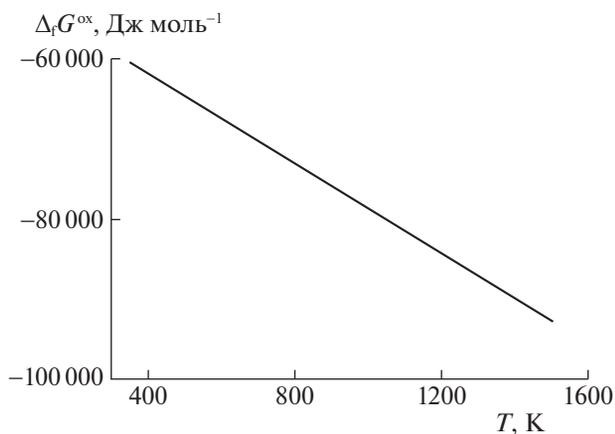


Рис. 5. Энергия Гиббса образования из оксидов $\Delta_f G_{\text{ox}}^{\circ}$ ($\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$) в области высоких температур.

и позволяет оценить коэффициенты линейного расширения:

текущий

$$\alpha_T, \text{K}^{-1} = (da/dT)/a(T), \quad (7)$$

относительный

$$\alpha_{298}, \text{K}^{-1} = (da/dT)/a(298) \quad (8)$$

и относительное линейное расширение

$$TE, \% = 100[a(T) - a(298)]/a(298). \quad (9)$$

Параметры кристаллической решетки станната гадолиния, коэффициенты термического расширения и относительное термическое расширение приведены в табл. 3.

На рис. 6 показаны зависимости текущего линейного коэффициента термического расшире-

Таблица 3. Температурные зависимости параметра кристаллической решетки (a), текущего (α_T) и относительного (α_{298}) коэффициентов линейного термического расширения и относительного линейного расширения (TE)

| T, K | $a, \text{\AA}$ | $\alpha_T \times 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | $\alpha_{298} \times 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | $TE, \%$ |
|---------------|-----------------|--|--|----------|
| 299 | 10.4611 | 7.99 | 7.99 | 0.00 |
| 423 | 10.4714 | 8.11 | 8.11 | 0.10 |
| 573 | 10.4844 | 8.25 | 8.27 | 0.22 |
| 723 | 10.4978 | 8.39 | 8.42 | 0.35 |
| 873 | 10.5107 | 8.53 | 8.57 | 0.47 |
| 1023 | 10.5242 | 8.67 | 8.72 | 0.60 |
| 1173 | 10.5380 | 8.81 | 8.87 | 0.74 |
| 1273 | 10.5477 | 8.90 | 8.97 | 0.83 |

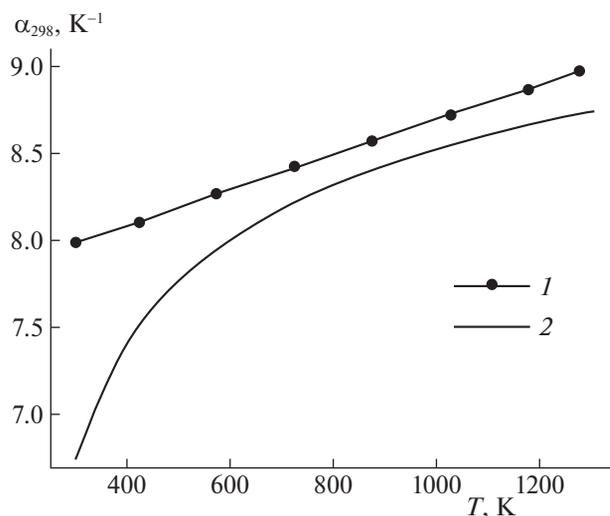


Рис. 6. Линейный коэффициент термического расширения $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ α_{298} ; 1 – настоящая работа, 2 – данные [13].

ния α_T , рассчитанного в настоящей работе и измеренного в [13] методом дилатометрии.

Проведенные исследования показали, что термическое расширение станната гадолиния структурного типа пирохлора носит положительный характер, и подтвердили отсутствие структурных превращений в области температур 299–1273 К.

Таким образом, по результатам измерения высокотемпературной теплоемкости $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ рассчитаны сглаженные значения молярной теплоемкости и термодинамические функции в области температур 310–1345 К. Анализ имеющихся в литературе данных свидетельствует о достоверности полученных величин. Согласно оценке энергии Гиббса образования станната гадолиния из оксидов, в области высоких температур это соединение стабильно. Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии определены параметры кристаллической структуры пирохлора $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в интервале температур 300–1300 К и рассчитаны коэффициенты термического расширения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.В. Кузнецову и Г.Е. Никифоровой за помощь в измерении методом высокотемпературной рентгенографии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН на проведения фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Clarke D.R.* // Surf. Coat. Tech. 2003. V. 163. P. 67. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00593-5)
2. *Pan W., Phillpot S.R., Wan C. et al.* // MRS Bulletin. 2012. V. 37 (10). P. 917. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012>
3. *Ren W., Trolrier-McKinstry S., Randall C.A. et al.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 104. P. 767. <https://doi.org/10.1063/1.1328408>
4. *Sun C., Stimming U.* // J. Power Source. 2007. V. 171. P. 247. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.086>
5. *Taubes G.* // Sci. 1994. V. 263. P. 629. <https://doi.org/10.1126/science.263.5147.629>
6. *Helean K.B., Navrotsky A., Vance E.R. et al.* // J. Nucl. Mater. 2002. V. 303. P. 226. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00795-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00795-X)
7. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5949. <https://doi.org/10.1063/1.1707213>
8. *Kennedy B.J., Hunter B.A., Howard C.J.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. P. 58. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7277>
9. *Brisse F., Knop O.* // Can. J. Chem. 1968. V. 46. № 6. P. 859. <https://doi.org/10.1139/v68-148>
10. *Merkushin A.O., Aung T., Mo U.Z.E.* // Glass and Ceramic. 2010. V. 11. P. 16.
11. *Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Ryumin M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1891. <https://doi.org/10.1134/S003602362010207>
12. *Denisova L.T., Irtzygo L.A., Kargin Yu.F. et al.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 584. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060029>
13. *Feng J., Xiao B., Zhou R. et al.* // Scripta Mater. 2013. V. 69. P. 401. <http://dx.doi.org/j.scriptamat.2013.05.030>
14. *Denisova L.T., Kargin Yu.F., Denisov V.M.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 956. <https://doi.org/10.1134/S0020168517090059>
15. *Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S. et al.* // J. Res. NBS. 1982. V. 87. P. 159. <https://doi.org/10.6028/jres.087.012>
16. *Lian J., Helean K.B., Kennedy B.J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 2343. <https://doi.org/10.1021/jp055266c>
17. *Zhao J., Liu Y., Fan Y. et al.* // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 73. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.09.033>
18. *Powel M., Sunjeeva L.D., MacMillen C.D. et al.* // Crys. Growth Des. 2019. V. 19. P. 4920. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01889>
19. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.072>
20. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243. <https://doi.org/10.ja-1347a029>
21. *Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Ryumin M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1891. <https://doi.org/10.1134/S003602362010207>
22. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
23. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>
24. *Gurevich V.M., Gavrichev K.S., Gorbunov V.E.* // Geokhimiya. 2004. V. 10. P. 1096 (In Russian).
25. Термические константы веществ: Вып. 1–10 / Справочник. Отв. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.012:016

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ
ДИФЕНИЛ-*n*-ТЕТРАКОЗАН**© 2022 г. С. А. Морозов^а, И. Г. Яковлев^{а,*}, И. К. Гаркушин^а, А. В. Колядо^а, Ю. В. Мощенский^а^аСамарский государственный технический университет, Самара, 443100, Россия

*e-mail: yakovlev.ivan.g@gmail.com

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

После доработки 16.10.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Изучены фазовые равновесия “твердое–жидкость” в двухкомпонентной системе дифенил – *n*-тетракозан. Выявлено, что данная система является эвтектической. Для теоретического исследования системы применены уравнение Шредера, методы UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Экспериментальные исследования проведены с помощью метода дифференциального термического анализа на установке DSC. Результаты расчетных и экспериментальных исследований представлены в виде *T*–*x*-диаграммы системы. Экспериментально определены координаты эвтектики – температура плавления и состав.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, дифенил, *n*-тетракозан, эвтектика

DOI: 10.31857/S0044453722050223

Исследование систем из органических веществ и построение фазовых диаграмм, установление характера взаимодействия между веществами позволяют определить поведение компонентов в смесях и свойства смесей. Особый интерес представляют низкоплавкие системы, при изучении которых выявляют низкоплавкие невариантные смеси, обладающие хорошей теплопроводностью и теплоемкостью, низкой летучестью, малым коэффициентом объемного расширения при фазовом переходе. Эти свойства необходимы для получения теплоаккумулирующих материалов и теплоносителей для тепловых аккумуляторов и теплообменников [1]. В качестве теплоаккумулирующих веществ используют *n*-алканы, воск, парафин, полиэтиленгликоль и другие различные смеси [2].

Цель данной работы изучение фазовых равновесий в системе дифенил – *n*-тетракозан и определение свойств эвтектического сплава для возможного применения в качестве теплоносителя или теплоаккумулирующего вещества.

Расчеты проводили с применением уравнения Шредера [3], методов UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Указанные методы широко применяются при планировании эксперимента и оценки фазовых равновесия в многокомпонентных органических системах, в том числе в зарубежных работах. Среди них можно назвать работу [4], посвященную исследованиям равновесия фаз в жирных кислотах с применением уравнения

Шредера, а также работы [5–9], в которых методы используются UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Некоторые исследования равновесия фаз “твердое–жидкость” для систем, содержащих *n*-алканы, приведены в работах [10–12].

Экспериментальные исследования осуществляли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием дифференциального сканирующего калориметра теплового потока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является двухкомпонентная система дифенил – *n*-тетракозан (рис. 1). В табл. 1 указаны основные характеристики используемых соединений.

Перед проведением эксперимента методом ДТА были определены температуры фазовых переходов для применяемых соединений. В справочной литературе встречаются разные значения фазовых переходов для индивидуальных соединений. Так, для дифенила опубликовано ~200 различных значений температуры плавления, для фазовых переходов *n*-тетракозана – 35 значений [15]. Диапазон значений по справочным данным и результаты определения методом ДТА для каждого вещества приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, измеренные значения температуры плавления соответствуют диапазону значений, приведенных в справочной литерату-

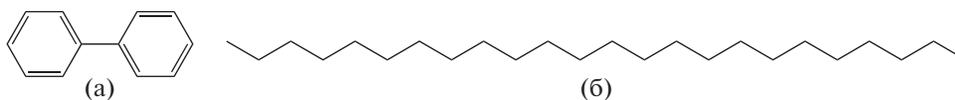


Рис. 1. Структурные формулы молекул: а – дифенил, б – *n*-тетракозан.

ре, в связи с этим чистоту компонентов и точность калибровки можно считать удовлетворительными.

Экспериментальные исследования проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр DSC-500) [17], термостатирование холодных спаев осуществляли с помощью ультратермостата U-10. Точность измерения температуры составляла ±0.25 К. Регистрацию тепловых эффектов осуществляли с помощью ПЭВМ с программным обеспечением DSC Tools 2.0. Исследования проводили в диапазоне температур от 10 до 70°C, используя в качестве охлаждающего агента сухой лед. Образцы нагревали со скоростью 4 К/мин. Постоянную скорость нагрева обеспечивали с помощью программатора, встроенного в микрокалориметр. Данную скорость подбирали экспериментально. Перед началом работы по реперным веществам проверяли точность калибровки. В качестве эталона, не имеющего фазового перехода в изучаемом диапазоне температур, использовали пустой алюминиевый тигель. Температуру плавления определяли с помощью минимума на графике первой производной, взятой от экспериментального пика на кривой ДТА, отвечающей плавлению образца. Максимум на первой производной соответствует точке на экзотермическом пике, через которую в программе DSC Tools 2.0 проводили касательную к стороне экспериментального пика. Данную функцию реализовали в соответствии с рекомендациями ICTAC. Температуру ликвидуса и солидуса определяли одинаково описанным выше способом.

Экспериментальные смеси готовили на основании данных *T*-*x*-диаграммы, полученной по уравнению Шредера. Для исследования использовали образцы массой от 10 до 15 мг, которые готовили гравиметрически на весах AND HR-300, (Japan). Стандартное отклонение взвешивания составляло 0.0002 г.

Для сплава эвтектического состава определяли энтальпию плавления фазового перехода “твёрдое тело–жидкость”. Энтальпию плавления эвтектического сплава устанавливали с помощью расчета площади пика на термограмме. Для этого предварительно измеряли площадь пика плавления для *n*-октадекана, циклододекана, дифенила и *n*-тетракозана. По результатам измерений составляли градуировочную таблицу, из которой рассчитывали калибровочный коэффициент для определения энтальпии плавления эвтектического сплава (табл. 3).

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Исходные вещества дифенил – *n*-тетракозан различаются не только температурами плавления, но и строением молекул в твердом состоянии. Поэтому можно предполагать полную взаимную растворимость в жидком состоянии компонентов и полную нерастворимость в твердом состоянии. Для расчета положения эвтектики использовали следующие методы: уравнение Шредера и модифицированное уравнение Шредера, включающее коэффициент активности. Уравнение Шредера рассматривает фазовые равновесия в системе в предположении об идеальности растворения, в то время как введение в уравнение коэффициентов активности позволит оценить величину отклонения от идеальности. Перед началом эксперимента коэффициенты активности определяли расчетными методами UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Разные варианты метода UNIFAC выбирали в целях сравнения между собой в точности прогнозирования в системах подобного рода, так как данная система ранее изучена не была.

Уравнение Шредера имеет вид:

$$\ln x_i = \frac{\Delta_{пл} H_i (T - T_{пл,i})}{RT_{пл,i} T}, \quad (1)$$

Таблица 1. Основные характеристики применяемых соединений

| Вещество | Брутто-формула | Содержание основного вещества | Энтальпия плавления, кДж/моль | Температура кипения, °С | Молярная масса, г/моль |
|----------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------|
| Дифенил | C ₁₂ H ₁₀ | Не менее 98% | 19.7 [14] | 255.95 [13] | 154.21 [15] |
| <i>n</i> -тетракозан | <i>n</i> -C ₂₄ H ₅₀ | Не менее 98% | 59.31 [16] | 391.35 [13] | 338.65 [15] |

где x_i – мольная доля компонента; $\Delta_{\text{пл}}H_i$ – энтальпия плавления компонента, Дж/моль; $T_{\text{пл},i}$ – температура плавления чистого компонента, К; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль К). Энтальпии плавления для дифенила и для *n*-тетракозана приведены в табл. 1.

При расчете по уравнению Шредера раствор считается идеальным, и коэффициент активности компонента принимается равным 1. Данное уравнение можно применить для описания хода ликвидуса системы как со стороны первого, так и со стороны второго компонента. Пересечение кривых ликвидуса дает точку эвтектики. В связи с этим для нахождения эвтектики необходимо решить систему уравнений относительно x_i и T :

$$\begin{cases} \ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{пл}}H_1(T_e - T_{\text{пл},1})}{RT_{\text{пл},1}T_e}, \\ \ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{пл}}H_2(T_e - T_{\text{пл},2})}{RT_{\text{пл},2}T_e}, \\ 1 = x_1 + x_2, \end{cases} \quad (2)$$

где T_e – температура плавления эвтектического состава, К. Методика построения фазовой диаграммы с использованием уравнения Шредера приведена в работе [3]; T - x -диаграмма системы, приведенная на рис. 2, показывает расчет с помощью системы уравнений (2).

Как было отмечено выше, в целях оценки величины межмолекулярного взаимодействия и отклонения равновесия фаз от идеальности, определяли коэффициенты активности компонентов

Таблица 2. Температуры фазовых переходов, полученные для исследуемых соединений (T) в сравнении со справочными данными (ΔT)

| Вещество | Фазовый переход | T , °С | ΔT , °С |
|----------------------|------------------------------|----------|-----------------|
| Дифенил | Твердое → жидкость | 71.8 | 68.4–71.9 |
| <i>n</i> -Тетракозан | $\alpha \rightarrow \beta$ | 48.1 | 45.8–48.2 |
| | $\beta \rightarrow \text{Ж}$ | 50.6 | 50.4–50.7 |

Таблица 3. Энтальпии плавления реперных веществ при определении энтальпии плавления эвтектики

| Вещество | Энтальпия плавления | |
|--|---------------------|-----------|
| | Дж/г | кДж/моль |
| <i>n</i> -Октадекан | 236.2 | 60.1 |
| Циклододекан | 87.9 | 14.8 |
| Дифенил | 127.7 | 19.7 |
| <i>n</i> -Тетракозан | 169.23 | 57.3 [16] |
| Эвтектический сплав дифенил – <i>n</i> -тетракозан | 261.5 | 87.1 |

в эвтектической смеси. Для этого использовали модифицированное уравнение Шредера с введением в него коэффициента активности:

$$\ln x_i \gamma_i = \frac{\Delta_{\text{пл}}H_i(T_e - T_{\text{пл},i})}{RT_{\text{пл},i}T_e}, \quad (3)$$

где γ_i – коэффициент активности компонента i . Расчет коэффициентов активности по методам

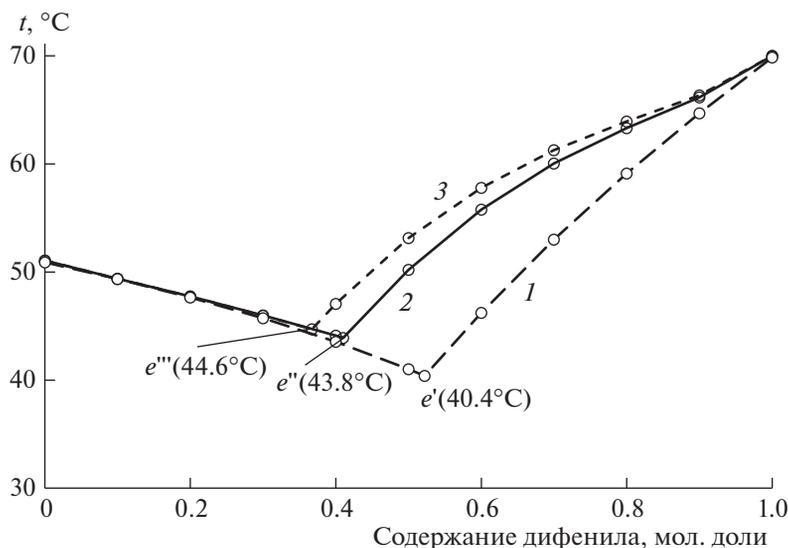


Рис. 2. Диаграммы плавкости системы $(\text{Ph})_2 - n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, рассчитанные по уравнению Шредера (1) и по методам UNIFAC (2) и UNIFAC Dortmund (3).

Таблица 4. Группы атомов по методу UNIFAC

| Компонент | Группа | Количество групп |
|----------------------|-----------------|------------------|
| Дифенил | АСН | 12 |
| <i>n</i> -Тетракозан | СН ₃ | 2 |
| | СН ₂ | 22 |

Таблица 5. Группы атомов по методу UNIFAC Dortmund

| Компонент | Группа | Количество групп |
|----------------------|-----------------|------------------|
| Дифенил | АСН | 10 |
| | АС | 2 |
| <i>n</i> -Тетракозан | СН ₃ | 2 |
| | СН ₂ | 22 |

UNIFAC [18, 19] и UNIFAC Dortmund [20] основывается на уравнении:

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

где γ_i^C – комбинаторная часть коэффициента активности, γ_i^R – остаточная часть коэффициента активности; их подробный расчет приведен в [18–20]. Так как метод UNIFAC Dortmund до сих пор дополняется и пересматривается, актуальные значения параметров групп доступны в [21]. Отличия одного метода от другого достаточно существенны и включают в себя разные принципы расчета параметров группового взаимодействия и разные параметры групп, о чем подробно описано в [18–20]. В процессе расчета коэффициента активности по методам UNIFAC соединения необходимо представить как группы атомов. Группы атомов, на которые разбивали изучаемые соединения при расчете, представлены в табл. 4 и 5. Полученные значения коэффициентов активности указанными методами подставляли в уравнение (3) и проводили расчет фазовых равновесий.

Коэффициент активности также можно определить методом из экспериментальных данных по исследованию равновесия фаз в системе. В этом случае из уравнения (3) необходимо выразить коэффициент активности:

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta_{пл} H_i (T_e - T_{пл,i})}{RT_{пл,i} T_e} - \ln x_i. \quad (5)$$

Результаты определения коэффициентов активности расчетными и экспериментальными методами представлены в табл. 6.

Расчетное значение координат эвтектики по уравнению Шредера: температура плавления 40.39°C при содержании компонентов 52.2 мол. % (70.57 мас. %) дифенила и 47.8 мол. % (29.43 мас. %) *n*-тетракозана (рис. 2).

Координаты эвтектики, полученные методом UNIFAC: температура плавления 43.76°C при содержании компонентов 41.0 мол. % (60.41 мас. %) дифенила и 59 мол. % (39.59 мас. %) *n*-тетракозана (рис. 2).

Координаты эвтектики, полученные по методу UNIFAC Dortmund: температура плавления 44.56°C при содержании компонентов 37.0 мол. % (56.01 мас. %) дифенила и 63.0 мол. % (43.99 мас. %) *n*-тетракозана (рис. 2).

Перед планированием эксперимента на аппарате ДСК были исследованы смеси, установленные по результатам планирования методами Шредера, UNIFAC и UNIFAC Dortmund. По результатам исследования на всех кривых ΔT отмечались два термоэффекта, один из которых соответствует температуре ликвидуса. На рис. 3 приведена термограмма сплава, который по методу UNIFAC Dortmund соответствует эвтектике, однако, по результатам эксперимента не является эвтектическим.

В связи с этим, потребовались дополнительные экспериментальные исследования, в результате которых на основании двух граничных и восьми внутренних составов была построена экспериментально T - x -диаграмма двухкомпонентной системы (рис. 4), установлен состав эвтектики, которая представлена двумя однофазными полями: полем жидкости выше ликвидуса и по-

Таблица 6. Сравнение полученных данных по эвтектической смеси

| | Эксперимент | Шредер | UNIFAC | UNIFAC Dortmund |
|--|-------------|--------|--------|-----------------|
| Содержание <i>n</i> -тетракозана, мол. доли | 91.5 | 47.8 | 59.0 | 63.0 |
| Содержание дифенила, мол. доли | 8.5 | 52.2 | 41.0 | 37.0 |
| Температура эвтектики, °С | 42.95 | 40.39 | 43.76 | 44.56 |
| Коэффициент активности <i>n</i> -тетракозана в эвтектике | 0.6282 | | 1.0426 | 1.0283 |
| Коэффициент активности дифенила в эвтектике | 6.5353 | | 1.3816 | 1.5741 |

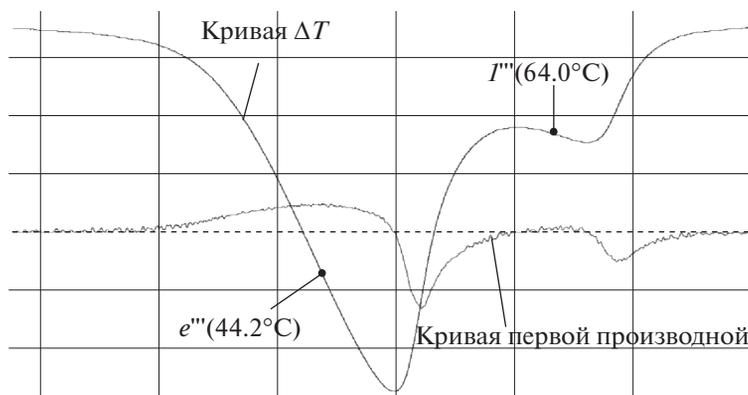


Рис. 3. Кривая ΔT смеси эвтектического состава, рассчитанной по методу UNIFAC Dortmund.

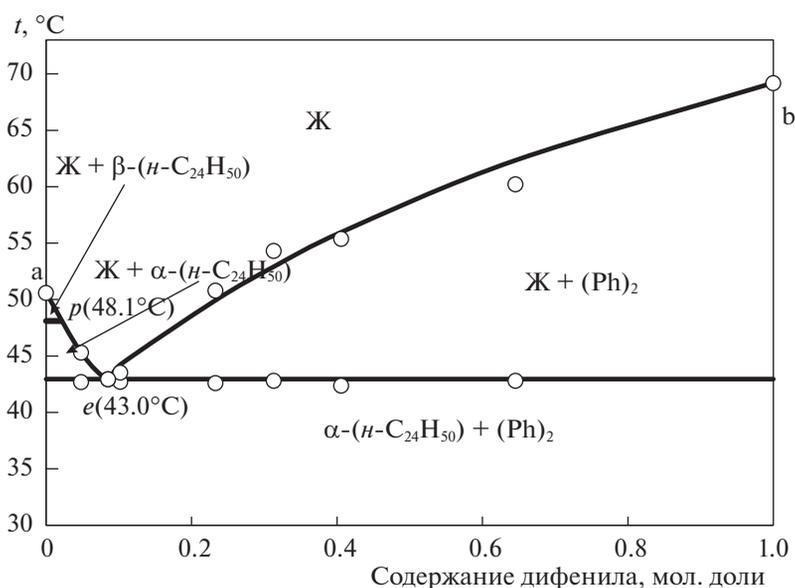


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $(\text{Ph})_2 - n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, построенная по результатам эксперимента.

лем твердых фаз $\alpha\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}) + (\text{Ph})_2$ в солидусе, а также тремя двухфазными полями: $\text{Ж} + \alpha\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50})$, $\text{Ж} + \beta\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50})$, $\text{Ж} + (\text{Ph})_2$. Ликвидус системы представлен тремя кривыми моновариантных равновесий – ap , pe и be . Кривые pe и be пересекаются в двойной эвтектике с температурой плавления 42.95°C и содержанием дифенила 8.5 мол. % (17 мас. %) и n -тетракозана 91.5 мол. % (83 мас. %) (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для каждого элемента фазовой диаграммы (рис. 4, 5) характерны следующие фазовые реакции:

линия ap : $\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50})$ (моновариантное равновесие),

линия pe : $\text{Ж} \rightleftharpoons \beta\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50})$ (моновариантное равновесие),

линия eb : $\text{Ж} \rightleftharpoons (\text{Ph})_2$ (моновариантное равновесие),

точка e : $\text{Ж} \rightleftharpoons \beta\text{-(}n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}) + (\text{Ph})_2$ (инвариантное равновесие).

В табл. 6 приведены сравнительные данные для эвтектической смеси системы. Отклонения расчетных данных состава эвтектики и температуры плавления от экспериментальных данных указывают на наличие в системе взаимодействий между молекулами.

Как видно из табл. 6, все три метода демонстрируют значительное отклонение состава эвтектики от результатов эксперимента, что может свидетельствовать о сильном межмолекулярном взаимодействии в этой системе. В то же время

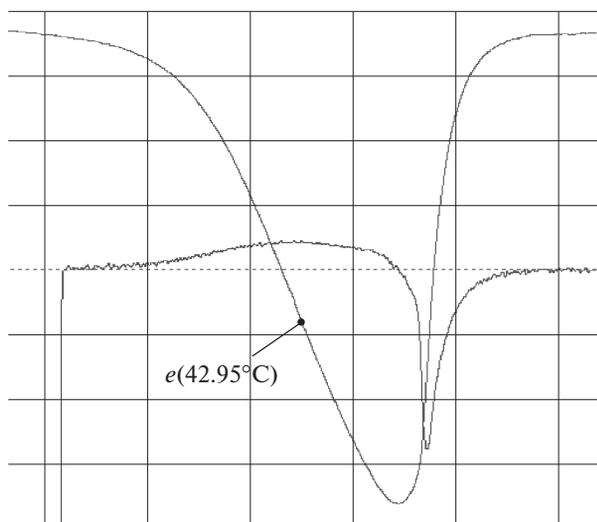


Рис. 5. Кривая ΔT эвтектики, установленной по результатам эксперимента.

температура эвтектики прогнозируется достаточно точно. Максимальное отклонение составило всего 0.81% или 2.56 К (уравнение Шредера).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученная система дифенил–*n*-тетракозан относится к системам эвтектического типа. Экспериментально определенные параметры эвтектики: температура плавления 42.95°C, содержание компонентов – дифенила – 8.5 мол. % (17 мас. %) и *n*-тетракозана – 91 мол. % (83 мас. %).

Расчет ликвидуса системы дифенил–*n*-тетракозан, проведенный по уравнению Шредера, показывает отклонение от данных эксперимента, что свидетельствует о наличии межмолекулярных взаимодействий в изученной системе. Межмолекулярные взаимодействия оценены тремя разными методами посредством коэффициентов активности. Полученные коэффициенты активности для дифенила в эвтектическом сплаве составляют по данным эксперимента 6.5353, по расчету методами UNIFAC – 1.3816, UNIFAC Dortmund – 1.5741.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов выражает благодарность Яковлевой Светлане Игоревне за помощь в подготовке и оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов И.Г., Бадьштов К.М., Бнатов С.А. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жид-

кости. Ассортимент и применение: Справочник. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Техинформ, 1999. 596 с.

2. Резницкий Л.А. Обратимое аккумулирование тепла. М.: Наука, 1996. 91 с.

3. 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.

4. Pin Zhao, Qinyan Yue, Hongtao He et al. // Applied Energy. 2014. V. 115. P. 483. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.048>

5. Christian L. Silveira, Alessandro C. Galvão, Weber S. Robazza et al. // Fluid Phase Equilibria. 2021. V. 535. P. 112970. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.112970>

6. Mohammad Saeed Afsharian, Aliakbar Paraj // J. Mol. Liq. 2021. V. 333. P. 115926. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115926>

7. 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>

8. Fabiele Bernardi, Alessandro C. Galvão, Pedro F. Arce et al. // Fluid Phase Equilibria. 2020. V. 519. P. 112651. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112651>

9. Nayereh Sadat Mousavi, Ascención Romero-Martínez, Luis Felipe Ramírez-Verduzco // Fluid Phase Equilibria. 2020. V. 507. P. 112430. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112430>

10. Yakovlev I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018 г. V. 131. № 1. P. 455–461.

11. Yakovlev I.G., Garkushin I.K. and Kolyado A.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 4. P. 614.

12. Yakovlev. I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V. // Ibid. 2017. V. 91. № 6. P. 1146.

13. Weast R.C., Grasselli J.G. CRC Handbook of Data on Organic Compounds, 2nd Edition, ed(s). CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1989, p. 1.

14. Khimeche K., Dahmani A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. V. 84. № 1. P. 47.

15. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. <https://webbook.nist.gov/> Дата обращения 14.05.2021.

16. Domanska U., Wyrzykowska-Stankiewicz D. // Thermochim. Acta, 1991. № 179. P. 265.

17. Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. Т. 6. С. 143.

18. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. Л.: Химия, 1989. С. 344.

19. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер. с англ. Под ред. Б.И. Соколовой, 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.

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

21. <http://unifac.ddbst.de/modified-unifac.html>. Дата обращения 21.05.2021.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.828.1

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ПРОТЕКАНИИ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ 2,2'-БИПИРИДИНА© 2022 г. О. Ю. Ганц^а, Л. А. Климаева^а, Д. Б. Чугунов^а, А. В. Мажорова^а,
А. В. Долганов^{а,*}, А. В. Князев^б^аНациональный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
430005, Саранск, Россия^бНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 16.10.2021 г.

После доработки 16.10.2021 г.

Принята к публикации 20.10.2021 г.

Исследованы электрокаталитические свойства 2,2'-бипиридина в присутствии кислот различной природы (HBF_4 , HClO_4 , TsOH , CF_3COOH), а также природа возникновения синергетического эффекта. Показано, что величина pK_a используемых кислот существенно влияет на механизм протекающих реакций. На основе электрохимических и электрокаталитических данных, полученных при помощи метода циклической вольтамперометрии и препаративного потенциостатического электролиза, предложены основные механизмы электрокаталитического получения молекулярного водорода в зависимости от природы кислот, а также рассчитаны термодинамические и кинетические параметры рассматриваемых систем.

Ключевые слова: электрокатализ, синергетический эффект, электрохимические свойства, циклическая вольтамперометрия, водород, 2,2'-бипиридин

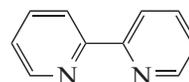
DOI: 10.31857/S0044453722050120

В последние десятилетия водород активно рассматривается как альтернативное топливо, обладающее рядом преимуществ перед традиционными источниками энергии [1–3]. Соответственно, краеугольным камнем в современной энергетике можно по праву считать разработки в области создания высокоэффективных, относительно дешевых и крупномасштабных каталитических систем по получению молекулярного водорода [4]. К настоящему времени разработано большое количество комплексов переходных металлов, обладающих достаточной каталитической активностью, однако больший интерес представляет создание уникальных систем, включающих применение дорогостоящих металлов [5–7]. В качестве примера можно привести полифторированные комплексы порфирина, в присутствии которых потенциал восстановления сопоставим с металлокомплексными аналогами [8]. Тем не менее, число подобных систем мало, и вопрос их создания и подробного исследования остается открытым.

Известно, что введение основного атома в состав катализатора приводит к существенному по-

вышению электрокаталитической активности в реакциях генерации молекулярного водорода [9]. Так, был проведен большой цикл исследований электрокаталитических свойств пиридина и других органических систем [10]. Многообещающие результаты указанных работ позволяют сделать вывод об огромном потенциале органических систем подобного типа в электрокаталитических процессах получения молекулярного водорода.

Ранее коллективом авторов были предложены безметалльные электрокатализаторы, отличающиеся по ряду характеристик – устойчивости, доступности, экологичности – от всех известных катализаторов на основе переходных металлов [11–13]. В продолжение описанных выше идей в данной работе рассмотрены электрокаталитические свойства 2,2'-бипиридина:



Предполагается, что объединение двух пиридиновых фрагментов, соединенных между собой в орто-положении, будет способствовать возникно-

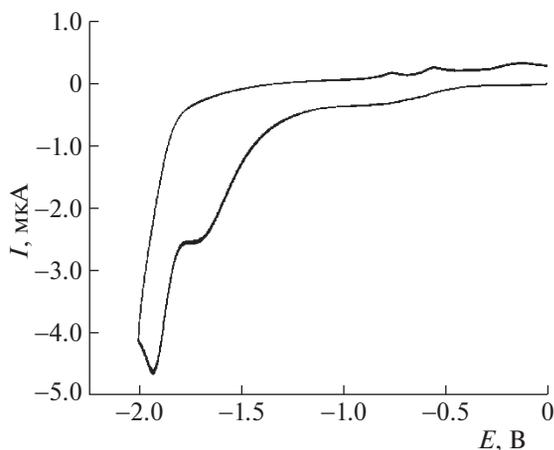


Рис. 1. Вольтамперограмма 2,2'-бипиридина ($C = 1 \times 10^{-3}$ М, СУ, 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

вению синергетического эффекта, который в корне меняет механизм генерации водорода с бимолекулярного элиминирования на мономолекулярную реакцию. Это позволит снять кинетическое ограничение, накладываемое на бимолекулярную стадию, лимитирующую в реакции получения молекулярного водорода в присутствии производных пиридина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все электрохимические измерения проводили в специальной трехэлектродной ячейке (20 мл) при помощи цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY REFERENCE 3000 (Канада), подключенного к персональному компьютеру. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод ($S = 0.0314 \text{ см}^2$); вспомогательный электрод – платиновый, электрод сравнения – стандартный хлоридсеребряный ($E^0 = 0.33\text{В}$ (CH_3CN) vs Fc/Fc^+). Как фоновый электролит использовали 0.1 М раствор ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{)}_4\text{N}\text{BF}_4$. Для исследования механизма и кинетики электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода в присутствии бипиридинов применяли метод циклической вольтамперометрии (ЦВА); оценку эффективности каталитического процесса и устойчивости

каталитических систем проводили с помощью препаративного потенциостатического электролиза.

Концентрация катализатора во всех случаях составляла 1×10^{-3} моль/л. При проведении электролиза брали 100-кратный избыток кислоты.

Рабочий электрод очищали ацетоном после каждого измерения, трехэлектродную ячейку также промывали дистиллированной водой и ацетоном. Измерения проводили при комнатной температуре. Все растворы предварительно деаэрировали аргоном.

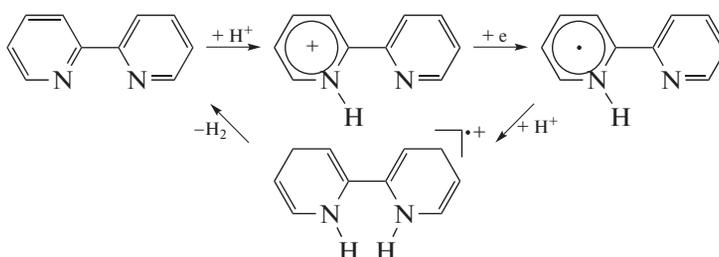
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения электрохимических характеристик 2,2'-бипиридина использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Как видно из вольтамперограммы (рис. 1), соединение редоксактивно в катодной области, в анодной области электрохимическая активность не наблюдается. Отметим образование двух одноэлектронных необратимых волн при потенциалах -1.65 и -1.95 В. Это свидетельствует о последовательном восстановлении каждого из пиридиновых колец с образованием неустойчивых во времени анион-радикалов.

Свойства 2,2'-бипиридина исследовали в присутствии кислот различной природы, (HBF_4 , HClO_4 , TsOH , CF_3COOH) которые использовали в качестве источников H^+ . Заметно, что добавление растворов сильных кислот ($\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{HBF}_4 = 1.8$; $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{HClO}_4 = 2.1$) приводит к значительной трансформации исходной ЦВА-кривой (рис. 2).

В обоих случаях отмечается смещение исходных волн в анодную область $E_p^c = -0.56$ и -0.58 В соответственно. Кроме того, последовательное добавление кислоты приводит к линейному росту тока вплоть до полного сглаживания второго пика.

Идентичность значений потенциалов образующихся пиков позволяет сделать вывод о единстве протекающих процессов. Итак, в случае системы “2,2'-бипиридин – сильная кислота” можно считать возможным следующий механизм протекания электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода:



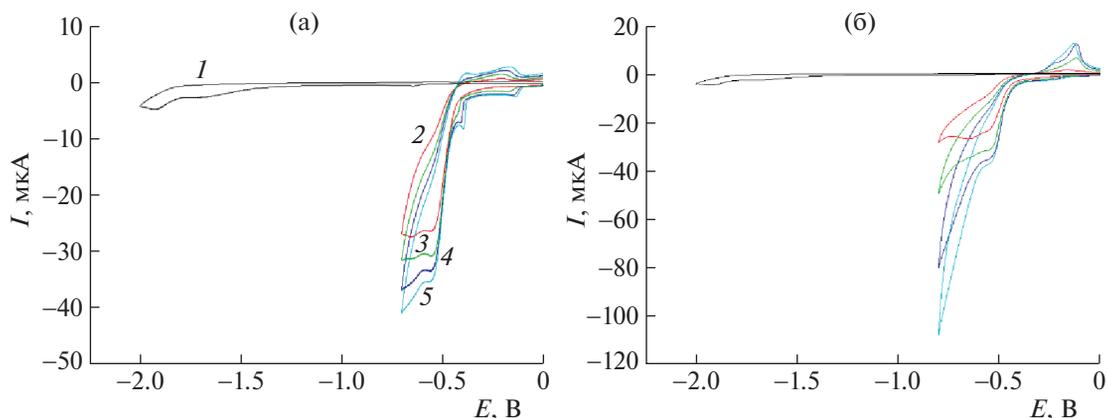


Рис. 2. Вольтамперограммы 2,2'-бипиридина в отсутствие (1,–) и в присутствии 1 (2,–), 2 (3,–), 3 (4,–), 4 (5,–) мМ HBF_4 (а) и HClO_4 (б) (CV , 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

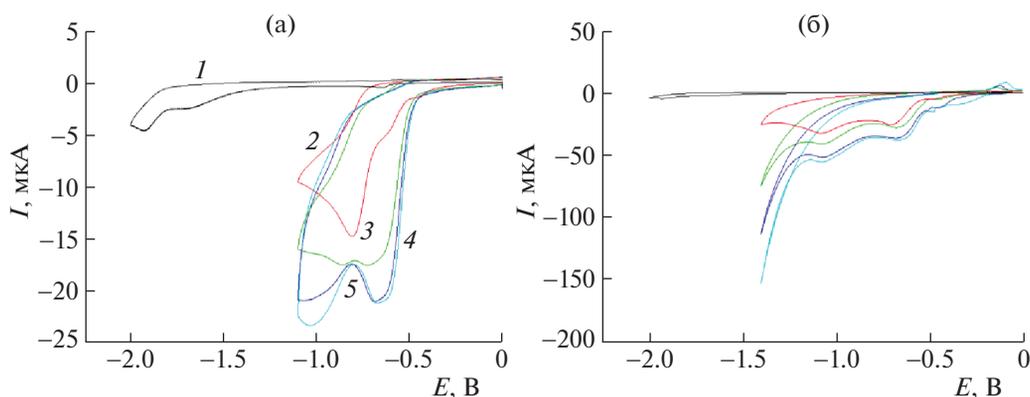


Рис. 3. Вольтамперограммы 2,2'-бипиридина в отсутствие (1,–) и в присутствии 1 (2,–), 2 (3,–), 3 (4,–), 4 (5,–) мМ TsOH (а) и CF_3COOH (б) (CV , 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

Вероятно, происходит протонирование образующегося при восстановлении одного из пиридиновых колец радикала по атому азота, приводящее к формированию катион-радикала. Последующее восстановление интермедиата способствует протеканию электрокаталитической реакции. Представленный механизм в полной мере отражает возможность осуществления синергетического эффекта – в этом случае реализуется предполагаемое замещение бимолекулярного элиминирования на мономолекулярное постадийное восстановление водорода. Это становится возможным в отсутствие стерических затруднений во вращении вокруг связи С–С между пиридиновыми фрагментами, при невозможности протекания побочных процессов и химической трансформации интермедиата и, судя по всему, снижению энергетического барьера процесса.

В случае использования слабых кислот, таких как *n*-толуолсульфоновая ($\text{p}K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 8.5$) и трифторуксусная ($\text{p}K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 10.6$), наблюдается совершенно другой вид ЦВА-кривой, соот-

ветственно предполагается иной путь протекания процесса (рис. 3).

В случае добавления *n*-толуолсульфоновой кислоты наблюдается смещение исходных пиков в анодную область ($E_p^c = -0.70$ и -0.82 В соответственно). Интересно отметить, что увеличение концентрации кислоты в растворе приводит к росту тока в первом пике и существенной трансформации второго – по достижении концентрации кислоты 2 мМ значение тока в пике выходит на плато. Впрочем, далее виден рост тока при потенциале -1.1 В. Как и следовало ожидать, при использовании трифторуксусной кислоты можно также отметить смещение исходных волн в анодную область. На первый взгляд, нельзя сразу сказать о единообразии протекающих процессов, но, как отмечается на вольтамперограмме, значения потенциалов пиков совпадают с полученными при использовании TsOH ($E_p^c = -0.71$ и -1.1 В соответственно). Вероятнее всего, в ходе электрокаталитической реакции, в случае *n*-толуолсульфо-

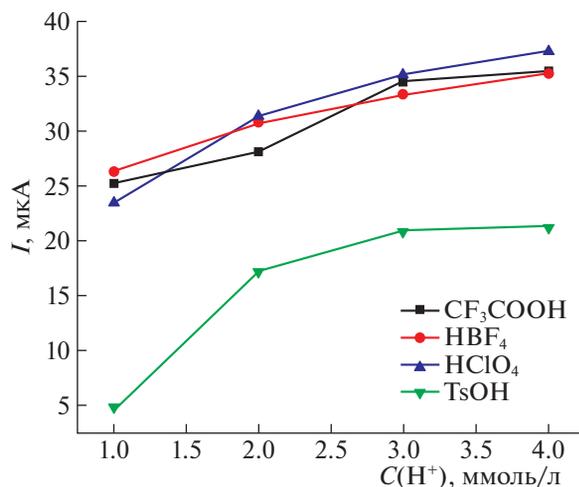


Рис. 4. Зависимости силы тока (I) от концентрации добавляемых кислот ($C(H^+)$; 2,2'-бипиридин, CU , CH_3CN , $0.1 M Bu_4NBF_4$, $Ag/AgCl/KCl_{aq}$).

новой кислоты, в отличие от трифторуксусной кислоты, происходит накопление промежуточного соединения — образование иного интермедиата.

В данном случае предполагаемый механизм описывается диспропорционированием образовавшегося в результате ступенчатого восстановления катиона до бирадикала с последующим элиминированием молекулярного водорода. Большой энергетический барьер процесса обуславливает смещение волн в более катодную область относительно ситуаций с сильными кислотами.

На основании полученных результатов, можно сделать следующие выводы: добавление кислот к ацетонитрильному раствору 2,2'-бипиридина приводит к протеканию электрокаталитической реакции получения водорода, однако механизм процессов варьируется в зависимости от природы используемой кислоты. Довольно неожиданно, что значение pK_a кислоты не оказывает серьезного влияния на значения тока (рис. 4).

В дополнение нами был выполнен препаративный потенциостатический электролиз при значениях потенциалов первых полувольт [14], результаты указаны в табл. 1. Это позволило понять, обладают ли исследуемые системы достаточной

устойчивостью, а также оценить эффективность протекающих электрокаталитических процессов. Данные табл. 1 позволяют подтвердить электрокаталитическую активность 2,2'-бипиридина в присутствии всех указанных кислот, так как в отсутствие катализатора восстановительный процесс не наблюдается. Наибольшая активность проявляется в случае HBF_4 и постепенно убывает в ряду $HClO_4 - TsOH - CF_3COOH$. Тем не менее, полученные экспериментальные данные не могут быть удовлетворительными. Вероятнее всего, быстрая потеря каталитической активности связана с протеканием побочных химических процессов. Одним из возможных путей решения этой проблемы может быть введение объемных акцепторных заместителей в *орто*- и *пара*-положения 2,2'-бипиридина для экранирования реакционноспособных интермедиатов.

Таким образом, изучены и описаны безметалльные электрокаталитические системы на основе 2,2'-бипиридина и кислот различной природы (HBF_4 , $HClO_4$, $TsOH$, CF_3COOH). В частности, рассмотрены основные параметры протекающих процессов, определены возможные промежуточные соединения, термодинамические и кинетические характеристики исследуемых систем; также рассмотрено влияние кислот на каталитическую активность. На основании полученных данных предложены основные механизмы электрокаталитического восстановления молекулярного водорода, а также подтверждена возможность возникновения синергетического эффекта. Результаты работы могут быть полезны при дальнейшем исследовании электрокаталитических систем на основе органических гетероциклических соединений, в особенности бипиридинов, которые могут быть модифицированы с целью повышения эффективности процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90094).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 1. Значения TON, TOF и количества водорода, образующегося в ходе каталитической реакции в присутствии 2,2'-бипиридина и различных кислот, по результатам десятиминутного препаративного электролиза

| Кислота | $E_{1/2}$, В | $[H_2]$, моль | TON | TOF, c^{-1} |
|------------|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| HBF_4 | 0.55 | 6.17×10^{-3} | 6.17 | 1.03×10^{-2} |
| $HClO_4$ | 0.55 | 5.84×10^{-3} | 5.84 | 9.73×10^{-3} |
| $TsOH$ | 0.71 | 1.87×10^{-5} | 1.87×10^{-3} | 3.12×10^{-5} |
| CF_3COOH | 0.71 | 1.23×10^{-5} | 1.23×10^{-3} | 2.05×10^{-5} |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Turner J.A.* // *Sci.* 2004. V. 305. P. 972.
<https://doi.org/10.1126/science.1103197>
2. *Sherif S.A., Barbir F., Veziroglu T.N.* // *Sol Energy.* 2005. V. 78. P. 647.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.01.002>
3. *Dincer Ibrahim* // *Int. J. Hydrogen Energy.*, 2012. V. 37. P. 1954.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>
4. *Zheng Y., Jiao Y., Zhu Y. et al.* // *Nat Commun.*, 2014. V. 5. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4783>
5. *Pantani O., Anxolabehere-Mallart E., Aukauloo A. et al.* // *Electrochem. Commun.*, 2007. V. 9. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.08.036>
6. *Cao J.P., Fang T., Fu L.Z. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014. V. 39. P. 10980.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.082>
7. *Tang C., Zhang R., Lu W. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016. V. 37. P. 1127.
<https://doi.org/10.1002/anie.201608899>
8. *Wu Y., Rodríguez-López N., Villagrán D.* // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. P. 4689.
<https://doi.org/10.1039/c8sc00093j>
9. *Artero V., Fontecave M.* // *Coord Chem Rev.* 2005. V. 249. P. 1518.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.014>
10. *Mairanovskii S.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 1964. V. 33. P. 118.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(63\)80149-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(63)80149-7)
11. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N. et al.* // *Electrochem. Commun.*, 2016. V. 68. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.015>
12. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Y. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 21495.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.067>
13. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Pryanichnikova M.K. et al.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2019. V. 32. P. 3930.
<https://doi.org/10.1002/poc.3930>
14. *Roberts J.A.S., Bullock R.M.* // *Inorg. Chem.*, 2013. V. 52. P. 3823.
<https://doi.org/10.1021/ic302461q>

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 547.828.1

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 4.4'-БИПИРИДИНА
В РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ****© 2022 г. Л. А. Климаева^а, О. Ю. Ганц^а, Д. Б. Чугунов^а, А. В. Мажорова^а,
А. В. Долганов^{а,*}, А. В. Князев^б**^аНациональный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия^бНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 16.10.2021 г.

После доработки 16.10.2021 г.

Принята к публикации 20.10.2021 г.

Изучены электрокаталитические свойства 4.4'-бипиридина в присутствии кислот различной природы (HBF₄, HClO₄, TsOH, CF₃COOH). Показано, что рК используемых кислот, является ключевым фактором, влияющим на механизм протекающих реакций. На основе полученных электрохимических и электрокаталитических данных, были предложены основные механизмы электрокаталитического получения молекулярного водорода в зависимости от рК используемых кислот, а также рассчитаны их термодинамические и кинетические параметры.

Ключевые слова: электрокатализ, электрохимические свойства, циклическая вольтамперометрия, водород, 4.4'-бипиридин

DOI: 10.31857/S0044453722050156

На сегодняшний день довольно актуальной задачей, стоящей перед человечеством, является замена повсеместно используемых способов получения электроэнергии на более доступные и экологически безопасные. Молекулярный водород рассматривается как наиболее рациональный и многообещающий альтернативный источник энергии, соответственно большое внимание направлено на создание высокоэффективных катализаторов для его получения [1–3].

В предыдущих исследованиях были предложены электрокаталитические системы на основе комплексов переходных металлов [4–6], однако синтезированные соединения лишь частично удовлетворяют предъявляемые к ним требования — несмотря на приемлемые значения перенапряжения процесса и достаточную каталитическую активность, которая является ключевой характеристикой, разработанные электрокатализаторы не обладают достаточной термодинамической стабильностью.

Более перспективным направлением в области энергетики представляется создание органического безметалльного катализатора, который совмещал бы в себе и высокую каталитическую активность, термодинамическую и химическую

устойчивость при нестандартных условиях проведения реакции, и являлся бы коммерчески доступным в условиях современного рынка. В ходе продолжительных исследований были созданы такие электрокаталитические системы, которые превосходят по всем характеристикам многие катализаторы как на основе переходных, так и благородных металлов — производные гетероциклических органических соединений — акридина и пиридина. Кроме того, было однозначно выявлено, что изменение силы и природы заместителя у атома азота позволяет управлять эффективностью каталитического процесса образования молекулярного водорода. Механизмы реакций были детально рассмотрены на примерах 2,4,6-трифенилпиридина [7] и 10-метил-9-фенилакридиниолида [8, 9], однако возник закономерный вопрос — возможно ли повысить каталитическую активность подобных систем?

Было выдвинуто предположение, что объединение двух каталитических центров в одной молекуле может стать причиной увеличения эффективности электрокаталитического процесса. В представленной статье рассматриваются электрохимическое поведение одного из простейших представителей неконденсированных гетероциклических систем с двумя непосред-

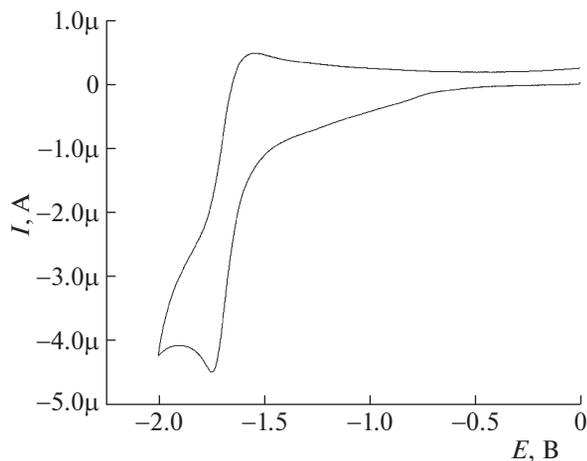
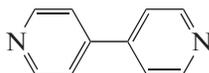


Рис. 1. Вольтамперограмма 4,4'-бипиридина ($C = 1 \times 10^{-3}$ М, СУ, 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

ственно связанными друг с другом кольцами пиридина – 4,4'-бипиридином



в присутствии различных по силе и природе кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все электрохимические измерения проводились в специальной трехэлектродной ячейке (20 мл) с помощью цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY REFERENCE 3000 (Канада), подключенного к персональному компьютеру. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод ($S = 0.0314 \text{ см}^2$); вспомогательный электрод – платиновый электрод; электрод сравнения – стандартный хлорид-серебряный электрод ($E^0 = 0.33 \text{ В}$ (CH_3CN) vs Fc/Fc^+). 0.1 М раствор $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{BF}_4$ использовался как фоновый электролит. Для исследования механизма и кинетики электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода в присутствии бипиридинов применяли метод циклической вольтамперометрии (ЦВА); оценка эффективности каталитического процесса и устойчивости каталитических систем проводилась с помощью препаративного потенциостатического электролиза.

Концентрация катализатора во всех случаях составляла 1×10^{-3} моль/л; кислоты были использованы в объемном соотношении 1 : 3 (кис-

лота : ацетонитрил). При проведении электролиза брали 20-кратный избыток кислоты – 20×10^{-3} моль/л соответственно.

Рабочий электрод очищали ацетоном после каждого измерения, трехэлектродная ячейка так же промывалась дистиллированной водой и ацетоном. Измерения проводились при комнатной температуре. Все растворы были предварительно деаэрированы аргоном.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимические свойства исследуемого соединения изучены при помощи метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Исходя из вольтамперограммы (рис. 1) отметим, что соединение редокс-активно в катодной области, в анодной области электрохимическая активность не наблюдается.

Видно образование двухэлектронной квазиобратимой волны $E = -(1.72/1.62) \text{ В}$ с отношением токов прямого к обратному равным 4 и с величиной $\Delta E = E_p^a - E_p^c$ равной 100 мВ. Наблюдаемое электрохимическое поведение обусловлено либо одновременным переносом двух электронов гетероциклическим фрагментом, либо образованием неустойчивого анион-радикала на первой стадии восстановления, потенциал которого на второй стадии находится в более анодной области. Высокая реакционная способность образующейся частицы подтверждается ярко выраженной обратимостью восстановления. Таким образом, можно однозначно указать на образование устойчивого во времени интермедиата восстановления и отсутствие каких-либо значительных структурных или химических превращений.

Далее были изучены электрокаталитические свойства 4,4'-бипиридина в присутствии различных по силе и природе кислот, (HBF_4 , HClO_4 , TsOH , CF_3COOH) используемых в качестве источников H^+ . В случае добавления сильных кислот $pK_a((\text{CH}_3\text{CN}) \text{HBF}_4) = 1.8$, $pK_a((\text{CH}_3\text{CN}) \text{HClO}_4) = 2.1$ происходит трансформация исходного пика – образуются две необратимые волны, смещенные в анодную область (рис. 2).

Помимо этого отмечается полная потеря обратимости, т.е. наблюдается картина типичная для протекания электрокаталитического процесса [10, 11]. Предполагается, что происходит поэтапное протонирование каждого атома азота (схема 1, стадия а). При восстановлении изначально образующегося катиона, неподеленная электронная пара, находящаяся на одном из атомов азота, делокализуется по другому кольцу. Это приводит к тому, что основность непротонированного участка 4,4'-бипиридина снижается, что затрудняет его протонирование. В связи с этим,

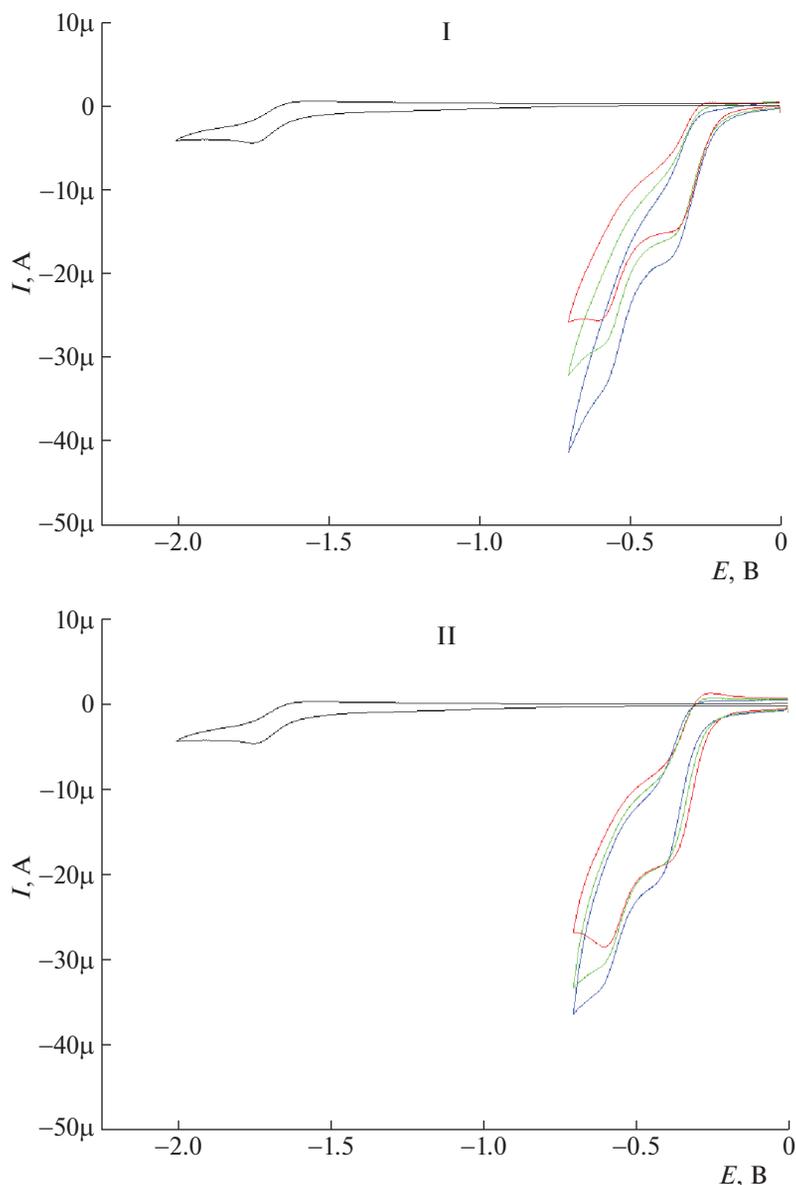


Рис. 2. Вольтамперограммы 4,4'-бипиридина в отсутствие (—) и в присутствии 1 (—), 2 (—), 3 (—) мМ HBF_4 (I) и HClO_4 (II) (CV , 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

вторым шагом в данной реакции является стадия электрохимического восстановления протонированного “участка” до радикала (схема 1, стадия b). Далее происходит протонирование атома азота с образованием катион-радикала в качестве основного интермедиата каталитического процесса. На заключительной стадии происходит стадия диспропорционирования с образованием монопротонированного интермедиата и молекулярного водорода.

Предполагалось, что добавление к ацетонитрильному раствору 4,4'-бипиридина слабых кислот $\text{p}K_{\text{a}}((\text{CH}_3\text{CN}) \text{TsOH}) = 8.5$, $\text{p}K_{\text{a}}((\text{CH}_3\text{CN}) \text{CF}_3\text{COOH}) = 10.6$ не приведет к существенным

изменениям в картине ЦВА. Однако в случаях обеих кислот произошли значительные трансформации исходной волны (рис. 3).

Так, в случае *n*-толуолсульфоновой кислоты (рис. 3 I), отмечается появление двух квазиобратимых волн, смещенных в анодную область относительно потенциала исходного пика. Отметим, что последующее увеличение концентрации кислоты в растворе приводит к уменьшению токов и полному исчезновению обратимости. Квазиобратимая двухэлектронная волна, продемонстрированная на вольтамперограмме, соответствует образованию хиноидной структуры [12, 13]. Таким образом, возникло предположение, что сольвати-

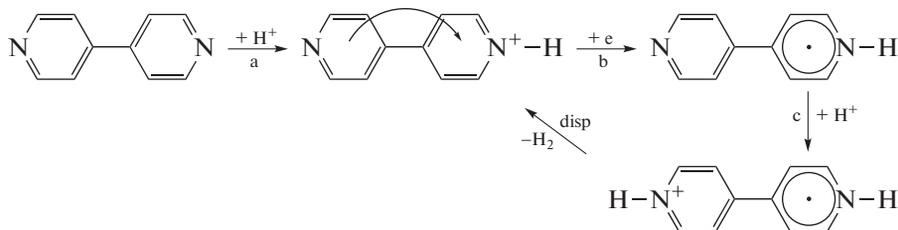


Схема 1. Вероятный механизм электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии 4,4'-бипиридина и сильных кислот при $E_p^c(I) = -0.34$ В и $E_p^c(II) = -0.57$ В относительно пары Fc/Fc^+ .

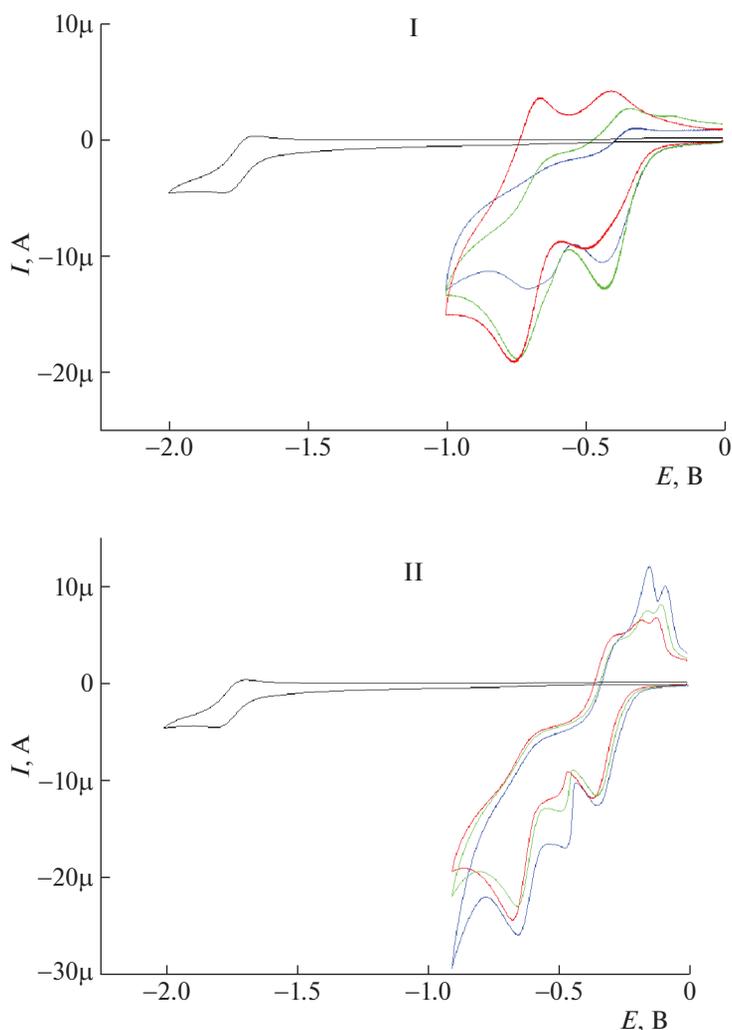


Рис. 3. Вольтамперограммы 4,4'-бипиридина в отсутствие (—) и в присутствии 1 (—), 2 (—), 3 (—) мМ TsOH (I) и CF_3COOH (II) (CV, 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $Ag/AgCl/KCl_{aq}$).

рованная форма 4,4'-бипиридина восстанавливается до 1,1'-дигидро-4,4'-бипиридиния, который, в свою очередь, легко восстанавливается до исходной молекулы (схема 2). Поэтому, в этом случае можно говорить о реализации некаталитического РСЕТ-механизма [14], в ходе которого об-

разуется каталитически неактивная форма катализатора.

Совершенно иная ситуация складывается для системы “4,4'-бипиридин – CF_3COOH ”: как видно на рис. 3 II исходная волна трансформирова-

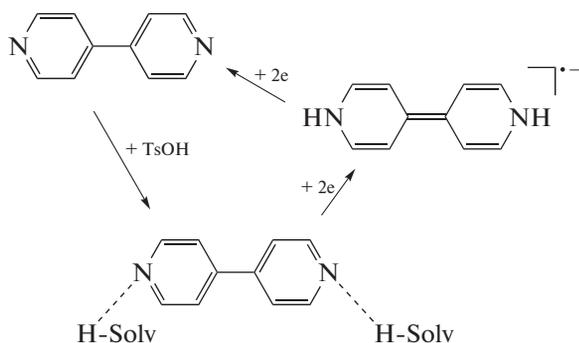


Схема 2. Образование неактивной формы катализатора в присутствии TsOH.

лась в три пика, потенциалы которых смещены в анодную область. Помимо прочего наблюдается образование сигналов на обратном скане, приро-

да которых будет подробно исследована в последующих работах.

Достаточно неожиданные результаты эксперимента с использованием слабых кислот в качестве источников H^+ , в частности CF_3COOH , навели на мысль о том, что не было учтено объемное содержание воды в исходных растворах кислот. Соответственно, был проведен отдельный опыт, в ходе которого вода, изначально отсутствующая в растворах TsOH и CF_3COOH , так же учитывалась.

Исходя из полученных данных видно (рис. 4), что в случае TsOH присутствие воды в растворе существенно не влияет на электрокаталитические свойства 4,4'-бипиридина – все еще образуются две квазиобратимые волны. Однако разбавление CF_3COOH приводит к существенным изменениям – видна трансформация исходной волны на два пика, потенциалы которых соответ-

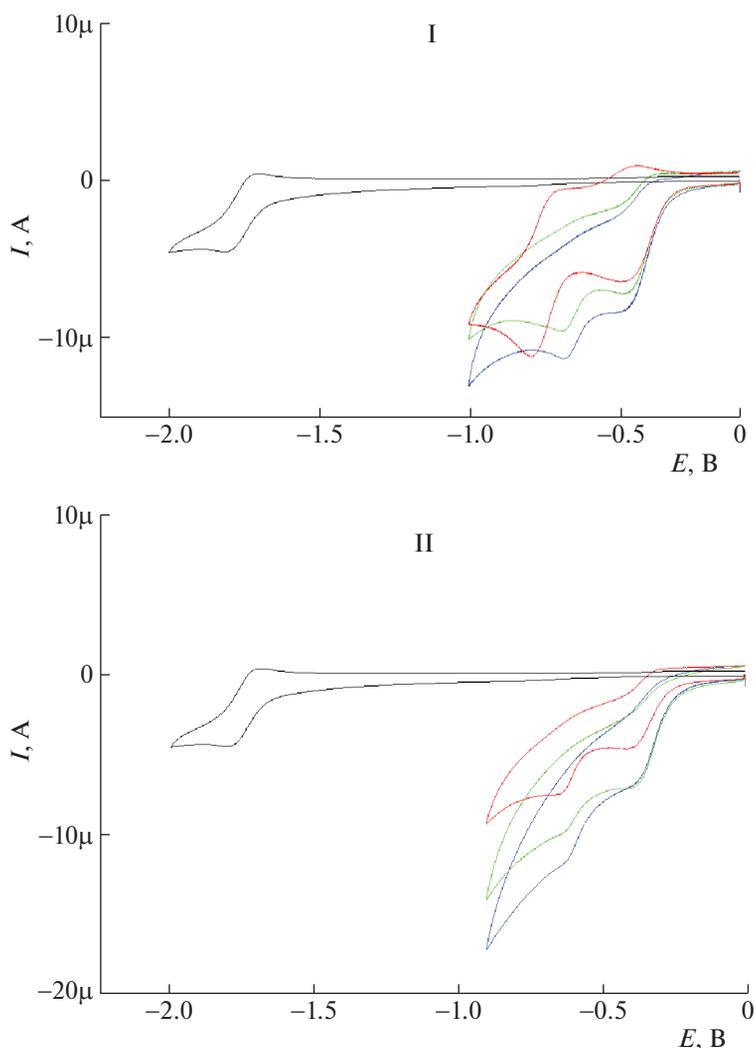


Рис. 4. Вольтамперограммы 4,4'-бипиридина в отсутствие (—) и в присутствии 1 (—), 2 (—), 3 (—) mM TsOH + 20% H_2O (I) и CF_3COOH + 20% H_2O (II) (СУ, 0.1 В/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $Ag/AgCl/KCl_{aq}$).

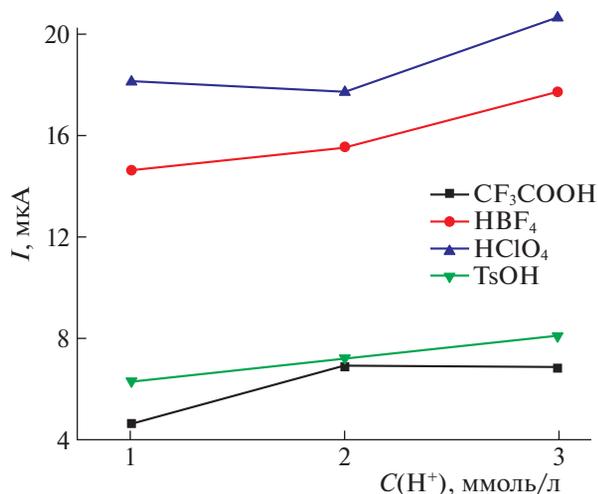


Рис. 5. Зависимости силы тока (I) от концентрации добавляемых кислот ($C(H^+)$) (1×10^{-3} М 4,4'-бипиридин, Cu , CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $Ag/AgCl/KCl_{aq}$).

ствуют системам, в которых источниками протонов являются сильные кислоты. Это позволяет сказать, что в данном случае, реализуется аналогичный механизм (схема 1).

На основании вышенаписанного, можно проследить ряд закономерностей. Во-первых, добавление кислот любой силы в ацетонитрильный раствор 4,4'-бипиридина способствует протеканию электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода – это подтверждается существенными изменениями в картине ЦВА: во всех случаях, кроме *n*-толуосульфоновой кислоты, отмечается появление двух волн при потенциалах $E_p^c(I) = -0.34$ В и $E_p^c(II) = -0.57$ В. Во-вторых, сила кислоты оказывает влияние на значения тока: наибольший его рост отмечается в случае хлорной кислоты, наименьший – в случае трифторуксусной кислоты (рис. 5).

Таблица 1. Значения TON, TOF и количества водорода, образующегося в ходе каталитической реакции в присутствии 4,4'-бипиридина и различных кислот, по результатам одночасового препаративного электролиза

| Соединение | $E_{1/2}$, В | $[H_2]$, моль | TON | TOF, с ⁻¹ |
|----------------------|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| HBF ₄ | 0.35 | 4.9×10^{-7} | 4.9×10^{-3} | 1.4×10^{-6} |
| | 0.60 | 2.3×10^{-6} | 2.3×10^{-2} | 6.4×10^{-6} |
| HClO ₄ | 0.38 | 4.8×10^{-7} | 4.8×10^{-3} | 1.3×10^{-6} |
| | 0.60 | 2.2×10^{-6} | 2.2×10^{-2} | 6.1×10^{-7} |
| TsOH | 0.40 | 4.2×10^{-7} | 4.2×10^{-3} | 1.2×10^{-6} |
| | 0.63 | 5.7×10^{-7} | 5.7×10^{-3} | 1.6×10^{-6} |
| CF ₃ COOH | 0.38 | 2.2×10^{-7} | 2.2×10^{-3} | 6.1×10^{-7} |
| | 0.62 | 1.8×10^{-7} | 1.8×10^{-3} | 5.0×10^{-7} |

Для оценки эффективности протекания электрокаталитической реакции и изучения устойчивости каталитических систем был проведен препаративный потенциостатический электролиз при значениях потенциалов полуволн [15], по результатам которого, по закону Фарадея, было рассчитано количество водорода, образующееся в ходе каталитической реакции. Как следует из неоднозначных экспериментальных данных (таблица 1), можно подтвердить проявляемую 4,4'-бипиридином каталитическую активность, поскольку в отсутствие катализатора в системе, в растворах соответствующих кислот при тех же значениях потенциалов восстановительный процесс не наблюдается. Однако по представленным результатам нельзя судить о высокой химической и термодинамической устойчивости исследуемых катализаторов. Кроме того, рассчитанные значения TON и TOF позволяют судить о слишком низкой активности изучаемых систем. Предположительно, это может быть связано с тем, что при проведении электролиза в течение часа происходит значительная деструкция катализатора, поэтому параметры следует изучать с осторожностью и за более короткое время.

Таким образом, в ходе исследования были охарактеризованы электрокаталитические системы на основе 4,4'-бипиридина и кислот различной силы (HBF₄, HClO₄, TsOH, CF₃COOH). Были изучены основные параметры процесса, а именно, выявлены интермедиаты, а так же термодинамические и кинетические характеристики исследуемых систем. Анализ полученных данных позволил предложить основные механизмы электрокаталитического восстановления молекулярного водорода. Помимо прочего, было рассмотрено влияние кислот на каталитическую активность. Результаты этой работы могут быть очень полезны при дальнейшей разработке и создании безметаллических каталитических систем на основе органических гетероциклических соединений с целью получения молекулярного водорода, что в свою очередь является одним из перспективных направлений электрохимии и катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J.A. // Science. 2004. V. 305. P. 972–973. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>
2. Dincer Ibrahim // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37 (2). P. 1954. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>

3. *Sherif S.A., Barbir F., Veziroglu T.N.* // *Sol Energy*. 2005. V. 78. P. 647.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.01.002>
4. *Pantani O., Anxolabehere-Mallart E., Aukaaloo A. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.08.036>
5. *Cao J.P., Fang T., Fu L.Z. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 10980.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.082>
6. *Tang C., Zhang R., Lu W. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 37. P. 1127.
<https://doi.org/10.1002/anie.201608899>
7. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Y. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44 (39). P. 21495.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.067>
8. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2016. V. 68. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.015>
9. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Pryanichnikova M.K. et al.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2019. V. 32. P. 3930.
<https://doi.org/10.1002/poc.3930>
10. *Artero V., Saveant J.M.* // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 3808.
<https://doi.org/10.1039/C4EE01709A>
11. *Costentin C., Saveant J.M.* // *ChemElectroChem*. 2014. V. 1. P. 1226.
<https://doi.org/10.1002/celec.201300263>
12. *Guin P.S., Das S., Mandal P.C.* // *Int. J. of Electrochem.* 2011. P. 1.
<https://doi.org/10.4061/2011/816202>
13. *Tessensohn M.E., Hirao H., Webster R.D.* // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117 (2). P. 1081.
<https://doi.org/10.1021/jp311007m>
14. *Elgrishi N., McCarthy B.D., Rountree E.S. et al.* // *ACS Catalysis*. 2016. V. 6 (6). P. 3644.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00778>
15. *Roberts J.A.S., Bullock R.M.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 3823.
<https://doi.org/10.1021/ic302461q>

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 577.3

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В МОЛЕКУЛЕ
ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ© 2022 г. Л. И. Мазалецкая^{a,*}, Н. И. Шелудченко^a, Л. Н. Шишкина^a, И. Ю. Чукичева^b,
Е. В. Буравлев^b, О. В. Щукина^b, А. В. Кучин^b^aИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, 119334, Москва, Россия^bИнститут химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН, 167000, Республика Коми, Сыктывкар, Россия

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

Поступила в редакцию 21.10.2021 г.

После доработки 21.10.2021 г.

Принята к публикации 28.10.2021 г.

Измерены константы скорости реакции (k_7) бис- и серосодержащих изоборнилфенолов (ИБФ) с пероксильными радикалами этилбензола. На модели автоокисления метилолеата в тонком слое изучена антиоксидантная активность ИБФ и влияние лецитина на эффективность их ингибирующего действия. Установлено, что введение атома серы в молекулу ИБФ приводит к снижению антирадикальной активности: все изученные соединения характеризуются меньшей величиной константы k_7 по сравнению с аналогичным значением для 4-метил-2,6-диизоборнилфенола. Наличие лецитина в реакционной смеси снижает эффективность ингибирования бис- и моно-ИБФ, в том числе ИБФ с серосодержащими заместителями при торможении автоокисления метилолеата в тонком слое. Исключение составляет ИБФ с SH-группой, для которого отмечается некоторое повышение антиокислительной активности. Выявленные различия во влиянии лецитина на реакционную способность ИБФ следует учитывать при оценке их биологической активности.

Ключевые слова: бисзамещенные и серосодержащие изоборнилфенолы, инициированное окисление, автоокисление, лецитин, реакционная способность

DOI: 10.31857/S0044453722050211

Окислительные процессы, представляющие собой сложный каскад реакций, являются одной из главных причин деградации полимерных материалов, продуктов питания, липидсодержащих косметических средств и активно участвуют в регуляции метаболизма в биологических объектах любой сложности в норме и при повреждающих воздействиях [1, 2]. Для стабилизации органических веществ и материалов и нормализации окислительных процессов в биологических объектах используют различные антиоксиданты (АО). Наряду с поиском АО на основе природных объектов, характеризующихся меньшей токсичностью при введении в организм [3–5], внимание исследователей направлено на изучение гибридных фенольных антиоксидантов, у которых помимо ОН-группы имеются и другие центры, способные оказывать влияние на разные стадии процесса окисления [6–9].

Одной из характеристик реакционной способности АО является его антирадикальная активность, т.е. величина константы скорости его взаимодействия с пероксильными радикалами (k_7),

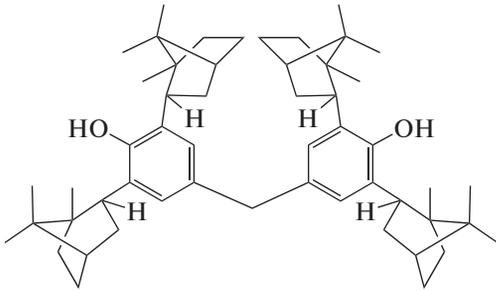
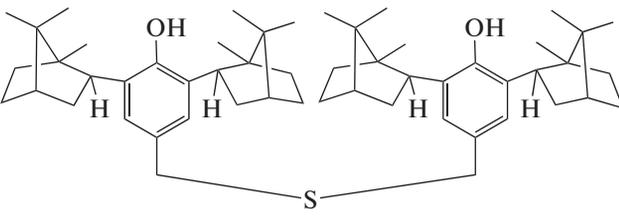
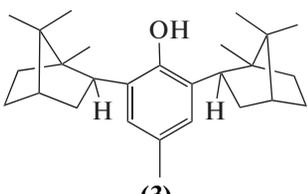
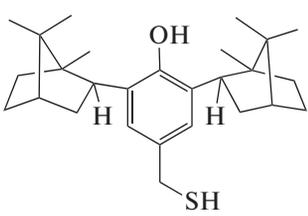
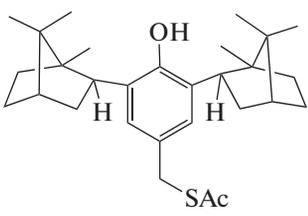
поскольку образование пероксирадикалов является одной из первых стадий в цепи окисления. Однако антирадикальная активность соединений далеко не всегда определяет их антиоксидантную и биологическую активность в сложных системах [2]. Так, в биологических системах существенные изменения эффективности ингибирующего действия АО могут протекать благодаря их взаимодействию с компонентами биологических мембран, в частности, фосфолипидами [10–13].

Целью настоящей работы являлось изучение антирадикальных и антиокислительных свойств серосодержащих моно- и бисфенолов с изоборнильными заместителями в разных модельных системах и влияние на их антиокислительную активность добавок природных фосфолипидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные производные ИБФ были синтезированы на основе 2,6-диизоборнилфенола, что подробно представлено в работах [14, 15]. Соединения использовали без дополнительной очистки.

Таблица 1. Структурные формулы и кинетические параметры изученных производных ИБФ. Этилбензол, 333 К

| Антиоксидант (АО) | $[AO]_0 \times 10^5$, моль/л | τ , мин | f | $W_0/W - W/W_0$ | $fk_7 \times 10^{-5}$, | $k_7 \times 10^{-4}$, |
|---|----------------------------------|--------------|----------|-----------------|-------------------------|------------------------|
| | | | | | л/(моль с) | |
|  (1) | 1.5 | 18 | 3.4 | 6.4 | 3.1 | 8.2 |
| | 3 | 33 | | 12.6 | | |
| | 6 | 67 | | 23.6 | | |
|  (2) | 1.5 | 14.5 | 2.9 | 3.2 | 1.37 | 4.5 |
| | 3 | 30 | | 5.5 | | |
| | 6 | 58.5 | | 9.6 | | |
|  (3) | — | — | 1.8 [19] | — | 2.07 [19] | 11.5 [19] |
|  (4) | 1.5 | 9 | 1.5 | 2.2 | 1.3 | 8.7 |
| | 3 | 17 | | 4.5 | | |
| | 6 | 31 | | 8.6 | | |
| | 10 | 50 | | 13.6 | | |
|  (5) | 1.5 | 9 | 1.8 | 1.6 | 0.93 | 5.0 |
| | 3 | 17.5 | | 3.2 | | |
| | 6 | 34.5 | | 5.9 | | |
| | 10 | 59 | | 9.1 | | |

Антирадикальную активность производных ИБФ изучали в модельной реакции окисления этилбензола, инициированного динитрилом азоизомасляной кислоты. Кинетику поглощения кислорода в процессе окисления регистрировали с помощью высокочувствительной волюмометрической установки типа “Варбург” при 333 К и

скорости инициирования $W_i = 5 \times 10^{-8}$ моль/(л с). Этилбензол с растворенным инициатором предварительно термостатировали, после чего вводили добавку АО и регистрировали кинетику поглощения кислорода. Из кинетических кривых поглощения кислорода определяли начальную

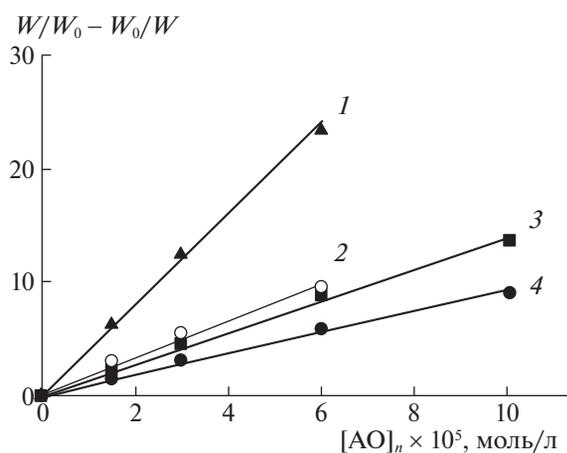


Рис. 1. Зависимости начальной скорости окисления в координатах уравнения I от $[AO]_0$: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 5. Этилбензол, $W_i = 5 \times 10^{-8}$ моль/(л с), 333 К.

скорость поглощения кислорода и величину периода индукции (τ) по методу [16].

Автоокисление метилолеата проводили в тонком слое при свободном доступе воздуха (323 К). За ходом окисления следили по накоплению гидропероксидов (ROOH), концентрацию которых определяли методом йодометрического титрования (ошибка измерения не превышает 5%). Эффективность ингибирующего действия добавок определяли по величине периода индукции (τ). За τ принимали отрезок времени от нуля до перпендикулярной проекции на ось времени точки пересечения двух линейных участков кинетической кривой накопления ROOH, соответствующих начальной скорости и максимальной скорости образования ROOH [17].

В качестве аналога природных фосфолипидов (ФЛ) использовали лецитин (предприятие БИОЛЕК, Харьков, Украина), представляющий собой смесь природных липидов. По данным ТСХ доля ФЛ в составе общих липидов в использованном образце лецитина составляла $47 \pm 3.0\%$, в которых преобладал фосфатидилхолин (ФХ) – $87.2 \pm 1.1\%$. Известно, что ФХ преимущественно локализуется в наружном бислое биологических мембран. В этой связи, как было показано ранее, лецитин является адекватным модельным субстратом для оценки влияния компонентов клетки на антиоксидантные свойства соединений [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены структурные формулы изученных антиоксидантов, значения τ при различных начальных концентрациях АО, величины стехиометрического коэффициента ингибирования f , а также константы скорости их взаимодей-

ствия с пероксирадикалами этилбензола (k_7). Для сравнения в табл. 1 представлены данные для одного из наиболее активных ИБФ – 4-метил-2,6-диизоборнилфенола (соединение 3) [19].

В соответствии с механизмом действия фенольных АО можно было ожидать, что для молекул с одной ОН-группой $f = 2$, а с двумя – $f = 4$. Однако, для всех исследованных моно- и бисфенолов величина $f = \tau W_i/[AO]_0$ оказалась меньше ожидаемой. Это свидетельствует о существенном влиянии заместителей в молекуле ИБФ на реакционную способность ОН-группы.

Для расчета константы скорости взаимодействия АО с пероксирадикалами k_7 начальные скорости, вычисленные из кинетических кривых поглощения кислорода, представляли в координатах уравнения

$$W_0/W - W/W_0 = fk_7[AO]_0 / (k_6 W_i)^{0.5}, \quad (I)$$

где W_0 и W – скорости окисления в отсутствие и присутствии добавок АО соответственно, k_6 – константа скорости квадратичной рекомбинации

радикалов RO_2^{\bullet} [12]. Из тангенса угла наклона прямых (рис. 1) рассчитывали параметр ингибирования fk_7 (табл. 1), а с учетом величины f определяли константу k_7 (табл. 1).

Анализ полученных данных показывает, что все изученные производные ИБФ обладают выраженной антирадикальной активностью. По уменьшению величины константы k_7 изученные АО можно расположить в следующий ряд: $3 > 4 > 1 > 5 > 2$. Видно, что фенолы 4 и 5 и бисфенолы 1 и 2 уступают по активности фенолу 3, при этом параметр ингибирования fk_7 всех серосодержащих производных ИБФ существенно ниже соответствующих значений fk_7 моно- (3) и бис- (1) ИБФ. Так, наличие атома серы в молекуле серосодержащего ИБФ 2 снижает параметр ингибирования в 2.3 раза и величины константы k_7 в 1.8 раза по сравнению с ИБФ 1. При этом замена атома водорода в SH-группе соединения 4 на ацетатную группу (производное 5) приводит к уменьшению параметра ингибирования в 1.4 раза и величины константы k_7 в 1.7 раза. Снижение антирадикальной активности при введении атомов серы как в *o*-, так и в *n*-положение в молекулы полифенолов наблюдали в модельной реакции инициированного окисления кумола при 333 К [6].

Оценку антиоксидантной активности фенолов с изоборнильными и серосодержащими заместителями проводили в реакции автоокисления метилолеата в тонком слое, используемой в качестве модели перекисного окисления липидов в биологических системах [18]. На рис. 2 в качестве примера представлены кинетические кривые накопления гидропероксида при различных концентрациях двух серосодержащих АО – моно-

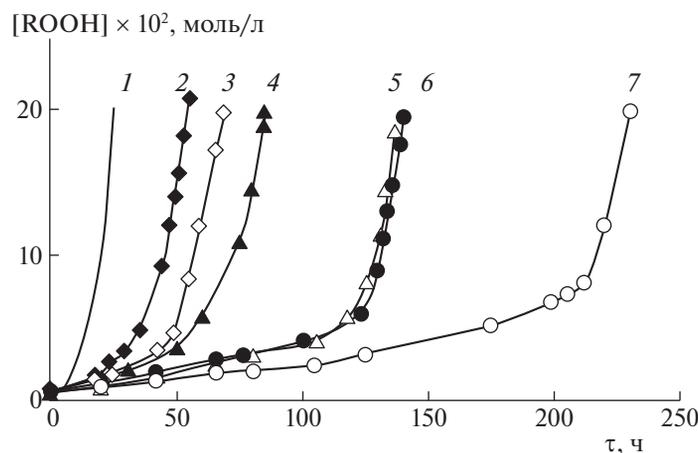


Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидропероксида (1–7) при автоокислении метилолеата в тонком слое в отсутствие (1) и в присутствии добавок АО 4 (кривые 2, 4, 5) и АО 2 (кривые 3, 6, 7). Концентрация АО в моль/л: 2 – 1×10^{-4} (4), 4 – 2.5×10^{-4} (4), 6 – 5×10^{-4} (4), 3 – 0.86×10^{-4} (2), 5 – 2.5×10^{-4} (2), 7 – 5.2×10^{-4} (2). Температура 323 К.

(АО 2) и бисфенола (АО 4), которые характеризуются близкими значениями параметра fk_7 (табл. 1).

Как видно из представленных данных, для этих серосодержащих АО длительность ингибирования определяется главным образом числом ОН-групп в их молекуле. Так, кинетическая кривая для монофенола 4, взятого в концентрации 5×10^{-4} моль/л (рис. 2, кривая 6) практически совпадает с кинетической кривой накопления ROOH при добавлении АО 2 (рис. 2, кривая 5), взятого в концентрации вдвое меньше – 2.5×10^{-4} моль/л, но имеющего две ОН-группы в молекуле.

В интервале исследованных концентраций величина периода индукции линейно зависит от начальной концентрации АО (рис. 3). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что все исследованные соединения в течение периода индукции

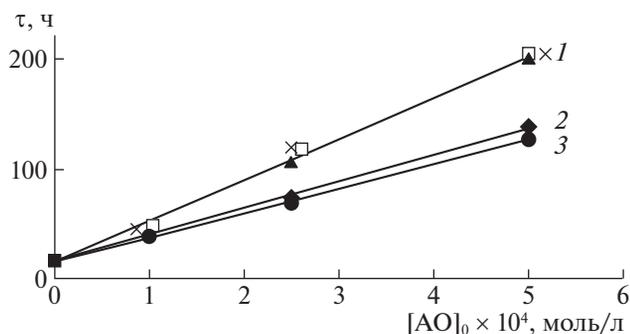


Рис. 3. Зависимости периода индукции при автоокислении метилолеата в тонком слое, ингибированном различными антиоксидантами: 1 – 1, 2, 3; 2 – 5; 3 – 4. Температура 323 К.

практически не принимают участия в побочных реакциях и преимущественно взаимодействуют с пероксильными радикалами. При этом АО 3, который характеризуется наиболее высоким значением константы k_7 по эффективности действия практически не уступает бисфенолам 1 и 2, а серосодержащие монофенолы 4 и 5 мало различаются по антиокислительной активности, при этом заметно уступают как монофенолу 3, так и бисфенолам 1 и 2.

Следует отметить, что при автоокислении метилолеата серосодержащий бисфенол, уступающий по антирадикальной активности АО 3, несколько дольше тормозит окисление (табл. 2). Это возможно обусловлено тем, что благодаря атому серы в молекуле протекает распад гидропероксида на молекулярные продукты, и за счет этого снижается скорость окисления. Увеличение эффективности ингибирования серосодержащих АО наблюдали в процессах автоокисления кумола и β -каротина по сравнению с алкилзамещенным фенолом – ионолом [6], несмотря на то, что антирадикальная активность ионола заметно выше.

К изменению эффективности ингибирования может приводить введение различных добавок, в частности, лецитина, поскольку ранее была экспериментально показана его способность к комплексообразованию с ИБФ и влиянию на их антиоксидантные свойства [12, 13].

Для количественной оценки влияния лецитина на эффективность ингибирования использовали отношение величин периода индукции в присутствии добавок ($\tau_{см}$ или $\tau_{АО}$) к периоду индукции метилолеата ($\tau_{МО} = 25$ ч). При этом следует отметить, что в то время как начальные скорости окисления в периоде индукции практически не

Таблица 2. Значения периода индукции в отсутствие ($\tau_{\text{АО}}$) и в присутствии 5 мг/мл лецитина ($\tau_{\text{см}}$) при автоокислении метилолеата, ингибированного изоборнилфенолами. Температура 323 К, $[\text{АО}]_0 = 5 \times 10^{-4}$, моль/л

| АО | $\tau_{\text{АО}}$, ч | $\tau_{\text{см}}$, ч | $\tau_{\text{АО}}/\tau_{\text{МО}}$ | $\tau_{\text{см}}/\tau_{\text{МО}}$ |
|----|------------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 199 | 175 | 8.0 | 7.0 |
| 2 | 200 | 175 | 8.0 | 7.0 |
| 3 | 190 | 144.5 | 7.6 | 5.8 |
| 4 | 73 | 81 | 2.9 | 3.4 |
| 5 | 100 | 93 | 4.0 | 3.7 |

различались, время торможения процесса окисления для АО 1, 2, 3, 5 снижалось на 7–24%. В отличие от других АО для смеси лецитина с АО 4 наблюдалось увеличение эффективности на 10%.

Различия во влиянии добавок лецитина на антиокислительное действие фенольных АО ранее наблюдали для природных АО – α -токоферола и флавоноидов – кверцетина и дигидрокверцетина. При этом, в случае α -токоферола добавки лецитина могли приводить к увеличению эффективности АО, в то время как для смесей флавоноидов с лецитином наблюдали значительное снижение периода индукции [17]. Наблюдаемые изменения эффективности АО, по-видимому, связаны с их взаимодействием с фосфолипидами, которое подтверждается изменением в спектрах поглощения смесей по сравнению с их отдельными компонентами [11]. Кроме того, ИБФ оказывают влияние на спонтанную агрегацию лецитина в различных средах, что также приводит к существенному изменению их ингибирующей эффективности [20].

Таким образом, изученные АО, содержащие изоборнилные и серосодержащие заместители, являются весьма эффективными антиоксидантами. Дополнительное введение в молекулу ИБФ серосодержащих заместителей несколько снижает их антирадикальную активность. Показано, что на антиоксидантные свойства гибридных ИБФ оказывает существенное влияние интенсивность процесса окисления. Так, при ингибировании процесса автоокисления действие АО практически не изменяется при введении сульфидной серы в случае бисфенолов, тогда как для монофенолов включение серосодержащего заместителя заметно снижает эффективность ингибирования. К

заметному изменению антиокислительной активности приводит введение в реакционную смесь лецитина, содержащего в своем составе основные компоненты биологических мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chemical and Biological Kinetics. New Horizons. V. 1: Chemical Kinetics: Leiden-Boston, VSP, 2005. 528 p.
2. Chemical and Biological Kinetics. New Horizons. V. 2: Biological Kinetics. Leiden-Boston: VSP, 2005. 562 p.
3. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 3. С. 21.
4. Gupta V.K., Sharma A.K. // Natural Product Radiance. 2006. V. 5. № 4. P. 326.
5. Maisuthisakul P., Pasuk S., Ritthiruangdej P. // J. Food Composition Analysis. 2008. V. 21. P. 229.
6. Кашкай А.М., Касакина О.Т., Шмырева Ж.В. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 376.
7. Burlakova E.B., Molochkina E.M., Nikiforov G.A. // Oxid Commun. 2008. V. 31. P. 739.
8. Гайнанова Г.А., Юрина А.В., Лукашенко С.С. и др. // Изв. АН Сер. хим. 2010. Т. 59. С. 1306.
9. Чукичева И.Ю., Сукрушева О.В., Шумова О.А. и др. // Журн. орган. химии. 2016. Т. 86. № 9. С. 1487.
10. Xui K., Liu B., Ma Yu et al. // Molecules. 2009. V. 14. P. 3486.
11. Mazaletskaia L.I., Sheludchenko N.I., Shishkina L.N. // Chemistry and Chem. Technology. 2012. V. 6. № 1. P. 35.
12. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 584.
13. Маракulina К.М., Крамор Р.В., Луканина Ю.К. и др. // Там же. 2016. Т. 90. № 2. С. 182.
14. Buravlev E.V., Chukicheva I.Yu., Borisenkov M.F. et al. // Synth. Commun. 2012. V. 42. № 24. P. 3670.
15. Чукичева И.Ю., Шумова О.А., Шевченко О.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 3. С. 721.
16. Цепалов В.Ф., Харитонов А.А., Гладышев Г.П. и др. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 5. С. 1261.
17. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н. // Прикл. биохимия и микробиология. 2010. Т. 46. № 2. С. 148.
18. Шишкина Л.Н., Козлов М.В., Мазалецкая Л.И. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 52.
19. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н. и др. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 354.
20. Shishkina L.N., Mazaletskaia L.I., Marakulina K.M., et al. // Chemistry and Technology of Plant Substances. Chemical and Biochemical Aspects. Toronto: AAP-CRC Press. 2017. P. 93.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК: 544.4

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРОМОТИРОВАНИЯ ГЛЮКОЗОЙ КАТАЛИЗАТОРА
Co/MgAl₂O₄ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ СО НА СТРУКТУРНО-
ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**© 2022 г. Г. В. Панкина^{a,*}, А. Н. Харланов^{a,**}, П. А. Чернавский^a^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, 119992, Россия

*e-mail: pankina5151@inbox.ru,

**e-mail: kharl@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 23.10.2021 г.

После доработки 23.10.2021 г.

Принята к публикации 28.10.2021 г.

Изучено влияние способов *N*-послойного промотирования глюкозой (*N* – 0, 1, 5, 10 слоев) катализаторов Co/MgAl₂O₄ (MgAl₂O₄ – алюмо-магниева шпинель с $S_{уд} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$) на текстурные и физико-химические свойства. Показано, что для Co-нанесенных катализаторов при промотировании глюкозой носителя MgAl₂O₄, где *N* > 1, существенно повышается дисперсность кобальта. Для кобальт содержащих катализаторов, приготовленных совместной пропиткой носителя нитратом кобальта и глюкозой дисперсность кобальта практически не изменяется.

Ключевые слова: Co-нанесенные катализаторы, алюмо-магниева шпинель, глюкоза, ИК-спектральный метод, магнитный метод *in situ*

DOI: 10.31857/S0044453722050259

Традиционно кобальтовые катализаторы (КТ) широко используются в синтезе Фишера–Тропша (СФТ) благодаря их высокой активности и сопротивлению к дезактивации, а также низкой скорости реакции водяного сдвига [1, 2]. Кобальт содержащие катализаторы, нанесенные на высокопористые носители, востребованы при селективном получении C2–C4-алкенов, C5+ – углеводородов и жидких парафинов в процессе гидрирования СО (СФТ), где металлический кобальт выполняет роль активного центра [1–3]. Известно, что катализаторы СФТ должны отвечать основным требованиям, таким как высокая дисперсность кобальта, способность к восстановлению и развитая удельная поверхность [4]. Часто низкая дисперсность и неоднородность распределения частиц кобальта по размерам приводят к занижению каталитической активности и скорости реакции дезактивации.

Чтобы повысить дисперсность кобальта используют различные приемы: например, прекурсор осаждают на высокопористые носители со значительной удельной поверхностью, варьируют условия сушки и прокаливанию [4, 5]. При этом используют растворы солей нитратов кобальта, обеспечивая при пропитке высокую растворимость соли, и, как следствие, высокое содержание прекурсора в КТ. Также применяют со-

осаждение нитратов кобальта с хелатообразующими реагентами, что существенно уменьшает размер частиц металлического кобальта [6–8]. В работе [6] проводили замену лиганда H₂O в комплексе [Co(H₂O)₆(NO₃)₂] на органический лиганд, формирующий многообразие хелатообразующих ионов Co вида [Co(ligand)(H₂O)_{6-x}]²⁺ посредством реакции комплексообразования. Китайские ученые изучали влияние координационных особенностей комплекса Co(II) – глицина на свойства катализатора Co/SiO₂ [7]. В статье отмечено, что глицин – эффективный хелатообразующий реагент, улучшающий дисперсность кобальта и активность в СФТ при молярном соотношении глицин/Co²⁺ = 3 в комплексе Co(3gly)/SiO₂, независимо от методики приготовления. Однако, для комплекса Co(3gly)/SiO₂, приготовленного взаимодействием глицина с гидроксидом кобальта, характерны более мелкие, гомогенные и стабильные наночастицы кобальта по сравнению с методикой, где глицин смешивали с раствором нитрата кобальта [7].

Влияние предварительного углеродного покрытия на диоксиде кремния в управлении структурой и характеристиками кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша исследовано в работе [9]. Было обнаружено, что покрытие угле-

родом SiO_2 привело к стабилизации высокодисперсного оксида кобальта с частичным восстановлением до металлического кобальта при термообработке в инертной атмосфере. Размер наночастиц оксида кобальта уменьшился с 10–15 нм по сравнению с обычным катализатором Co/SiO_2 , приготовленным без предварительного покрытия углеродом, до 5–6 нм. Прокаливание на воздухе образцов, приготовленных с использованием углеродного покрытия, привело лишь к частичному увеличению размера наночастиц оксида кобальта до 7–8 нм, отмечено равномерное распределение частиц по размерам. Высокие каталитические характеристики и более мелкие частицы кобальта наблюдались у кобальтовых катализаторов с высоким содержанием углерода. Максимальная активность в СФТ была почти вдвое выше по сравнению с эталонными катализаторами без углеродного покрытия, наблюдалась высокая селективность к углеводородам с длинной цепью и низкая селективность по метану.

Капсулирование наночастиц кобальта углеродом считается основной причиной низкой активности катализаторов, содержащих тонкий углеродный слой. Удаление углеродного слоя привело к повышению активности [10, 11].

В настоящей работе изучено влияние способов послойного промотирования глюкозой, как источника углерода, катализатора $\text{Co/MgAl}_2\text{O}_4$ на текстурные и физико-химические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В основе носителей Co -содержащих катализаторов, промотированных глюкозой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (GL), выбрана стехиометрическая алюмо-магниева шпинель MgAl_2O_4 фирмы “SASOL Germany GmbH”, марки Puralox MG 30 Spinel (далее обозначаемая нами как S) с $S_{\text{уд}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$ фракции с размером частиц $<0.08 \text{ мкм}$. Технические характеристики данной шпинели ранее описаны в [12].

Пропитку носителей проводили водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из расчета содержания в катализаторе 15 мас. % Co . Количественное содержание глюкозы в пропиточном растворе определяли из условия формирования N -монослоев глюкозы ($N = 0, 1, 5$ и 10) в составе катализатора. Расчет проводили с учетом шарообразной формы частицы глюкозы с заданным средним размером $d_{\text{ср}} = 0.7 \text{ нм}$ и величиной удельной поверхности шпинели $S_{\text{уд}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$, определяли поверхность 1 моля глюкозы и рассчитывали количество (г) глюкозы для N -монослоев в навеске катализатора.

Готовили две серии катализаторов, различающиеся способом введения глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в состав катализатора: первая серия – глюкозой про-

мотировали носитель-шпинель и вторая – сосаждением нитрата кобальта и глюкозы заданных концентраций на шпинель.

Для первой серии Co -нанесенных катализаторов готовили носитель следующим образом. Изначально шпинель MgAl_2O_4 пропитывали водным раствором глюкозы заданной концентрации. Смесь сушили в роторном испарителе в течение 4–5 ч, затем высушенные образцы помещали в кварцевый реактор с целью разложения глюкозы. Прокаливание проводили в муфельной печи при 450°C в температурно-программированном режиме (скорость нагрева $\beta = 7^\circ\text{C}/\text{мин}$) в течение 3 ч в атмосфере инертного газа – азота (скорость потока газа-азота 10 мл/с). Приготовленные таким образом носители затем пропитывали раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из расчета 15 мас. % Co с последующими процедурами сушки и прокаливания в описанных выше условиях. Катализаторы первой серии обозначали как Co/1GL\&S , Co/5GL\&S и Co/10GL\&S .

Для второй серии катализаторов носитель MgAl_2O_4 пропитывали смесью водных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ заданной концентрации, сушили в роторном испарителе и прокаливали в описанном выше режиме. Катализаторы второй серии обозначали как Co\&1GL/S , Co\&5GL/S и Co\&10GL/S соответственно.

Перед проведением анализов все образцы тщательно измельчали в агатовой ступке до порошкообразного состояния и отбирали фракции с размером частиц $<0.08 \text{ мкм}$.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Электронную микроскопию поверхности твердых тел образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6000 NeoScore со встроенным рентгеновским анализатором EX-230, оснащенный детектором обратно рассеянных электронов. Катодом служил вольфрам. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ. Изображения получали в режиме низкого вакуума. Микронное увеличение размеров образцов – 5000.

Низкотемпературная адсорбция азота

Структурные свойства носителей и Co -содержащих катализаторов (общая удельная поверхность, удельная поверхность микропор, удельный объем микропор, средний размер пор в образцах) изучены методом низкотемпературной адсорбции азота на абсорбтометре Micrometrics ASAP 2010N. Перед проведением экспериментов образцы в количестве 0.2–0.3 г дегазировали в вакууме ($P < 10 \text{ Торр}$) при 300°C в течение 4 ч. Измерения проводили при 77 К с интервалом 5 с.

ИК-спектральное исследование

Инфракрасные спектры диффузного отражения (ИК ДО) регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Порошкообразную фракцию исследуемого образца помещали в кварцевую ампулу с окошком из CaF_2 и прокачивали при температуре 400°C (1 ч на воздухе и 2 ч под вакуумом не хуже 5×10^{-5} Торр). Газообразный СО очищали перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительно выдерживали над прокаленным цеолитом. Дифференциальные спектры адсорбированного СО получали вычитанием фонового спектра из экспериментального спектра образца, содержащего адсорбированный СО, с последующей коррекцией базовой линии в программе OPUS 6.0 (Bruker). Осуществляли цифровое вычитание шума для улучшения качества спектров.

Магнитометрические измерения in situ

Магнитометрический метод, используемый в данной работе, включает температурно-программируемое восстановление в водороде (ТПВ) с одновременной регистрацией намагниченности (*in situ*) и магнитную гранулометрию (полевые зависимости).

Образцы исследовали на оригинальном вибрационном магнитометре (лабораторная установка) в режиме *in situ* для измерения намагниченности ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химической реакции [13]. Кобальт обладает значительным магнитным моментом, что и обуславливает намагниченность образцов. В ходе протекающих процессов при изменении температуры во времени намагниченность (J) изменяется, что позволяет следить за динамикой процесса восстановления во времени (dJ/dT).

Катализаторы массой 10–20 мг восстанавливали в токе H_2 при нагреве до температуры 500°C и скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в измерительной ячейке вибрационного магнитометра. Ячейка вибрационного магнитометра представляла собой проточный кварцевый микрореактор объемом 0.3 см^3 , позволяющий изучать топохимические превращения в условиях *in situ* [13]. Исследуемый образец неподвижно фиксировали между двумя мембранами из пористого кварца и при нагреве непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по эталону – образцу Со марки “ос.ч.”. По достижении заданной температуры катализатор выдерживали в изотермическом режиме до постоянного значения намагниченности, свидетельствующей об окончании процесса восстановления. После восстановления образцы охлаждали в токе газа-восстановителя H_2 со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Таблица 1. Текстульные и структурные характеристики образцов, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота

| Образец | $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | $S_{\text{Мкпор}}$, м ² /г | $V_{\text{Мкпор}}$, см ³ /г | $D_{\text{ВЕТ}}$, нм |
|-----------|---|---|--|--------------------------|
| S | 14.8 | 7.1 | 0.003 | 7.5 |
| 1GL&S | 19.2 | 1.3 | 0.00009 | 6.0 |
| Co/S | 14.3 | 8.9 | 0.0037 | 7.9 |
| Co/1GL&S | 14.1 | 7.1 | 0.003 | 9.8 |
| Co/5GL&S | 47.2 | 14.6 | 0.006 | 6.6 |
| Co/10GL&S | 104.0 | 66.5 | 0.030 | 3.6 |
| Co&1GL/S | 16.5 | 3.6 | 0.0015 | 8.5 |
| Co&5GL/S | 27.2 | 5.7 | 0.0022 | 8.4 |
| Co&10GL/S | 27.5 | 6.0 | 0.0024 | 7.2 |

Метод гранулометрии применяли для определения магнитных характеристик систем. Для восстановленных катализаторов проводили измерения намагниченности J от величины заданного магнитного поля H или петель гистерезиса и определяли коэрцитивную силу H_c . Величину магнитного поля H изменяли в диапазоне 0–8 кЭ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 1 приведены структурные характеристики полученных катализаторов: удельная поверхность, средний размер пор, удельная поверхность и удельный объем микропор. Анализ показал, что промотирование глюкозой шпинели (первая серия КТ) приводит к значительному росту удельной поверхности – с 14.3 до 104.0 м²/г, поверхности микропор – с 8.9 до 66.5 м²/г и, что особенно следует отметить, уменьшению среднего размера частиц более чем в два раза при формировании на носителе от 0 до 10 монослоев глюкозы. Для образцов, полученных соосаждением, (вторая серия КТ), структурные параметры КТ изменяются несущественно (таблица 1).

На рис. 1 приведены микрофотографии исследованных образцов. Анализ микрофотографий на рис. 1 показал, что для всех образцов выявлена мезо-, микропористая структура. Из рис. 1а (1) видно, что для КТ 15%Co/S характерна структура, образованная агломератами округлой (зеренной) формы с характерными размерами частиц 1–3 мкм. Для КТ 15%Co/1GL&S (рис. 1а (2)) наряду с агломератами округлой (зеренной) формы наблюдаются небольшой вклад структур чешуйчатопластинчатого типа, а размер агломератов меньше, в пределах 0.7–2 мкм. По мере введения глюкозы в состав КТ формируется смесь агломератов округлой и пластинчатой форм (15%Co/5GL&S) (рис. 1а (3)) размером 1–3 мкм и

обнаруживаются новые столбчатые формы (в виде иголок) диаметром порядка 0.5 мкм и длиной 2 мкм. Структура КТ 15%Co/10GL&S (рис. 1а (4)) аналогична структуре КТ 15%Co/5GL&S, однако вклад структур столбчатого типа существенно выше, а длина столбиков достигает 6 мкм. Кроме того, для КТ 15%Co/10GL&S наблюдаются участки с повышенным содержанием Co, что положительно влияет на восстановление ионов Co^{2+} .

Рост удельной поверхности образцов 15%Co/5GL&S и 15%Co/10GL&S по сравнению с не промотированным КТ, по-видимому, можно объяснить образованием новых структур чешуйчатого и столбчатого типов.

Анализ второй серии образцов (рис. 1б) показал, что для образца 15%Co&1GL/S (рис. 1б (1)) характерны плотные агломераты с вкраплением мелких агломератов преимущественно чешуйчато-пластинчатого типа с характерными размерами 0.3–3 мкм. Структура КТ 15%Co&5GL/S (рис. 1б (2)) похожа на структуру КТ 15%Co&1GL/S, однако для 15%Co&5GL/S наблюдаются агломераты округлой формы аналогичного размера. Структура 15%Co&10GL/S (рис. 1 (3,4)) образована также плотными агломератами, но количество пор существенно меньше и имеет слоистый характер. Таким образом, при приготовлении КТ соосаждением характер поверхности образцов существенного изменения не претерпевает, что, по-видимому, можно объяснить отсутствием агломератов столбчатой формы.

К сожалению, образцы КТ, содержащие 15 мас. % Co очень сильно поглощают ИК-излучение, поэтому регистрация спектров с таких образцов не представлялась возможной. Для исследования форм адсорбции CO на поверхности подобных систем были приготовлены образцы, содержащие 3 мас. % Co. На рис. 2а,б представлены спектры монооксида углерода, адсорбированного при комнатной температуре на поверхности образцов 3%Co/S и 3%Co/1GL&S. Все спектры образованы суперпозицией нескольких полос поглощения (пп), которые можно разделить на 3 группы. На рис. 2а группа перекрывающихся пп 2135, 2152–2153, 2166 и 2180–2181 см^{-1} относится к карбонильным комплексам на катионах Co^{2+} в различном координационном окружении [14]. Интенсивная асимметричная пп 2070 см^{-1} относится к комплексам CO с катионами $\text{Co}^{\delta+}$ ($\delta < 1$). Асимметрия этой пп указывает на то, что она является неразрешенной суперпозицией с более низкочастотными пп. Поглощение в области 1983–1995 см^{-1} относится к карбонильным комплексам с атомами Co^0 . Из спектра CO, адсорбированного на поверхности образца 3%Co/1GL&S (рис. 2б), видно, что вклад пп, соответствующих комплексам с Co^{2+} (2165–2168, 2151–2155 и 2134–2137 см^{-1}) выше и по интенсивности превосходит

суперпозицию пп 2070 и 2058 см^{-1} , относимую к комплексам CO с $\text{Co}^{\delta+}$. В низкочастотной области спектра наблюдаются пп 1980–1982, 2002–2008 и 2032–2034 см^{-1} ; пп 1980 см^{-1} соответствует комплексам CO с катионами Co^0 . При этом предполагается, что эта частота соответствует комплексам с атомами Co на поверхности крупных частиц, а более высокочастотная пп при 2002–2008 см^{-1} может быть отнесена к адсорбции CO на изолированных атомах кобальта [14]. Появление пп при 2032–2034 см^{-1} возможно обусловлено присутствием углерода в составе катализатора и может соответствовать адсорбции CO на $\text{Co}^{\delta+}$ в составе карбида кобальта. Из данных ИК-спектров следует, что введение углерода в состав катализатора приводит к существенно большему вкладу в спектр комплексов на катионах Co^{2+} по отношению к вкладу комплексов с катионами $\text{Co}^{\delta+}$. По-видимому, в присутствии углерода восстановление катионов Co^{2+} затруднено. Кроме этого, наличие в спектре образца 3%Co/1GL&S пп 2002–2008 см^{-1} указывает на присутствие изолированных атомов кобальта, что говорит о большей дисперсности частиц кобальта.

На рис. 3а,б представлены разностные ИК-спектры карбонатов, образовавшихся при адсорбции CO на катализаторах 3%Co/S и 3%Co/1GL&S при комнатной температуре. Следует отметить, что на 3%Co/S после удаления CO карбонаты сохраняются в неизменном виде, так как для их разложения нужна температура. Для 3%Co/1GL&S после удаления CO наблюдается более интенсивный спектр, что указывает на более высокую реакционную способность поверхности КТ. При этом вид спектра изменяется, что указывает на эволюцию поверхностных карбонатоподобных структур во времени даже при комнатной температуре. Для 3%Co/1GL&S наблюдается больший вклад симметричных (пп при 1435 см^{-1}) и монодентатных карбонатов с расщеплением дублета ~ 65 см^{-1} (пп при 1530 и 1415 см^{-1}), следовательно, на этом образце больше более основных электронно-донорных центров – координационно ненасыщенных анионов кислорода.

Если рассматривать процессы, протекающие при приготовлении второй серии КТ, то, возможно, происходит замещение H_2O в комплексе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]$ на органический лиганд, формирующий многообразие хелатообразующих ионов Co $[\text{Co}(\text{ligand})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$. Лиганды формируются посредством реакции комплексообразования, что может значительно усложнить процесс восстановления Co^{2+} до Co^0 в составе КТ [6]. Существенно, что на поверхностные свойства Co влияют координационные особенности Co^{2+} и молярное соотношение Co^{2+} /глюкоза в системах [7].

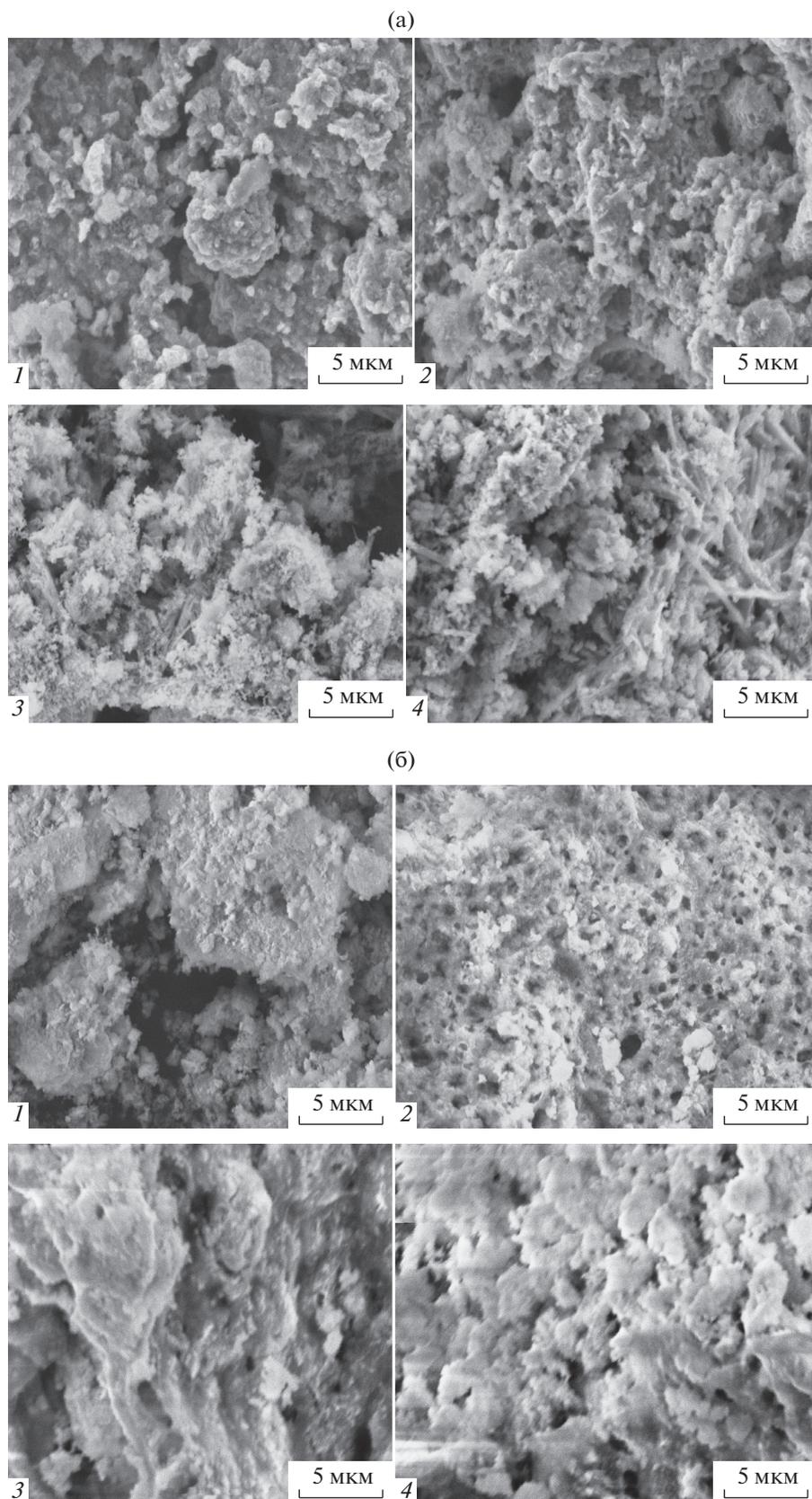


Рис. 1. Микрофотографии образцов, полученные методом СЭМ: а) 1 – Co/S, 2 – Co/1GL&S, 3 – Co/5GL&S, 4 – Co/10GL&S, б) 1 – Co&1GL/S, 2 – Co&5GL/S, 3, 4 – Co&10GL/S.

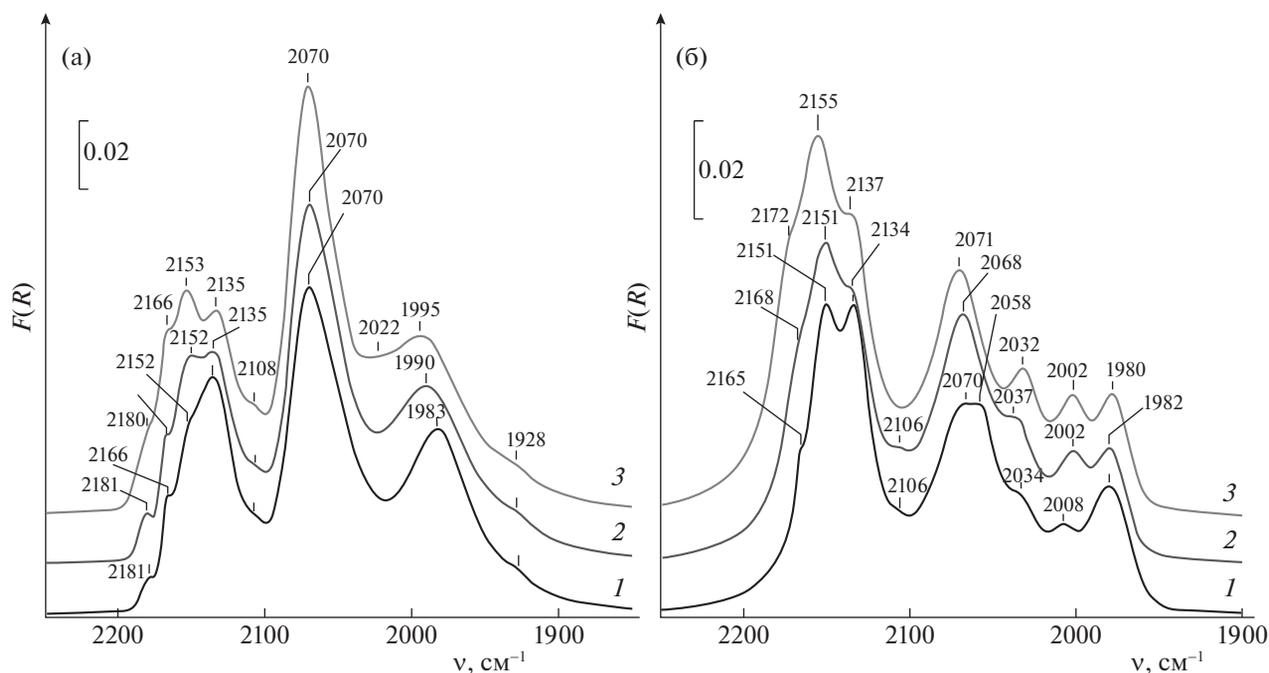


Рис. 2. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при $T_{\text{комн}}$ на поверхности образцов: а) 3%Co/S, б) 3%Co/1GL&S. Давление CO: 5 (1), 20 (2), 50 Торр (3).

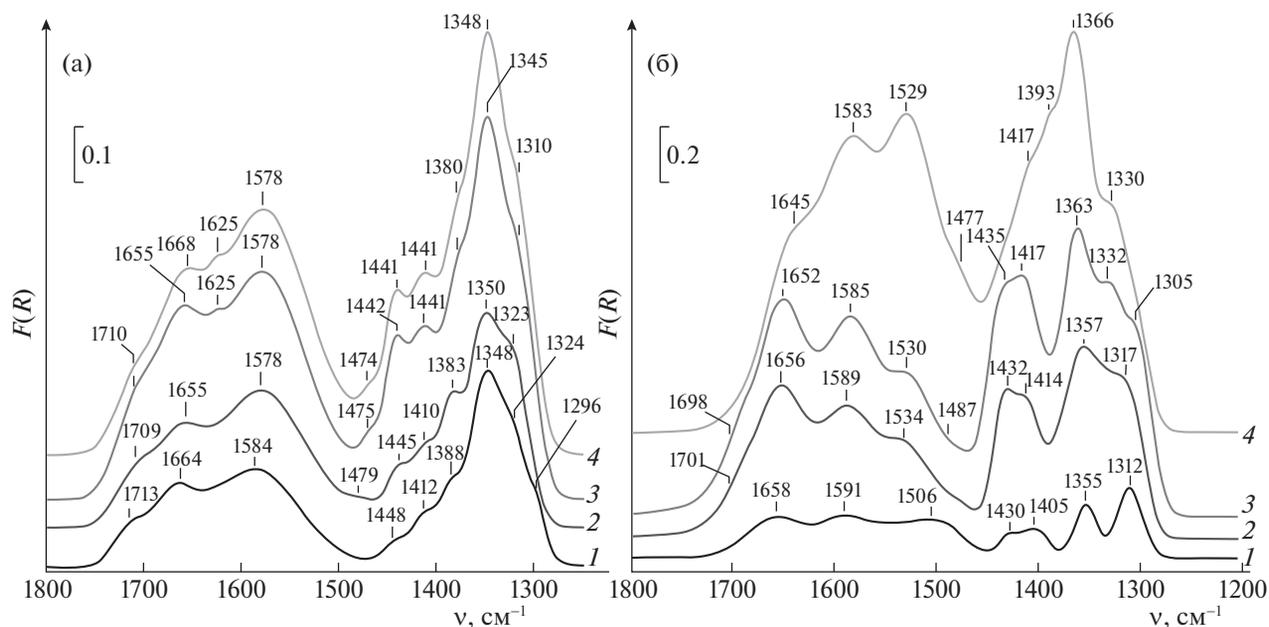
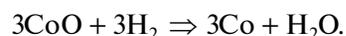


Рис. 3. Разностные ИК-спектры карбонатов, образовавшихся при адсорбции CO при $T_{\text{комн}}$ и давлениях: 5 (1), 20 (2), 50 Торр (3), после удаления CO (4): а) 3%Co/S, б) 3%Co/1GL&S.

Применение магнитометрического метода *in situ* позволяет следить за динамикой процессов с участием ферромагнитных частиц [15]. На рис. 4 приведены зависимости намагниченности J от времени при восстановлении в H_2 в режиме ТПВ или кинетические кривые катализаторов Co/S, Co/1GL&, Co/5GL&S и Co/10GL&S. Вообще,

как было показано ранее, процесс восстановления оксидов Co в режиме ТПВ ($0.5\%H_2/Ar$), не обладающих намагниченностью, соответствует двум реакциям [16]:



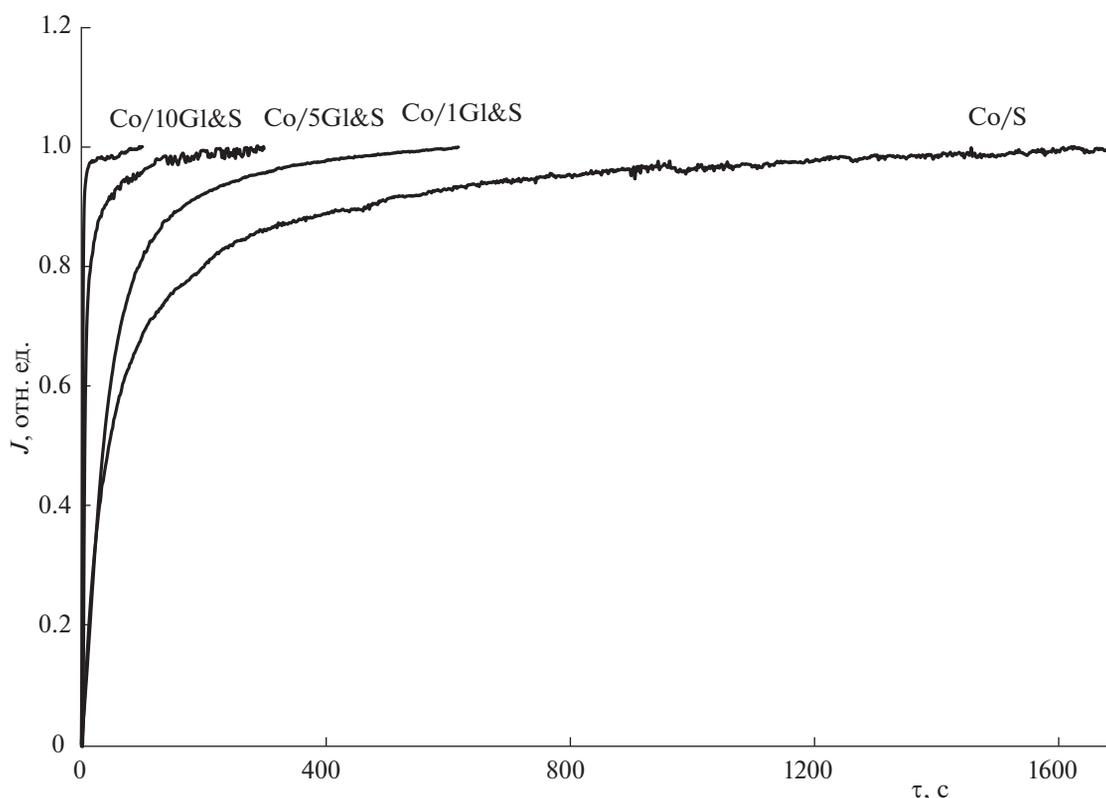


Рис. 4. Зависимости намагниченности J от времени t при восстановлении в H_2 в режиме ТПВ или кинетические кривые: Co/S, Co/1GL&S, Co/5GL&S и Co/10GL&S.

Только процесс восстановления $CoO \Rightarrow Co$ ($300^\circ C$) сопровождается ростом намагниченности до постоянной величины, соответствующей полноте восстановления катализатора (80–90%). Данные РФА показали присутствие в образцах как Co_3O_4 , так и CoO . По мере введения глюкозы наряду с Co_3O_4 обнаруживаются пики, относящиеся к фазе CoO , наличие которой способствует восстановлению до металлического кобальта.

Кривые кинетики восстановления оксидов кобальта, приведенные на рис. 4, имеют монотонный характер, что является необходимым и обязательным условием одномодальности распределения частиц кобальта по размерам. Из рисунка следует, что скорость восстановления образцов растет в последовательности: $Co/S < Co/1GL&S < Co/5GL&S < Co/10GL&S$ для первой серии образцов. Т.е. присутствие углерода существенно ускоряет процесс восстановления оксидов кобальта до металлического кобальта. Для второй серии образцов влияния углерода на процесс восстановления не отмечено.

Для восстановленных до $600^\circ C$ образцов КТ Co/S, Co/10GL&S и Co&10GL/S проводили измерения зависимостей намагниченности J от H — величины магнитного поля или полевые зависимости (рис. 5). Показано, что имеет место гисте-

резис и это говорит о присутствии в системах однодоменных и многодоменных частиц Co. В то время как отсутствие гистерезиса ($H_c = 0$) свидетельствует о присутствии в системе исключительно суперпарамагнитных частиц. Для кобальта это частицы с размером 7.6 нм и меньше.

Для систем Co/S и Co&10GL/S коэрцитивная сила H_c практически совпадает и, по-видимому, средний размер частиц кобальта достаточно близок. Однако, для Co&10GL/S гистерезис или H_c существенно больше (в 2 раза), чем для Co/10GL&S, что свидетельствует о присутствии в системе Co/10GL&S значительно более мелких частиц кобальта.

На рис. 6 представлены зависимости коэрцитивной силы H_c , вычисленные на основании петель гистерезиса, от содержания глюкозы N . Как следует из графика, для первой серии КТ при увеличении содержания глюкозы H_c уменьшается, что свидетельствует об увеличении дисперсности кобальта в присутствии углерода. Напротив, для второй серии КТ при увеличении содержания глюкозы H_c растет, что связано с увеличением размеров частиц металлического кобальта в присутствии углерода (уменьшения дисперсности).

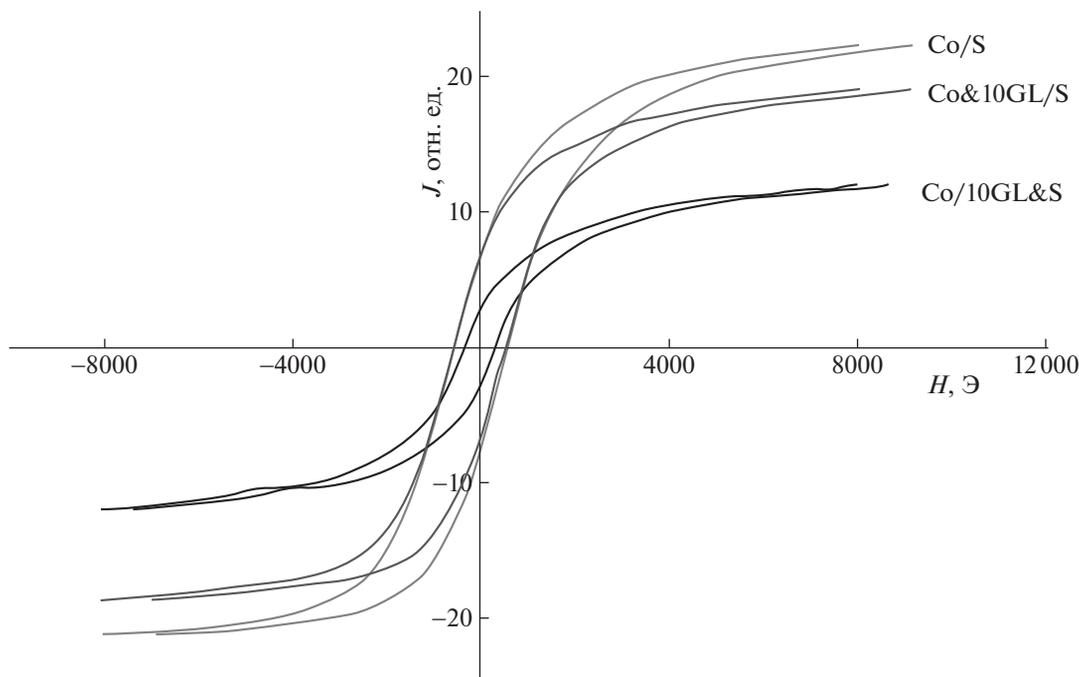


Рис. 5. Петли гистерезиса для катализаторов Co/S, Co/10GL&S и Co&10GL/S.

Таким образом, резюмируя результаты, полученные различными физико-химическими методами, следует сделать вывод, что методика введения глюкозы в алюмо-магниевою шпинель предпочтительнее, чем соосаждение для приготовления более эффективного Co-нанесенного катализатора процесса гидрирования СО. Промотирование глюкозой шпинели приводит к значительному росту удельной поверхности. Рост удельной поверхности достигается за счет образования новых структур чешуйчатого и столбчатого типов.

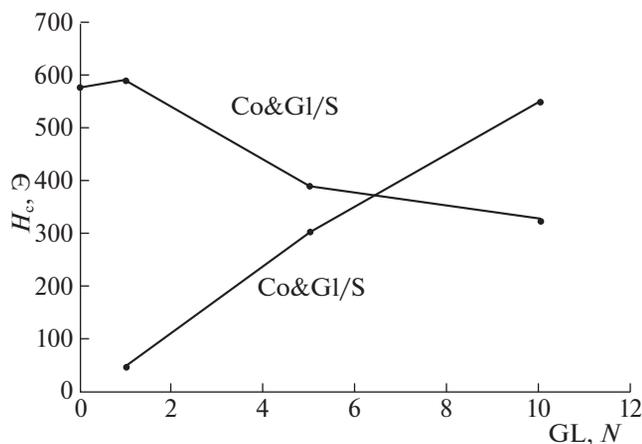


Рис. 6. Зависимости коэрцитивной силы H_c от содержания глюкозы N ($N = 0, 1, 5, 10$) для Co/S, Co/1GL&S, Co/5GL&S и Co/10GL&S и Co&1GL/S, Co&5GL/S и Co&10GL/S.

При нанесении глюкозы на носитель происходит увеличение дисперсности кобальта, что подтверждается одновременно данными магнитометрии и данными ИК-спектроскопии, а для соосажденных систем при увеличении содержания глюкозы идет увеличение размеров частиц металлического кобальта (уменьшение дисперсности).

В первой серии образцов присутствие углерода существенно ускоряет процесс восстановления оксидов кобальта до металлического кобальта в токе водорода. Однако по данным ИК-спектроскопии в слабовосстановительных условиях (условиях термовакуумной обработки) в присутствии углерода восстановление катионов Co^{2+} на поверхности затруднено. Для второй серии образцов влияния углерода на процесс восстановления не отмечено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
2. Qi Z.Y., Chen L.N., Zhang S.C. et al. // Appl. Catal. A Gen. 2020. V. 602. C. 117701.
3. Zhang Q., Kang J., Wang Y. // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1030.
4. Girardon J.S., Quinet G., Griboval-Cocstant A. et al. // J.Catal. 2007. V. 248. P. 143.
5. Shi L., Zeng C.Y., Lin Q.H. et al. // Catal. Today. 2014. V. 228. P. 206.
6. Jos van Dillen A., Terörde R.J.A.M., Lensveld D.J. et al. // J. Catal. 2003. V. 216. P. 257.

7. *Qing-Qing Hao, Min Hu, Zhi-Xia Xie et al.* // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 1295.
8. *Machizuki T., Hara T., Koizumi N., Yamada M.* // *Appl. Catal. A. Gen.* 2007. V. 317. P. 97.
9. *Kang Cheng, Vijayanand Subramanianb, Alexandre Carvalho et al.* // *J. of Catalysis*. V. 337. (2016) P. 260.
10. *Munnik P., de Jough P.E., de Jong K.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 7333.
11. *den Breejen J.P., Sietsma J.R.A., Friedrich H. et al.* // *J. Catal.* 2010. V. 270. P. 146.
12. *Панкина Г.В., Харланов А.Н., Шумяцев А.В., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 10. С. 1476.
13. *Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lunin V.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. P. 579.
14. *Davydov A.* *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. N.Y.: Wiley, 2003. 668 p.
15. *Чернавский П.А.* // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 45. № 5. С. 674.
16. *Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Pankina G.V. et al.* // *Appl. Catal.* 2006. V. 306. P. 108.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 536.46

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ
И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ 5Ti + 3Si: ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНОГО
ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ТИТАНА**© 2022 г. Б. С. Сеплярский^{а,*}, Р. А. Кочетков^а, Т. Г. Лисина^а, Н. И. Абзалов^а, Д. С. Васильев^а^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
Черноголовка, Россия

*e-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2021 г.

После доработки 05.12.2021 г.

Принята к публикации 07.12.2021 г.

Синтез карбида титана и металлокерамики на его основе методом СВС показал, что переход от порошковой смеси к гранулированной уменьшает влияние примесного газовойделения из частиц компонентов и обеспечивает стабильность режима горения без изменения фазового состава целевых продуктов. Впервые сравнивается горение порошковых и гранулированных смесей 5Ti + 3Si при использовании частиц титана разных размеров. Скорость горения порошковой смеси из крупнодисперсного титана была выше, чем из мелкодисперсного, что, в соответствии конвективно-кондуктивной моделью горения, определяется влиянием примесного газовойделения. Сформулированные условия прогрева компонентов порошковых смесей перед фронтом горения дали возможность объяснить увеличение скорости горения после гранулирования смеси для мелкодисперсного титана и уменьшение для крупнодисперсного титана. В отличие от порошковой, скорость горения гранулированной смеси из мелкодисперсного титана была выше, чем из крупнодисперсного. Следовательно, для гранулированных смесей, где влияние примесных газов на процесс горения существенно снижено, определяющим фактором, влияющим на скорость горения, становится размер частиц исходных компонентов. Варьируя размеры гранул от 0.6 до 1.7 мм, по экспериментальной скорости горения авторы рассчитали скорости сгорания вещества гранул и время передачи горения от гранулы к грануле. Предложенные критерии локализации примесного газовойделения позволяют выявить, является ли необходимой грануляция порошковой смеси при масштабировании процесса высокотемпературного синтеза.

Ключевые слова: макрокинетика, СВС, 5Ti–3Si, примесное газовойделение, размер гранул, размер частиц титана

DOI: 10.31857/S0044453722050272

В процессах СВС при температурах горения порядка нескольких тысяч градусов, как правило, наблюдается выделение примесных газов, от количества которых во многом зависит режим горения. Так, нагрев шихты, содержащей титан, сопровождается значительной десорбцией примесных газов [1–3]. Порошки металлов разных марок и даже отдельные партии одной и той же марки могут обладать разной способностью к адсорбции/десорбции газифицирующихся примесей [4]. Неметаллические компоненты тоже могут вносить заметный вклад в газовойделение, причем вклад их кристаллических модификаций невысок по сравнению с аморфными аналогами [3, 4]. Сильное влияние примесного газовойделения (ПГ) на скорость фронта в порошковых средах объясняет конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ) [5, 6]. Для стабилизации процес-

сов СВС используется гранулирование исходной порошковой смеси, при котором изменение структуры пористой среды на порядки увеличивает газопроницаемость засыпки. Продукты синтеза, полученные из гранулированной шихты, представляют собой гранулы того же размера, которые практически не спекаются друг с другом. Поэтому высокая газопроницаемость гранулированной шихты практически не изменяется в процессе горения, что в сочетании с небольшими размерами гранул обеспечивает быстрый отвод примесных газов из зоны реакции [7, 8].

При анализе литературы по горению смеси 5Ti + 3Si обращает на себя внимание то, что основным объектом исследования были прессованные образцы из порошковой смеси [1, 9–15]. Эта система считается модельной для изучения процесса так называемого “безгазового горения” [1,

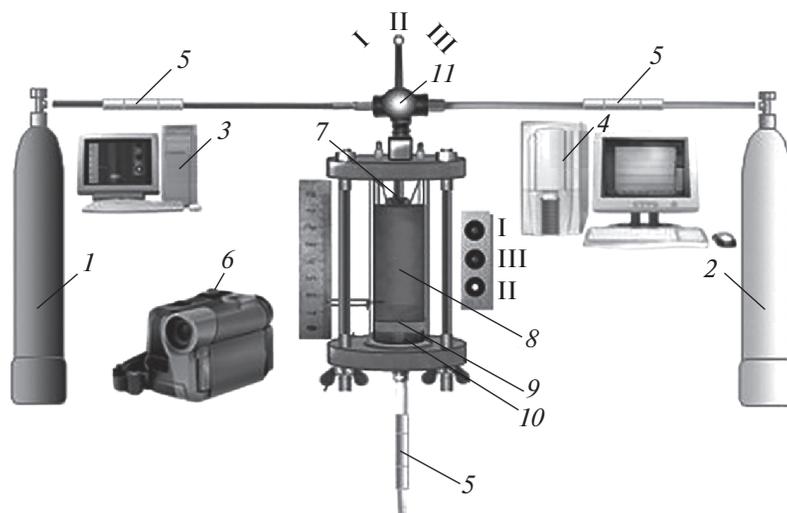


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с азотом, 2 – баллон с аргонem, 3 – компьютер для записи видеосигнала, 4 – компьютер для записи показаний датчиков через АЦП, 5 – датчики расхода и давления, 6 – цифровая видеокамера, 7 – электрическая спираль, 8 – шихта, 9 – слой минеральной ваты, 10 – металлическая сетка, 11 – переключатель газа (положение I – азот; II – аргон; III – подача газа перекрыта).

9], а в экспериментах зачастую используется дегазация образцов. Так, например, в работе [10] синтез силицидов титана методом теплового взрыва с использованием частиц Ti разных размеров оказался возможным только после дегазации образцов. Авторы [11] исследовали, как изменение размера частиц Ti в дегазированной смеси 5Ti–3Si влияет на проницаемость продуктов синтеза. В других экспериментальных работах предварительная дегазация образцов не проводилась. В работе [12] при сравнении скорости и температуры горения образцов разного стехиометрического состава возможное влияние примесных газов не рассматривалось. В статье [13], где измеренные температуры и скорости фронта горения компактных образцов 5Ti + 3Si использовались для численного моделирования кинетики СВС, в уравнении теплового баланса учитывался только кондуктивный перенос тепла и конвективные и радиационные потери, без влияния газа. В работах [14, 15] получены качественно разные зависимости скорости горения смеси 5Ti+3Si от размера частиц Ti, при этом авторы обеих работ считали горение данной смеси “безгазовым”. При интерпретации данных статьи [15] авторы не сопоставляли их с результатами более ранней работы [14].

Таким образом, в настоящее время остается открытым вопрос, необходимо ли учитывать влияние ПГ при интерпретации экспериментальных результатов и при масштабировании синтеза силицидов титана.

Цель настоящей работы – выявить механизм влияния ПГ на горение порошковой смеси 5Ti + 3Si, используя гранулирование как инструмент нивелирования влияния примесного газовыделе-

ния. Другой целью было объяснение природы изменения скорости горения при переходе от порошковых к гранулированным смесям с позиций конвективно-кондуктивной модели горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке (рис. 1). Эксперименты проводились по следующей схеме: исследуемая смесь (8) засыпалась в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр – 19 мм, высота – 90 мм, толщина стенок – 2 мм), на подложку из минеральной ваты (основа Al₂O₃) (9) (см. рис. 2). Сигналы от датчиков (5) и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа (11), через АЦП в режиме реального времени поступали в компьютер (4). Иницирование процесса горения осуществлялось с верхнего торца засыпки с помощью теплового импульса от вольфрамовой спирали (7). Видеозапись горения выполнялась с использованием камеры SONY FDR AX-700 (скорость съемки 100–250 кадров/с) (6). На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость фронта горения. Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм. Высота засыпки исходной смеси (как порошковой, так и гранулированной) после продува была равна 40 ± 5 мм.

Распределение частиц компонентов по размерам определяли на лазерном анализаторе Microsiz-

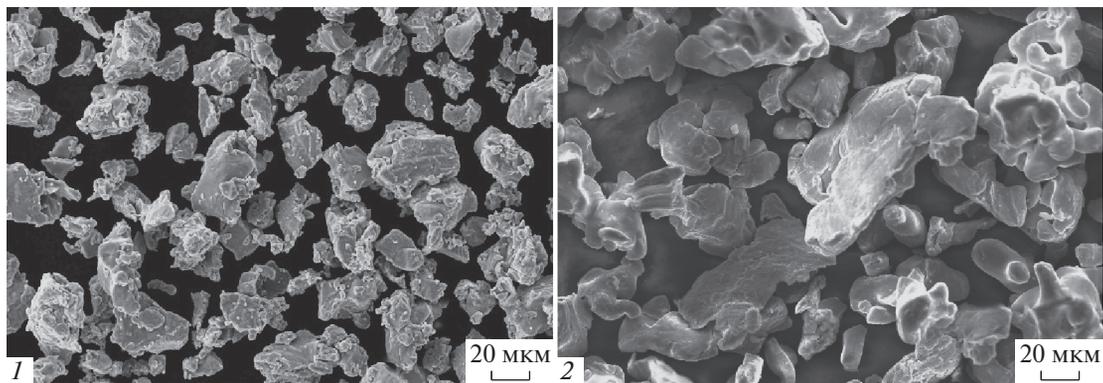


Рис. 2. Фотографии SEM исходных порошков титана: 1 – мелкодисперсного и 2 – крупнодисперсного.

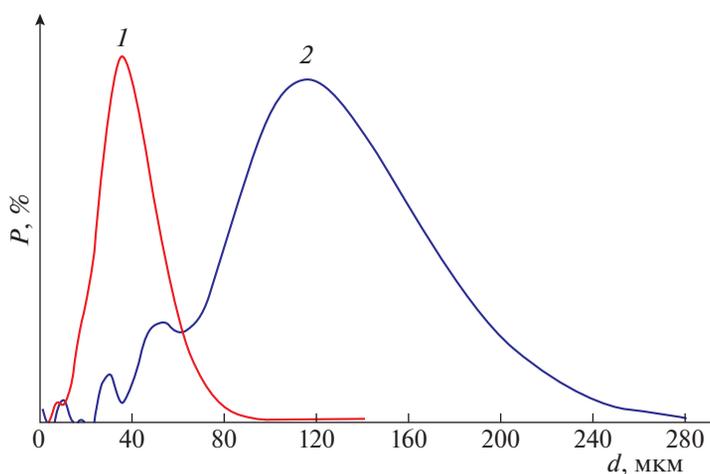


Рис. 3. Распределение частиц 1 – мелкодисперсного и 2 – крупнодисперсного титана.

eg-201С. Фазовый состав конечного продукта изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ с шагом съемки 0.2° . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2. Микроструктура порошков титана исследовалась методом SEM на микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss.

Для приготовления исходных смесей использованы российские порошки Ti промышленного производства марки ПТМ с чистотой 99% различного фракционного состава: мелкодисперсный (<54 мкм), крупнодисперсный (<169 мкм); порошок полупроводникового Si (<2.1 мкм, чистота 99.99%) и 4%-й спиртовой раствор поливинилбутирала для гранулирования. Для краткости изложения будем называть исходные смеси на основе мелкодисперсного титана смесями I, а на основе крупнодисперсного – смесями II. На рис. 2 пред-

ставлены фотографии SEM исходных порошков титана.

Рисунок 3 показывает массовое распределение по размерам частиц титана исходных порошков.

Гранулирование составов проводилось следующим образом. Предварительно исходная порошковая смесь перемешивалась в течение 4 ч в гравитационном смесителе. Затем к полученной смеси добавляли 4%-й (мас.) раствор поливинилбутирала в этиловом спирте до образования пастообразной массы, которая после смешения протиралась через сито. Полученные частицы окатывались на вращающейся горизонтальной поверхности для придания им сферической формы, затем высушивались на воздухе в течение 10 ч и рассеивались на вибросите. На рис. 4 приведены фотографии исходной порошковой и гранулированной смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ с характерным размером гранул $D = 0.6$ и 1.7 мм.

В экспериментах использовались гранулы фракций: $0.4\text{--}0.8$, $0.8\text{--}1.2$, $1.4\text{--}2$ мм, а также широкой фракции $0.6\text{--}1.6$ мм. При расчетах за раз-

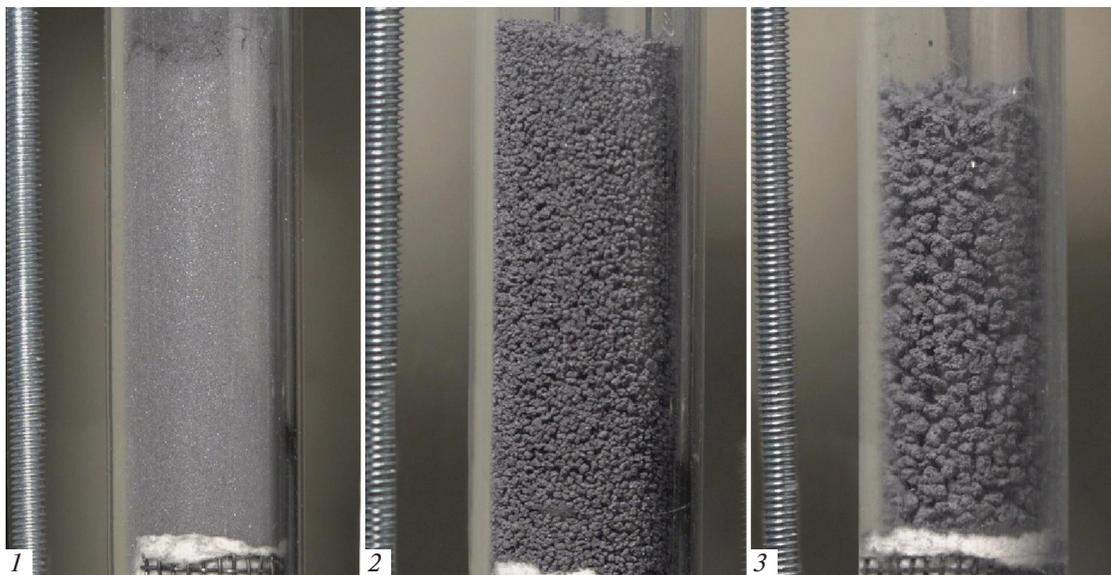


Рис. 4. Фотографии смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$: 1 – исходная порошковая смесь, 2 – гранулированная смесь с гранулами размером $D = 0.6$ мм, 3 – гранулированная смесь с гранулами размером $D = 1.7$ мм.

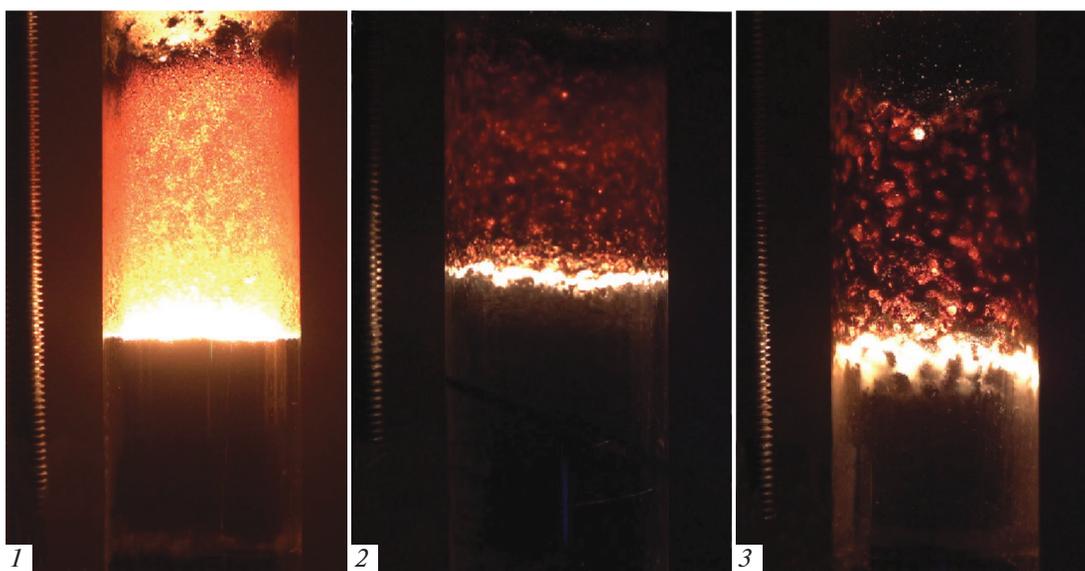


Рис. 5. Кадры горения смеси $5\text{Ti}-3\text{Si}$: 1 – порошковой; 2 – гранулированной с гранулами размером $D = 0.6$ мм, 3 – гранулированной с гранулами размером $D = 1.7$ мм.

мер гранул принималось среднее значение размера в каждой фракции: $D = 0.6, 1, 1.7$ мм и $D = 1.1$ мм соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 5 приведены кадры горения порошковой смеси $5\text{Ti}-3\text{Si}$ и гранулированной смеси с гранулами размером $D = 0.6$ и 1.7 мм.

На рис. 6 приведена зависимость значений скоростей распространения фронта горения для гра-

нулированных составов **I**, **II** от размера гранул, а также значения скорости горения порошковых смесей **I**, **II**. Приведенные значения скоростей горения являются средними из 3–4 экспериментов, разброс значений составлял не более 10%.

При анализе результатов, приведенных на рис. 6, в первую очередь обращает на себя внимание факт, что для состава **I** на основе мелкодисперсного титана скорость горения порошковой смеси (линия 3) ниже, чем гранулированной. В то же время для состава **II** с крупнодисперсным тита-

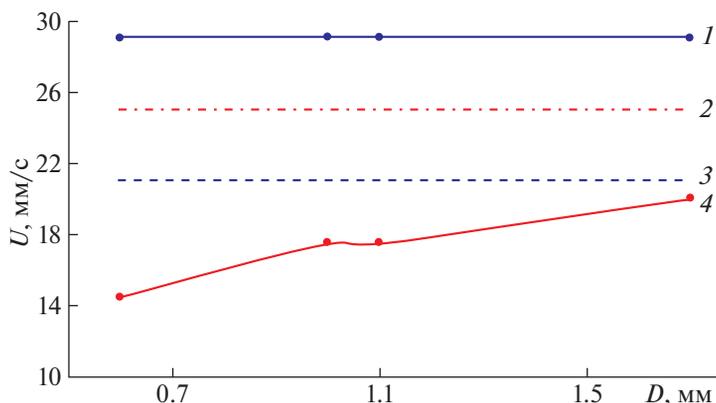


Рис. 6. Зависимости скорости горения от размера гранул D для гранулированных смесей 5Ti–3Si: (1) состав I с мелкодисперсным титаном; (4) состав II с крупнодисперсным титаном. Пунктирными линиями (2), (3) показаны значения скорости горения порошковой смеси II и I соответственно.

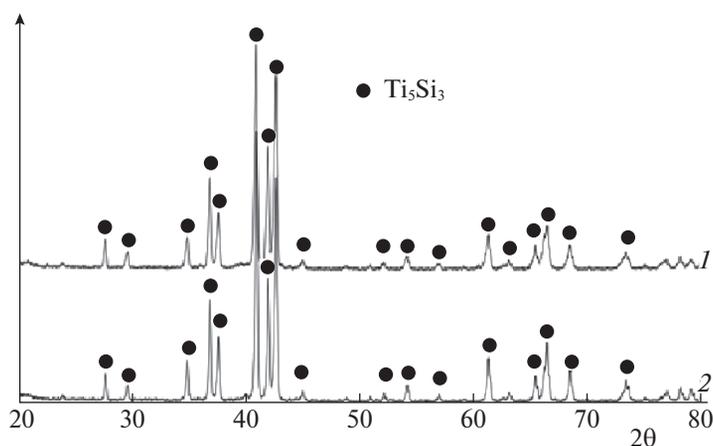


Рис. 7. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси 5Ti + 3Si для фракций с гранулами среднего размера 0.6 (1) и 1.7 (2) мм.

ном скорость горения уменьшалась при переходе от порошковой к гранулированной смеси. В отличие от порошковой смеси, для всех фракций гранул скорость горения гранулированной смеси I (линия 1) была выше, чем смеси II (линия 4). При увеличении среднего размера гранул D с 0.6 до 1.7 мм скорость горения смеси I $U = 29$ мм/с не изменялась, а для смеси II эксперименты показали увеличение скорости фронта горения с 14.5 до 20 мм/с.

По данным РФА, фазовый состав продуктов горения для гранулированных смесей I и II не изменялся при увеличении размера гранул с 0.6 до 1.7 мм. Как и для порошковых смесей, рентгенограммы содержат только пики фазы Ti_5Si_3 (рис. 7).

Таким образом, несмотря на один и тот же состав исходной смеси и фазовый состав продуктов горения, для смеси I на основе мелкодисперсного Ti скорость горения увеличивается при переходе от порошковых к гранулированным смесям, а для

смеси II с крупнодисперсным Ti — уменьшается. В рамках теории распространения фронта пламени в гетерогенной конденсированной среде [16], основанной на кондуктивном механизме переноса тепла в волне горения, объяснить различие в изменении скорости горения после гранулирования для смесей I, II невозможно.

Для объяснения полученных результатов обратимся к конвективно-кондуктивной модели горения (ККМГ) [5, 6]. В рамках данной модели скорость перемещения слоя расплава под действием капиллярных сил и разности давлений примесных газов перед и за слоем расплава и есть видимая скорость распространения фронта горения. Согласно ККМГ, в порошковой смеси увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции (слоем расплава) приводит к снижению скорости горения, а за фронтом — к ее увеличению. Поэтому необходимо определить, успевают ли частицы исходных компонентов

Таблица 1. Время тепловой релаксации t_h частиц Ti с характерным размером d , а также L , t для порошковых смесей I, II

| Смесь | d , мкм | t_h , мс | U_p , мм/с | L , мкм | t , мс |
|-------|-----------|------------|--------------|-----------|----------|
| I | 35 | 38 | 21 | 48 | 2300 |
| II | 120 | 450 | 25 | 40 | 1600 |

прогреться и выделить часть примесных газов перед фронтом горения.

Будем считать, что в порошковой смеси частицы исходных компонентов успевают прогреться перед фронтом горения при одновременном выполнении двух условий. Во-первых, характерный размер частиц d должен быть меньше ширины зоны прогрева $L = a/U_p$, где U_p – экспериментальная скорость горения порошковой смеси, a – ее коэффициент температуропроводности:

$$d < L. \tag{1}$$

Во-вторых, время тепловой релаксации частицы $t_h = d^2/(4a_1)$ (a_1 – коэффициент температуропроводности вещества частицы) меньше характерного времени ее нахождения в зоне прогрева волны горения $t = L/U_p = a/(U_p)^2$ [1]:

$$t_h < t. \tag{2}$$

В таблице 1 приведены результаты расчета t_h для частиц Ti разного размера, а также L , t , для смесей I, II.

За характерные размеры d частиц Ti принимались значения максимума распределения по размерам: $d = 35$ мкм для мелкодисперсного и $d = 120$ мкм для крупнодисперсного титана (рис. 3). При расчете использованы следующие значения параметров: $a = 10^{-6}$ м²/с [17], $a_1(\text{Ti}) = 8 \times 10^{-6}$ м²/с [18], $a_1(\text{Si}) = 5 \times 10^{-5}$ м²/с [19]. Для частиц Si с характерным размером около 2 мкм величина $t_h = 2 \times 10^{-8}$ с на порядки ниже, чем для титана, и условия прогрева (1), (2) выполняются. Поэтому ПГ из Si (если оно есть) происходит перед фронтом горения для обеих порошковых смесей и должно оказывать одинаковое влияние на скорость распространения фронта горения в них. Однако, ПГ из частиц кремния находится на уровне образцов Ti + C после термовакуумной обработки [3] и, следовательно, не оказывает заметного влияния на скорость распространения фронта.

Результаты расчетов показали, что условие (2) выполняется для использованных в экспериментах порошков титана. Условие прогрева (1) выполнено только для титана с $d = 35$ мкм (смесь I). Следовательно, при горении порошковой смеси I, в отличие от смеси II с $d = 120$ мкм, ПГ из титана происходит в зоне прогрева волны горения и замедляет ее распространение. Поэтому для смеси I

скорость горения порошковой смеси U_p меньше, чем для смеси II (рис. 6).

В соответствии с широко используемой теорией [16], уменьшение размера частиц исходных реагентов должно приводить к увеличению скорости горения. Экспериментальные результаты для порошковых смесей противоречат выводам работы [16], а для гранулированных смесей – ей соответствуют.

Чтобы объяснить, почему при переходе от порошковой к гранулированной для смеси I скорость горения увеличивается, а для смеси II – уменьшается (рис. 6), необходимо рассмотреть особенности распространения фронта горения в гранулированных системах. Гранулированная смесь состоит из отдельных ячеек (гранул), содержащих перемешанные реагенты и способных к самостоятельному горению, а также порового пространства между ними, занятого газом. Именно из-за дискретности гранулированных смесей и разности размеров гранул и зерен образующегося продукта силы поверхностного натяжения препятствуют вытеканию расплава за пределы отдельных гранул. Поэтому высокая газопроницаемость такой шихты практически не меняется в процессе горения. Скорость горения гранулированной смеси определяется как скоростью сгорания отдельных гранул, так и скоростью передачи тепла от гранулы к грануле, которая зависит от площади контактов и эффективности кондуктивного теплообмена между гранулами. Поскольку размер гранул намного больше размеров применяемых в эксперименте исходных компонентов, то процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси. Однако в грануле созданы лучшие условия для отвода ПГ из зоны горения по сравнению с порошковой засыпкой, так как длина зоны фильтрации по грануле до пористого пространства между гранулами не превышает половину ее диаметра. В сочетании с высокой газопроницаемостью всей засыпки это приводит к незначительному влиянию ПГ как на процесс горения самих гранул, так и всего образца [8]. Если в порошковой смеси ПГ в зоне прогрева отсутствует, то гранулирование приведет к снижению скорости горения образца. Это связано с наличием стадии передачи горения от гранулы к грануле. Такие условия реализуются в смеси II с крупнодисперсным титаном. Для состава, где примесные газы выделяются в зоне прогрева и оказывают тормозящее влияние, гранулирование, напротив, приводит к увеличению скорости горения. Этим условиям отвечает горение порошковой смеси II с мелкодисперсным титаном.

Самостоятельный интерес представляет исследование параметров горения физически выделенных ячеек дисперсной смеси – отдельных гра-

нул. В процессе горения гранулы смесей **I**, **II** сохраняли свои размеры и не спекались друг с другом, поэтому можно предположить, что передача тепла между ними происходит, в основном, в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом теплопередачи [20]. Тогда, следуя [21], можно рассчитать такие характеристики, как скорость сгорания вещества гранулы v_{com} и время передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} . Необходимым условием для применения такого подхода является выполнение неравенства:

$$h < D, \quad (3)$$

где D – размер гранулы, h – глубина прогрева гранулы к моменту воспламенения

$$h = (at_b)^{1/2}, \quad (4)$$

a – коэффициент температуропроводности гранулы равный 10^{-6} м²/с [17], и

$$t_b = D/U, \quad (5)$$

где t_b – время сгорания гранулы, рассчитанное по данным экспериментов. Используя экспериментальные скорости горения (рис. 6), по формулам (4), (5) получаем (оценка сверху), что глубина прогрева гранул h для смеси **I** при изменении размера гранулы от 0.6 мм до 1.7 мм возрастает с 0.14 мм до 0.24 мм, а для смеси **II** – с 0.2 до 0.29 мм. Поскольку $h < D$ для гранул всех размеров, то их прогрев до момента воспламенения можно описать моделью полубесконечного тела. Следовательно, время передачи горения от одной гранулы к другой можно считать равным для гранул разных размеров.

В кондуктивном режиме в образце из большого количества гранул время сгорания гранулы t_b (5) равно сумме времени сгорания вещества гранулы t_{com} и времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} :

$$t_b = t_{\text{com}} + t_{\text{ig}}. \quad (6)$$

Полагая, что скорость сгорания вещества смеси v_{com} одинакова для гранул разных размеров, можно рассчитать v_{com} и t_{ig} .

После подстановки (5) в формулу (6) и замены $t_{\text{com}} = D/v_{\text{com}}$ получаем выражение, связывающее экспериментальное значение скорости горения гранулированной смеси U в кондуктивном режиме с v_{com} и t_{ig} :

$$U = v_{\text{com}}/(1 + v_{\text{com}}t_{\text{ig}}/D) = v_{\text{com}}/(1 + t_{\text{ig}}/t_{\text{com}}). \quad (7)$$

При последовательной подстановке в (7) значений D и U для двух фракций гранул имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными, решая которую получаем значения v_{com} и t_{ig} . Подставляя полученные значения v_{com} и t_{ig} в (7), можно вы-

числить скорость горения смеси из гранул другого размера.

Как уже отмечалось выше, скорость горения смеси **I** не зависела от размера гранул и равнялась $U = 29$ мм/с. Из выражения (6) видно, что скорость горения для гранул разных размеров будет одинаковой при условии, если $t_{\text{ig}} \ll t_{\text{com}}$. Таким образом, для гранулированной смеси **I** скорость распространения фронта практически равна скорости горения вещества гранулы $U = v_{\text{com}}$. Отметим, что значение $v_{\text{com}} = 29$ мм/с заметно выше скорости горения исходной порошковой смеси $U_p = 21$ мм/с.

Для смеси **II** решение уравнений, полученных из (7) при подстановке данных для фракций гранул с $D = 0.6$ и 1.7 мм дает $t_{\text{ig}} = 0.0176$ с, $v_{\text{com}} = 25.2$ мм/с. Для верификации полученных данных рассчитаем, используя полученные значения t_{ig} и v_{com} , значение скорости горения смеси средней фракции с $D = 1$ мм. Получаем 18 мм/с, что практически не отличается от среднего экспериментального значения $U = 17.5$ мм/с. Аналогичный расчет по скоростям горения для фракций с $D = 0.6$ и 1 мм дает $t_{\text{ig}} = 0.0177$ с, $v_{\text{com}} = 25.4$ мм/с. Рассчитанная по этим данным скорость горения гранулированной смеси с $D = 1.7$ мм $U = 20$ мм/с, что совпадает со средним значением, полученным в экспериментах. Видно, что значения v_{com} , t_{ig} , рассчитанные на основе экспериментальных данных для разных гранул, практически совпадают. Обращаем внимание читателя, что для смеси **II** значение $v_{\text{com}} = 25.3$ мм/с практически совпадает со скоростью горения исходной порошковой смеси $U_p = 25$ мм/с. Расчеты подтвердили правильность предположения о кондуктивном режиме горения гранулированной смеси **II** для всех исследованных фракций гранул: время воспламенения гранул не зависит от их размера, скорость горения вещества гранул для всех фракций одинакова.

В соответствии с результатами экспериментов, время сгорания отдельной гранулы t_{com} при изменении размера гранулы от 0.6 мм до 1.7 мм возрастает с 0.021 до 0.051 с для смеси **I** и с 0.024 до 0.067 с для смеси **II**. В отличие от случая гранулированных смесей **Ti + C** [21], для гранул всех фракций время сгорания вещества гранулы больше максимального времени передачи горения от гранулы к грануле $t_{\text{ig}} \approx 0.0177$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что порошковую смесь $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ нельзя считать “безгазовой”, поскольку моделью горения удалось объяснить необычную (с точки зрения классической безгазовой теории горения [16]) зависимость скорости горения от размеров частиц

компонентов и изменение скорости горения при переходе от порошковых к гранулированным смесям. Впервые сформулированные в работе критерии для области локализации ПГ позволяют выяснить, является ли существенным влияние примесных газов на режим горения порошковой смеси, а значит, принять аргументированное решение, есть ли необходимость в гранулировании исходной порошковой смеси при масштабировании процесса высокотемпературного синтеза.

ВЫВОДЫ

1. Выяснена причина более высокой скорости горения порошковой смеси $5\text{Ti}+3\text{Si}$ с крупнодисперсным порошком титана, по сравнению с мелкодисперсным.

2. Экспериментально-расчетным путем определена скорость сгорания вещества гранул и время передачи горения от гранулы к грануле для смесей с титаном разных фракций.

3. С позиций конвективно-кондуктивной модели горения объяснен механизм изменения скорости горения при переходе от порошковых к гранулированным смесям.

4. Впервые сформулированы и экспериментально подтверждены необходимые и достаточные условия для прогрева компонентов порошковых смесей в зоне прогрева волны горения.

5. Установлено, что разное влияние размеров частиц титана на скорость горения как для порошковых, так и для гранулированных смесей не связаны с различием в фазовом составе конденсированных продуктов и полнотой превращения исходных реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* Combustion for material synthesis. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2015. P. 398.
2. *Мукасян А.С., Шугаев В.А., Киртяков Р.М.* // ФГВ. 1993. Т. 2. № 1. С. 9.
<https://doi.org/10.1007/BF00755319>
3. *Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Умаров Л.М., Кирьяков Н.В.* // ФГВ. 1997. Т. 33. № 4. С. 55.
4. *Вершинников В.И., Филоненко А.К.* // ФГВ. 1978. Т. 14. № 5. С. 42.
<https://doi.org/10.1007/BF00789716>
5. *Сеплярский Б.С.* // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
6. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I.* Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids, Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland, 2017, Chapter 4, The Convective–Conductive Theory of Combustion of Condensed Substances. P. 117–171.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-56508-8_4.
7. *Amosov A.P., Makarenko A.G., Samboruk A.R. et al.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. P. 70.
<https://doi.org/10.3103/S10613862100101274>
8. *Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. № 2. P. 134.
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
9. *Вадченко С.Г.* // ФГВ. 2002. Т. 38. № 1. С. 55.
<https://doi.org/10.1023/A:101400590093>
10. *Trambukis J., Munir Z.A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 5. P. 1240.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05186.x>
11. *Мазной А.С., Кирьяшкин А.И.* // ФГВ. 2014. Т. 50. № 1. С. 69.
<https://doi.org/10.1134/s0010508214010079>
12. *Yeh C.L., Wang H.J., Chen W.H.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 450. № 1–2. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.074>
13. *Yeh C.L., Hwang P.W., Chen Y.L.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 714. P. 567.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.283>
14. *Саркисян А.Р., Долуханян С.К., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* // ФГВ. 1978. Т. 14. № 3. P. 49.
<https://doi.org/10.1007/BF00740494>
15. *Рогачев А.С., Мукасян А.С.* // ФГВ. 2015. Т. 51. № 1. С. 66.
<https://doi.org/10.1134/S0010508215010050>
16. *Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г. и др.* // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8. № 2. С. 202.
<https://doi.org/10.1007/BF00740444>
17. *Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А.* // ФГВ. 1981. Т. 17. № 1. С. 79.
18. *Slezak T., Zmywaczyk J., Koniorczyk P.* // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2170. P. 020019.
<https://doi.org/10.1063/1.5132738>
19. *Abeles B., Beers D.S., Cody G.D., Dismukes J.P.* // Phys. Rev. (USA). 1962. V. 125. P. 44.
20. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Вадченко С.Г.* // ФГВ. Т. 52. № 6. С. 51.
<https://doi.org/10.15372/FGV20160606>
21. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И.* // ФГВ. 2021. Т. 57. № 1. С. 65.
<https://doi.org/10.15372/FGV20210107>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК: 536.4

ОПИСАНИЕ СМЕШАННЫХ СЕТОК ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СИСТЕМЕ 1,3-ПРОПАДИОЛ–ВОДА

© 2022 г. Н. К. Балабаев^а, Г. М. Агаян^б, М. Н. Родникова^{с,*}^аИнститут прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.10.2021 г.

После доработки 02.11.2021 г.

Принята к публикации 03.11.2021 г.

Водные растворы 1,3-пропандиола широко применяются в криобиологии из-за сильного переохлаждения жидкой фазы, обусловленного наличием смешанных сеток вода–диол в этих растворах. В настоящей работе описание этих сеток проведено методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне и сравнено со смешанными сетками в системах вода–этиленгликоль.

Ключевые слова: водородные связи, метод молекулярной динамики, система вода–1,3-пропандиол, методы теории графов и симплексов Делоне

DOI: 10.31857/S0044453722050041

Растворители со смешанной сеткой водородных связей, например, водные растворы диолов и аминспиртов, широко применяются в криобиологии из-за большого переохлаждения жидкой фазы, в частности, для длительной консервации живых клеток и органов [1, 2]. Исследование и описание таких сеток – важная и актуальная задача.

1,3-Пропандиол (1,3ПД) среди алифатических диолов занимает особое место. В газовой фазе благодаря строению своей молекулы – шестичленный устойчивый цикл с тремя CH_2 -группами, образующими подвижный гидрофобный мостик, и двумя гидрофильными группами OH , связанными довольно устойчивой внутримолекулярной H -связью. Подробное описание его молекулы и сравнение ее с молекулой этиленгликоля (ЭГ) проведено в работе [3]. Там же оценены внутри- и межмолекулярные H -связи, которые несколько более сильные, чем в ЭГ, вероятно, из-за структуры молекулы 1,3ПД и индуктивного эффекта дополнительной CH_2 -группы. Отметим, что из-за замкнутости цикла, чего нет в ЭГ [4], дипольный момент молекулы 1,3ПД немного меньше, чем у ЭГ.

Физико-химические свойства 1,3ПД, H_2O и ЭГ приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что 1,3ПД имеет меньшую плотность и значительно большую вязкость, меньший коэффициент самодиффузии, большую сжимаемость, большую температуру переохлаждения жидкой фазы и боль-

шую отрицательную температуру стеклования, чем ЭГ [6].

Описание колебательно-усредненных V -структур ЭГ и 1,3ПД при трех температурах 293, 323 и 373 К [3] показало наличие трехмерной сетки H -связей, в которую включены почти все молекулы рассматриваемых структур. В этой работе подробно рассмотрена такая характеристика пространственной сетки, как время жизни H -связей.

Таблица 1. Физико-химические свойства растворителей H_2O , ЭГ и 1,3ПД [3, 5]

| Параметр | H_2O | ЭГ | 1,3ПД |
|--|----------------------|-------|-------|
| M | 18 | 62 | 76 |
| μ, D | 1.83 | 2.88 | 2.5 |
| DN_{SbCl_5} | 18 | 18.5 | 20 |
| $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | 0 | -12.9 | -32 |
| $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ | 100 | 197 | 214 |
| $\Delta T_{\text{перех}}, ^\circ\text{C}$ | 40 | 21 | 41 |
| $\rho (25^\circ\text{C}), \text{кг/м}^3$ | 997.07 | 1113 | 1052 |
| $\eta \times 10^{-3} (25^\circ\text{C}), \text{Па с}$ | 0.8903 | 16.16 | 40.07 |
| $\beta_T \times 10^{-11}, \text{Па}^{-1}$ | 45.28 | 37.4 | 40.4 |
| $D \times 10^{-5}, \text{см}^2/\text{с} (300 \text{ К})$ | 2.80 | 0.102 | 0.055 |
| $\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}, \text{кал}/(\text{моль К})$ | 28.2 | 25.5 | |

Обозначения: $\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$ – постоянная Трутона.

Таблица 2. Заряды на атомах 1,3-пропандиола в единицах заряда электрона e

| Модель | O | H _O | C | H _C | C | H _C | C | H _C | O | H _O |
|--------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|
| M0 | -0.557 | 0.424 | 0.027 | 0.053 | -0.106 | 0.053 | 0.027 | 0.053 | -0.557 | 0.424 |
| MNov | -0.520 | 0.310 | -0.060 | 0.135 | -0.300 | 0.150 | -0.060 | 0.135 | -0.520 | 0.310 |

Показано, что в 1,3ПД водородная связь более долгоживущая, чем в ЭГ, что объясняет более широкий температурный диапазон жидкой фазы и большую вязкость 1,3ПД по сравнению с ЭГ. Из приведенного сопоставления можно сделать вывод, что 1,3ПД обладает менее устойчивой пространственной сеткой водородных связей (большая сжимаемость), но образованной несколько более сильными, чем у жидкого ЭГ, направленными Н-связями [3].

Отметим полную растворимость обоих диолов в воде. Энтальпия смешения 1,3ПД с водой более отрицательна, чем аналогичная величина для ЭГ [7], что говорит о большем взаимодействии с водой 1,3ПД. Напомним, что вода обладает пространственной сеткой Н-связей, наиболее совершенной и наиболее подвижной [8]. Физико-химические свойства воды также приведены в табл. 1.

Фазовые диаграммы систем ЭГ – H₂O и 1,3ПД – H₂O получены в работах, соответственно, [9] и [10] и сравнены и обсуждены в [11]. Особо отметим средние концентрации обеих систем – отсутствие тепловых эффектов в районе средних концентраций из-за сильного переохлаждения жидких фаз. Область названа метастабильной.

Задача данной работы – описать смешанные сетки в системе H₂O – 1,3ПД. Описание смешанных сеток в водном растворе 1,3ПД было выполнено методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для описания и исследования смешанных водородных сеток в водных растворах 1,3ПД использовались рассчитанные методом молекулярной динамики траектории колебательно-усредненных по интервалам 0.1 пс координат атомов (V-структур) при температуре 300 К, записанных через 10 пс. Усреднение координат атомов необходимо, чтобы выделить “собственные” структуры жидкости, убрав из рассмотрения локальные межатомные колебания [12, 13]. Время усреднения 10^{-13} с отвечает временам валентных колебаний и больше времени энергетически невыгодных расположений атомов при тепловых столкновениях.

Моделировались смеси 1,3ПД с водой в различной мольной концентрации компонент при температуре 300 К и давлении 1 ат в условиях

NPT-ансамбля. В каждой системе в прямоугольной расчетной ячейке с периодическими граничными условиями было ровно 1000 молекул, но в различном соотношении числа молекул 1,3ПД и молекул H₂O. Для каждой мольной концентрации раствора были проведены расчеты для восьми независимых вариантов, отличающихся начальными конфигурациями и случайными взаимодействиями с виртуальными частицами столкновительного термостата. Методика расчета описана в [5, 14]. Для воды использовалась гибкая модель TIP3P [15].

Нами были рассмотрены две модели 1,3ПД, различающиеся только парциальными зарядами на атомах молекулы 1,3ПД (табл. 2). В модели M0 заряды получены с использованием таблицы [#bond_increments cff91_auto] силового поля rccff. В модели MNov заряды были получены по Левдину по результатам квантово-химических расчетов различных конформеров 1,3ПД и экспертной оценки их усредненных значений, проведенных Ю.В. Новаковской. Для модели M0 использованные параметры взаимодействия хорошо воспроизводят плотность смеси при мольных концентрациях воды выше 50% и завывают ее почти на 3% для чистого 1,3-пропандиола. Модель MNov значительно лучше воспроизводит зависимость плотности раствора от концентрации (рис. 1). На рисунке приведены также экспериментальные данные для плотности водного раствора 1,3ПД, взятые из работы [16] при температуре 303.15 К. Наряду с этим, посчитанный коэффициент самодиффузии для чистого 1,3-пропандиола для модели M0 равен 0.102×10^{-5} см²/с (300 К), а для модели MNov он равен 0.50×10^{-5} см²/с. Экспериментальная величина для 1,3-пропандиола $D_{\text{exp}}(304 \text{ K}) = 0.055 \times 10^{-5}$ см²/с [17], что примерно в 2 раза меньше посчитанного значения для модели M0 и в 10 раз меньше для MNov. Для модели M0 это неплохой результат. В то же время для MNov результат неприемлем. С учетом этих данных мы остановили наш выбор на модели M0, и приводимые в статье результаты относятся только к этой модели.

Анализировались водные растворы, содержащие от 0 до 100 мол. % 1,3ПД, всего 21 концентрация. Все расчеты проводились с V-структурами, отстоящими друг от друга вдоль траектории на 60 пс. Для каждой концентрации рассматривались 50 структур.

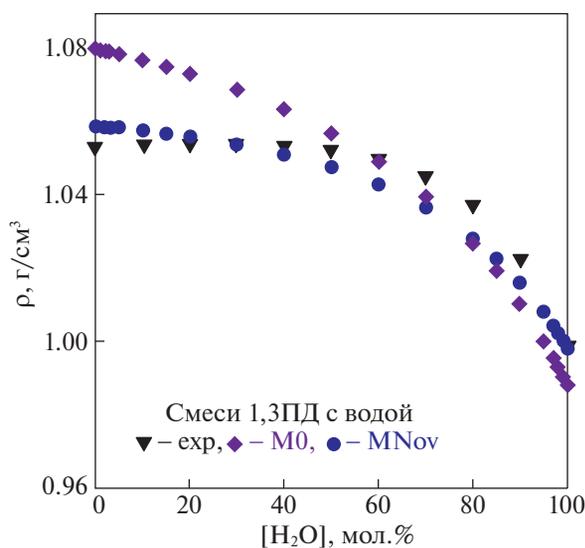


Рис. 1. Плотность смеси 1,3-пропандиола с водой в зависимости от мольной концентрации воды. Ромбики — результаты наших расчетов для модели M0, кружочки — для модели MNov, треугольники — экспериментальные данные [16].

В основе исследования сеток водородных связей лежал критерий водородной связи (как межмолекулярной, так и внутримолекулярной), определенный из полученных методом молекулярной динамики функций радиального распределения. Наличие водородной связи регистрировалось, если расстояние между кислородом одной молекулы и кислородом другой не превышало 3.5Å, а расстояние между кислородом одной и водородом группы OH другой молекулы не превышало 2.5Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства сеток, полученных на основе критерия водородной связи, исследовались методами теории графов [18]. Первой задачей было определение существования сетки. Для нахождения компонентов связности графа каждой из рассматриваемых систем был использован алгоритм Тарьяна [19]. Результатом его работы является количество компонентов связности в графе, их размер и список вершин с указанием их принадлежности к тому или другому компоненту связности.

Исследование зависимостей среднего количества связных компонентов в одной структуре и среднего количества молекул в максимальном связном компоненте от концентрации H_2O показывает, что во всем концентрационном диапазоне практически все молекулы в растворе связаны в трехмерную сетку водородных связей. Максимально две молекулы в структуре оказываются не включенными в эту сетку.

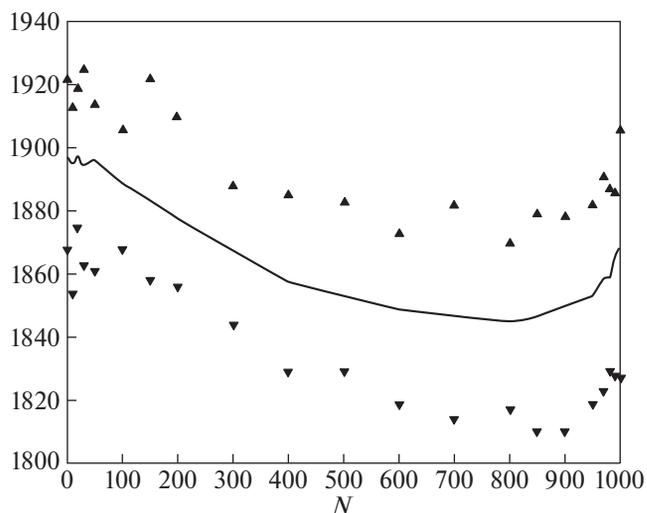


Рис. 2. Среднее значение и диапазон изменения количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь в зависимости от количества молекул воды в растворе.

На рис. 2 изображен график, отражающий число пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от мольной концентрации воды в растворе. Черными треугольниками сверху и снизу графика отмечены минимальное и максимальное значение этого параметра, что позволяет оценить диапазон его изменения. Из рисунка видно, что с увеличением количества молекул воды в структуре от нуля до примерно 80% среднее число водородных связей в системе уменьшается, а затем снова наблюдается рост этого показателя. Суммарное уменьшение составляет немного больше 2.5%.

В системе H_2O – ЭГ [5] подобный график, отражающий число пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от мольной концентрации воды в растворе имеет совсем другой вид. Он показывает почти линейное увеличение исследуемого показателя с увеличением концентрации воды от 1811 пар в чистом ЭГ до 1939 пар в чистой воде. Суммарное увеличение составляет 7% [5].

Это отличие двух систем мы объясняем различием в строении и конформации молекул ЭГ и молекул 1,3ПД. Превалирование конформера tGg в жидком ЭГ позволяет образовывать слабую H-связь между водородом CH_2 -группы и кислородом группы OH, что мешает образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей $OH...O$ [4, 20]. В водном растворе ЭГ происходит конформационный переход молекулы ЭГ из tGg в gGg, что дает возможность образовать внутримолекулярную H-связь [4, 20].

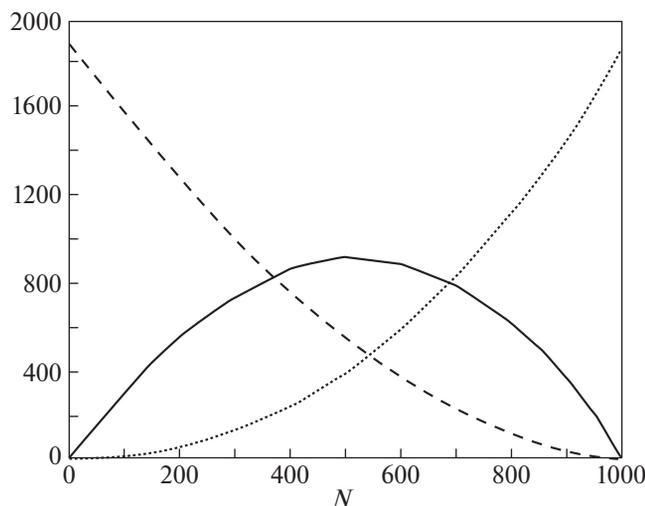


Рис. 3. Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул, в зависимости от количества молекул в растворе: количество пар молекул 1,3ПД изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды — линией из точек, сплошная линия — количество водородных связей между молекулами воды и 1,3ПД.

Заметим, что при концентрации приблизительно 20 мол. % 1,3ПД (80 мол. % H_2O) имеются экстремальные точки на концентрационных зависимостях физико-химических свойств системы 1,3ПД — H_2O : минимум изотермической сжимаемости, максимум упругости [21].

На рис. 3 представлено среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул 1,3ПД изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды — линией, состоящей из точек, сплошная линия — это количество водородных связей между молекулой воды и молекулой 1,3ПД.

Из графика видно, что максимум водородных связей между молекулами разного типа находится примерно при 50% мольной концентрации воды. Также этот рисунок дает возможность утверждать, что примерно в диапазоне 40–70% мольной концентрации воды превалируют смешанные водородные связи между молекулами 1,3-пропандиола и воды.

Похожий рисунок был получен и для системы H_2O — ЭГ, только диапазон смешанных пар молекул ЭГ — H_2O немного больше: 30–70 мол. % H_2O .

Критерий водородной связи позволяет подсчитать количество молекул 1,3ПД, имеющих внутримолекулярную водородную связь. Расчет показал малое количество молекул 1,3ПД с внутримолекулярной Н-связью, незначительно возрастающее с концентрацией его в растворе. При больших концентрациях максимальное число та-

ких молекул в каждый момент времени не превышало 4.

В системе ЭГ— H_2O картина иная. Среднее значение количества молекул, имеющих внутримолекулярную Н-связь, возрастает с увеличением концентрации ЭГ в системе приблизительно с 4 до 7% [5]. Мы объясняем это различие тем, что взаимодействие 1,3ПД с водой энергетически значительно выгодней, чем образование внутримолекулярной связи.

Перейдем к рассмотрению ближайшего окружения каждой молекулы в растворе. Наиболее точным методом, позволяющим определить какие молекулы в данный момент времени находятся в непосредственной близости к выбранной молекуле, является построение сетки Делоне, в узлах которой находятся молекулы жидкости. В настоящей работе рассматриваются точки в пространстве, соответствующие координатам центров масс молекул. Для этой трехмерной системы точек строится триангуляция Делоне и, соответствующее ей разбиение пространства на многогранники Вороного с учетом периодических граничных условий, заданных при расчетах методом молекулярной динамики [22].

Многогранники Вороного разбивают все пространство на области, в каждой из которых расстояние от любой ее точки до расположенной в ее центре молекулы меньше, чем до любой другой. Это позволяет разбить весь объем рассматриваемой жидкости на локальные объемы, относящиеся к каждой молекуле. Симплексы Делоне (в трехмерном пространстве тетраэдры), напротив, характеризуют межмолекулярное пространство, поскольку сферы, проведенные через вершины этих тетраэдров, не содержат никаких молекул [22], причем эти сферы могут пересекаться.

Рассмотрим произвольную молекулу в структуре. Построение триангуляции Делоне в каждый конкретный момент времени позволяет выделить все молекулы в ее ближайшем окружении и дает возможность построить матрицу смежности для такой сетки. Сравнение свойств сетки, построенной на основе критерия водородной связи и сетки, построенной на основе триангуляции Делоне, является предметом исследования в данной работе.

На рис. 4 представлено среднее значение (сплошная линия) и диапазон изменения количества соседей у произвольной молекулы на сетке Делоне. При этом практически всегда молекула, которая оказывалась связанной с выбранной молекулой водородной связью, также являлась ее соседом на сетке Делоне. В каждой структуре максимум один раз это свойство оказывалось не выполненным. Это соответствует очень редко встречающемуся расположению молекул, когда их центры оказываются достаточно далеко друг от друга, в то время, как атом водорода одной из мо-

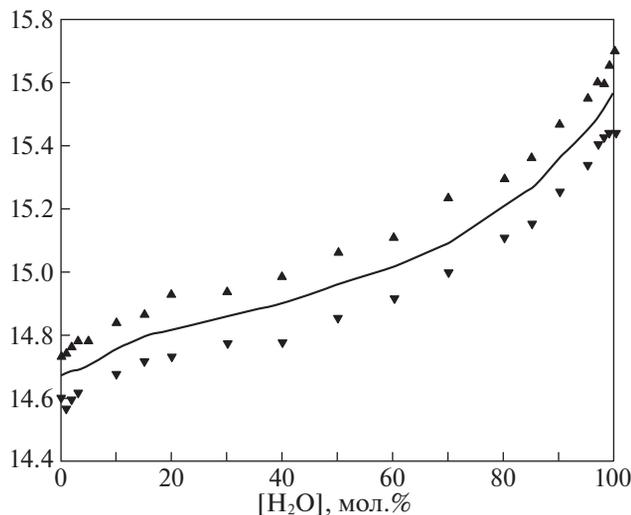


Рис. 4. Среднее значение и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне в зависимости от мольной концентрации воды.

лекул и атом кислорода другой расположены так, что критерий водородной связи выполнен.

Из рис. 4 видно, что количество соседей в чистом 1,3ПД равно примерно 14.7. При увеличении количества добавленной воды этот показатель растет и становится равным примерно 15.6. Таким образом, в окружении одной молекулы в среднем добавляется лишь один сосед. Что удивительно, поскольку молекула воды более чем в три раза меньше молекулы 1,3ПД. Примерно такую же картину мы наблюдали и в системе ЭГ – H₂O [5].

Если посмотреть на среднее значение количества водородных связей у одной молекулы (рис. 5), то этот показатель сначала уменьшается с 3.79 в чистом 1,3ПД до 3.69 при 80% мольной концентрации воды, а затем опять увеличивается до 3.74 в чистой воде. Изменение этого показателя обусловлено изменением количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь (см. рис. 2). Еще раз отметим, что в системе ЭГ–H₂O значение этого показателя росло при увеличении концентрации воды. Суммарное увеличение составляло 5.5% [5].

После рассмотрения соседей у одной молекулы в структуре без уточнения молекула ли это воды или 1,3ПД, интересно посмотреть те же характеристики отдельно для каждого вида молекул. На рис. 6 приведены графики среднего количества соседей у молекулы 1,3-пропандиола на сетке Делоне (сплошная линия), имеющих с ней водородную связь (линия из точек), и не имеющих с ней водородных связей (пунктирная линия). Обращает на себя внимание среднее количество соседей на сетке Делоне, которое возрастает при-

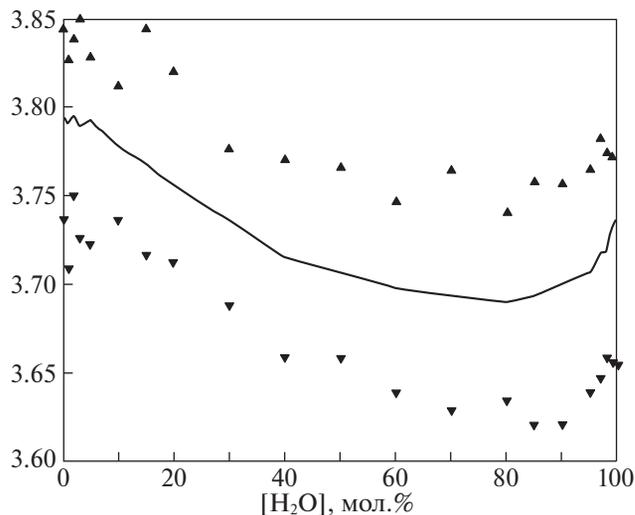


Рис. 5. Среднее значение и диапазон изменения количества водородных связей у одной молекулы в зависимости от мольной концентрации воды.

мерно на 7 единиц при увеличении количества молекул воды в растворе. Это больше, чем в системе ЭГ – H₂O [5]. Среднее количество соседей у молекулы этиленгликоля увеличивалось на 5.6 единиц.

На рис. 7 приведены такие же графики для молекулы воды. Общее увеличение среднего количества соседей для молекулы воды почти в 2 раза меньше, чем для молекулы 1,3-ПД.

Пятьдесят структур, по которым мы вычисляли все характеристики окружения молекул, выби-

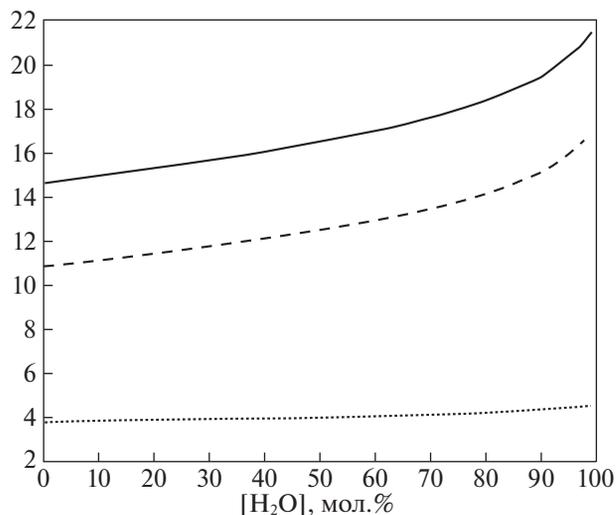


Рис. 6. Среднее количество соседей у молекулы 1,3-пропандиола на сетке Делоне – сплошная линия; соседей, имеющих с ней водородную связь – линия, состоящая из точек; пунктирная линия – это соседи, не имеющие с выделенной молекулой водородной связи.

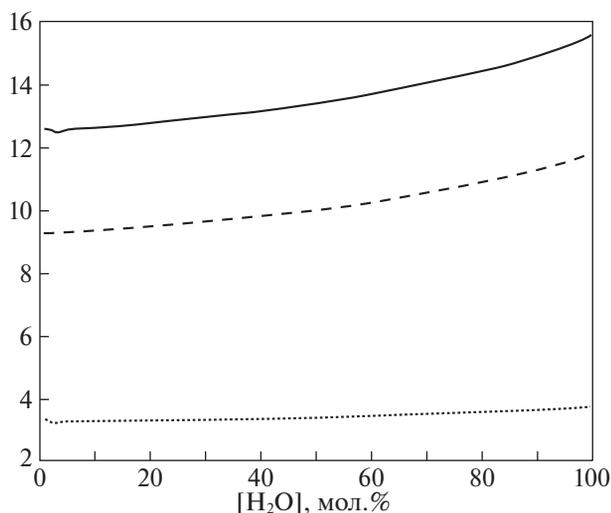


Рис. 7. Среднее количество соседей у молекулы воды на сетке Делоне — сплошная линия; соседей, имеющих с ней водородную связь — линия, состоящая из точек; пунктирная линия — это соседи, не имеющие с выделенной молекулой водородной связи.

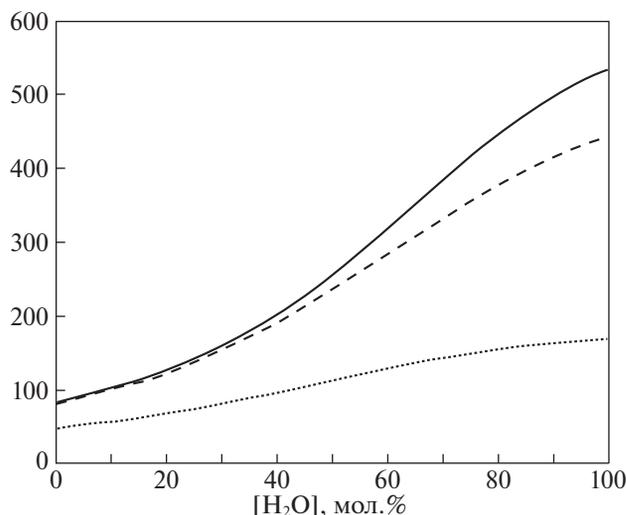


Рис. 8. Среднее количества различных молекул, которые являлись соседями любой данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь (линия из точек), не имели с ней водородной связи (пунктирная линия).

рались из траектории с интервалом в 60 пс. Таким образом, суммарное время, которое рассматривалось, составляло 3 нс. Общее количество различных молекул, которые хотя бы короткое время являлись соседями данной молекулы в указанный промежуток времени, свидетельствует о подвижности молекул в растворе.

На рис. 8 приведены графики среднего количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь (линия из точек), или были соседями, но не имели с ней водородных связей (пунктирная линия). Все три графика имеют точку перегиба, когда количество воды в растворе примерно равно 70%. С ростом концентрации воды от 0 до 100% увеличение количества различных молекул, имевших водородную связь с данной молекулой, увеличилось примерно в 3 раза, тогда как количество соседей на сетке Делоне увеличилось почти в 7 раз.

Рассмотрим аналогичные показатели для числа молекул-соседей любого типа отдельно у молекул 1,3ПД (рис. 9). В отличие от зависимостей для случаев, когда типы молекул полностью не учитываются (рис. 8), в данном случае графики не имеют точек перегиба. Все три зависимости ускоряют свой рост при увеличении концентрации воды в растворе. Общее количество различных молекул, которые были соседями молекулы 1,3ПД увеличилось примерно в 7 раз.

Рассмотрим аналогичные показатели, рассчитанные для молекулы воды (рис. 10). Наблюдается такое же поведение показателя, как на рис. 8. Общее количество различных молекул, которые

были соседями молекулы воды увеличилось примерно в 4.5 раза.

Необходимо упомянуть, что зависимости, аналогичные изображенным на рис. 8–10 для системы ЭГ–H₂O, имели излом примерно при 30% концентрации воды. Для 1,3ПД этого не наблюдается.

Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водород-

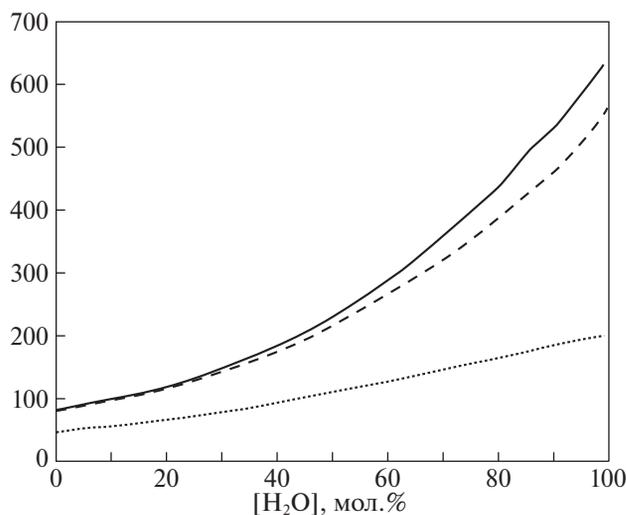


Рис. 9. Среднее количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы 1,3ПД на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь (линия из точек), не имели с ней водородной связи (пунктирная линия).

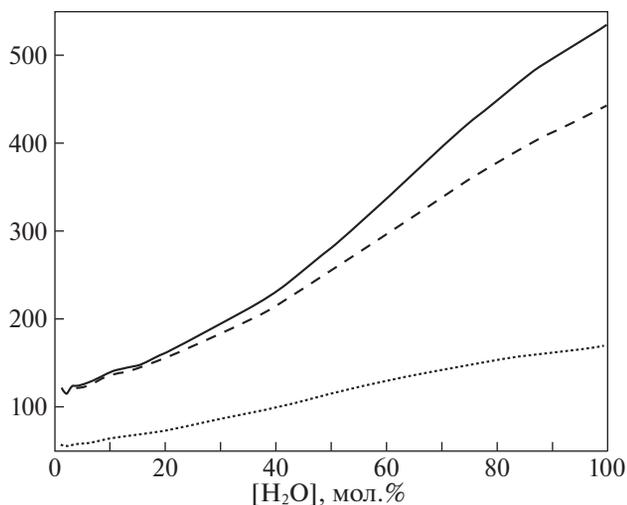


Рис. 10. Среднее количество различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы воды на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь (линия из точек), не имели с ней водородной связи (пунктирная линия).

ной связи, интересным является такой показатель, как частота появления этой связи среди рассмотренных нами 50 структур вдоль траектории. На рис. 11 изображено среднее значение этого показателя в виде сплошной линии. Маленькие треугольники, как и прежде, отображают максимальное значение показателя. Видно, что в чистом 1,3ПД и в растворе, содержащем меньше 20% воды, имеются водородные связи, которые встречаются примерно в половине структур. Но, таких водородных связей немного, поскольку среднее значение частоты остается меньше 5 для всех концентраций. Отметим, что при добавлении воды в чистый ЭГ частота водородных связей примерно в два раза больше [5].

Аналогичный показатель рассмотрен и для соседних молекул на сетке Делоне (рис. 12). Если рассмотреть на этом рисунке максимальное значение частоты соседства, то видно, что вплоть до 20% содержания воды в растворе есть пары молекул, которые оказывались соседними во всех рассмотренных структурах. Такая же картина наблюдалась нами и в растворе этиленгликоля.

В работах [3] и [14] мы уже оценивали времена жизни водородной связи чистых веществ, воды и 1,3-ПД, на примере V-структур, рассчитанных методом молекулярной динамики при близкой температуре (293 К). Там траектории были менее продолжительны по сравнению с рассмотренными в настоящей статье. А именно, траектории для воды были длительностью менее 500 пс, а для 1,3ПД – чуть больше 1 нс. Соответствующее максимальное время жизни для воды составляло 75 пс, а для 1,3-ПД этот параметр равнялся дли-

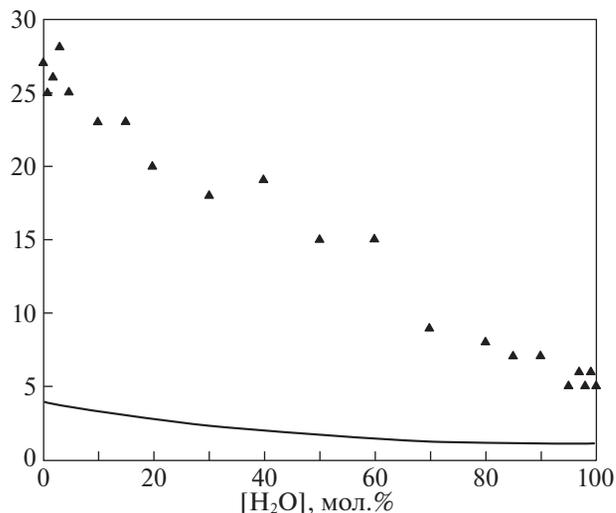


Рис. 11. Среднее значение частоты появления водородной связи среди рассмотренных 50 структур – сплошная линия. Черные треугольники – максимальное значение показателя.

тельности рассмотренной траектории – 1088 пс. Анализ траекторий, проведенный в настоящей работе, позволяет утверждать, что при 300 К времена жизни водородной связи для чистого 1,3-ПД не превышает 1500 пс, а для чистой воды не превышает 300 пс.

Таким образом, методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне исследована система H_2O – 1,3ПД при 300 К. Показано, что все молекулы во всем концентрационном интервале этой системы связаны в простран-

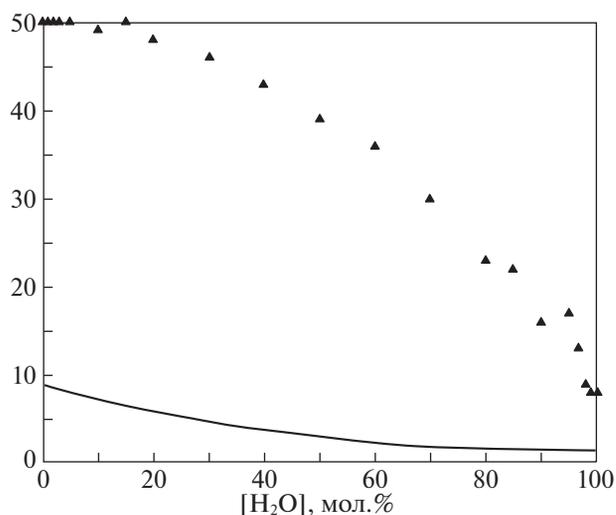


Рис. 12. Среднее значение частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных 50 структур – сплошная линия. Черные треугольники – максимальное значение показателя.

ственную сетку водородных связей. Получены следующие характеристики сеток: а) среднее значение количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, б) среднее количество Н-связей в структуре, связывающие различные пары молекул, в) среднее значение количества молекул 1,3ПД, имеющих внутримолекулярную водородную связь, г) среднее значение относительной частоты появления молекул 1,3-ПД с внутримолекулярной Н-связью. Максимальные и минимальные значения указанных величин. На концентрационных зависимостях описанных свойств выделяется область 40–70 мол. % воды, связанная с максимальным количеством смешанных Н-связей 1,3ПД – H₂O и ограниченная концентрационными зависимостями Н-связей H₂O – H₂O и 1,3ПД – 1,3ПД (рис. 3). В литературе эта область называется метастабильной и дает сильное переохлаждение жидкой фазы, объясняемое устойчивостью смешанной сетки, образованной водородными связями 1,3ПД–H₂O. Симплексы Делоне характеризуют межмолекулярное пространство в системе H₂O–1,3ПД и позволяют выделить ближайшее окружение молекулы. Получены следующие характеристики: а) среднее значение количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне, б) среднее значение водородных связей у одной молекулы, в) среднее значение количества соседей у одной молекулы, не связанных с нею водородной связью, и отдельно эти характеристики для молекулы H₂O и 1,3ПД. Максимальные и минимальные значения этих величин. Сравнение полученных величин с результатами аналогичных расчетов смешанных водородных сеток в системе H₂O–ЭГ показывает ряд отличий, объяснимых большим взаимодействием в системе 1,3ПД–H₂O, приводящим к экстремальным точкам на концентрационных зависимостях ряда физико-химических свойств в системе 1,3ПД–H₂O.

Основные расчеты были проведены на суперкомпьютерах в МСЦ РАН и ИПМ им. М.В. Келдыша РАН.

Исследование выполнено в рамках государственного задания в области фундаментальных научных исследований при финансовой под-

держке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00215.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baudo A., Cacela C., Duarte V.-L., Faustoc R.* // *Cryobiology*. 2002. V. 44. P. 150.
2. *Fortes A.D., Suard E.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 234501.
3. *Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 6. С. 855.
4. *Klein R.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 13931.
5. *Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии* 2021. Т. 95. № 7. С. 963.
6. *Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р., Хорошилов А.В.* // Там же. 2015. Т. 89. № 5. С. 882
7. *Nichols N., Skold R., Spink C., Wadso I.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 1976. V. 8. P. 993.
8. *Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии* 1993. Т. 67. № 6. С. 275.
9. *Cordray D.R., Kaplan L., Woyciesjes P.M., Kozak T.* // *Fluid Phas. Equilibria* 1996. V. 117. P. 146.
10. *Jabrane S., Letoffe J.M., Claudy P.* // *Termochimica Acta*. 1998. V. 311. P. 121.
11. *Takamuku T., Tsutsumi Y., Matsugami M., Yamaguchi T.* // *J. Phys. Chem. B* 2008. V. 112. P. 13300.
12. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкости. М.: Физ-мат. лит. 1961.
13. *Наберухин Ю.И., Волошин В.П., Медведев Н.Н.* // *Расплавы*. 1987. Т. 1. С. 71.
14. *Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K.* // *J. Mol. Liquids*. 2019. V. 283. P. 374.
15. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 926.
16. *Zaoui-Djelloul-Daouadji M., Mokbel I., Bahadur I. et al.* // *Thermochim. Acta* 2016. V. 642. P. 111.
17. *Родникова М.Н., Идиятуллин З.Ш., Солонина И.А.* // *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1270.
18. *Оре О.* Теория графов. М.: Наука, 1968. 352 с.
19. *Tarian R.E.* // *SIAM J. Comput.* 1972. V. 1. № 2. P. 146.
20. *Matsugami M., Takamuku T., Otomo T., Yamaguchi T.* // *J. Phys. Chem. B* 2006. V. 110. P. 12372.
21. *Rodnikova M.N., Barthel J.* // *J. Mol. Liquids* 2007. V. 131. P. 121.
22. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск, СО РАН, 2000. 213 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 536.912+544.6.018.4+544.353.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СТРОЕНИЕ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА
ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ© 2022 г. Е. В. Кузьмина^{a,*}, Е. В. Карасева^a, Д. Эрoглу^b, В. С. Колосницын^a^aУфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия^bУниверситет Богазичи (Boğaziçi University), Стамбул, Турция

*e-mail: kuzmina@anrb.ru

Поступила в редакцию 24.10.2021 г.

После доработки 19.11.2021 г.

Принята к публикации 22.11.2021 г.

Методом молекулярной динамики выполнено моделирование растворов LiClO_4 в сульфолане в широком диапазоне концентраций от 2×10^2 (0.2 М) до 7×10^3 моль/м³ (7 М) с применением силового поля OpSlaa. Установлено, что общее координационное число (сумма координационных чисел по сульфолану и аниону перхлората) катиона лития уменьшается с увеличением концентрации перхлората лития в растворе с 5.7 до 4.5. Показано, что, независимо от концентрации соли, сульфолан сольватирует один катион лития одним атомом кислорода, однако с увеличением концентрации соли выше 2×10^3 моль/м³ (2 М) (мольное соотношение Сульфолан/ $\text{LiClO}_4 < 5$) сульфолан выступает в качестве мостикового лиганда между двумя катионами лития; анион перхлората лития координируется с катионом лития одним атомом кислорода, только при мольном соотношении сульфолан/ $\text{LiClO}_4 = 1$ (концентрация соли 7×10^3 моль/м³) анион перхлората выступает в качестве мостикового лиганда и координируется сразу с несколькими катионами лития. Установлено, что при концентрации 2.35×10^3 моль/м³ (Сульфолан/ $\text{LiClO}_4 = 4$) происходит смена строения первой сольватной оболочки катиона лития; анион перхлората внедряется в нее, заполняя вакантные места в координационной сфере, возникающие в силу нехватки свободных молекул сульфолана.

Ключевые слова: молекулярная динамика, сульфолан, перхлорат лития, функция радиального распределения, сольватная оболочка, координационное число

DOI: 10.31857/S004445372205017X

Электролитные системы для литий-ионных, литий-серных и литиевых аккумуляторов должны обладать высокой электропроводностью, электрохимической устойчивостью в широком диапазоне электродных потенциалов, сохранять жидкофазное состояние как при низких, так и при высоких температурах, быть дешевыми, доступными и безопасными для природы и человека.

Большой интерес вызывают концентрированные растворы литиевых солей в апротонных дипольных растворителях, получившие название сольватные ионные жидкости [1]. Повышенное внимание к подобным растворам объясняется их высокой термической и химической устойчивостью [2], пожароустойчивостью вплоть до негорючести [3–5]. Применение концентрированных растворов электролитов в аккумуляторах позволяет улучшить их характеристики, благодаря:

– формированию более однородного SEI на литиевом электроде, подавляющему образование дендритов лития [4, 6, 7, 9];

– уменьшению коррозии алюминиевого токового коллектора [7, 8];

– улучшению интеркаляции ионов лития в графитовый электрод;

– подавлению взаимодействия полисульфидов лития с металлическим литиевым электродом в литий-серных ячейках [9, 10].

Свойства высококонцентрированных растворов и строение сольватов катионов лития исследуются как экспериментальными [11, 12], так и теоретическими методами квантовой химии и молекулярной динамики (МД) [13–17]. Методами МД наиболее подробно изучены высококонцентрированные растворы литиевых солей в органических карбонатах [13, 18]. Например, в работе [13] подробно описываются свойства и строение растворов LiPF_6 в пропиленкарбонате.

С увеличением концентрации солей в электролитных растворах образуются контактные ионные пары и поли-ионные комплексы, что влияет на транспортные свойства электролитных си-

стем, такие как электропроводность, вязкость, коэффициенты диффузии компонентов. Например, при увеличении концентрации соли 0.5 до 4 моль/кг координационное число катиона лития по пропиленкарбонату уменьшается с 4 до 2.4, а по аниону гексафторфосфата — увеличивается до 1.6 [13]. Авторы [13] предположили, что увеличение стабильности электролитных растворов с ростом концентрации соли обусловлено изменениями состава координационной оболочки катиона лития и структуры растворов.

Один из перспективных растворителей для электролитов литий-ионных и литий-серных аккумуляторов — сульфолан (SL) [19]. Сульфолан обладает высокой диэлектрической проницаемостью, химической и электрохимической устойчивостью, хорошо растворяет и ионизирует электролитные соли, нетоксичен, пожаро- и взрывобезопасен [19–22]. Несмотря на перспективность применения сульфолана в качестве растворителя для электролитных растворов энергоёмких аккумуляторов теоретическим исследованиям структуры и физико-химических свойств растворов литиевых солей в сульфолане уделено значительно меньшее внимание [23–26]. Концентрированные растворы некоторых литиевых солей в сульфолане ($C > 1 \times 10^3$ моль/м³ (1М)) изучены экспериментальными методами [27, 28]. Установлено, что концентрированные растворы литиевых солей обладают удовлетворительной электропроводностью, а литий-ионные аккумуляторы с такими электролитами показывают улучшенные характеристики [27].

Цель настоящей работы — исследование методами МД влияния концентрации перхлората лития в сульфолане на строение сольватных комплексов катионов лития в растворах, а также на физико-химические свойства растворов (плотность, вязкость, коэффициенты самодиффузии компонентов раствора и др.).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование растворов перхлората лития в сульфолане методом классической молекулярной динамики проводили в программном пакете Gromacs version 2019.1 [29]. Использовали неполяризуемое силовое поле Oplaa [30]. Константы, описывающие силовое поле, рассчитывали с помощью интернет сервиса LigParGen группы Jorgensen [31].

Подготовку системы к МД проводили согласно процедуре, описанной в [32]. В бокс размерами 5×10^{-9} м \times 5×10^{-9} м \times 5×10^{-9} м ($50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$) с периодическими граничными условиями помещали заданное количество ионов фоновой соли и молекул растворителя. Соотношение ионов фоновой соли и молекул растворителя бы-

ло в диапазоне 1/50 — 1/1. Шаг интегрирования 1×10^{-15} с (1 фс).

После минимизации энергии с критериями сходимости 1000 кДж/моль проводили уравнивание системы следующим образом: первоначально уравнивали систему в изобарно-изотермическом ансамбле (*NPT*) в течение 4×10^{-10} с (400 пс) при 20.27×10^6 Па (200 атм), затем — в течение 2×10^{-8} с (20 нс) при 101325 Па (1 атм) и 303 К. Уравнивание системы проводили аналогично [32].

Для расчета плотности системы выполняли симуляцию в *NPT*-ансамбле для сбора данных в течение 2×10^{-8} с (20 нс) при 101325 Па (1 атм) и 303 К. Для расчета вязкости, коэффициентов самодиффузии и электропроводности выполняли симуляцию в изохорно-изотермическом (*NVT*) ансамбле в течение $(1-4) \times 10^{-8}$ с (10–40 нс).

Постоянную температуру ($T = 303$ К) поддерживали термостатом Нозе–Хувера [33, 34] с параметром $\tau = 2 \times 10^{-13}$ с (0.2 пс). Давление поддерживали постоянным (101325 Па (1 атм)) баростатом Берендсен [35] с параметром $\tau = 2 \times 10^{-13}$ с (0.2 пс).

В начальный момент времени атомам придавали случайные (по величине и направлению) скорости, нормированные таким образом, чтобы кинетическая энергия системы соответствовала заданной температуре. Для каждого объекта выполняли несколько последовательных моделирований для подсчета данных и оценки погрешностей. В последовательных моделированиях результаты статистически независимы и нормально распределены. Погрешность параллельных расчетов плотности не превышала 0.5%, электропроводности, коэффициентов диффузии и вязкости — 15%, координационного числа — 5%.

Размеры молекул сульфолана и аниона перхлората лития рассчитывали в программном пакете Chemcraft version 1.8. Диаметр частиц рассчитывали как диаметр столкновения частиц (collision diameter). Объекты моделирования и параметры силового поля представлены во вспомогательных материалах (рис. 1s, табл. 1s–4s). Расчет физико-химических свойств растворов выполняли с помощью пакетов моделирования, реализованных в GROMACS, аналогично работе [36].

Авторами [37–39] утверждается, что в неполяризуемых силовых полях переоцениваются межмолекулярные взаимодействия, что приводит к занижению расчетных величин электропроводности и коэффициентов самодиффузии. Для нивелирования этого эффекта заряды катионов и анионов растворенных солей уменьшают обычно на 10–30% [37–39]. Ранее [36] с целью более точного описания свойств и строения 1М раствора перхлората лития в сульфолане нами было выполнено моделирование растворов методом МД с при-

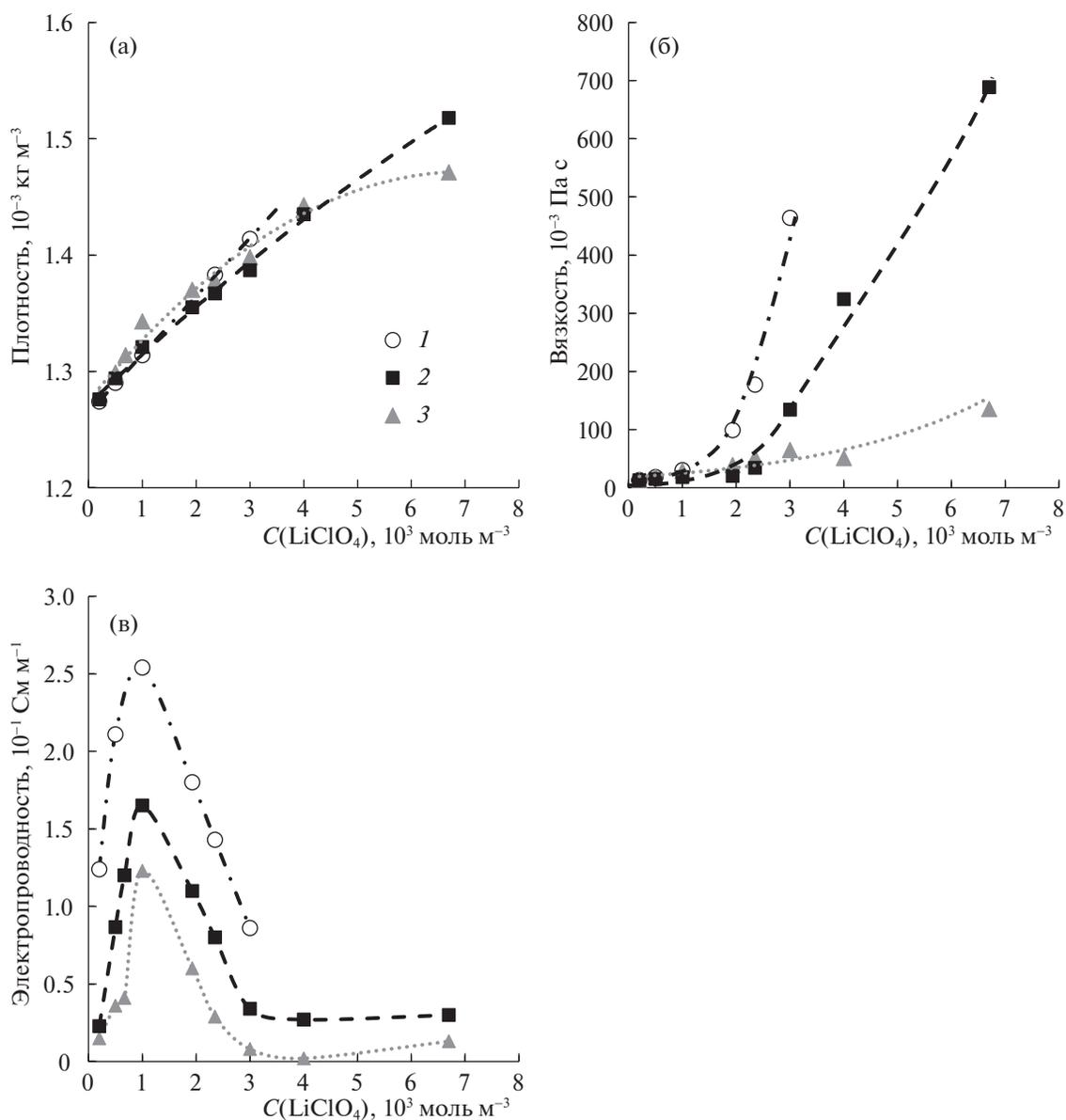


Рис. 1. Изотермы плотности (а), вязкости (б), электропроводности (в) растворов перхлората лития в сульфолане при 303 К; 1 – экспериментальные данные [28], 2 – расчет при 100%-ном учете заряда противоположных ионов, 3 – расчет при 80%-ном учете заряда противоположных ионов.

менением этого подхода – заряды катиона лития и аниона перхлората были уменьшены до 70, 80 и 90%. Наиболее оптимальные результаты были получены при учете зарядов противоположных ионов 80% [36]. Поэтому мы выполняли моделирование методом МД при 100 и 80% учета заряда противоположных ионов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние концентрации на физико-химические свойства растворов перхлората лития в сульфолане

В диапазоне концентраций $(0-3) \times 10^3 \text{ моль м}^{-3}$ ($0-3 \text{ М}$) расчетные величины плотности раство-

ров перхлората лития в сульфолане отличались от экспериментально измеренных менее чем на 1% (рис. 1а). Расчетные величины вязкости хорошо совпадают с экспериментально измеренными только для разбавленных растворов перхлората лития в сульфолане при концентрации ниже $1 \times 10^3 \text{ моль м}^{-3}$ (1 М) (рис. 1б). С увеличением концентрации фоновой соли различие между расчетными и измеренными величинами существенно увеличивается. При увеличении концентрации перхлората лития выше $3 \times 10^3 \text{ моль м}^{-3}$ (3 М, молярное соотношение $\text{LiClO}_4/\text{SL} \geq 1/3$) наблюдается отклонение рассчитанных значений вязко-

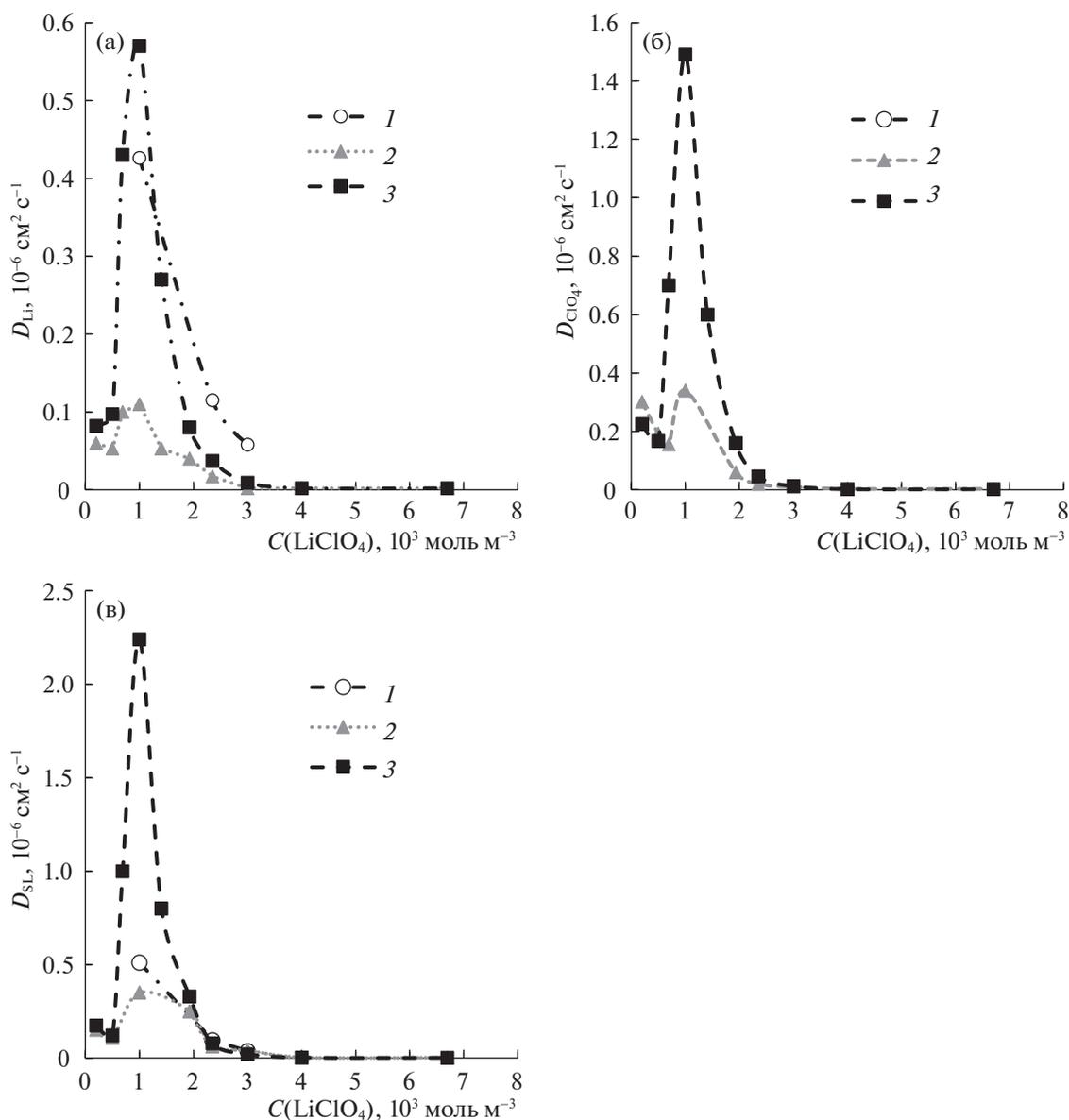


Рис. 2. Влияние концентрации перхлората лития на коэффициенты самодиффузии катионов лития (а), аниона перхлората (б) и сульфолана (в) в растворах перхлората лития в сульфолане; 1 – экспериментальные данные [28], 2 – расчет при 100%-ном учете заряда противоионов, 3 – расчет при 80%-ном учете заряда противоионов.

сти раствора от линии тренда в пределах ошибки расчетов (рис. 1б).

При уменьшении степени учета заряда противоионов до 80% рассчитанные значения вязкости концентрированных растворов перхлората лития в сульфолане становятся более сопоставимы с измеренными величинами, однако расчетные значения все еще существенно ниже измеренных.

Формы рассчитанных изотерм электропроводности растворов перхлората лития в сульфолане подобны экспериментально измеренным (рис. 1в). Изотермы удельной электропроводности имеют колоколообразную форму с максимумом при концентрации соли $1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$. Учет

заряда противоионов не оказывает влияния на форму изотерм электропроводности раствора перхлората лития в сульфолане. Однако при 80%-ном учете заряда противоионов рассчитанные величины удельной электропроводности ближе к экспериментально измеренным, хотя все равно меньше.

Коэффициенты диффузии катионов лития, анионов перхлората и сульфолана первоначально увеличиваются с ростом концентрации соли до $1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ (рис. 2), несмотря на увеличение вязкости растворов (рис. 1б), при концентрации $1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ они достигают максимума. При дальнейшем увеличении концентрации соли с $1 \times$

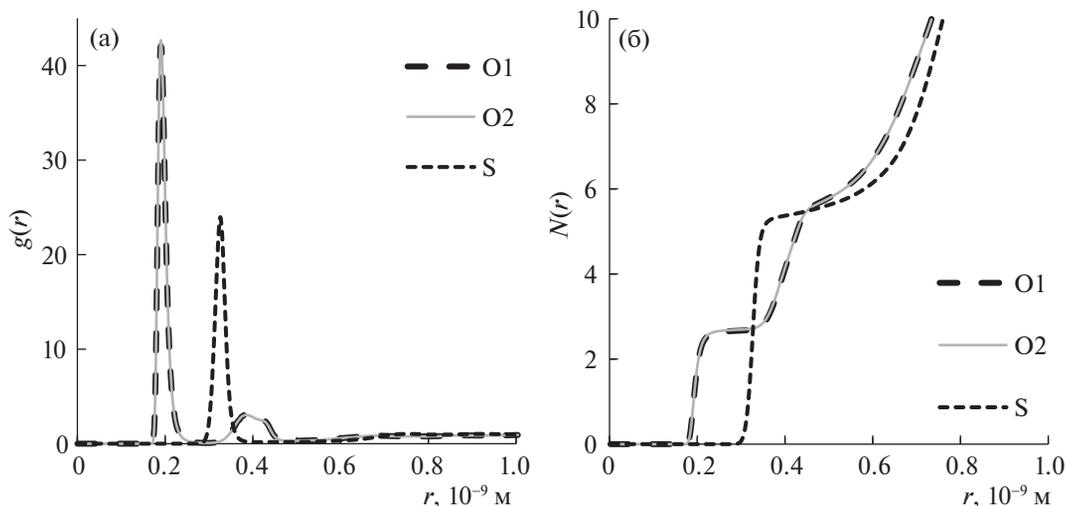


Рис. 3. Функция радиального распределения атомов O и S сульфолана (а) и ее интеграл (б) вокруг катиона лития в 1×10^3 моль/м³ растворе LiClO₄ в сульфолане. В легенде обозначены атомы серы и кислорода сульфолана.

$\times 10^3$ до 3×10^3 моль/м³ коэффициенты диффузии уменьшаются, достигают минимальных значений и при дальнейшем увеличении концентрации соли практически не изменяются. В большинстве случаев коэффициенты диффузии уменьшаются с ростом концентрации соли в растворах [40], за исключением некоторых случаев [41–43].

В работе [28] приведены экспериментально измеренные величины коэффициентов самодиффузии катионов лития и сульфолана в растворах перхлората лития в сульфолане, измеренные в диапазоне концентраций $(1-3) \times 10^3$ моль/м³. Рассчитанные нами величины D_{Li} и D_{SL} близки к экспериментальным.

Величина учета заряда противоионов не оказывает влияния на форму изотерм коэффициентов самодиффузии катионов лития, анионов перхлората и сульфолана (рис. 2), но влияет на рассчитанные значения. Рассчитанные величины коэффициентов диффузии при 80%-ной степени учета заряда значительно (в 3–5 раз) превышают рассчитанные при 100%-ной степени учета зарядов противоионов (рис. 2).

Координационные числа и структуры сольватных оболочек катиона лития в растворах перхлората лития в сульфолане

Функции радиального распределения. С целью исследования строения сольватных оболочек катионов лития в растворах перхлората лития в сульфолане были рассчитаны и построены функции радиального распределения (ФРР) атомов кислорода и серы сульфолана и атомов кислорода и хлора перхлоратного аниона вокруг катиона лития в зависимости от концентрации соли. По-

скольку большинство форм кривых ФРР подобны, с целью экономии места приведены кривые, только наиболее ярко отличающиеся между собой.

Независимо от концентрации соли и от учета степени заряда противоионов на кривых ФРР атомов кислорода сульфолана вокруг катиона лития ($g(O(SL)-Li)$) наблюдаются два пика (рис. 3а): первый узкий четкий расположен при 1.9×10^{-10} м (0.19 нм) и второй уширенный – при 4.1×10^{-10} м (0.41 нм). Разница между положениями максимумов пиков (2.2×10^{-10} м (0.22 нм)) сопоставима с расстоянием между атомами кислорода в молекуле сульфолана (2.56×10^{-10} м (0.256 нм)). Таким образом, второй нечеткий уширенный пик на кривых $g(O(SL)-Li)$, вероятно, обусловлен вторым атомом кислорода той же молекулы сульфолана. Поскольку молекула сульфолана может ориентироваться под разными углами по отношению к катиону лития, второй пик – уширенный с нечетким максимумом.

ФРР второго атома кислорода сульфолана вокруг катиона лития полностью совпадает с ФРР первого атома кислорода сульфолана (рис. 3а). Это указывает на то, что вероятность сольватации катиона лития первым или вторым атомом кислорода сульфолана – одинакова. Подтверждением этому служит совпадение интегральных кривых радиальных функций распределения атомов кислорода сульфолана вокруг катиона лития (рис. 3б).

Аналогично, независимо от концентрации соли в системе и степени учета заряда противоионов, на кривых ФРР атома серы сульфолана вокруг катиона лития $g(S(SL)-Li)$ наблюдается один узкий четкий пик с максимумом при $3.3 \times$

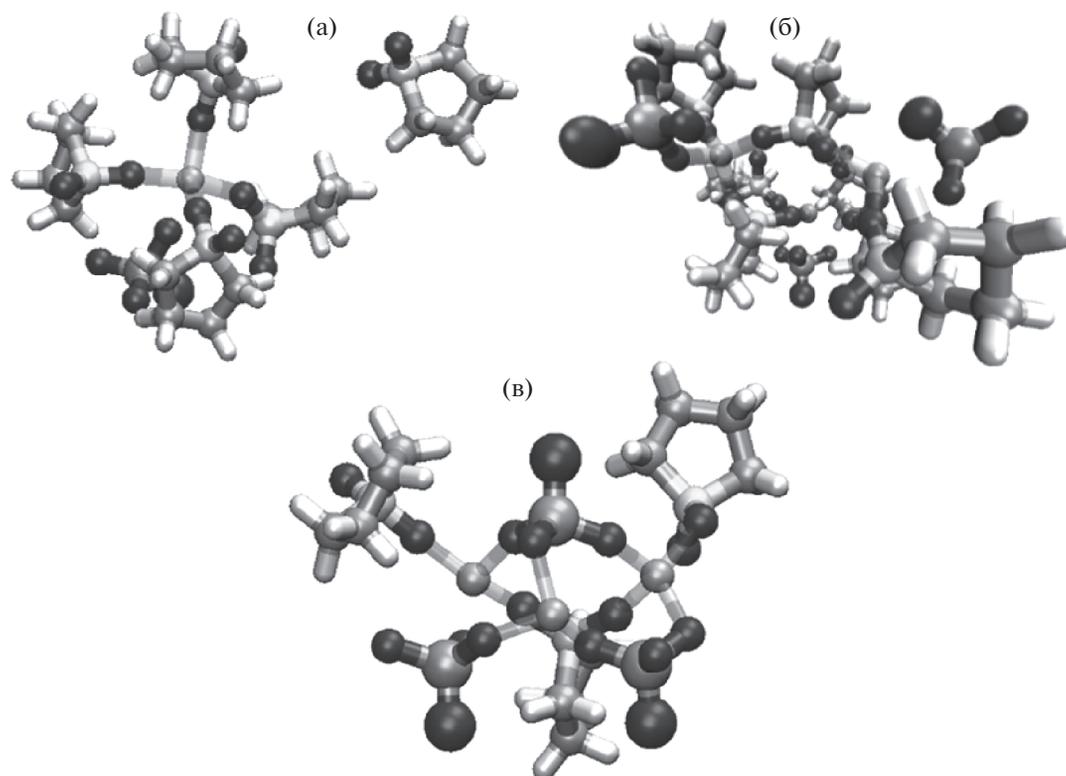


Рис. 4. Мгновенные снимки молекулярно-динамических ячеек LiClO_4 + сульфолан; мольное соотношение $\text{SL}/\text{LiClO}_4 = 5/1$ (а), $3/1$ (б) и $1/1$ (в).

$\times 10^{-10}$ м (0.33 нм), положение которого смещено относительно положения максимума ФРП $\text{Li}-\text{O}$ на 1.4×10^{-10} м (0.14 нм), что сопоставимо с длиной связи $\text{S}-\text{O}$ (1.48×10^{-10} м (0.148 нм)). Таким образом, можно предположить, что катион лития взаимодействует лишь с одним атомом кислорода сульфолана, а второй атом кислорода не участвует в сольватации катиона лития и обращен в противоположную от него сторону. Это подтверждают мгновенные снимки молекулярно-динамических ячеек LiClO_4 + сульфолан (рис. 4а).

На интегральных кривых функций радиального распределения $g(\text{O}(\text{SL})-\text{Li})$ и $g(\text{S}(\text{SL})-\text{Li})$ наблюдаются две и одна ступени, соответственно. Высота ступеней на интегральных кривых функций радиального распределения атомов кислорода вокруг катионов лития — одинакова. Это указывает на то, что первая ступень соответствует атому кислорода, который координирует катион лития, а вторая — второму атому кислорода. Наличие ступеней указывает на образование достаточно структурированной первой сольватной оболочки катиона Li^+ в растворе перхлората лития в сульфолане.

Концентрация соли и степень учета заряда противоионов оказывают влияние на формы ФРП различных атомов кислорода перхлоратного

аниона вокруг катионов лития $g(\text{O}(\text{ClO}_4)-\text{Li})$ (рис. 5): отличаются высоты пиков, максимумы которых расположены на расстоянии 2.1×10^{-10} и 4.6×10^{-10} м (0.21 и 0.46 нм) от Li^+ , а высота третьего пика ФРП (при 7.6×10^{-10} м (0.76 нм)) — примерно одинакова для всех атомов кислорода перхлоратного аниона.

В перхлоратном анионе расстояние между атомами кислорода составляет 2.5×10^{-10} м (0.25 нм). Именно на эту величину смещен второй пик на кривых $g(\text{O}(\text{ClO}_4)-\text{Li})$. Вероятно, второй максимум обусловлен другими атомами кислорода, входящими в перхлоратный анион, а третий широкий пик с максимумом при 7.6×10^{-10} м (0.76 нм) может быть отнесен к атомам кислорода перхлоратного аниона, не входящего в состав координационной сферы катиона лития.

Следует отметить, что с увеличением концентрации соли в растворе соотношение высот максимумов пиков на кривых $g(\text{O}(\text{ClO}_4)-\text{Li})$ изменяется: высота первого пика увеличивается, а второго и третьего, по сравнению с первым, — уменьшается. Третий пик постепенно исчезает с увеличением концентрации соли. Изменение соотношения высот пиков на кривых функций радиального распределения указывает на то, что перхлоратный анион постепенно входит в первую

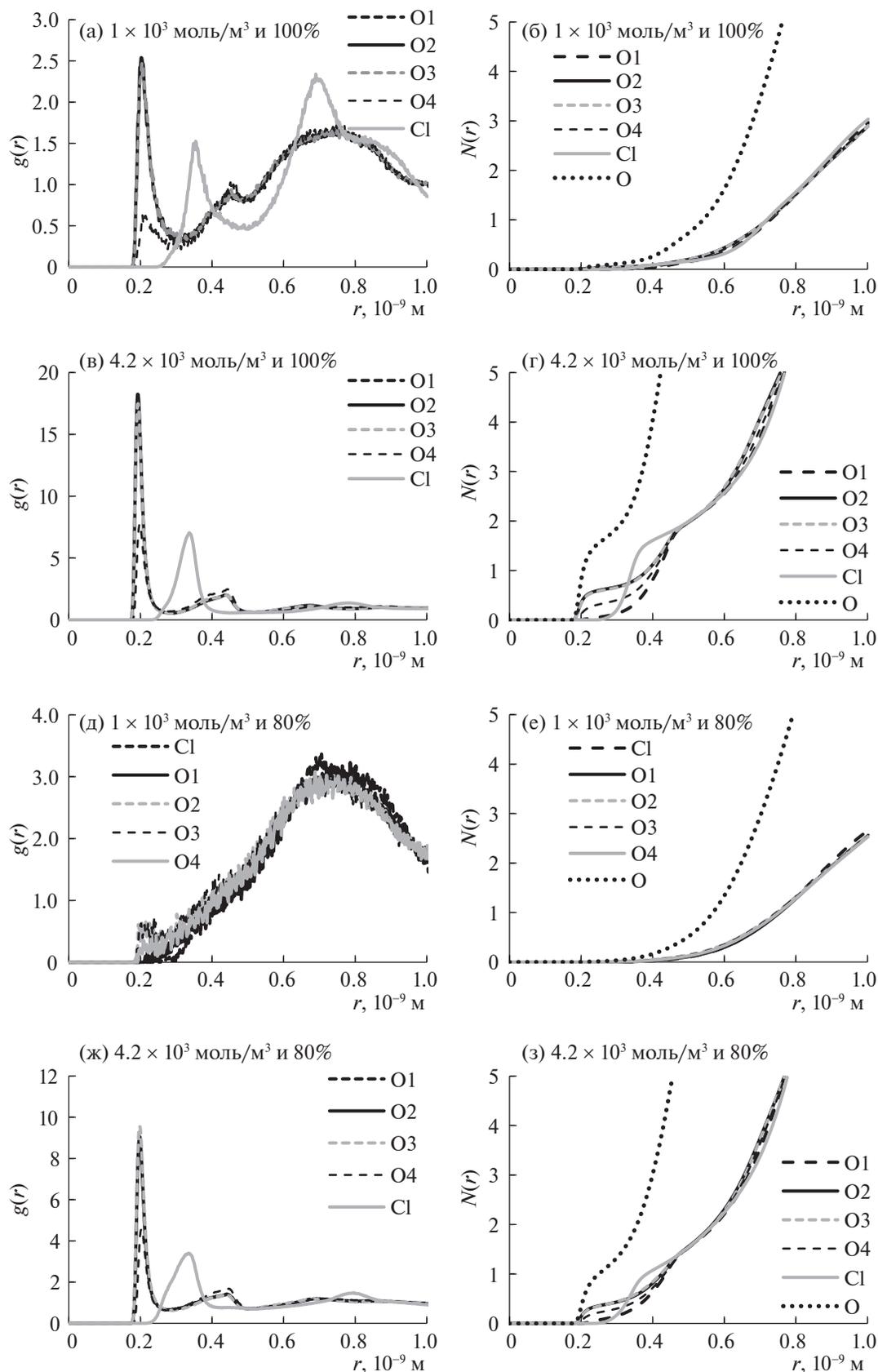


Рис. 5. Функции радиального распределения атомов О и Cl, входящих в анионы перхлората, вокруг катиона лития в 1×10^3 (а, д) и 4.2×10^3 моль/м³ (в, ж) растворах LiClO₄ в сульфолане (LiClO₄/SL = 1/10 и 1/2 моль) и их интегралы (б, г, е, з). В легенде обозначены атомы хлора и кислорода.

сольватную оболочку катиона лития. Это подтверждают мгновенные снимки молекулярно-динамических ячеек $\text{LiClO}_4 + \text{сульфофан}$ (рис. 4).

Аналогичные изменения форм ФРР наблюдаются и для кривых $g(\text{Cl}(\text{ClO}_4)\text{—Li})$ (рис. 5). В разбавленных растворах перхлората лития в сульфолане на кривой ФРР атома хлора вокруг катиона лития находятся два пика, максимумы которых расположены при 3.6×10^{-10} и 6.6×10^{-10} м (0.36 и 0.66 нм). Таким образом, перхлоратный анион может входить в первую и вторую сольватные оболочки катиона лития. Постепенно, с увеличением концентрации соли, высота второго максимума уменьшается, а первого — увеличивается. Это указывает на то, что в разбавленных растворах анион перхлората преимущественно находится во второй сольватной оболочке, и по мере увеличения концентрации соли анион перемещается из второй в первую сольватную оболочку.

Аналогично высота первого пика на кривой ФРР $g(\text{Cl}(\text{ClO}_4)\text{—Li})$ уменьшается относительно высоты второго пика с увеличением концентрации соли в растворе.

Форма интегральных кривых ФРР $g(\text{O}(\text{ClO}_4)\text{—Li})$ и $g(\text{Cl}(\text{ClO}_4)\text{—Li})$ изменяется с увеличением концентрации перхлората лития в сульфолане — постепенно на интегральных кривых проявляются ступени (рис. 5), начиная с концентрации соли 2×10^3 моль/м³. Отсутствие ступеней на интегральных кривых для разбавленных растворов указывает на то, что расположение аниона перхлората в первой сольватной оболочке катиона лития — не структурировано, в отличие от молекул сульфолана. По мере увеличения концентрации соли состав и строение первой сольватной оболочки катиона лития изменяются — в нее входит анион перхлората лития. Таким образом, сольватная оболочка катиона лития становится структурированной как по сульфолану, так и по аниону перхлората с увеличением концентрации фоновой соли.

На формы ФРР атомов кислорода и хлора перхлоратного аниона вокруг катионов лития также оказывает влияние учет заряда противоионов независимо от концентрации соли (рис. 5). Высота первого пика относительно высот второго и третьего пиков на кривых ФРР $\text{O}(\text{ClO}_4)\text{—Li}$ уменьшается с уменьшением доли учета заряда противоионов в растворе. Уменьшенные интенсивности максимумов на кривых ФРР с уменьшением учета заряда противоионов может указывать на ослабление взаимодействия катиона лития и атомов кислорода перхлоратного аниона.

Координационное число

Координационные числа (КЧ) катиона лития, рассчитанные по каждому атому кислорода суль-

фолана, равны между собой во всем изученном диапазоне концентраций (рис. 2), а их сумма равна рассчитанному координационному числу катиона лития по атому серы сульфолана (рис. 6а,в) во всем диапазоне концентраций. Это указывает на то, что сульфолан координируется с катионом лития одним атомом кислорода независимо от концентрации соли в пределах концентраций $(0.2\text{—}7) \times 10^3$ моль/м³.

Рассчитанные координационные числа катиона лития по сульфолану уменьшаются нелинейно с концентрацией перхлората лития в растворе (рис. 6а). Зависимость КЧ от концентрации соли представляет собой нечеткую кривую S-образной формы с перегибом в области концентрации $(2\text{—}2.4) \times 10^3$ моль/м³. Наиболее четко перегиб проявляется на кривых изменения расчетных координационных чисел лития по сульфолану от мольного соотношения SL/LiClO_4 . Независимо от степени учета заряда перегиб наблюдается при мольном соотношении, равном 4 (что соответствует концентрации соли 2.35×10^3 моль/м³).

Наблюдаемый перегиб на зависимости координационного числа катиона лития от концентрации перхлората лития указывает на смену состава сольватной оболочки катиона лития. Следует отметить, что при мольном соотношении $\text{SL}/\text{Li} < 4$ (концентрация соли выше 2.35×10^3 моль/м³) координационное число катиона лития по сульфолану становится больше мольного соотношения SL/LiClO_4 . Это возможно только, если сульфолан координирует одновременно два катиона лития, выступая мостиковым лигандом между ними. Данную гипотезу подтверждают мгновенные снимки системы $\text{LiClO}_4\text{—SL}$ (рис. 4).

Координационное число катиона лития, рассчитанное как сумма КЧ по всем атомам кислорода перхлоратного аниона, соответствует рассчитанному КЧ по атому хлора аниона перхлората во всем диапазоне исследуемых концентраций (рис. 3). Таким образом, катион лития координируется с одним атомом кислорода перхлоратного аниона. В дальнейшем при обсуждении результатов мы будем понимать под координационным числом катиона лития по перхлоратному аниону сумму рассчитанных координационных чисел по всем атомам кислорода аниона.

С увеличением концентрации перхлората лития в сульфолане координационное число катиона лития по перхлоратному аниону увеличивается (рис. 6б). Следует отметить, что зависимость координационного числа катиона лития по перхлоратному аниону от концентрации соли также имеет S-образную форму с точкой перегиба при концентрации $\sim 2.4 \times 10^3$ моль/м³ (рис. 6б). На кривой зависимости координационного числа катиона лития по перхлоратному аниону от моль-

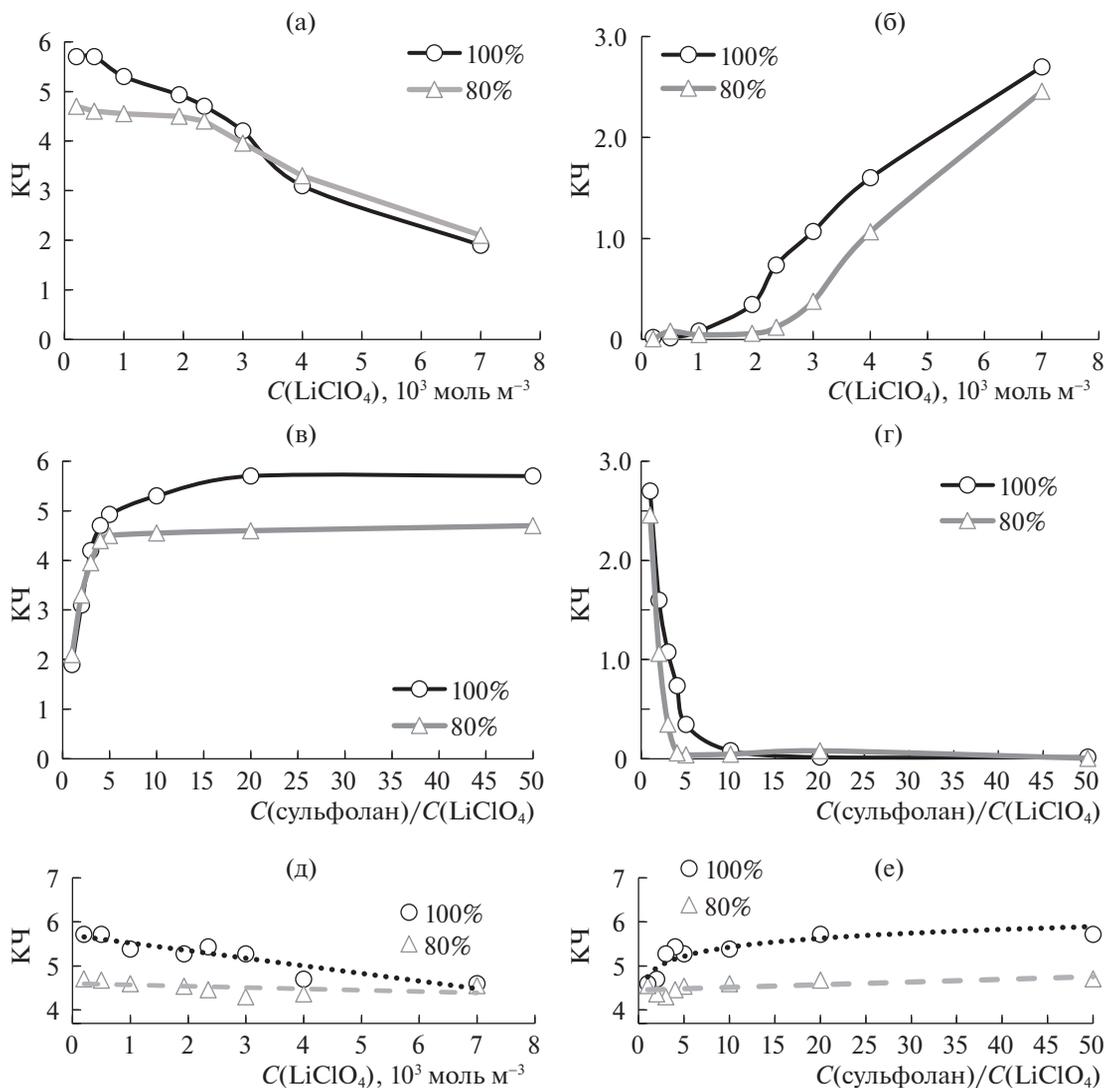


Рис. 6. Изменение координационных чисел катиона лития по атомам кислорода сульфолана (а, в), аниона ClO_4^- (б, г) и общее (д, е) с увеличением концентрации соли; в легенде указана степень учета заряда противоионов.

ного соотношения SL/LiClO_4 перегиб — более четкий и располагается при мольном соотношении, равном 4 (рис. 6г), независимо от степени учета заряда противоионов при выполнении моделирования методом МД.

Следует отметить, что при мольном соотношении $\text{SL}/\text{LiClO}_4 = 1$ (концентрация соли $\sim 7 \times 10^3$ моль/м³) координационное число лития по перхлоратному аниону составляет 2.5. Это указывает на то, что анион перхлората способен координироваться одновременно с несколькими катионами лития, выступая мостиковым лигандом между ними. Данную гипотезу подтверждают мгновенные снимки системы $\text{LiClO}_4 - \text{SL}$ (рис. 4).

Учет заряда противоионов оказывает влияние на величины рассчитанных координационных чисел катионов лития по сульфолану и перхло-

ратному аниону, однако не влияет на форму кривых изменения координационных чисел катиона лития по сульфолану и по перхлоратному аниону (рис. 6). Например, для разбавленных растворов при 100%-ном учете заряда противоионов КЧ лития по сульфолану составляет 5.7, а при 80%-ном учете зарядов — 4.7. По мере увеличения концентрации соли КЧ при 100%-ном учете зарядов постепенно уменьшается и по достижении концентрации соли 2.4×10^3 моль/м³ становится равным КЧ, рассчитанному при 80%-ном учете зарядов. При дальнейшем увеличении концентрации КЧ, рассчитанные двумя способами, уменьшаются одинаково и достигают 2 при концентрации соли $\sim 7 \times 10^3$ моль/м³.

Учет заряда противоионов оказывает более сильное влияние на рассчитанные координаци-

онные числа катионов лития по аниону перхлората, чем по сульфолану (рис. 6). Для разбавленных растворов ($C \leq 1$) при 100%- и 80%-ном учете заряда противоионов КЧ лития по перхлорату близко к нулю. При увеличении концентрации соли при 100%-ном учете заряда КЧ лития по перхлорату становится больше рассчитанного при 80%-ном учете заряда, и различие увеличивается с ростом концентрации соли.

Рассчитанные величины координационного числа лития по сульфолану в разбавленных растворах ($C < 2 \times 10^3$ моль/м³) согласуются с литературными данными. Обычно координационное число катиона лития в 1×10^3 моль/м³ растворах изменяется в диапазоне 4–5 [44].

Общее координационное число катиона лития — сумма координационных чисел по сульфолану и перхлоратному аниону несколько уменьшается с увеличением концентрации соли в растворе (рис. 6д,е). Рассчитанные общие координационные числа катиона лития отклоняются от линий тренда в пределах ошибки расчета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено моделирование методом молекулярной динамики с применением силового поля Orpslaa растворов LiClO₄ в сульфолане в широком диапазоне концентрация $(0.2-7) \times 10^3$ моль/м³. Рассчитаны физико-химические свойства растворов и смоделировано строение сольватов катиона лития.

Установлено, что в растворах с концентрацией ниже 2×10^3 моль/м³ LiClO₄ (мольное соотношение SL/LiClO₄ > 4) сульфолан координируется с катионом лития одним атомом кислорода сульфоновой группы. При концентрации перхлората лития выше 2×10^3 моль/м³ (мольное соотношение SL/LiClO₄ ≤ 4) сульфолан может координироваться с двумя катионами лития каждым своим атомом кислорода, выступая в качестве мостикового лиганда.

Показано, что при концентрации 2.35×10^3 моль/м³ (SL/LiClO₄ = 4) происходит смена строения первой сольватной оболочки катиона лития. Анион перхлората внедряется в нее, заполняя вакантные места в координационной сфере, возникающие в силу нехватки свободных молекул сульфолана. Анион перхлората лития координируется с катионом лития одним атомом кислорода. Только при мольном соотношении SL/LiClO₄ = 1 (концентрация соли 7×10^3 моль/м³) анион перхлората выступает в качестве мостикового лиганда и координируется сразу с несколькими катионами лития.

Общее координационное число катиона лития уменьшается с увеличением концентрации перхлората лития в растворе с 5.7 до 4.5.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ТУБИТАК в рамках научного проекта № 21-53-46005 и Совета по научным и технологическим исследованиям Турции (TUBITAK), грант № 220N164.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит результатов каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mandai T., Yoshida K., Ueno K. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. I. 19. P. 8761. <https://doi.org/10.1039/C4CP00461B>
2. Hou J., Lu L., Wang L. et al. // Nature Comm. 2020. V. 11. P. 5100. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18868-w>
3. Wang Z., Sun Y., Mao Y. et al. // Energy Storage Materials. 2020. V. 30. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.020>
4. Shi P., Zheng H., Liang X. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. I. 35. P. 4453. <https://doi.org/10.1039/C8CC00994E>
5. Yu Z., Zhang J., Wang C. et al. // J. Energy Chem. 2020. V. 51. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.034> 2095-4956
6. Jeong S.-K., Seo H.-Y., Kim D.-H. et al. // Electrochem. Comm. 2020. V. 10. I. 4. P. 635. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.006>
7. Liu X., Shen C., Gao N. et al. // Electrochim. Acta. 2018. V. 289. P. 422. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.085>
8. Xiang L., Ou X., Wang X. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 17924. [doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.202006595](https://doi.org/10.1002/anie.202006595)
9. Zhao H., Gu J., Gao Y. et al. // J. Energy Chem. 2020. V. 51. P. 362. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.044>
10. Zheng J., Fan X., Ji G. et al. // Nano Energy. 2018. V. 50. P. 431. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.065>
11. Kameda Y., Saito S., Umebayashi Y. et al. // J. Mol. Liquids. 2016. V. 217. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.004>

12. *Kankanamge S.R.G. and Kuroda D.G.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 1965.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10795>
13. *Mynam M., Ravikumar B., Rai B.* // J. Mol. Liquids. 2019. V. 278. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.153>
14. *Ravikumar B., Mynam M., Rai B. et al.* // Ibid. 2020. V. 300. P. 112252.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112252>
15. *Yamaguchi T., Yamada H., Fujiwara T. et al.* // Ibid. 2020. V. 312. P. 113288.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113288>
16. *Kumar N., and Seminario J.M.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. I. 30. P. 16322.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03709>
17. *Ong M.T., Verners O., Draeger E.W. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. I. 4. P. 1535.
<https://doi.org/10.1021/jp508184f>
18. *Kararantos A.V., Ohba T., Cai Q.* // J. Mol. Liquids. 2020. V. 320. P. 114351.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114351>
19. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries (Ed.: T.R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue), Modern Aspects of Electrochemistry. Springer, 2014. P. 476.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
20. *Karaseva E.V., Kuzmina E.V., Kolosnitsyn D.V. et al.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 296. P. 1102.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.019>
21. *Sheina L.V., Kuz'mina E.V., Karaseva E.V. et al.* // Russ. J. App. Chem. 2018. V. 91. I. 9. P. 1427.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218090045>
22. *Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 7324.
<https://doi.org/10.1002/chem.201600040>
23. *Kumar G., Kartha T.R., Mallik B.S.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. I. 46. P. 26315.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06581>
24. *Mukherji S., Avula N.V.S., Balasubramanian S.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 28285.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04243>
25. *Lourenço T.C., Zhang Y., Costa L.T. et al.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 193834.
<https://doi.org/10.1063/1.5016276>
26. *Alvarado J., Schroeder M.A., Zhang M. et al.* // Materials Today. 2018. V. 21. P. 341.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.005>
27. *Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. I. 23. P. 14229.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02625>
28. *Dokko K., Watanabe D., Ugata Y. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. I. 47. P. 10736.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09439>
29. *van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. I. 16. P. 1701.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20291>
30. *Jorgensen W.L., Tirado-Rives J.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 1657.
<https://doi.org/10.1021/ja00214a001>
31. *Dodda L.S., Cabeza de Vaca I., Tirado-Rives J. et al.* // Nucleic Acids Research. 2017. V. 45. I. W1. P. W331.
<https://doi.org/10.1093/nar/gkx312>
32. *Yamaguchi T., Yamada H., Fujiwara T. et al.* // J. Mol. Liquids. 2020. V. 312. P. 113288.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113288>
33. *Nose S.* // Mol. Physics. 1984. V. 52. P. 255.
<https://doi.org/10.1080/00268978400101201>
34. *Hoover W.G.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. I. 3 P. 1695.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>
35. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. I. 8. P. 3684.
<https://doi.org/10.1063/1.448118>
36. *Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Колосницын В.С.* // Журн. физ. химии. 2022. Принято в печать Т. 96. № 1. С. 86. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010174>
37. *Leontyev I., Stuchebrukhov A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 2613.
<https://doi.org/10.1039/C0CP01971B>
38. *Self J., Fong K.D., Persson K.A.* // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. I. 12. P. 2843.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02118>
39. *Liu H., Maginn E.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 124507.
<https://doi.org/10.1063/1.3643124>
40. *Saito Y., Yamamoto H., Nakamura O. et al.* // J. Power Sources. 1999. V. 81–82. P. 772.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00101-9)
41. *Capiglia C., Saito Y., Kageyama H. et al.* // J. Power Sources. 1999. V. 81–82. P. 859.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00237-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00237-7)
42. *Verbrugge M.W., Koch B.J., Schneider E.W.* // J. Appl. Electrochem. 2000. V. 30. I. 3. P. 269.
<https://doi.org/10.1023/A:1003984511421>
43. *Lee S.-I., Jung U.-H., Kim Y.-S. et al.* // Korean J. Chem. Eng. 2002. V. 19. I. 4. P. 638.
<https://doi.org/10.1007/BF02699310>
44. *Kameda Y., Umebayashi Y., Takeuchi M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 6104.
<https://doi.org/10.1021/jp072597b>

СТРУКТУРА ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ КРИПТАНДА[2.2.2]
И КОНСТАНТЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНО-
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ© 2022 г. В. А. Исаева^{а,*}, Г. А. Гамов^а, В. А. Шарнин^а^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 22.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования криптанда[2.2.2] в водных растворах диметилсульфоксида при $T = 298$ К. Установлено, что константы равновесия реакций образования моно- и бипротонированного криптанда[2.2.2] имеют меньшее значение, чем в водном растворе, в области низких концентраций неводного компонента в растворителе. Увеличение содержания диметилсульфоксида в растворителе более 0.2 мол. доли приводит к росту значений констант изучаемых процессов. При оценке влияния пересольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидном растворителе на изменение энергии Гиббса изучаемых реакций не обнаружено доминирующих сольватационных вкладов в изменение констант протонирования. Результаты квантово-химических расчетов структуры криптанда[2.2.2] и его протонированных форм показали, что образование монопротонированного макроцикла сопровождается сжатием полости в направлении оси азот-азот, а бипротонированного – напротив, растяжением полости.

Ключевые слова: константа равновесия, структура, протонирование, криптанда[2.2.2], водно-диметилсульфоксидный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453722050132

Криптанты – циклические полидентантные лиганды, способные с высокой селективностью образовывать комплексы с ионами металлов, что определяет их широкое практическое применение в качестве экстрагентов для ионов металлов, катализаторов межфазного переноса, для аналитического определения микрокомпонентов в природных и промышленных объектах и т.д. [1]. Для выбора оптимального состава среды для осуществления процессов необходимы данные об устойчивости криптантных комплексов металлов в неводных и водно-органических растворах. Корректная интерпретация термодинамических характеристик реакций комплексообразования в неводных и смешанных растворителях невозможна без изучения протолитических свойств криптантов в этих же средах, поскольку кислотно-основные взаимодействия лигандов являются конкурирующими процессами в реакциях образования их комплексов с металлами. Процессами протонирования криптантов сопровождается также избирательное взаимодействие их с аминокислотами и пептидами [2].

В водных растворах кислотно-основные равновесия криптанда[2.2.2] изучены достаточно хорошо [3–10]. Константы протонирования криптанда[2.2.2] в неводных и смешанных растворителях представлены данными для 95% метанола [3], 100% метанола [5] и растворителя вода-этанол переменного состава [10]. В данной работе изучено влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на протолитические свойства криптанда[2.2.2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы протонирования криптанда[2.2.2] в водных растворах диметилсульфоксида (ДМСО) определены потенциометрическим методом при температуре 298 К. Для измерений использовали стеклянный и хлорсеребряный электрод, внутренний раствор которого готовился на основе водно-диметилсульфоксидного растворителя соответствующего состава с целью уменьшения диффузионного потенциала на концах электролитического мостика.

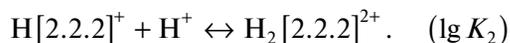
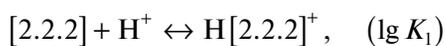
Для проведения потенциметрического титрования в ячейку помещали раствор криптанда [2.2.2] (1×10^{-3} моль/л). Титрантом являлся раствор хлорной кислоты (1.5×10^{-2} моль/л), дозировку которого осуществляли объемным методом с помощью пипеточного одноканального дозатора. Эксперимент проводили в отсутствие фоновго электролита при малых концентрациях реагирующих веществ. Ионная сила раствора (μ) в потенциметрической ячейке изменялась в ходе титрования от 0.00 до 0.002, поэтому полученные константы протолитических равновесий криптанда [2.2.2] принимали за стандартные значения этих величин ($\mu \rightarrow 0$). Сопоставление данных работ [3–10] указывает на отсутствие в области низких значений ионной силы растворов ($\mu = 0.0–0.25$) заметной зависимости от нее констант протонирования криптанда [2.2.2].

В работе использовали криптан [2.2.2] фирмы “Merck KGaA” (Германия) с содержанием основного компонента $\geq 99\%$, хлорную кислоту (“х.ч.”), диметилсульфоксид (“х.ч.”), а также свежеперегнанную бидистиллированную воду.

Геометрические параметры свободного криптанда [2.2.2], его моно- и бипротонированных форм оптимизированы при помощи программного обеспечения Firefly QC версия 8.2.0 [11], частично основанного на коде GAMESS (US) [12] в рамках теории функционала плотности. По сравнению с нашей предыдущей работой [13], был использован более высокий уровень теории, а именно гибридный функционал с корреляцией Пердю–Берке–Эрзнерхофа PBE0 [14] и базисный набор 6-311++G(d,p) [15]. С целью проверки достижения минимума потенциальной энергии проводилось вычисление матриц вторых производных. Во всех случаях, отмечалось отсутствие мнимых частот в расчетном колебательном спектре. Визуализация молекулярных моделей проводилась при помощи программного обеспечения ChemCraft [16]. В качестве исходной структуры криптанда [2.2.2] для последующей оптимизации использовались результаты предыдущей работы [13]. Все расчеты проводились *in vacuo*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для криптанда [2.2.2] ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) характерны реакции протолитических равновесий, сопровождающиеся присоединением двух протонов к гетероатомам азота:



Данные квантово-химических расчетов показали, что размер полости криптанда [2.2.2], оптимизированная структура которого представлена

на рис. 1а, достаточно велик, чтобы вместить не только один, но и два протона, что согласуется и с предыдущими расчетами [13], и с экспериментальными данными (табл. 1). Протонирование лиганда (рис. 1б) вызывает сжатие молекулы криптанда [2.2.2] в направлении оси $\text{N}_{16}–\text{N}_{24}$, а также приводит к небольшому уменьшению расстояния между атомами кислорода $\text{O}_{4,35,38}$ и $\text{O}_{9,49,52}$. Однако, при добавлении второго иона водорода (рис. 1в) необходимость размещения в полости криптанда [2.2.2] еще одной положительно заряженной частицы приводит к растягиванию молекулы вдоль оси $\text{N}_{16}–\text{N}_{24}$ за счет относительно сильного сжатия в поперечном сечении (укорачиваются расстояния $\text{O}_{4,35,38}$ и $\text{O}_{9,49,52}$). Аналогичные изменения были отмечены нами и ранее [13], но при использовании метода PBE0/6-311++G(d,p) все длины связей сокращаются, в среднем, на $0.02–0.05 \text{ \AA}$ в сравнении с данными, полученными с использованием B3LYP/6-31*G. Следует отметить, что в кристаллической фазе [17–20] (табл. 1) дважды протонированный ион сжат вдоль оси $\text{N}_{16}–\text{N}_{24}$ еще сильнее, чем в расчете (на $0.3–0.4 \text{ \AA}$). Кроме того, укорачиваются связи азот–водород на 0.1 \AA . Для кристаллической фазы характерна более плотная упаковка молекул и сокращение межатомных расстояний по сравнению с изолированной молекулой в газовой фазе.

Константы равновесия реакций образования моно- и бипротонированного криптанда [2.2.2] в воде и водных растворах диметилсульфоксида рассчитывали по данным потенциметрического эксперимента, используя программу PHMETR [21]. В расчетную схему программы PHMETR включали также реакцию автопротолиза водно-диметилсульфоксидного растворителя переменного состава, константы равновесия которой взяты из работы [22]. Экспериментальную погрешность определения констант оценивали с помощью критерия Стьюдента при обработке результатов не менее трех параллельных опытов в каждой точке составов смешанного растворителя. Для водного раствора полученные нами значения $\lg K_1$ и $\lg K_2$ хорошо согласуются с литературными данными (табл. 2). Максимальное отклонение от литературных значений константы протонирования по первой ступени, приведенной в данной работе, составляет 2.7%, константы протонирования по второй ступени – менее 5.0%. Используя полученные константы равновесия реакций протонирования криптанда [2.2.2], построены диаграммы долевого распределения частиц в водном растворе в зависимости от pH среды (рис. 2).

Высокое значение константы равновесия свойственно реакциям присоединения протона к аминогруппам соединений различного химического состава и структуры. Для водного раствора

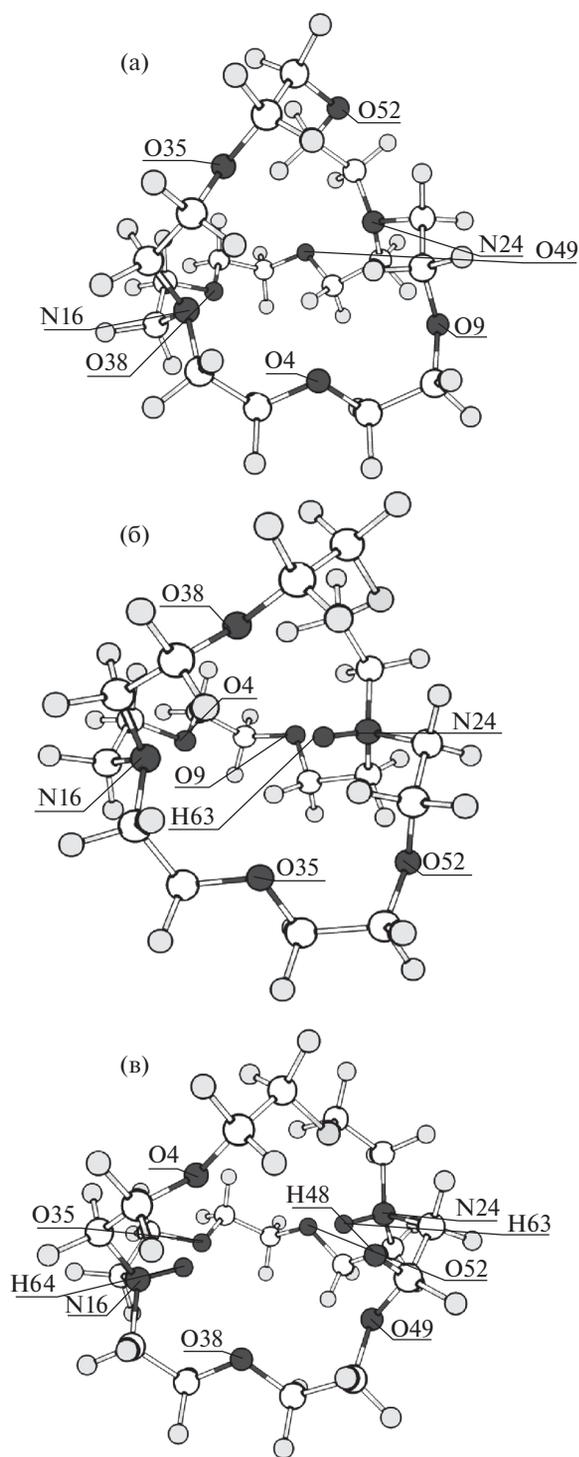


Рис. 1. Оптимизированные *in vacuo* геометрические модели свободного криптанда[2.2.2] (а), H[2.2.2]⁺ (б), H₂[2.2.2]²⁺ (в).

значения констант протонирования бициклического диаминна криптанда[2.2.2] сопоставимы с константами протонирования моноциклического диаминна [2.2] ($\lg K_1 = 9.20$, $\lg K_2 = 8.02$ ($\mu = 0.1$

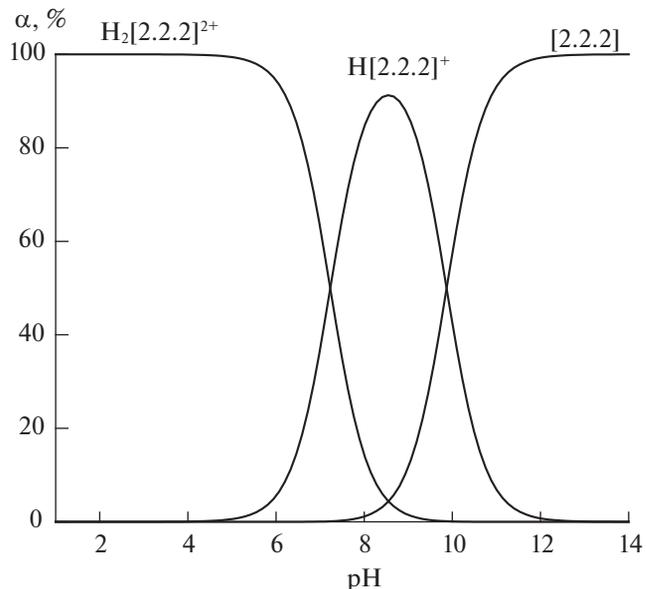


Рис. 2. Диаграмма долевого распределения протонированных форм криптанда[2.2.2] в водном растворе.

(Et₄NClO₄) [5]) и с константами протонирования как по первой, так и второй ступени алифатического этилендиаминна ($\lg K_1 = 9.90$, $\lg K_2 = 7.13$ ($\mu = 0.0$) [23]).

Добавление в водный раствор диметилсульфоксида приводит к изменению констант протонирования криптанда[2.2.2] (табл. 3). При этом зависимости $\lg K = f(X_{\text{ДМСО}})$ характеризуются наличием минимума в области составов смешанного растворителя 0.2–0.3 мол. доли ДМСО (рис. 3, 4). Подобное изменение $\lg K$ с ростом содержания ДМСО в растворе характерно для соединений, протонирование которых протекает по аминогруппе (аммиака [24], аминов [23], анионов аминокислот и пептидов [25, 26]) (рис. 3).

Сравнение констант протонирования криптанда[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидных растворах с аналогичными данными для водно-этанольных смесей [10] показало, что в обоих растворителях в области низких концентраций органического компонента наблюдается уменьшение значений $\lg K$. Однако в отличие от смесей вода–ДМСО увеличение концентрации этанола в растворителе более 0.2 мол. доли не приводит к росту констант протонирования криптанда[2.2.2] (рис. 4). В этом также проявляется аналогия с протолитическими реакциями прочих азотсодержащих соединений: при высоком содержании этанола изменения константы протонирования аммиака [27], этилендиаминна [28], анионов аминокислот [29] и пептидов [30] практически не происходит.

Таблица 1. Основные расстояния (r , Å) для свободного, монопротонированного и бипротонированного крип-танда[2.2.2]

| r , Å | $N_{16}-N_{24}$ | O_4-O_{35} , $O_{35}-O_{38}$, $O_{38}-O_4$ | O_9-O_{49} , $O_{49}-O_{52}$, $O_{52}-O_9$ | $N_{16}-H$, $N_{24}-H$ | Источник |
|---------------------------------|-----------------|---|---|----------------------------|-------------|
| [2.2.2] | 5.11 | 4.70 | 5.19 | – | Наши данные |
| $H[2.2.2]^+$ | 4.67 | 4.65 | 5.17 | 1.03 | Наши данные |
| $H_2[2.2.2]^{2+}$ | 5.92 | 4.02 | 4.08 | 1.03 | Наши данные |
| $H_2[2.2.2]^{2+}$ (эксперимент) | 5.59 | 3.99 | 4.06 | 0.91 | [17] |
| $H_2[2.2.2]^{2+}$ (эксперимент) | 5.41 | 4.12 | 4.12 | 0.88 | [18] |
| $H_2[2.2.2]^{2+}$ (эксперимент) | 5.85 | 4.11 | 4.10 | 0.91 | [19] |
| $H_2[2.2.2]^{2+}$ (эксперимент) | 5.75 | 3.86 | 3.86 | 0.91 | [20] |

Таблица 2. Константы протонирования криптана[2.2.2] в водном растворе, $T = 298$ К

| $\lg K_1$ | $\lg K_2$ | Условия | Метод | Источник |
|-----------|-----------|------------------------------|---------------------|-------------|
| 9.87 | 7.23 | $\mu \rightarrow 0$ | потенциометрический | Наши данные |
| 9.60 | 7.28 | $\mu = 0.05$ (Me_4NBr) | потенциометрический | [3] |
| 9.86 | – | $\mu \rightarrow 0$ | кондуктометрический | [4] |
| 10.00 | 7.53 | $\mu = 0.1$ (Et_4NClO_4) | потенциометрический | [5] |
| 9.95 | 7.59 | $\mu = 0.25$ (Me_4NCl) | потенциометрический | [6] |
| 9.71 | 7.31 | $\mu = 0.1$ (Me_4NCl) | потенциометрический | [7] |
| 9.8 | 7.4 | $\mu = 0.1$ (Me_4NCl) | кинетический | [8] |

Таблица 3. Константы протонирования криптана[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидном растворе, $T = 298$ К, $\mu \rightarrow 0$

| X_{DMCO} , мол. доли | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|
| $\lg K_1 \pm 0.05$ | 9.87 | 9.33 | 9.29 | 9.45 | 9.91 |
| $\lg K_2 \pm 0.08$ | 7.23 | 7.12 | 7.10 | 7.05 | 7.28 |

Рассмотрим вклад пересольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидном растворителе в изменение энергии Гиббса реакций образования моно- и бипротонированного криптана[2.2.2]:

$$\Delta_{tr}G_{r1}^{\circ} = \Delta_{tr}G^{\circ}(H[2.2.2]^+) - \Delta_{tr}G^{\circ}([2.2.2]) - \Delta_{tr}G^{\circ}(H^+),$$

$$\Delta_{tr}G_{r2}^{\circ} = \Delta_{tr}G^{\circ}(H_2[2.2.2]^{2+}) - \Delta_{tr}G^{\circ}(H[2.2.2]^+) - \Delta_{tr}G^{\circ}(H^+),$$

$$\Delta_{tr}G_{r1,2}^{\circ} = -2.303RT(\lg K_{1,2}^{w+s} - \lg K_{1,2}^w),$$

где $\lg K_{1,2}^w$ – логарифм константы равновесия реакции протонирования по первой либо второй ступени в воде, $K_{1,2}^{w+s}$ – в водно-диметилсульфоксидном растворителе переменного состава.

Изменение энергии Гиббса пересольватации частиц ($\Delta_{tr}G^{\circ}$) при переходе от воды к водно-органическому растворителю ($W \rightarrow (W + S)$) характеризуется соотношением:

$$\Delta_{tr}G^{\circ} = (\Delta G^{\circ})^{w+s} - (\Delta G^{\circ})^w.$$

Усиление сольватации протона в водно-диметилсульфоксидном растворителе [31] вносит определяющий вклад в увеличение значения энергии Гиббса реакции образования монопротонированного криптана[2.2.2] в области низких концентраций ДМСО (0.0–0.2 мол. доли). Изменение энергии Гиббса пересольватации криптана[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидных смесях в значительной мере компенсируется $\Delta_{tr}G^{\circ}$ его протонированной формы (рис. 5а). При содержании диметилсульфоксида более 0.2 мол. доли усиление сольватации протона перестает иг-

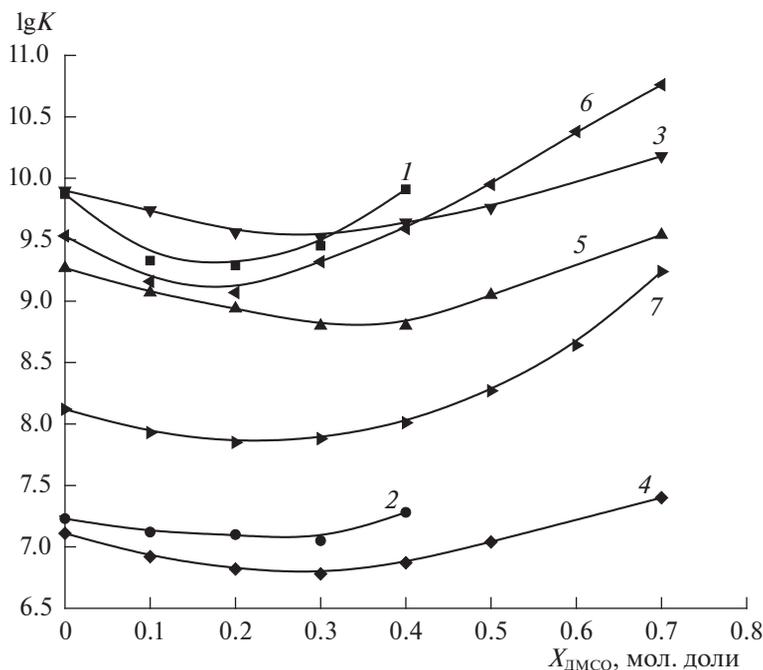


Рис. 3. Константы протонирования криптанда[2.2.2] (1), монопротонированного криптанда[2.2.2] (2), этилендиамина (3), монопротонированного этилендиамина (4), аммиака (5), глицинат-иона (6), глицил-глицинат-иона (7) в водно-диметилсульфоксидном растворе, 298 К, $\mu \rightarrow 0$ (за исключением $\lg K$ глицинат-иона ($\mu = 0.3$) и глицил-глицинат-иона ($\mu = 0.1$)).

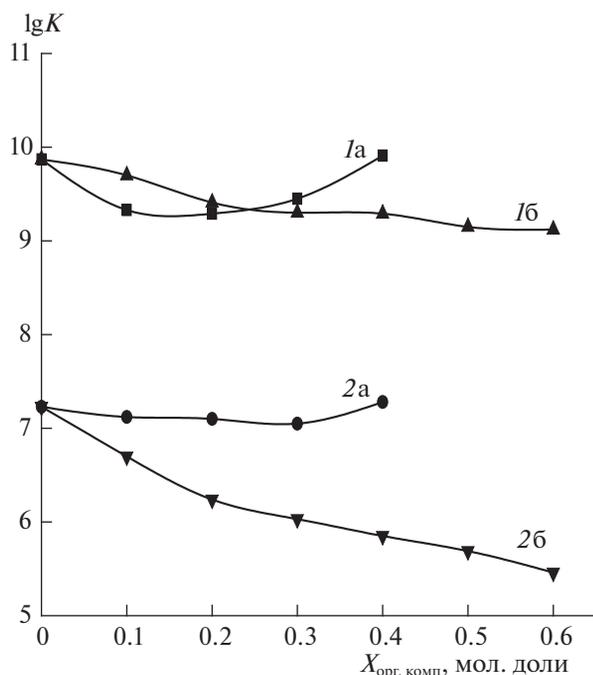


Рис. 4. Константы реакций образования моно- (1) и бипротонированного (2) криптанда[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидном (а) и водно-этанольном (б) растворах, $T = 298$ К, $\mu \rightarrow 0$.

рять решающую роль, что приводит к усилению протонноакцепторных свойств криптанда[2.2.2] (рис. 5а). Аналогичное соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции в области низких и высоких концентраций ДМСО в растворе было отмечено при изучении процессов протонирования аминов [23, 24], анионов аминокислот [25] и пептидов [26].

При образовании бипротонированного криптанда[2.2.2] разница в изменении сольватного состояния частиц $H_2[2.2.2]^{2+}$ и $H[2.2.2]^+$ в водно-диметилсульфоксидных смесях сопоставима с $\Delta_{tr}G^\circ$ протона (рис. 5б). Менее значимая роль пересольватации H^+ в водно-органическом растворителе в изменении энергии Гиббса реакции образования бипротонированного криптанда[2.2.2] по сравнению с процессом монопротонирования отмечена и для реакций кислотно-основных взаимодействий криптанда[2.2.2] в водно-этанольных смесях [10].

Таким образом, анализ термодинамики реакций кислотно-основных равновесий криптанда[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидном растворителе показал, что изменение констант протонирования криптанда[2.2.2] определяется влиянием растворителя на сольватацию всех участников рассматриваемых равновесий. Сте-

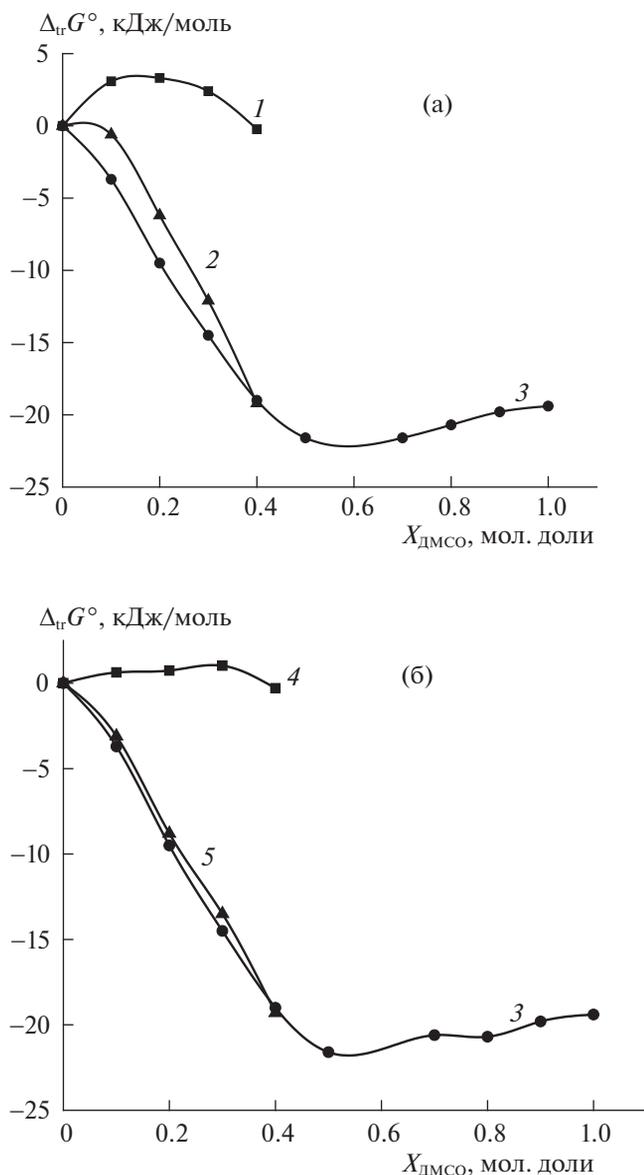


Рис. 5. Изменение энергии Гиббса реакций протонирования криптана[2.2.2] и пересольватации реагентов в растворителе вода–диметилсульфоксид: 1 – $\Delta_{tr}G_{p1}^\circ$, 2 – $(\Delta_{tr}G^\circ(\text{H}[2.2.2]^+) - \Delta_{tr}G^\circ([2.2.2]))$, 3 – $\Delta_{tr}G^\circ(\text{H}^+)$, 4 – $\Delta_{tr}G_{p2}^\circ$, 5 – $(\Delta_{tr}G^\circ(\text{H}_2[2.2.2]^{2+}) - \Delta_{tr}G^\circ(\text{H}[2.2.2]^+))$.

пень различия в сольватации криптана[2.2.2] и его заряженных форм определяет величину смещения равновесий кислотно-основного взаимодействия.

Потенциометрическое исследование протонирования криптана [2.2.2] осуществлено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0009) с использованием ресурсов Центра

коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Квантово-химические расчеты проведены при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (проект № МК-923.2022.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 363 с.
2. Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность (Серия “Проблемы химии растворов”) М.: Наука, 2001. 403 с.
3. Lehn J.-M., Sauvage J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6700.
4. Cox B.G., Knop D., Schneider H. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 19. P. 6002.
5. Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J. // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. № 8. P. 2633.
6. Burns J.H., Baes C.F. // J. Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 2. P. 616.
7. Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1975. V. 58. P. 1218.
8. Loyola V.M., Pizer R., Wilkins R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7185.
9. Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1981. № 6. V. 64. P. 1790.
10. Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 600.
11. Granovsky A.A. Firefly version 8, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
13. Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1577.
14. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
15. Curtiss L.A., McGrath M.P., Blaudeau J.-P. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 6104.
16. Zhurko G.A., Zhurko D.A. http://www.chemcraft-prog.com/index.html
17. Чехлов А.Н. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 4. С. 628
18. Huh D.N., Barlow J.M., Ciccone S.R. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 17077.
19. Чехлов А.Н. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 2. С. 374
20. Чехлов А.Н. // Там же. 2005. Т. 46. № 3. С. 585.
21. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
22. Ferroni G., Galea J. // Am. Chem. 1975. V. 10. № 1. P. 41.

23. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 254.
24. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Т. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.
25. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.
26. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Там же. 2011. Т. 85. № 10. С. 1881.
27. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1984. Т. 58. № 1. С. 97.
28. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1987. Т. 61. № 9. С. 2544.
29. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А. // Там же. 1996. Т. 70. № 8. С. 1421.
30. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1208.
31. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1'13 + 546.723.722-31 + 547.368.2

DFT-РАСЧЕТ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ 1,1'-ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

© 2022 г. В. Н. Бабин^а, Ю. А. Белоусов^{а,*}, Ю. А. Борисов^а, В. Н. Куликов^{а,**}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, Россия

*e-mail: belur@ineos.ac.ru,

**e-mail: kulikov_v_n@mail.ru

Поступила в редакцию 04.03.2021 г.

После доработки 27.10.2021 г.

Принята к публикации 30.10.2021 г.

Расчетами методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311+G* для модели термодеструкции 1,1'-диацетилферроцена показано, что на первом этапе происходит редокс-диспропорционирование 1,1'-диацетилферроцена в присутствии следов воды с образованием неустойчивых координационно ненасыщенных 17-электронных соединений. Установлено, что распад этих соединений в условиях дегидратации продуктов осмоления приводит к формированию магнетита.

Ключевые слова: 1,1'-диацетилферроцен, термодеструкция, окислительно-восстановительное диспропорционирование, DFT

DOI: 10.31857/S004445372205003X

В работе [1] было показано, что в реакции 1,1'-диацетилферроцена (ДАФ) и ϵ -капролактама или таурина в температурном интервале 100–180°C происходит термодеструкция ферроценового компонента в магнетит Fe₃O₄ с образованием однородных магнетитоподобных веществ сферолитного типа. Была предложена схема процесса с предварительной дегидратацией 1,1'-диацетилферроцена, редокс-диспропорционированием ферроценовой системы с образованием 17-электронного феррицинииевого фрагмента и его дальнейшим распадом до неорганического трёхвалентного железа.

DFT-РАСЧЕТЫ

В настоящей работе проведены расчеты методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311+G* [2] для модели дегидратации 1,1'-диацетилферроцена и редокс-диспропорционирования 1,1'-диацетилферроцена в присутствии следов воды. Поскольку отсутствуют экспериментальные данные о строении конденсированной фазы, влияние среды учтено применением метода самосогласованного поля с моделью поляризуемого континуума SCRF = PCM [3]. В литературе отсутствуют данные по величинам относительной статической диэлектрической проницаемости ϵ на момент начала реакции приняты значения ϵ на момент начала реакции приняты равными 2.0 (для системы ДАФ – ϵ -капролактама) и 40.0 (для системы ДАФ – таурин), исходя из электриче-

ских проницаемостей исходных компонентов смеси [4–6].

Расчётные данные для модели дегидратации 1,1'-диацетилферроцена (см. схему 1) показывают, что стадии образования воды и 1-этинил-1'-ацетилферроцена имеют значительный активационный барьер, и в целом процесс, за исключением присоединения гидратированного протона на первой стадии (энтальпия реакции (1) составляет –36.81 и –23.20 ккал/моль для систем ДАФ – ϵ -капролактама и ДАФ – таурин соответственно), является энергозатратным (энтальпия реакции (2) более +40 ккал/моль для обеих систем). Поэтому протекание реакций (2) и (3) представляется маловероятным.

На основании расчётных данных более вероятным представляется редокс-диспропорционирование 1,1'-диацетилферроцена в присутствии следов воды, находящейся в образцах (реакции (1), (4) и (5)). Процесс присоединения гидроксил-аниона к молекуле 1,1'-диацетилферроцена показан в реакции (4) на схеме 2.

Гидроксилирование 1,1'-диацетилферроцена ((4) на схеме 2) может проходить как в α -, так и в β -положение. Энтальпия реакции (4) составляет –11.60 ккал/моль (+8.14 ккал/моль) при α -ориентации и –0.50 ккал/моль (+15.59 ккал/моль) при β -ориентации для системы ДАФ – ϵ -капролактама (ДАФ – таурин) соответственно. На рис. 1 представлено расчётное строение анионных продуктов **5a** и **5b**.

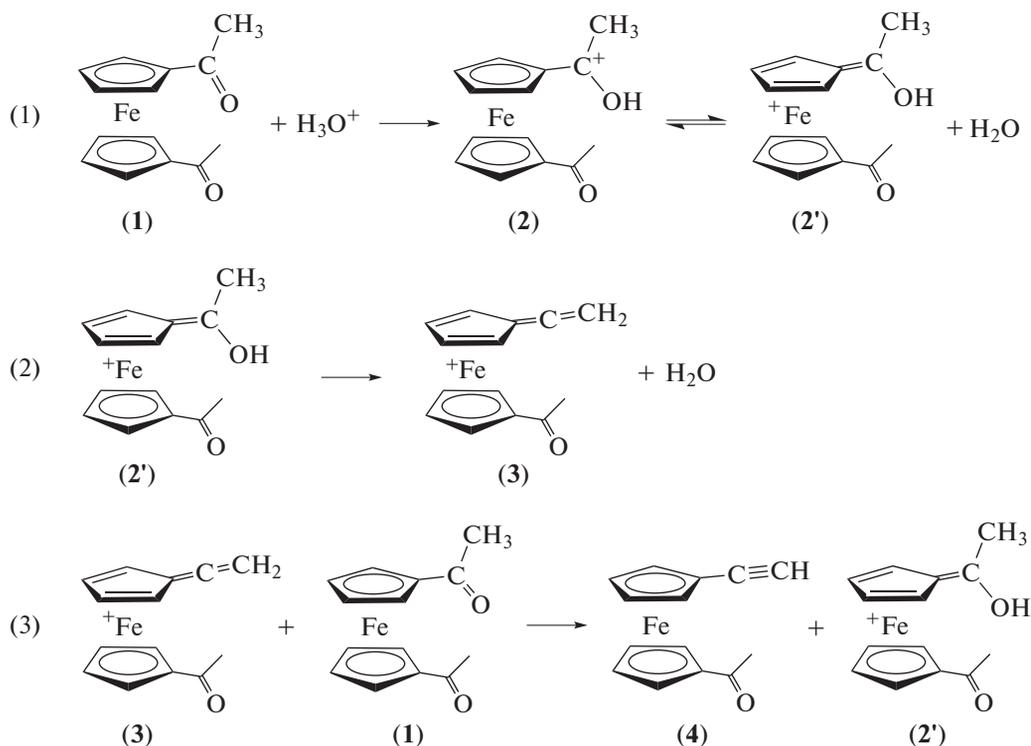


Схема 1.

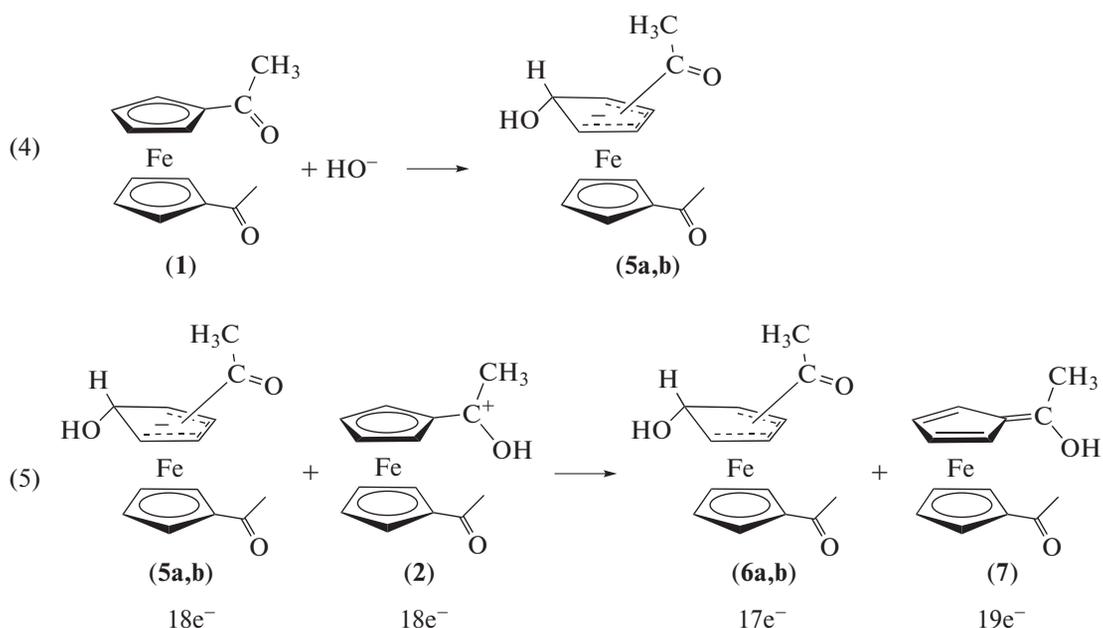


Схема 2.

На стадии редокс-диспропорционирования ((5) на схеме 2) происходит электронный перенос с гидроксированного 1.1'-диацетилферроцена (5a,b) на протонированный 1.1'-диацетилферроцен (2), образующийся по реакции (1). Энтальпия

реакции (5) составляет -52.15 ккал/моль (-14.35 ккал/моль) при α -ориентации и -54.26 ккал/моль (-16.74 ккал/моль) при β -ориентации для системы ДАФ – ϵ -капролактан (ДАФ – таурин) соответственно. На рис. 2 пред-

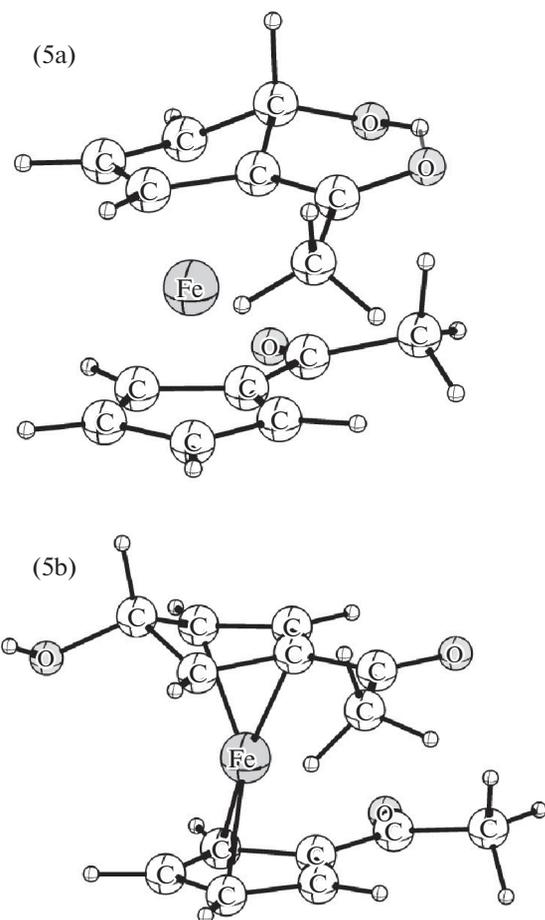


Рис. 1. Расчетное строение анионов **5a** и **5b**.

ставлено расчетное строение радикальных продуктов **6a** и **6b**, а на рис. 3 – расчетное строение протонированной формы 1.1'-диацетилферроце-

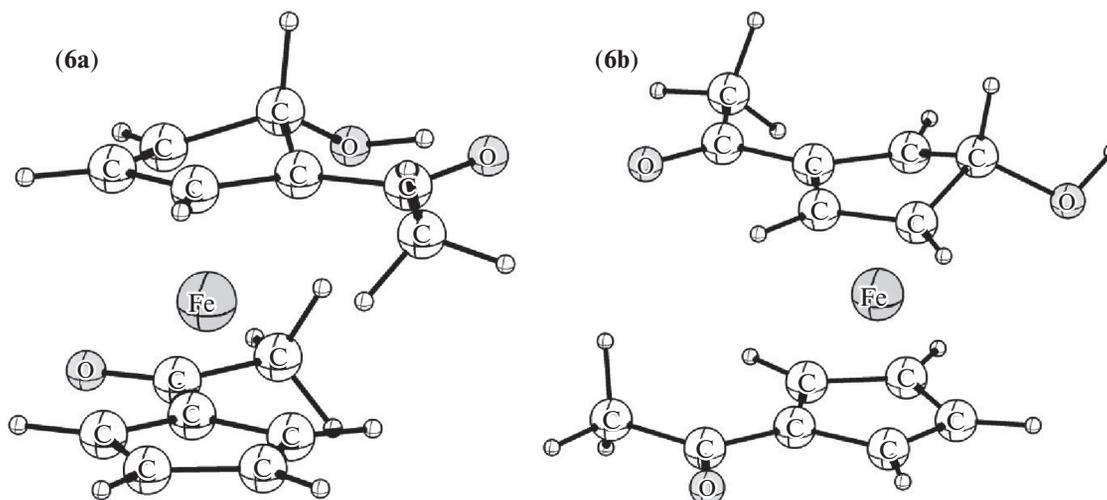


Рис. 2. Расчетное строение радикальных продуктов **6a** и **6b**.

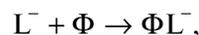
на (**2**) и его восстановленного 19-электронного радикала (**7**).

Энергетические характеристики соединений в атомных единицах приведены в табл. 1.

В табл. 2 представлены энтальпии реакций и свободные энергии Гиббса, ккал/моль. Как видно из расчетов, реакции проходят в экзотермическом режиме либо с небольшими затратами энергии, а величины энергий активации процессов (1), (4), (5) позволяют им протекать в условиях проведения синтеза с достаточной скоростью. Таким образом, начальными стадиями термодеструкции 1.1'-диацетилферроцена можно считать редокс-диспропорционирование 1.1'-диацетилферроцена в присутствии следов воды, протекающее по реакциям (1), (4) и (5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакции (1) и (4) являются стадиями активирующего комплексообразования, которые приводят к последующей стадии переноса электрона (реакция (5)). Впервые такие процессы были описаны в работах [7, 8]. Суть таких процессов, применительно к ферроценовым системам, заключается в следующем. Если донор (основание Льюиса, например, в анионной форме L^- , в нашем случае OH^-) непосредственно не может восстановить акцептор (производное ферроцена Φ), то образуется комплекс ΦL^- , который приобретает свойство восстановителя. Акцептором по отношению к молекуле ΦL^- выступает протонированная форма соединения ферроцена (ΦH^+), и в такой системе одноэлектронный перенос уже осуществим:



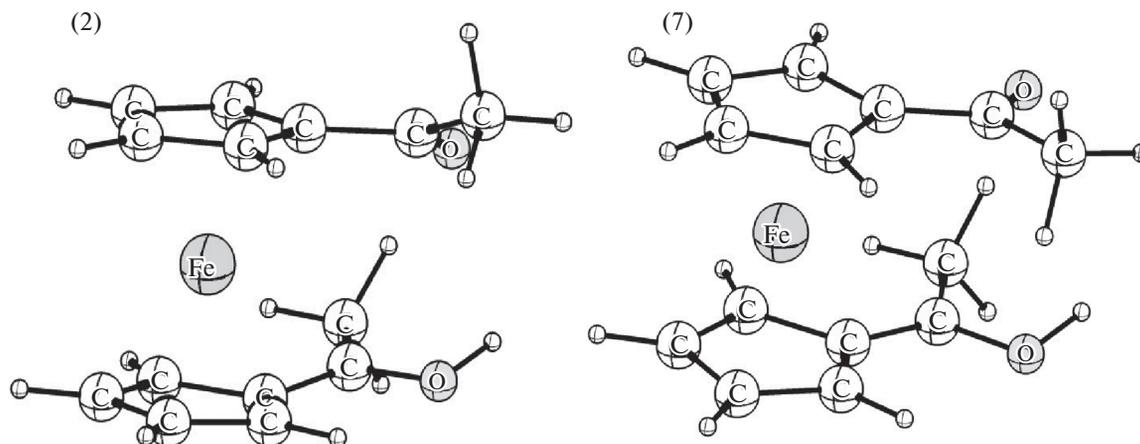
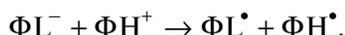
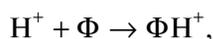


Рис. 3. Расчетное строение протонированной формы 1,1'-диацетилферроцена (2) и его восстановленного 19-электронного радикала (7).



Соединения **6a**, **6b**, получающиеся на стадии (5), имеют неустойчивую 17-электронную координационную оболочку и в условиях высокотемпературного расплава распадаются с образованием неорганического Fe^{3+} и циклопентадиенильных лигандов, последние при высокой температуре осмоляются [9]. Координационная сфера трёхвалентного железа первоначально

формируется за счет анионов таурина (2-аминоэтансульфоновой кислоты) или ϵ -аминокапроновой кислоты, образующейся из капролактама, использовавшихся в качестве компонентов исходных смесей. Образование зёрен магнетита Fe_3O_4 происходит в результате протекающего в условиях дегидратации продуктов осмоления формирования кислородного окружения неорганического Fe^{3+} . Образующееся на стадии (5) 19-электронное соединение **7** при элиминировании атомарного водорода может восстанавливать циклопентади-

Таблица 1. Энергетические характеристики субстратов, ат.ед.

| Обозначение | $\epsilon = 2.0$ | | $\epsilon = 40.0$ | |
|------------------------|------------------|-------------|-------------------|-------------|
| | $-H$ | $-G$ | $-H$ | $-G$ |
| 1 | 1956.024065 | 1956.085090 | 1956.035853 | 1956.096682 |
| 2 | 1956.399974 | 1956.459158 | 1956.445369 | 1956.506887 |
| 3 | 1879.912205 | 1879.969242 | 1879.947952 | 1880.005743 |
| 4 | 1879.525960 | 1879.583597 | 1879.538634 | 1879.596592 |
| 5a | 2031.902831 | 2031.966016 | 2031.943680 | 2032.006767 |
| TS (1 → 5a) | 2031.865799 | 2031.930198 | 2031.907561 | 2031.969342 |
| 5b | 2031.890139 | 2031.954631 | 2031.931804 | 2031.996762 |
| TS (1 → 5b) | 2031.863931 | 2031.928030 | 2031.905895 | 2031.969506 |
| 6a | 2031.816410 | 2031.881855 | 2031.830141 | 2031.896489 |
| 6b | 2031.807081 | 2031.873906 | 2031.822082 | 2031.889988 |
| 7 | 1956.569505 | 1956.633221 | 1956.581771 | 1956.645057 |
| H_2O | 76.423276 | 76.445353 | 76.428129 | 76.450214 |
| H_3O^+ | 76.740532 | 76.763533 | 76.800666 | 76.823647 |
| HO^- | 75.865281 | 75.884851 | 75.920801 | 75.940368 |

Обозначения: $H = E_e + ZPE + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$, $G = H - TS$; E_e – электронная энергия, ZPE – энергия нулевых (0 К) колебаний, E_{vib} – энергия колебательного движения, E_{rot} – вращательного движения, E_{trans} – поступательного движения, S – энтропия и T – температура по Кельвину; **TS** – переходное состояние.

Таблица 2. Энергетика превращений (энтальпии, энергии активации реакций и свободные энергии Гиббса, ккал/моль)

| №№ п.п. | Реакция | $\varepsilon = 2.0$ | | | $\varepsilon = 40.0$ | | |
|---------|---|-----------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------------|
| | | ΔH_{Γ}^0 | E_a | ΔG_{Γ}^0 | ΔH_{Γ}^0 | E_a | ΔG_{Γ}^0 |
| (1) | $1 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 + \text{H}_2\text{O}$ | -36.81 | 0.00 | -35.07 | -23.20 | 0.00 | -23.08 |
| (2) | $2' \rightarrow 3 + \text{H}_2\text{O}$ | +40.47 | | +27.96 | +43.48 | | +31.96 |
| (3) | $3 + 1 \rightarrow 4 + 2'$ | +6.49 | | +7.26 | -0.12 | | -1.88 |
| (4) | $1 + \text{OH}^- \rightarrow 5a$ | -11.60 | 14.78 | +2.46 | +8.14 | 30.81 | +19.00 |
| | $1 + \text{OH}^- \rightarrow 5b$ | -0.50 | 15.95 | +9.61 | +15.59 | 31.85 | +25.28 |
| (5) | $5a + 2 \rightarrow 6a + 7$ | -52.15 | 0.00 | -56.41 | -14.35 | 0.00 | -17.50 |
| | $5b + 2 \rightarrow 6b + 7$ | -54.26 | 0.00 | -58.57 | -16.74 | 0.00 | -19.70 |

новые продукты конденсации, переходя в исходный 1.1'-диацетилферроцен.

Предложенная схема термодеструкции 1.1'-диацетилферроцена с начальными стадиями редокс-диспропорционирования протонированной и гидратированной форм 1.1'-диацетилферроцена логично объясняет образование ферритмагнитных композитов.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ (проект № 17-73-30036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабин В.Н., Белоусов Ю.А., Борисов Ю.А. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94, № 10. С. 1468.
2. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
3. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105 (8). P. 2999.
4. Фрунзе Т. М., Котельников В.В., Волкова Т.В. и др. // Докл. АН. Сер. хим. 1980. Т. 255. № 3. С. 612.
5. Gajendra K.J., Dinesh S. // Proc. 5th Intern. Symp. Electrets. Heidelberg, 1985. P. 252.
6. Kirchnerova J., Farrell P.G., Edward J.T. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80 (18). P. 1974.
7. Абакумов Г.А. Применение метода ЭПР для исследования свободно-радикальных процессов в жидкой фазе. Дис. ...д-ра хим. наук. Горький: ГГУ, 1975.
8. Абакумов Г.А. Комплексы металлов со свободнорадикальными лигандами // Металлоорганические соединения и радикалы. /Под ред. М. И. Кабачника. М.: Наука, 1985. С. 85–108.
9. Пендин А.А., Захарьевский М.С., Леонтьевская П.К. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 1074.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.227.022.(342.2,343)544.18,544.723(2,5)

ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И КИСЛОРОДА
НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ АЛМАЗА:
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ© 2022 г. А. И. Дигурова^{a,*}, Н. А. Львова^{a,b,**}^aМосковский физико-технический институт, Московская область, Долгопрудный, Россия^bТехнологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия

*e-mail: ryazanova@phystech.edu

**e-mail: nlvova@tisnum.ru

Поступила в редакцию 29.09.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 01.12.2021 г.

Представлены результаты квантово-химического моделирования физической сорбции, молекулярной и диссоциативной хемосорбции молекул воды на поверхности алмаза, содержащей устойчивые моновакансии и примесные атомы кислорода. Показано, что появление вакансий в третьем и первом слоях поверхности приводит к локальному повышению гидрофобности и гидрофильности, соответственно. Обнаружено, что взаимодействие молекул воды с ближайшим окружением вакансий и атомов кислорода в первом слое происходит по единому механизму. Показано, характер диссоциации молекул воды на чистой поверхности влияет на теплоту физической адсорбции последующих молекул.

Ключевые слова: поверхность алмаза C(100)–(2 × 1), квантово-химическое моделирование, точечные дефекты, адсорбция воды

DOI: 10.31857/S0044453722050089

Исследование взаимодействия поверхности алмазных частиц с водой – важная задача в связи с перспективностью применения наноалмазов в биомедицине. Водные растворы поверхностно-активных веществ используются в качестве модели для изучения взаимодействия гидрофобных и гидрофильных наноалмазов с биологическими тканями [1]. Физико-химические свойства воды на поверхности алмазных частиц изучались различными экспериментальными методами [2–4]. В работе [2] обнаружено увеличение плотности в слое воды, адсорбированной на микро- и наноалмазных частицах, вследствие возможного химического взаимодействия молекул с поверхностью. При исследовании водных дисперсий наноалмазов была выявлена модификация водородных связей между молекулами воды вокруг частиц с гидрированной поверхностью [3]. В работе [4] проведено исследование различия взаимодействия воды с поверхностью наноалмазов, покрытой водородом или кислородом.

Важное свойство наноалмазов – их разнообразная химически активная поверхность [1]. Активными центрами взаимодействия с молекулами воды служат точечные моновакансионные на поверхности алмазных частиц. Грань, соответ-

ствующая плоскости (100), ранее была определена как характерная для алмазной наночастицы с низкой поверхностной энергией [5]. Квантово-химические расчеты вакансионных дефектов в верхних слоях поверхности C(100)–(2 × 1) проводились в ряде исследований [6–9]. В работе [9] определено, что наиболее устойчивой конфигурации моновакансии на чистой поверхности (100) соответствует положение в третьем слое под димерными рядами. Теоретические исследования адсорбции воды проводились для бездефектных реконструированных поверхностей (001) [10] и (111) [11], однако, влияние устойчивых поверхностных моновакансий на характеристики локального взаимодействия остается недостаточно изученным.

Другой важный аспект – влияние водяного поверхностного слоя на гидрофильность и трибологические свойства алмазоподобных углеродных (diamond-like carbon, DLC) пленок и покрытий. В работе [12] были проведены *ab initio* расчеты для исследования механизмов взаимодействия молекул воды и поверхностей DLC, содержащих бор, азот и кислород. Однако влияние примеси O на локальное повышение гидрофильности поверхности алмаза может быть рассмотрено более по-

дробно. Необходимо также отметить, что в работе [12] в качестве модели DLC-пленки была рассмотрена поверхность алмаза $C(100)-(2 \times 1)$.

Возможность получения гидрофильной поверхности поликристаллических алмазных пленок, покрытых кислородом, была также показана экспериментально, при химической обработке [13], а также при воздействии кислородной плазмы [13, 14].

Таким образом, выяснение фундаментальных закономерностей взаимодействия поверхности алмаза с молекулами воды — одно из необходимых условий для дальнейшего применения алмаза в современных технологиях. Настоящая работа посвящена квантово-химическому моделированию взаимодействия молекул воды с точечными дефектами поверхности алмаза — устойчивыми моновакансиями и примесными атомами кислорода.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Использовался подход, успешно примененный ранее при расчетах структуры и свойств (геометрических, электронных, адсорбционных) вакансионных дефектов и комплексов “азот/бор + вакансия” в верхних слоях поверхности алмаза [15–18]. Поверхность упорядоченной структуры $C(100)$ в реконструкции (2×1) моделировалась как кластер $C_{198}H_{100}$, состоящий из восьми слоев атомов углерода. Оборванные связи, уходящие в объем алмаза, насыщались атомами водорода, согласно модели одновалентных псевдоатомов [19]. Вакансионные и примесные дефекты в различных слоях моделировались путем удаления соответствующего атома углерода или замены его на атом кислорода. Тестовые предварительные расчеты с использованием полуэмпирических приближений PM3, PM6, PM7, реализованных в программном пакете MORAC [20], проводились с целью определения оптимальной расчетной схемы. Проводилось сравнение с данными, полученными в работе [12] методом теории функционала плотности, функционала PBE [21], при учете дисперсионного взаимодействия [22]. Следует отметить, что в полуэмпирических приближениях, использованных в настоящей работе, в выражение для вычисления межъядерного взаимодействия добавлено дополнительное слагаемое, которое может быть интерпретировано как энергия притяжения Ван-дер-Ваальса. На основании результатов тестовых расчетов (изменения энергии кластера при вариации положения примесного атома кислорода, теплоты физической сорбции молекулы воды на бездефектной поверхности и атоме кислорода) было определено, что использование метода PM7 дает возможность получить результаты, различающиеся с данными [12] в пределах не

более 0.1 эВ. Таким образом, для дальнейших расчетов было выбрано приближение PM7.

В стационарных точках системы средние градиенты на атомах не превышали 0.02 эВ/Å. Для моделирования процессов адсорбции молекул был использован расчет координаты реакции, подробное описание которого содержится в работах [16–18]. Значение теплоты адсорбции E_{ads} молекул на поверхности кластера рассчитывалось по формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sys}} - (E_{\text{cl}} + nE_{\text{mol}}),$$

где E_{cl} и E_{mol} — полные энергии чистого кластера и изолированной молекулы воды, E_{sys} — полная энергия системы “кластер + n адсорбированных молекул”. Таким образом, связанным состояниям соответствуют отрицательные значения E_{ads} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие молекулы воды с вакансией в третьем слое

Физическая адсорбция. Рисунок 1 (слева) иллюстрирует результат физической сорбции одиночной молекулы воды на поверхности алмаза, содержащей вакансионный дефект в третьем слое под димерными рядами. Расчеты показали, что основные параметры — теплота адсорбции (–0.15 эВ), расстояние от молекулы до поверхности, распределение заряда — почти не отличаются от значений для бездефектной поверхности. Таким образом, несмотря на то, что моновакансия в третьем слое — наиболее устойчива из вакансий в приповерхностных слоях, присутствие такого дефекта не вносит существенного изменения в слабое взаимодействие между молекулой воды и поверхностью алмаза.

Хемосорбция. Присоединение атома водорода и гидроксильной группы к атомам одного из двух димеров над вакансией происходит с понижением энергии системы “кластер + частица” на 1.40 эВ. Присоединение фрагментов диссоциации следующей молекулы воды к атомам второго димера над вакансией почти не изменяет теплоту адсорбции (–1.30 эВ на одну молекулу). Изначально на чистой поверхности атомы углерода первого-второго слоев над вакансией в третьем слое были объединены π -сопряжением в гексагональную (неплоскую) структуру, подобную графену [9]. В результате диссоциативной адсорбции образуются прочные ковалентные связи между фрагментами молекулы воды и атомами гексагональной структуры, однако, при этом происходит разрушение π -сопряжения между шестью атомами углерода. В результате теплота адсорбции на области вакансии существенно меньше (по модулю), чем аналогичное значение для диссоциативной хемосорбции на атомах димеров поверхности

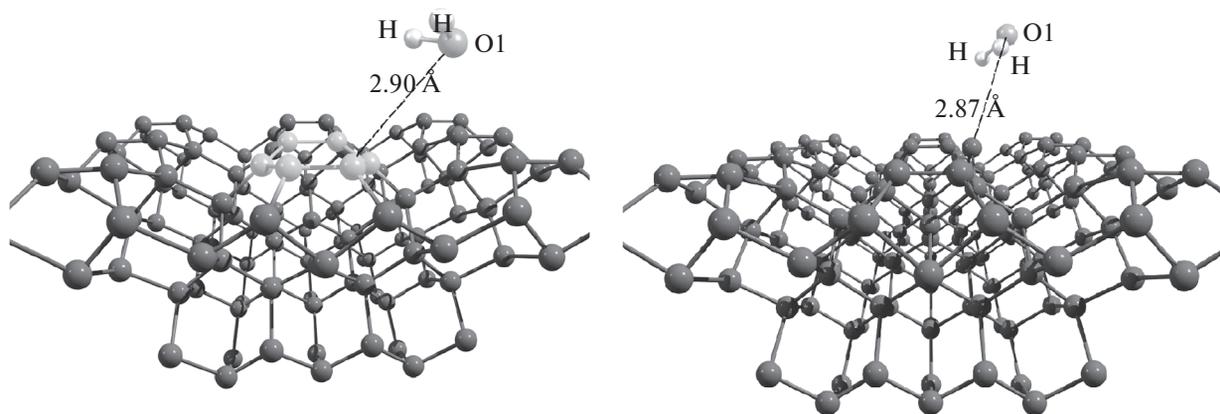


Рис. 1. Физическая сорбция одиночной молекулы воды на вакансионных дефектах: в третьем слое (слева; атомы поверхностной углеродной гексагональной структуры выделены серым цветом); в первом слое (справа). Атомы водорода, насыщающие оборванные связи по краям кластера, не показаны.

без дефекта (около -3.40 эВ). Таким образом, наиболее устойчивые на чистой поверхности вакансионные дефекты, находящиеся в третьем слое, существенно влияют на параметры хемосорбции молекул воды на поверхности алмаза. Атомы ближайшего окружения, формирующие графеноподобную структуру, — менее активные центры взаимодействия с водой по сравнению с атомами димеров бездефектной поверхности. Полученный результат согласуется с экспериментальными измерениями соотношения sp^3/sp^2 в структуре алмазоподобных углеродных пленок и контактного угла [23]: при увеличении доли атомов в sp^2 -гибридном состоянии гидрофобность поверхности увеличивалась.

Взаимодействие с вакансией в первом слое

Физическая адсорбция. Результат физической сорбции одиночной молекулы воды на поверхности алмаза, содержащей вакансионный дефект в первом слое, иллюстрирует рис. 1 (справа). Значение теплоты адсорбции на атоме углерода дефектного димера (-0.36 эВ) указывает на более прочное связывание молекулы с поверхностью по сравнению с рассмотренной выше вакансией в третьем слое. Отмечается различие в распределении заряда: на атоме — адсорбционном центре в данном случае сосредоточен положительный заряд ($+0.3$ e), соответственно, увеличивается значение отрицательного заряда на атоме кислорода в составе молекулы воды. В случае вакансии в третьем слое атом — адсорбционный центр находится в нейтральном состоянии. Таким образом, увеличение (по модулю) значения теплоты адсорбции можно объяснить усилением кулоновского взаимодействия между молекулой и кластером.

Молекулярная адсорбция. Ранее в нашей работе [18] была исследована молекулярная и диссоциативная адсорбция молекулы воды на вакансионном дефекте в первом слое. Было обнаружено устойчивое метастабильное состояние (конфигурация *I*), в котором молекула H_2O не теряет своей целостности (рис. 2, слева). В таком состоянии формируется ковалентная связь C1—O1 по донорно-акцепторному механизму вследствие обобществления неподеленной электронной пары, изначально локализованной на атоме кислорода. Вследствие образования ковалентной связи энергия системы “кластер + частица” понижается на 0.8 эВ по сравнению с начальным состоянием (частица далеко от поверхности кластера). Исследование сходного состояния молекулярной адсорбции на атоме димера бездефектной поверхности показало, что в этом случае энергия повышается на 0.6 эВ. В настоящей работе обнаружена также вторая метастабильная конфигурация молекулы воды, хемосорбированной на атоме C1 (рис. 2, справа); различие энергетических параметров адсорбции для двух различных состояний не более 0.05 эВ. Однако распределение заряда указывает на большую степень полярности связей в присоединенной молекуле в конфигурации *I*. Распределение заряда и равновесные межатомные расстояния приведены в табл. 1. Параметры адсорбции суммированы в табл. 2. При расчетах использовался метод координаты реакции, в качестве которой выбиралось расстояние между атомом C1 поверхности кластера и атомом кислорода O1 приближающейся молекулы.

Таким образом, области поверхности с вакансионными дефектами в первом слое служат центрами захвата воды в молекулярном виде. Аналогичное состояние адсорбции молекулы воды на примесном атоме бора, замещающем атом угле-

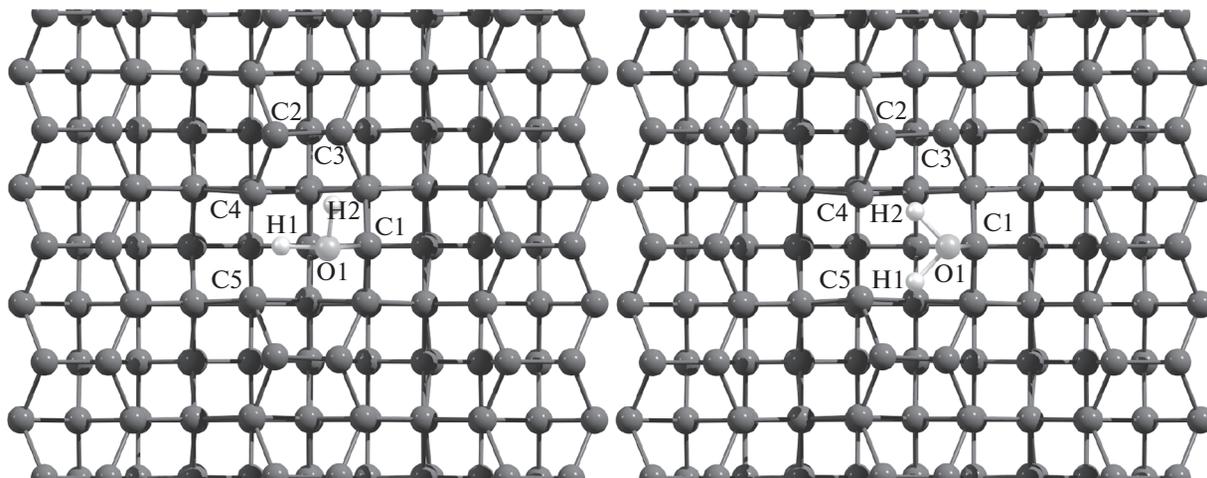


Рис. 2. Молекулярная хемосорбция одиночной молекулы воды на вакансионном дефекте в первом слое (вид сверху): конфигурация 1 (слева); конфигурация 2 (справа).

рода поверхностного димера, было рассмотрено в работе [12].

Далее в настоящей работе было исследовано взаимодействие молекулы воды, хемосорбированной на атоме C1 дефектного димера, со следующей молекулой H₂O.

Поиск устойчивого состояния приводит к конфигурации, изображенной на рис. 3. Присоединение второй молекулы происходит с формированием прочной водородной связи и понижением энергии системы “кластер с хемосорбированной молекулой + вторая молекула” на 0.68 эВ. Полученное значение E_{ads} существенно больше (по модулю), чем теплота физической сорбции одиночной молекулы на бездефектной поверхно-

сти (–0.1 и –0.2 эВ по данным настоящей работы и [12], соответственно). Теплота физической сорбции второй молекулы близка к аналогичной величине для примесного атома бора [12]. Таким образом, молекула воды, захваченная дефектом в состоянии с ковалентной связью, – активный центр присоединения последующих молекул в состоянии с водородными связями. Следовательно, в отличие от вакансионного дефекта в третьем слое, моновакансия в первом слое формирует локальную область, обладающую повышенной гидрофильностью по сравнению с бездефектными участками поверхности.

Диссоциативная хемосорбция. Для двух рассмотренных конфигураций (рис. 2) была исследована возможность дальнейшего процесса

Таблица 1. Геометрические и электронные характеристики кластеров C₁₉₇H₁₀₀ (вакансия в первом слое) и C₁₉₇H₁₀₀O с хемосорбированной молекулой воды в целостном состоянии

| Дефект, конфигурация | $d(\text{C1}-\text{O1})$ | $d(\text{O1}-\text{H1})$ | $d(\text{O1}-\text{H2})$ | $d(\text{O}-\text{H1})$ | $b.o.(\text{C1}-\text{O1})$ | $b.o.(\text{O1}-\text{H1})$ | $b.o.(\text{O1}-\text{H2})$ | $b.o.(\text{O}-\text{H1})$ |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Вакансия, 1 | 1.44 | 1.05 | 1.03 | – | 0.86 | 0.80 | 0.83 | – |
| Вакансия, 2 | 1.39 | 1.06 | 1.06 | – | 1.00 | 0.79 | 0.79 | – |
| Кислород | 1.42 | 1.06 | 1.03 | 1.74 | 0.89 | 0.78 | 0.84 | 0.04 |
| | $Q(\text{C1}), e$ | $Q(\text{O}), e$ | $Q(\text{O1}), e$ | $Q(\text{H1}), e$ | $Q(\text{H2}), e$ | | | |
| Вакансия, 1 | –0.31 | – | –0.14 | +0.26 | +0.33 | | | |
| Вакансия, 2 | –0.29 | – | 0 | +0.20 | +0.20 | | | |
| Кислород | –0.35 | –0.41 | –0.11 | +0.26 | +0.32 | | | |

Обозначения: d – равновесное межатомное расстояние, Å; $b.o.$ – порядок связи; Q – заряд.

Таблица 2. Параметры адсорбции молекулы воды атом углерода C1 в ближайшем окружении вакансии в первом слое и примесного атома кислорода

| Дефект | Моновакансия | | | | Примесный атом кислорода | | | |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| | E_{ads} , эВ | | $d(\text{C1-O1})$, Å | | E_{ads} , эВ | | $d(\text{C1-O1})$, Å | |
| Физическая сорбция | -0.36 | | 2.87 | | -0.36 | | 3.07 | |
| Молекулярная хемосорбция | E_{act} , эВ | E_{ads} , эВ | r , Å | d , Å | E_{act} , эВ | E_{ads} , эВ | r , Å | d , Å |
| | 0.31 | -0.82 | 1.89 | 1.39 | 0.29 | -0.73 | 2.12 | 1.42 |
| Диссоциативная хемосорбция $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ | E_{act} , эВ | E_{ads} , эВ | r , Å | d , Å | E_{act} , эВ | E_{ads} , эВ | r , Å | d , Å |
| | 0.75 | -3.69 | 1.61 | 1.10 | 0.84 | -1.87 | 1.45 | 1.04 |
| Диссоциативная хемосорбция $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{H}$ | E_{act} , эВ | E_{ads} , эВ | r , Å | d , Å | E_{act} , эВ | E_{ads} , эВ | r , Å | d , Å |
| | — | — | — | — | 1.40 | -6.61 | 1.58 | 1.10 |

Обозначения: E_{act} – энергия активации, E_{ads} – теплота адсорбции, d – равновесное межатомное расстояние (координата реакции), r – значение координаты реакции в седловой точке.

диссоциативной хемосорбции молекулы воды, начиная от метастабильных состояний. Использовался расчет координаты реакции, в качестве которой выбиралось расстояние H1-C2 и H2-C3 для конфигурации 1; H1-C5 и H2-C3 для конфигурации 2. Обнаружено, что для обеих конфигураций в результате присоединения атома H_2 к атому димера C3 молекула воды диссоциирует на два фрагмента (O1H1 и H2). Формируется единое состояние, в котором гидроксильная группа остается на атоме C1 , связь между атомами кислорода и водорода ориентирована в направлении вакансии. В результате диссоциации энергия системы “кластер + молекула” понижается на 3.69 эВ по сравнению с состояниями молекулярной адсорбции, различие энергий активации не более 0.1 эВ (~0.8 эВ). В случае выбора расстояния H1-C2 для начальной конфигурации 1 наиболее вероятен процесс “захвата” атома водорода на атом второго слоя C4 (рис. 2), изначально имеющий обрванную связь ($E_{\text{act}} = 0.50$ эВ, $E_{\text{ads}} = -3.20$ эВ); положение гидроксильной группы не изменяется. В случае выбора H1-C5 в качестве координаты реакции (для конфигурации 2) $E_{\text{act}} = 0.54$ эВ, $E_{\text{ads}} = -3.40$ эВ.

Таким образом, диссоциация молекулы воды на области вакансионного дефекта происходит по схеме $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$, в результате возникают два центра взаимодействия с последующими молекулами: атом водорода и гидроксильная группа.

Взаимодействие с ближайшим окружением примесного атома кислорода

Молекулярная хемосорбция. Рисунок 4 иллюстрирует примесный атом кислорода, замещаю-

щий атом углерода поверхностного димера. В отличие от примесей бора и азота, присутствие двухвалентного атома кислорода приводит к разрушению димерной связи и, соответственно, к положению атома C1 углерода первого слоя, близкого к положению на неперестроенной поверхности $\text{C}(100)-(1 \times 1)$. Таким образом, конфигурация орбиталей атома C1 , формирующего две σ -связи с атомами углерода второго слоя и имеющего ненасыщенную связь, аналогична орбиталю атома дефектного димера в ближайшем окружении моновакансии в первом слое (рис. 2). Соответственно, можно предположить механизм локального увеличения гидрофильности поверхности в ближайшем окружении примесного атома кислорода, не рассмотренный в работе [12].

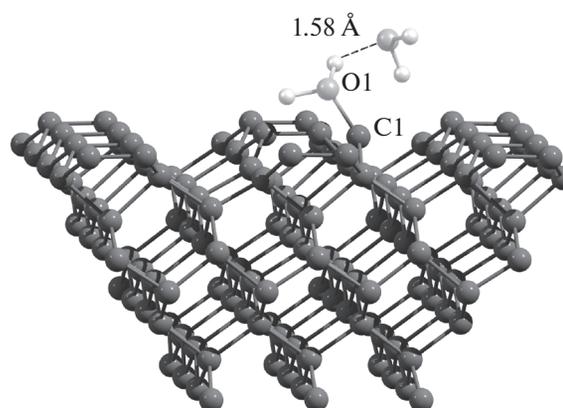


Рис. 3. Две молекулы воды на вакансионном дефекте в первом слое: молекулярная адсорбция первой молекулы и физическая сорбция второй молекулы.

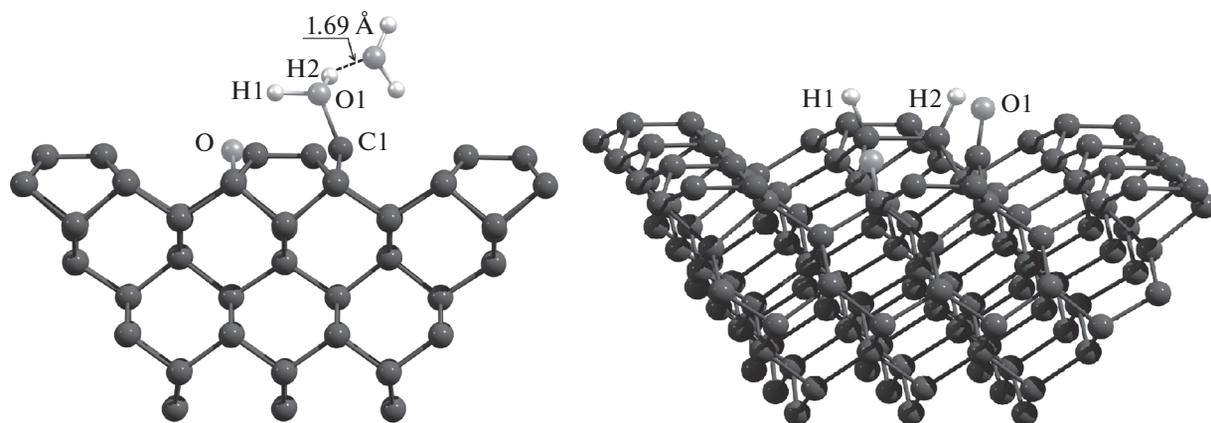


Рис. 4. Адсорбция молекул воды в ближайшем окружении примесного атома кислорода: молекулярная и физическая сорбция (слева); диссоциативная хемосорбция (справа).

В настоящем исследовании поиск устойчивого состояния хемосорбции молекулы воды привел к конфигурации, в которой образуется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму между атомом кислорода O1 и C1 (рис. 4, слева). Молекула воды не теряет целостности, аналогично хемосорбции на области одиночной вакансии. Распределение заряда и равновесные межатомные расстояния приведены в табл. 1. Согласно проведенным расчетам, замещение моновакансии атомом кислорода не привело к существенному изменению параметров хемосорбции, однако необходимо отметить следующие отличия (табл. 2). В седловой точке реакции расстояние между молекулой и поверхностью (C1–O1) равно 1.9 Å при адсорбции на область моновакансии; в случае присоединения к ближайшему окружению примесного атома кислорода аналогичное расстояние 2.1 Å. Полученный результат можно объяснить образованием слабой водородной связи между атомом примеси и атомом водорода в составе приближающейся к поверхности молекулы воды. Формирование водородной связи отмечается, начиная с расстояния C1–O1 (координаты реакции) ~ 2.5 Å, в результате происходит более активное взаимодействие молекулы с поверхностью и, соответственно, уменьшение активационного барьера по сравнению с адсорбцией на моновакансию (табл. 2).

Таким образом, наличие в первом слое атома углерода C1, конфигурация орбиталей которого соответствует sp^2 -гибридному состоянию, в ближайшем окружении примесного атома кислорода, приводит к возможности захвата воды в молекулярном виде. Далее было рассмотрено взаимодействие следующей молекулы H_2O с молекулой, хемосорбированной на поверхности (рис. 4, слева). Как и в случае моновакансионного дефекта (рис. 3), в устойчивом состоянии формируется водородная связь между молекулами, что сопро-

вождается уменьшением энергии системы “кластер с хемосорбированной молекулой + вторая молекула” на 0.5 эВ ($E_{\text{ads}} = -0.5$ эВ). Эта величина существенно больше (по модулю), чем теплота физической сорбции одиночной молекулы на бездефектной поверхности, однако меньше (по модулю), чем аналогичное значение для случая адсорбции молекул на области моновакансии (-0.8 эВ). Полученное различие можно объяснить некоторым уменьшением суммарной заселенности орбиталей атомов в составе первой молекулы воды, хемосорбированной на кластере, содержащем примесь кислорода.

Таким образом, несмотря на отсутствие связанных состояний молекул воды непосредственно на примесном атоме кислорода, в ближайшем окружении примесных дефектов находятся атомы углерода, являющиеся активными центрами захвата воды в молекулярном виде в состоянии хемосорбции. Как и в случае моновакансии, хемосорбированные молекулы становятся центрами присоединения последующих молекул с образованием достаточно прочных водородных связей. Следовательно, локальное повышение гидрофильности поверхности происходит по единому механизму для моновакансий в первом слое и примесных атомов кислорода, замещающих атомы углерода димеров.

Диссоциативная хемосорбция. Далее была рассмотрена диссоциативная хемосорбция на поверхности кластера одиночной молекулы воды из найденного состояния молекулярной хемосорбции. Были использованы расчеты координаты реакции, в качестве которых выбирались расстояния H1–C2 или H2–C3 (рис. 2, слева). Обнаружено, что в первом случае наиболее вероятен процесс диссоциации по схеме: $H_2O \rightarrow O + H + H$; при уменьшении расстояния H1–C2 до 1.55 Å присоединение атома H2 к соответствующему атому

димера C3 происходит спонтанно. Диссоциативная хемосорбция нуждается в энергии активации $E_{\text{act}} = 1.4$ эВ и приводит к конфигурации, изображенной на рис. 4 (справа): два атома водорода присоединяются к атомам ближайшего димера, атом кислорода молекулы H_2O остается на атоме C1. Следует отметить, что величина E_{act} близка к энергии активации диссоциативной адсорбции на ближайшем окружении примесного атома азота в первом слое, рассчитанной авторами [12] методом DFT (1.37 эВ). Однако, в работе [12] рассматривалась диссоциация на атом водорода и гидроксильную группу, процесс рассчитывался, начиная от начального состояния “частица далеко от поверхности”, минуя какое-либо метастабильное связанное состояние. При выборе координаты реакции $\text{H}_2\text{—C}_3$ происходит диссоциация на два фрагмента (табл. 2).

В результате диссоциативной адсорбции молекулы воды на атомах ближайшего окружения примесного атома кислорода появляются три (помимо O) центра адсорбции последующих H_2O . Поиск устойчивых состояний двух молекул воды приводит к конфигурации, изображенной на рис. 5. Атомы кислорода O и O1 образуют две водородные связи с атомами H3 и H4, соответственно. Кроме того, образуются две водородные связи между атомами H1 и H2, хемосорбированными на поверхности, и атомами кислорода в составе двух дополнительных молекул воды (H1—O2 и H2—O3). В результате энергия системы “кластер с хемосорбированной молекулой + две дополнительные молекулы” понижается на 0.75 эВ по сравнению с начальным состоянием, в котором две дополнительные (невзаимодействующие) молекулы находились далеко от поверхности кластера. Необходимо отметить, что в случае присоединения молекулы H_2O к одиночному атому водорода, хемосорбированному на атоме углерода димера (с образованием водородной связи) теплота физической сорбции равна (–0.16) эВ. Если же молекула воды образует водородную связь с гидроксильной группой на поверхности, $E_{\text{ads}} = -0.37$ эВ [12]. Таким образом, суммарная теплота адсорбции двух дополнительных молекул воды

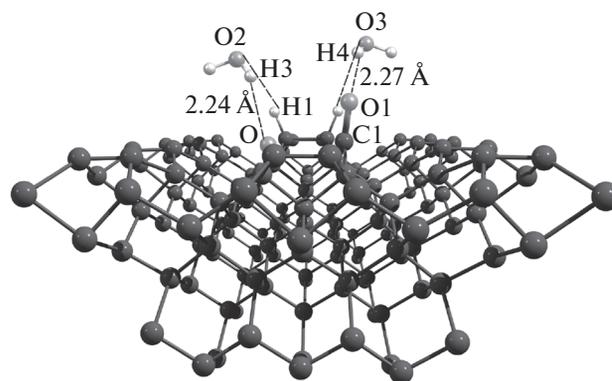


Рис. 5. Физическая сорбция двух молекул воды в ближайшем окружении примесного атома кислорода.

зависит от характера первичной диссоциации молекулы H_2O . Если диссоциация проходила по схеме: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$, то каждый из фрагментов диссоциации образует по одной водородной связи с дополнительной молекулой. Хемосорбция атома кислорода и двух атомов водорода делает возможным образование четырех водородных связей с двумя дополнительными молекулами и, соответственно, с их более прочным связыванием с поверхностью кластера. В табл. 3 суммированы результаты расчетов распределения заряда и межатомных расстояний в конфигурации, изображенной на рис. 5.

Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными [24]: гидрофильность поверхности алмазоподобных углеродных пленок увеличивается с ростом содержания примеси кислорода.

Таким образом, влияние моновакансий на локальные свойства поверхности алмаза зависит от положения дефектов и может приводить как к увеличению, так и к уменьшению гидрофильности. Атомы кислорода на поверхности формируют локальную область, обладающую повышенной гидрофильностью.

Таблица 3. Геометрические и электронные характеристики кластера $\text{C}_{197}\text{H}_{102}\text{O}_2$ с двумя адсорбированными молекулами воды (к рис. 5)

| Дефект | $d(\text{O—H}_3)$, Å | $d(\text{H}_1\text{—O}_2)$, Å | $d(\text{C}_1\text{—O}_1)$, Å | $d(\text{O}_1\text{—H}_4)$, Å | $d(\text{H}_2\text{—O}_3)$, Å |
|----------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Кислород | 2.24 | 2.42 | 1.20 | 2.27 | 2.30 |
| Дефект | $Q(\text{C}_1)$, e | $Q(\text{O})$, e | $Q(\text{O}_1)$, e | $Q(\text{H}_1)$, e | $Q(\text{H}_2)$, e |
| Кислород | +0.50 | –0.38 | –0.42 | +0.18 | +0.18 |

Обозначения: d – равновесное межатомное расстояние, Q – заряд.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-19019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vervalde A.M., Laptinskiy K.A., Burikov S.A. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 547. P. 206.
2. *Batsanov S.S., Batsanov A.S.* // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 651. P. 8.
3. *Petit T., Puskar L., Dolenko T. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 5185.
4. *Stehlik S., Glatzel T., Pichot V. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2016. V. 63. P. 97.
5. *Barnard A.S., Sternberg M.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 17107.
6. *Long R., Dai Y., Yu L. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. P. 6478.
7. *Nie S., Shen W., Shen S. et al.* // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 1896.
8. *Stacey A., Dontschuk N., Chou J.-P. et al.* // *Adv. Mater. Interf.* 2019. V. 6. P. 1801449.
9. *Lvova N., Ponomarev O., Ryazanova A.* // *Comput. Mater. Sci.* 2017. V. 131. P. 301.
10. *Manelli O., Corni S., Righi M.C.* // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 7045.
11. *Levita G., Kajita S., Righi M.C.* // *Carbon.* 2018. V. 127. P. 533.
12. *Latorre C.A., Ewen J.P., Dini D. et al.* // *Carbon.* 2021. V. 171. P. 575.
13. *Mertens M., Mohr M., Brühne K. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 390. P. 526.
14. *Montaño-Figueroa A.G., Alcantar-Peña J.J., Tirado P. et al.* // *Carbon.* 2018. V. 139. P. 361.
15. *Ponomarev O.V., Ryazanova A.I., Lvova N.A.* // *Surf. Sci.* 2018. V. 667. P. 92.
16. *Ananina O.Yu., Ponomarev O.V., Ryazanova A.I., Lvova N.A.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. P. 61.
17. *Ryazanova A., Lvova N.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. P. 751.
18. *Lvova N., Ananina O.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. P. 1515.
19. *Mikheikin I., Abronin I., Zhidomirov G. et al.* // *J. Mol. Catal.* 1977/78. V. 3. P. 435.
20. MOPAC2016, [HTTP://OpenMOPAC.net/](http://OpenMOPAC.net/), Version 16.158W, J.J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
21. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
22. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104.
23. *C. Wei, W.-J. Pan, M.-S. Hung* // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 224. P. 8.
24. *Moghadam R.Z., Ehsani M.H., Dizaji H.R. et al.* // *Mater. Res. Express.* 2021. V. 8 P. 035601.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В АКРИЛОВОМ ПОЛИМЕРЕ,
ЛОКАЛИЗОВАННОМ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ****© 2022 г. Т. Р. Асламазова^{а,*}, В. А. Котенев^а, Н. Ю. Ломовская^а,
В. А. Ломовской^а, А. Ю. Цивадзе^а**^а*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва 119071, Россия*^{*}*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru*

Поступила в редакцию 03.10.2021 г.

После доработки 03.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Проведен анализ влияния поверхности на диссипативный процесс α -релаксации, протекающий в эластичном стирол-(алкил)акрилатном полимере, локализованном на металлических подложках различной химической природы. Анализ основан на сопоставлении поверхностной энергии металлической поверхности с интенсивностью пиков внутреннего трения и температурой стеклования сополимера, установленных с привлечением динамической релаксационной спектроскопии.

Ключевые слова: поверхность, металл, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, поверхностная энергия

DOI: 10.31857/S0044453722050028

Наполнители, используемые в составе композиционных материалов, придают им прочность, твердость и модуль упругости, и по этим показателям превосходят показатели матрицы [1–8]. Применение металлических наполнителей позволяет повысить также температуру плавления, электропроводимость и т.д. [5–7].

При добавлении металлического наполнителя, взаимодействующего с макромолекулами, могут возникать различные типы связей: физические, водородные, химические, в результате чего подвижность макромолекул ограничивается. Наибольший эффект упрочнения достигается в случае образования мономолекулярной пленки, так как ориентирующее действие поверхности наполнителя быстро убывает с расстоянием и практически не распространяется дальше первого слоя макромолекул. Если будет достаточно количество наполнителя, то между его частицами может находиться предельно ориентированная бимолекулярная пленка полимера.

В наполненной системе образовавшиеся связи полимера при деформации разрушаются и вновь восстанавливаются в новом положении, в результате чего происходит выравнивание перенапряжений, т.е. усиление полимера. Развивающаяся микротрещина, упираясь в частицу наполнителя, прекращает свой рост и может возобновить его только при напряжении.

Таким образом, увеличение механической прочности полимерной композиции при введе-

нии наполнителя обусловлено силами адгезии и упрочнением самого полимера за счет уменьшения его толщины и ориентации макромолекул.

Для понимания эффекта наполнителей представляет интерес экспериментальное подтверждение влияния химии металлической поверхности на проявление диссипативных процессов, которые могут характеризовать межмолекулярные связи в исследуемой системе и возникновение новых релаксационных структур, с одной стороны, и с другой, неупругость эластичных полимеров и композиционной системы в целом.

Ранее этому вопросу были посвящены исследования физико-механических характеристик полимерных материалов с участием металлических наполнителей различной химической природы, проведенные с применением динамического релаксационного метода исследования [9–13]. Этот метод достаточно информативен благодаря рассмотрению исследуемой системы с позиции атомно-молекулярного строения [10, 12, 13]. Исследования реакций отдельных структурных единиц системы на внешнее воздействие проводятся в широком температурно-частотном интервале, что позволяет выявить изменения ее физико-механических характеристик.

В данной работе анализируется эффект латунной, алюминиевой, стальной и медной поверхностей на релаксационное поведение эластичного латексного стирол-алкил(мет)акрилатного полимера при его локализации на металлических под-

ложках вблизи температуры стеклования, а также на физико-механические свойства полимера (модуль сдвига) в составе композита в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ за счет появления локальных областей температурной неупругости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали пленкообразующий латексный стирол(мет)акрилатный латекс, содержащий карбоксилсодержащий компонент с температурой стеклования ($T_{\text{ст}}$) 10°C . Концентрация латекса, измеренная гравиметрически, составляла 45%. Значение рН латекса, измеренное с использованием рН-метра МР220 (Mettler Toledo), составило ~ 7.5 . Средний размер частиц латексов и распределение частиц по размеру оценивали с использованием анализатора размеров частиц методом динамического рассеяния света Zeta sizer Nano-Zs (Malvern). Их размер варьировал от 10 до 100 нм. В качестве металлической поверхности использовали металлическую фольгу толщиной ~ 0.1 мм:

- латунную – сплав Л63, представляющий собой сплав меди с цинком (с содержанием 34.22–37.55%, Zn 62–65% Cu) и прочие примеси, количество которых не выходит за рамки $\sim 0.5\%$;

- алюминиевую – сплав АД1 содержит основной металл и прочие примеси: хрома до 0.1%, марганца до 0.4–1.0%, железо до 0.7%, медь 3.5–4.8%, кремния до 0.2–0.8%, цинк до 0.3%, титан до 0.15%;

- стальную (низкоуглеродистую) – сплав железа 08кп, содержащий основной металл, а также примеси: углерода до 0.05%, хрома до 0.05%, марганца до 0.38%, никеля до 0.09%, кремния до 0.03%, фосфора и серы до 0.04%;

- медную – сплав М1, содержащую в своем составе основной металл и прочие примеси: железа до 0.002%, никеля до 0.002%, серы до 0.004%, мышьяка до 0.002%, свинца до 0.005%, цинка до 0.004%, кислорода до 0.05%, висмута до 0.001%, олова до 0.02%, сурьма до 0.002.

Поверхность металлической фольги перед нанесением полимера предварительно очищали выдерживанием в растворе этилового спирта. Затем на подложку наносили латексный полимер с последующим высушиванием до постоянной массы. Толщина полимерного слоя на подложках из латуни, алюминия, стали и меди составляла 0.01 мм соответственно.

Поверхностное смачивание металлов характеризовали с учетом литературных данных о поверхностной энергии (σ) латуни (при массовом соотношении меди с цинком $\sim 1.5 : 1$), алюминия, стали и меди, значения которой для используемых металлов находятся в интервале от 600

до 1200 дин/см² [14–20]. С учетом данных [14–20] соотношение значений σ (дин/см²) в ряду латунь–алюминий–сталь–медь составляет 8.0 : 8.4 : 9.0 : 11.03 согласно работе [15]. Эти данные использовали при сопоставлении поверхностных свойств металлов и релаксационного поведения полимера в области температуры стеклования.

Поверхностное натяжение латекса, соответствующее поверхностной энергии полимера, измеренное с привлечением метода отрыва кольца [21], составило 35 дин/см.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимали в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ с применением динамического релаксационного метода [9–13], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композите при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [9]. Размер образцов, использованных при снятии спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей, составлял 6×0.5 см² (что соответствовало площади контакта металл–полимер 3 см²).

Оценку диссипативных потерь в спектрах $\lambda = f(T)$, вызываемых металлическими подложками, проводили с целью выяснения независимой реакции полимера на внешнее воздействие.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [22–25] модификацию латексных полимеров проводили наполнением высокодисперсными порошками металлов (железа и цинка) с последующим изучением их влияния на протекание диссипативных процессов в композиционных пленках. Наблюдаемое изменение в интенсивности максимума процесса α -релаксации в наполненных системах, смещение пика в спектрах внутреннего трения, а также изменение в характере температурно-частотных зависимостей авторы предположительно связывали с нарушением межмолекулярных связей и возникновением новых релаксационных структур в присутствии металлических порошков.

При анализе эффекта поверхности металлических наполнителей не учитывали агрегацию металлических частиц и неравномерное распределение их по объему полимера. В связи с этим представляло интерес провести анализ влияния поверхностных характеристик металла на релаксационное поведение полимера в модельных системах, представляющих собой двухслойные композиты, в которых площадь контакта матрицы и металла фиксирована и определяется размером металлической подложки. На основании фи-

зико-химических и физико-механических характеристик модельной системы, стало возможным сопоставление с релаксационным поведением полимера, наполненного высокодисперсными порошками металлов.

В данной работе анализ корреляции взаимодействия металл–полимер с проявлением релаксационного α -процесса проводили с использованием латунной, алюминиевой, стальной и медной подложек с фиксированной поверхностью образцов, что позволило точно определить площадь металлической поверхности, с одной стороны, и с другой, получить информацию о релаксационном поведении полимерного материала в присутствии металла. Принимали во внимание, что поверхность металла, контактирующая с полимером на подложке, существенно выше в случае высокодисперсных порошков, а также тот факт, что поверхностная энергия металлов гораздо выше значения σ латексного полимера.

Благодаря высокой поверхностной энергии (σ) металлов (в том числе латуни, алюминия, стали и меди) металлы хорошо контактируют с жидкостями и, следовательно, легко смачиваются: капля воды полностью растекается по их поверхности, что обеспечивает хорошую адгезию к ним различных материалов с низкой поверхностной энергией, к которым относятся латексные пленкообразующие полимерные материалы. Значение поверхностного натяжения исследованного латекса (34 дин/см) при его нанесении на поверхность металлических подложек позволяет достичь их хорошего смачивания и адгезии полимера.

В процессе высыхания латекса и пленкообразования на металлической поверхности происходит освоение свободных зон поверхности, что сопровождается снижением свободной поверхностной энергии [21].

В процессе адсорбции происходит снижение уровня поверхностной энергии металла. Поверхностно-активные элементы полимерного материала стремятся покрыть все свободные элементы поверхности металла, внедряясь во все его дефекты. Известно, что поверхностная энергия служит характеристикой металла, играющей важную роль в процессе срачивания порошкового материала, а устранение свободных поверхностей — основная цель формирования высокоплотного порошкового материала. С термодинамической точки зрения, поверхностная энергия — составляющей общей энергии системы, поэтому движущая сила консолидации порошкового тела зависит от ее величины. Методы измерения поверхностной энергии металлов и сплавов разработаны для жидкого состояния. Измерение поверхностной энергии в твердом состоянии представляет значительные трудности из-за отличия реальной поверхности твердого тела от наблюдаемой и не-

возможности проведения обратимого изотермического процесса образования новой поверхности [25]. Поэтому разрабатываются косвенные методы определения поверхностной энергии, основанные на учете силы взаимодействия атомов в кристаллической решетке, а также их смещений в области дефектов кристаллического строения [26, 27]. В настоящее время особенности характера межатомного потенциала известны для ограниченного круга элементов. Поэтому более широко распространены методы расчета, основанные на использовании упругих и термодинамических констант твердого тела в рамках моделей упругого континуума [28].

Так как поверхностная энергия металла существенно зависит от примесных и легирующих элементов, то указанные в данной работе значения σ характеризуют лишь тенденцию ее изменения в ряду латунь–алюминий–сталь–медь. Приведенный выше элементарный состав примесей, содержащихся в образцах (латуни, алюминия, стали, меди), может оказывать существенное влияние на поверхностную энергию металла и зависит от возможных флуктуаций содержания той или иной компоненты примеси.

Следует отметить, что в большинстве теоретических работ, посвященных оценке поверхностной энергии металлов, ее расчет основывается на рассмотрении конфигурации кристаллов в поверхностном слое, которые могут различаться параметрами кристаллической решетки [5] (в случае железа, алюминия–меди, цинка: ОЦК, ГЦК, ГПУ соответственно).

Для ГЦК- и ГПУ-металлов площади всех граней и элементарных многогранников одинаковы. В ОЦК-металлах элементарный многогранник ограничен шестиугольными и квадратными гранями. Шестиугольные грани являются поверхностями соприкосновения с многогранниками первой, а квадратные — второй координационных сфер. Преобладающий механизм образования вакансий — механизм Шоттки, заключающийся в перемещении вакансии с поверхности кристалла в объем. Поэтому для расчета поверхностной энергии σ в работах [14–20] учитывалось число граней, ограничивающих вакансионные полости в объеме, а также и на поверхности кристалла.

Можно ожидать, что различие в типах кристаллической решетки исследованных металлических подложек может определить специфические свойства поверхности металла, на которой формируется оксидная пленка, в том числе значение поверхностной энергии и взаимодействие поверхности с низкоэнергетическим полимерным материалом [14–20]. Так, это может проявляться в толщине оксидных пленок, образующихся и содержащихся на поверхности металлов,

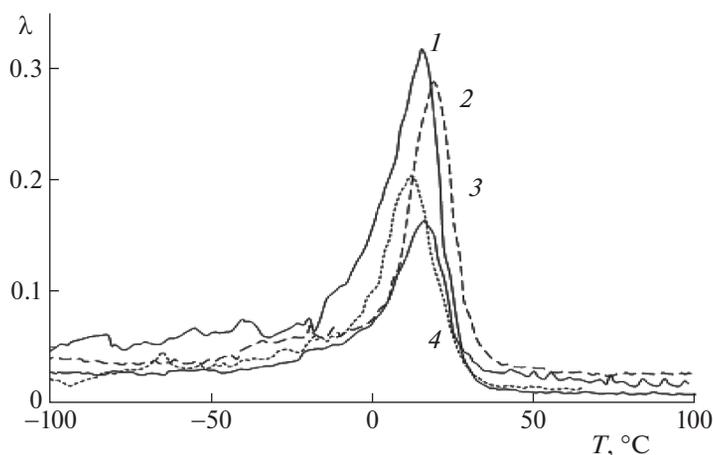


Рис. 1. Спектры внутреннего трения полимерных пленок, локализованных на поверхности латуни (1), алюминия (2), стали (3), меди (4).

которая составляет на железе 1.5–15 нм, а на алюминии — 5–20 нм [15].

Увеличение поверхностной энергии металла в ряду латунь—алюминий—сталь—медь, позволяет делать вывод о ее корреляции с ростом смачиваемости поверхности водно-полимерной дисперсии и повышении адгезии исследованного пленкообразующего полимера.

С целью подтверждения влияния поверхностной энергии на адгезионные и релаксационные свойства пленкообразующего полимера изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер—металл, в которых формообразующей подсистемой служит металлическая подложка, а высокоэластичный полимер — исследуемым компонентом, с привлечением динамического релаксационного метода [10–13].

Такое рассмотрение композита основано на том, что исследуемая система может быть представлена как совокупность подсистем, различающихся по своему отклику на механическое воздействие, и следовательно, по физико-механическим характеристикам. Получить спектр внутреннего трения высокоэластичного полимера, пленка на основе которого характеризуется малой толщиной и высокой липкостью, возможно только в том случае, когда исследуемая система содержит агрегатную формообразующую несущую подсистему, упругие характеристики которой проявляются в максимально широком температурном интервале, превышающем соответствующие температурные интервалы для модифицирующих структурно-кинетических подсистем [12, 13]. Кроме того, необходимо учитывать, что формообразующая несущая подсистема (металлическая фольга) отвечает за появление фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Поэтому потери в этой подсистеме должны быть постоянными во

всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньшими, чем диссипативные потери в полимере.

Пики диссипативных потерь, наблюдаемые в различных температурных областях спектра, отражают локальную подвижность определенных структурно-кинетических единиц той или иной подсистемы в переходном процессе от неравновесного термодинамического состояния в равновесное. Наиболее четкое представление об изменении интенсивности пиков диссипативных потерь в области температуры стеклования спектра внутреннего трения актуально, так как это отражает локальную подвижность основных структурно-кинетических единиц подсистемы в переходном процессе от стеклообразного в высокоэластичное состояние.

Учитывая, что подвижность одних структурных элементов системы относительно других — диссипативный процесс, т.е. сопровождается рассеянием части энергии внешнего воздействия в данной системе, степень этой подвижности можно использовать как характеристику диссипативного процесса. Отсюда следует, что диссипативные процессы (или внутреннее трение) присущи всем агрегатным и фазовым состояниям исследуемой системы.

На рис. 1 представлены спектры внутреннего трения латексного полимера в составе композита с участием металлических подложек (латуни, алюминия, стали и меди) в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$. Спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ полимерных пленок, сформированных на всех трех металлических подложках, характеризуется интенсивным пиком диссипативных α -потерь при температурах от -7 до $+30^\circ\text{C}$ (рис. 1а), который предположительно ответствен за структурную подвижность макро-

цепей. Причем интенсивность пиков снижается от латуни к алюминию и стали и далее к меди, что коррелирует с ростом поверхностной энергии металлической поверхности и ее смачиваемости водно-полимерной дисперсией и адгезии карбоксилсодержащего полимера соответственно.

Как видно из рис. 1, снижение интенсивности пика диссипативных α -потерь, коррелирующей с подвижностью макроцепей, проявляется в большей степени в композите с участием медной подложки, по-видимому, в результате большей поверхностной активности меди к полимеру. Как и в случае полимеров, наполненных металлическими порошками [22–25], в композитной системе с участием металлических подложек, помимо основного пика диссипативных процессов α -релаксации, ниже температуры стеклования обнаружены локальные диссипативные процессы гораздо меньшей интенсивности.

Из рис. 1 видно, что кроме α -пика, в спектре в области температур от -100 до -7°C проявляются еще диссипативные процессы малой интенсивности ($\lambda_{\infty\text{max}} \gg \lambda_{\text{crmax}}$), ($\lambda_{\infty\text{max}} \gg \lambda_{\beta\text{max}}$), условно обозначенные как C_r и β – пики потерь. Диссипативные C_r - и β -потери характеризуют подвижность полимерных сегментов (β) и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем (C_r). Они отсутствуют в спектре потерь полимера, локализованного на медной подложке, что также может быть следствием снижения подвижности полимерных фрагментов на ее поверхности.

Интенсивность процесса β -релаксации, ответственного за фрагментальную подвижность, обнаруживается в широком температурном интервале при локализации полимера на латунной подложке от -54 до -7°C ; на алюминиевой подложке проявляется при температурах от -30 до -1°C ; на стальной подложке – при температурах от -40 до -20°C , а на медной подложке от -20 до -10°C , т.е. она снижается при переходе от латунной к медной подложке, коррелируя с эффектом взаимодействия полимера с металлической поверхностью.

Как следует из спектров (рис. 1), температура стеклования полимера на латунной (при соотношении цинка и меди 1 : 1.5), алюминиевой и медной подложках равна 15.6, 20.7, 14.1 и 16.3 $^\circ\text{C}$ соответственно. Большее смещение пика, соответствующего процессу α -релаксации, в положительную температурную область при локализации полимера на алюминиевой подложке до 20.7 $^\circ\text{C}$, а также близость температуры стеклования на медьсодержащих подложках может указывать на то, что релаксационное поведение полимера на металлических подложках обусловлено не только поверхностной энергией (σ), коррелирующей с различным уровнем его взаимодействия с поли-

мером, но и химической природой металла, различающегося содержанием в нем и составом примесей, и соответственно с диссипативной подвижностью макроцепей вблизи поверхности контакта, а также, возможно, различной толщиной окисных пленок, содержащихся на поверхности металлов (на железе: 1.5–15 нм, а на алюминии: 5–20 нм [15]).

На рис. 2 сопоставлены потери в композитной системе с участием формообразующей подсистемы и самой формообразующей подсистемы, в качестве которой использованы латунная, алюминиевая и медная металлические подложки. Аналогичные кривые получены для стальной подложки. Видно, что потери в формообразующей подсистеме постоянны во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньше, чем диссипативные потери в исследуемом полимере в области температуры стеклования.

Оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимерного материала, проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте ν на горизонтальном крутильном маятнике [9–13].

На рис. 3 представлены температурно-частотные зависимости диссипативных процессов в композите полимер-металлические подложки вблизи температуры стеклования с учетом физико-химических свойств металла. Как следует из рис. 3, диссипативный процесс внутреннего трения в полимерах, локализованных на различных металлических подложках, имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования исследуемых композитных систем.

Для исключения вклада подложек в спектры внутреннего трения композитов с их участием (рис. 3) на рис. 4 представлены температурно-частотные зависимости, наблюдаемые для медной и алюминиевой формообразующих подсистем. Аналогичные зависимости получены для стальной формообразующей подсистемы. Как следует из сопоставления рис. 3 и 4, расположение фоновых кривых (рис. 4), соответствующих температурно-частотным зависимостям формообразующих подсистем, зависит от природы металла и тем самым характеризует протекающие в них релаксационные процессы. Видно также, что подложка не влияет на характер температурно-частотной зависимости в композите во всей температурной области от -100 до $+100^\circ\text{C}$ и по интенсивности значительно слабее по сравнению с диссипативными процессами в исследуемом полимере (рис. 3). Температурно-частотные зависимости формообразующих подсистем опреде-

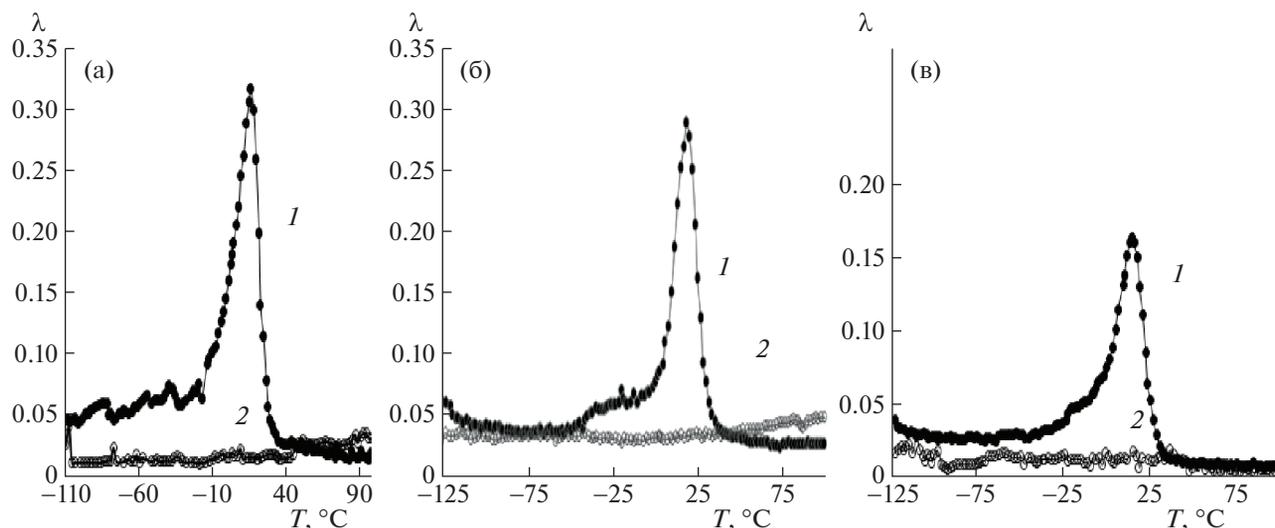


Рис. 2. Сопоставление потерь внутреннего трения в композите АК (1) и подложках (2): а – латунь, б – алюминий, в – медь.

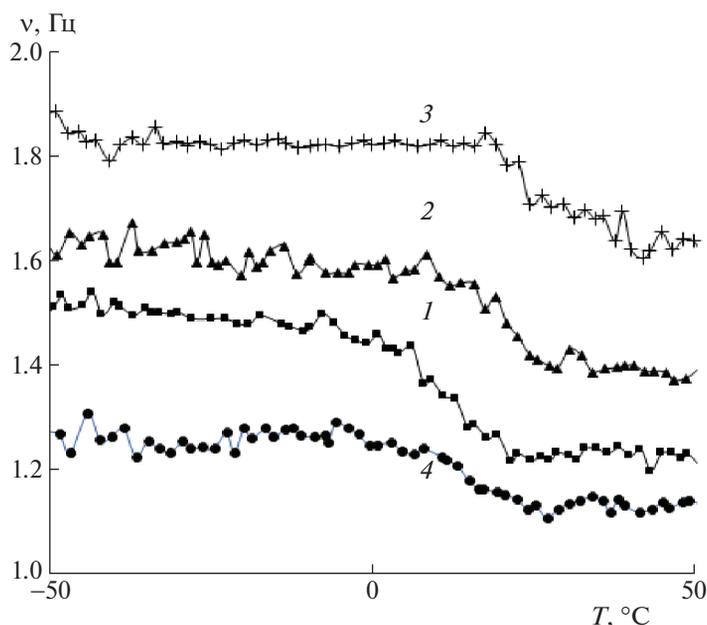


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости диссипативных процессов в композитах полимер-металлические подложки: 1 – латунь, 2 – алюминий, 3 – сталь, 4 – медь.

ляют лишь расположение кривых, соответствующих композитам металл–полимер.

Как видно из рис. 3, с повышением температуры вплоть до температуры стеклования, соответствующей процессу α -релаксации, происходит резкое снижение модуля сдвига, указывающее на разрушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля ΔG , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты

колебательного процесса. Величина ΔG пропорциональна соотношению $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1) = \Delta\nu/\Delta T$, где ν_1 и ν_2 – значения частот колебательного процесса, соответствующих окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах T_1 и T_2 [22, 23].

Величина дефекта модуля ΔG позволяет характеризовать упругие свойства системы (изменение соотношения упругих и неупругих характеристик системы в данном температурно-частотном ин-

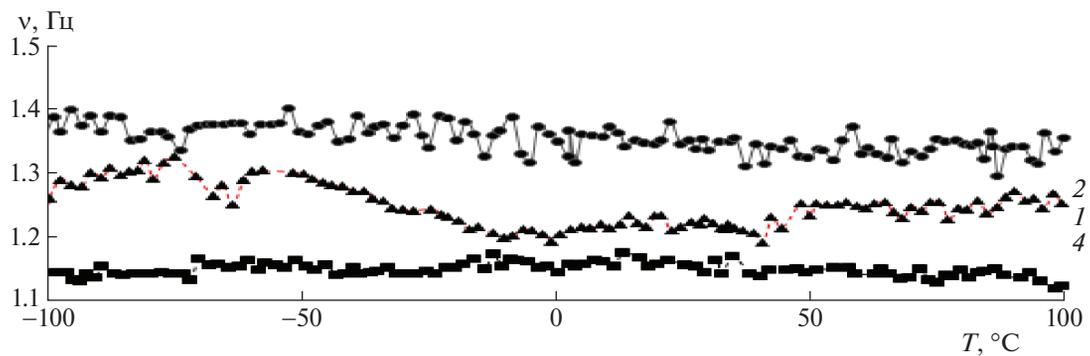


Рис. 4. Температурно-частотные зависимости формообразующих подсистем латуни (1), алюминия (2) и меди (4).

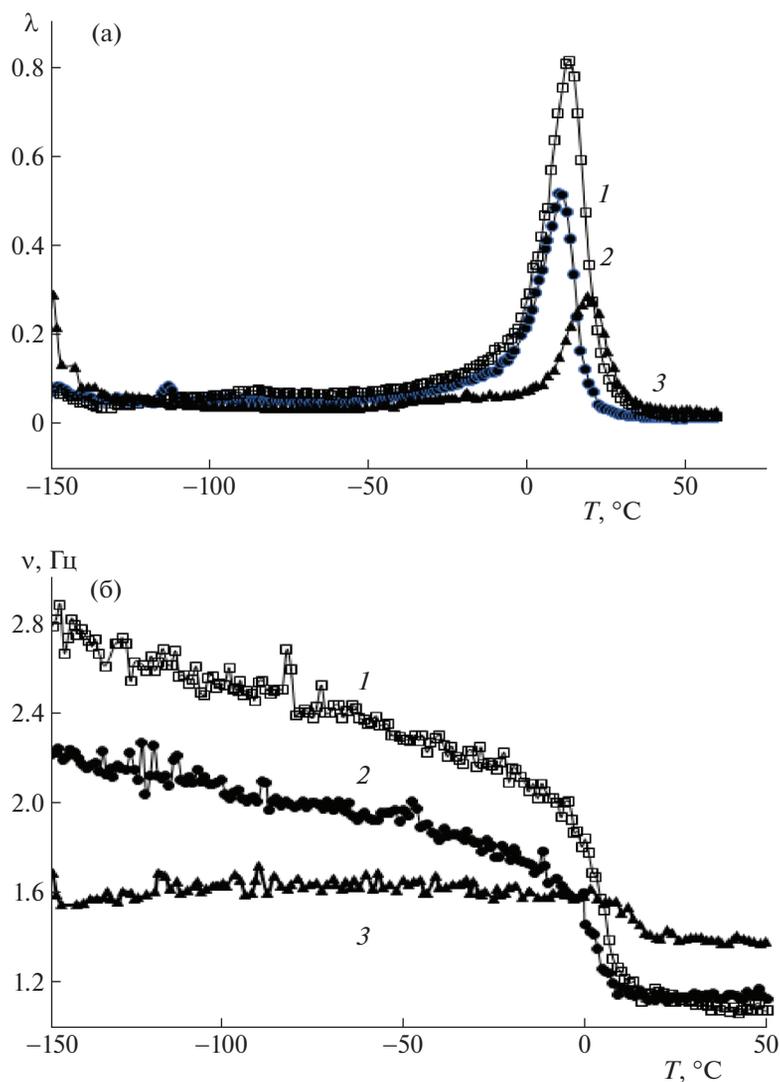


Рис. 5. Сопоставление спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ (а) и температурно-частотной зависимости $\nu = f(T)$ (б) полимера (1), наполненного порошком железа (2) и локализованного на поверхности стальной подложки (3).

тервале исследований). При меньших значениях ΔG полимерная система характеризуется более высокими упругими свойствами, соответствуя уменьшению диссипативных потерь в спектре внутрен-

него трения. Значение дефекта модуля ΔG , оцениваемого по спаду температурно-частотных зависимостей, меняется в ряду латунь—алюминий—сталь—медь в соотношении 1.43 : 1.17 : 1.05 : 0.4, ука-

зывая на влияние химической природы металлической поверхности на неупругость полимера и нарушение межмолекулярных связей в композите, которое ранее предполагалось в работах [24, 25].

В работе [24] исследовано изменение спектра внутреннего трения и дефекта модуля ΔG акрилатных полимеров при их наполнении высокодисперсными металлическими порошками цинка и железа (при концентрации 1 мас. %). В этом случае также установлено снижение дефекта модуля полимера АК при переходе от порошка цинка к железу в 2.1 и 1.9 раза соответственно, что объяснено различием в размере площади контакта металл–полимер, в 2 раза большим в случае порошка железа. На основании этого был сделан вывод о снижении ΔG в ряду от ненаполненного полимера к наполненному полимеру (от цинка к железу), что указывало на влияние металлической поверхности на неупругие свойства полимера. Была также установлена корреляция снижения неупругих сил АК с увеличением температуры стеклования $T_{ст}$, соответствующим повышению жесткости полимера. Рост упругости системы в наполненной системе по сравнению с ненаполненным полимером был объяснен нарушением межмолекулярных связей в присутствии активного наполнителя.

Представляло интерес сопоставить эффект металлической поверхности на неупругие свойства при наполнении полимера порошком железа, изученного в работе [25], и/или его локализации на стальной подложке. На рис. 5 сопоставлены спектры внутреннего трения (а) и температурно-частотные зависимости (б) для исследованного полимера АК, наполненного порошком железа [22–25], и локализованного на поверхности стальной фольги. Как следует из рис. 5а, интенсивность пика α -релаксации в исходном полимере (1) гораздо выше, чем в присутствии металла. Видно также, что интенсивность пика α -релаксации в полимере, локализованном на подложке, ниже, чем в присутствии металлического порошка. Меньшая интенсивность пика внутреннего трения свидетельствует о снижении подвижности макроцепей в большей степени в полимере при его локализации на подложке, скорее всего, в результате их фиксации на металлической поверхности. Это сопровождается ростом температуры стеклования от 11 до 19°C, что также указывает на увеличение упругости полимера, локализованного на подложке. Как следует из рис. 5б, соотношение дефекта модуля полимера в присутствии металла как наполнителя или подложки равно 2.9 : 1.0 соответственно, что подтверждает рост упругости в полимере в последнем случае.

С учетом наблюдаемого эффекта металлической поверхности на интенсивность α -процесса и дефект модуля в обоих случаях был проведен

расчет массового соотношения полимер–металл. В отличие от работы [25], в которой на 1 г полимера было использовано 0.01 г металлического наполнителя, оказалось, что при локализации полимера на подложке приходится 30 г металла, т.е. гораздо большее содержание металла может определять наибольшее снижение внутреннего трения на рис. 5а и дефекта модуля полимера на рис. 5б, коррелируя с ростом упругих свойств полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с привлечением динамического релаксационного метода изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер–металл, в которых формообразующей подсистемой служит металлическая подложка (латунь, алюминий, сталь, медь), а эластичный акриловый полимер – исследуемым компонентом.

На основании данных о поверхностной энергии металлических подложек и латексного пленкообразующего полимера показано влияние химической природы металла на спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости колебательного процесса, протекающего в области температуры стеклования полимера. Обнаружено снижение интенсивности пика диссипативных α -потерь, коррелирующей с подвижностью макроцепей, в большей степени в композите с участием медной подложки, скорее всего, вследствие ее наибольшей поверхностной активности.

Некоторый сдвиг максимума релаксационного α -процесса в положительную температурную область коррелирует со снижением интенсивности процесса α -релаксации, что может указывать на нарушение межмолекулярных связей и возникновение новых релаксационных структур при переходе к более высокой энергетической поверхности металла.

Интенсивность диссипативных C_r - и β -потерь, обнаруживаемых в широком температурном интервале и характеризующих подвижность полимерных сегментов (β) и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем (C_r), снижается при переходе от латунной к стальной подложке и не обнаруживается на медной подложке, что коррелирует с эффектом взаимодействия полимера с металлической поверхностью.

Диссипативный процесс внутреннего трения в полимерах, локализованных на различных металлических подложках, имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования исследуемых композитных систем. Дефект модуля, характеризующий неупругие свойства

полимерной системы, коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Значение дефекта модуля, оцениваемого по спаду температурно-частотных зависимостей, снижается в ряду латунь—алюминий—сталь—медь, что указывает на влияние химической природы металлической поверхности на неупругость полимера и нарушение межмолекулярных связей в композите. Сопоставление влияния металлической поверхности на дефект модуля при наполнении (при 1 мас. % концентрации) и локализации полимера на подложке показывает рост упругости полимера благодаря гораздо большему содержанию металла в последнем случае.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН, тема 008-2019-0010 “Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пиатти Дж.* Достижения в области композиционных материалов. Пер. М.Ю. Матвеева. М.: Металлургия, 1982. 304 с.
2. *Берлин А.А., Пахомова Л.К.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1154.
3. *Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др.* Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии. Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
4. *Козлов Д.Ю.* Коррозионная защита. Екатеринбург: Изд. ИД Оригами, 2013. 343 с.
5. *Толмачев И.А., Петренко Н.А.* Пигменты и их применение в красках. М.: Пэйнт-Медиа, 2012. 105 с.
6. *Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев И.А.* Пигментирование лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. 160 с.
7. *Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 198 с.
8. *Лахтин Ю.М.* Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Альянс, 2015. 424 с.
9. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
10. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.
11. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007. 545 с.
12. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Материаловедение. 2010. Т. 1. С. 29.
13. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Изв. РАН. 2011. Т. 46. № 2. С. 299.
14. *Егоров С.Н.* // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2003. № 3. С. 132.
15. Поверхностная энергия разных материалов. Серия обучающих материалов об адгезии // Наука об адгезии. 3М., Россия. www.3mrossia.
16. *Олешко В.С., Пиговкин И.С.* // Интернет-журнал “Науковедение”. 2016. 8 (3). (май-июнь). <http://naukovedenie.ru>
17. *Партенский М.Б.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128. № 1. С. 69.
18. *Ferrante J., Smit J.R.* // Phys. Rev. 1972. В6 (3). P. 875.
19. *Кобелева Р.М., Гельчинский Б.Р., Ухов В.Ф.* // Физика металлов и материаловедение. 1978. Т. 48. № 1. С. 25.
20. *Вакилов А.Н., Потерин Р.В., Прудников В.В.* // Там же. 1995. Т. 79. № 4. С. 13.
21. *Елисеева В.И.* Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 295 с.
22. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Теор. основы хим. технологии. 2019. Т. 52. № 3. С. 246.
23. *Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55 (№ 6). С. 1093.
24. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А. и др.* // Там же. 2020. Т. 56. № 6. С. 625.
25. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Там же. 2020. Т. 56. № 5. С. 599.
26. *Кунин Л.Л.* Поверхностные явления в металлах. М., 1955.
27. *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М., 1978.
28. *Огородников В.В., Роговой Ю.И.* // Порошковая металлургия. 1976. № 1. С. 70.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК: 544.7

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ ИМИДЖИНГ ПОВЕРХНОСТЕЙ:
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ВЕЩЕСТВА-МАРКЕРА НА
КАЧЕСТВО ПОЛУЧАЕМЫХ ДАННЫХ**© 2022 г. И. С. Пыцкий^{a,*}, Е. С. Кузнецова^a, А. К. Буряк^a^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: ivanpic4586@gmail.com

Поступила в редакцию 05.11.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

Исследованы возможности масс-спектрометрического имиджинга поверхностей конструкционных материалов методом ПАЛДИ. Описано исследование по поиску оптимального вещества-маркера. Показано, что соли никеля и меди не подходят для решения поставленной задачи. Хорошую воспроизводимость сигнала по поверхности показали хлорид, бромид и иодид серебра, масс-спектры которых состоят из большого набора пиков кластерных ионов. Кроме этого, галогениды серебра обладают высоким сечением ионизации. При этом лучшая воспроизводимость обнаружена у нитробензойных кислот, что обусловлено устойчивым ароматическим циклом в молекуле и мягкостью ионизации используемым методом. Также показано, что наиболее равномерное распределение вещества-маркера по поверхности достигается методом погружения образца в его раствор. Методы одной капли и распыления тоже могут быть применены при некоторой их модификации.

Ключевые слова: имиджинг, масс-спектрометрия, поверхностное распределение, диаграмма поверхности

DOI: 10.31857/S0044453722050260

Масс-спектрометрический имиджинг поверхности — одно из важных направлений масс-спектрометрических исследований, позволяющее получать уникальные данные о составе поверхности и распределении соединений в тонких пленках. Имиджинг используют как для высокомолекулярных соединений, так и для соединений низких молекулярных масс. Последние достижения в области масс-спектрометрического имиджинга рассмотрены в работе [1]. Широкое использование имиджинга МАЛДИ обусловлено, прежде всего, универсальностью масс-спектрометрии по отношению к определяемым соединениям и возможностью МАЛДИ-ионизации получать масс-спектры из каждой точки поверхности. Наиболее распространены работы по анализу содержания различных соединений в животных тканях для гистологии [2], поиска патологий [3] и других исследований клинической направленности [3, 4].

Масс-спектрометрия МАЛДИ обладает всеми достоинствами масс-спектрометрических методов, такими как высокая чувствительность (на уровне фемтограмм вещества [6, 7]), широкий диапазон определяемых соединений, начиная от

низкомолекулярной органики [8, 9] и вплоть до самых высокомолекулярных белков и промышленных полимеров [10–12]. В то же время методы масс-спектрометрии поверхности обладают рядом характерных недостатков, большая часть которой связана с проблемами равномерного нанесения образца на поверхность, что затрудняет количественный анализ и требует особых способов пробоподготовки и модификации оборудования [13–15].

Одна из мало исследованных областей применения метода МАЛДИ — исследование состояния поверхностей большой толщины и поиск поверхностных загрязнений. В научной литературе по исследованию поверхностей описаны только методы исследования тонких пленок [16, 17]. Авторами предложен вариант исследования морфологии поверхности с использованием вещества-маркера [18, 19]. В указанных работах показано, что вещество-маркер может быть использовано в качестве детектора химической однородности поверхности. При этом необходимым условием для получения верного отображения является нивелирование неравномерностей распределения

Таблица 1. Используемый режим лазерного излучения для исследования распределения различных веществ-маркеров на поверхности

| Вещество-маркер | E , мкДж/импульс | F , Гц |
|--------------------------|--------------------|----------|
| Хлорид серебра | 30–35 | 20 |
| Бромид серебра | 30–35 | 20 |
| Иодид серебра | 30–35 | 20 |
| Нитробензойная кислота | 50–55 | 20 |
| Динитробензойная кислота | 45–50 | 20 |
| Хлорид никеля | 70–80 | 20 |
| Хлорид меди | 70–80 | 20 |

Обозначения: E – энергия лазерного излучения, F – частота импульсов

вещества не связанных с морфологией поверхности. К таким эффектам может приводить неравномерная кристаллизация вещества. Эффект связан прежде всего с неправильным выбором растворителя, а также способом нанесения. Помимо этого важную роль играет само вещество-маркер. В работе проведено систематическое исследование по выявлению влияния указанных факторов и разработке методов их нивелирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения масс-спектрометрической визуализации в работе использовали масс-спектрометр лазерной десорбции/ионизации Bruker Daltonics Ultraflex с времяпролетным масс-анализатором. Ионизацию проводили импульсным азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Энергия одного импульса варьировалась от 20 до 110 мкДж. Количество импульсов – от 1 до 100. Частота импульсов – от 20 до 150 Гц. Подбор режима для визуализации конкретного соединения проводился отдельно в каждом эксперименте.

Для выполнения пробоподготовки использовали различные вещества-маркеры: галогениды серебра (сухие соли, Реахим, Россия), нитробензойная и динитробензойная кислоты (99.9%, Sigma-Aldrich, Германия), хлорид никеля (Реахим, Россия), хлорид меди (Реахим, Россия).

В качестве растворителей использовали воду (деионизированная класса Milli-Q, не менее 18 МОм), дихлорметан (Panreac, Испания), ацетонитрил (JT Baker, США), спирт этиловый (96% Ферейн), ацетон (Реахим, Россия).

Растворители выбирали как наиболее распространенные и легко доступные для лаборатории.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подбор частоты и энергии лазерного излучения

В начале исследования для каждого соединения-маркера подбирали условия наблюдения в масс-спектре. Требовалась относительно высокая чувствительность к соединению-маркеру и к изменениям его концентрации на поверхности. Таким образом, задача сводилась к определению максимума производной $\Delta I/\Delta c$, где I – интенсивность пика соединения маркера в масс-спектре, c – концентрация вещества-маркера на поверхности материала в пересчете на единицу площади. Результаты исследования и математической обработки полученных результатов показаны в табл. 1. Из табл. 1 видно, что наиболее эффективно ионизация проходит для галогенидов серебра, так как для их ионизации требуется наименьшая энергия. В то же время динамический диапазон очень мал, так как при энергиях выше 60 мкДж происходит зашкаливание сигнала. При этом галогениды серебра генерируют широкий набор пиков кластерных ионов в масс-спектре с различным сечением ионизации (рис. 1). При этом любой из них можно использовать для определения изменений концентрации на поверхности.

Нитробензойные кислоты показывают несколько меньшую эффективность ионизации, что позволяет использовать их в более широком динамическом диапазоне концентраций. Также масс-спектры нитробензойных кислот состоят лишь из пика молекулярного иона и нескольких малоинтенсивных ионов-фрагментов.

Хлориды никеля и меди показывают наименьшую эффективность ионизации и при этом большой набор кластерных ионов-аддуктов с водой и щелочными металлами. Варьирование концентраций на поверхности этих солей показало, что интенсивность ионов-аддуктов мало зависит от концентрации вещества-маркера, что крайне ограничивает область применения указанных соединений.

Из табл. 1 также можно видеть, что частота лазерных импульсов выбрана одинаковой для всех исследуемых соединений в связи с тем, что эффективность ионизации мало зависит от частоты и максимальная при 20 Гц вне зависимости от исследуемого соединения-маркера.

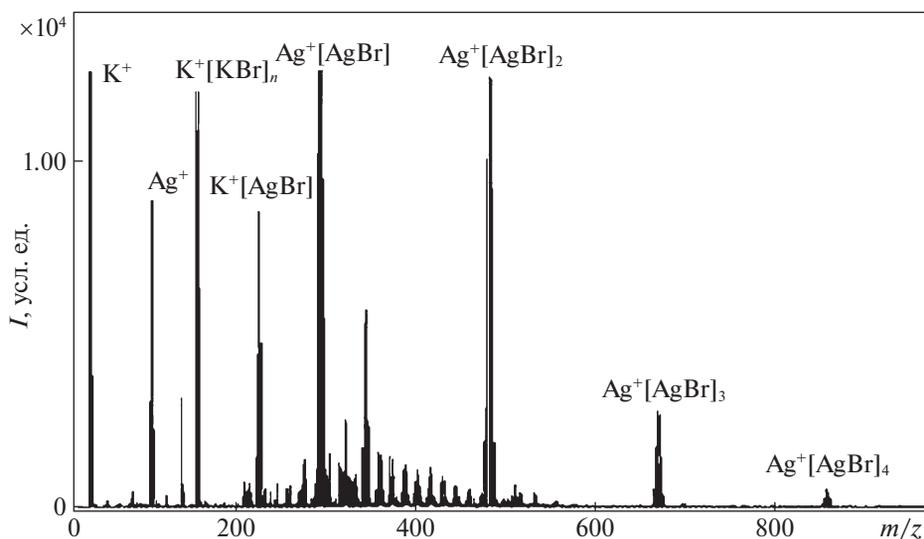


Рис. 1. Масс-спектр ПАЛДИ бромида серебра зарегистрированный с поверхности нержавеющей стали в режиме положительных ионов.

По настоящему разделу можно сделать вывод, что галогениды серебра можно использовать с наименьшими рабочими концентрациями, в то время как для использования метода с нитробензойными кислотами потребуются концентрации на несколько порядков больше.

Выбор оптимальной концентрации вещества-маркера

Подбор оптимальной концентрации вещества-маркера является важным параметром при построении диаграмм поверхности. Концентрация определяет интенсивность и качество пиков, используемых для количественного анализа. При этом требования к таким пикам следующие:

- пик должен иметь интенсивность на середине рабочей шкалы масс-спектрометра;
- пик должен адекватно отражать изменение концентрации вещества на поверхности в данной точке;
- ширина пика должна быть такой, чтобы не перекрывать соседние изотопные пики;
- область в районе пика не должна иметь значимого химического шума.

Для создания диаграмм поверхности были выбраны характеристические пики для каждого вещества-маркера. Эти пики указаны в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в качестве вещества-маркера наиболее перспективно использование одного из галогенидов серебра, так как эти соединения образуют широкий набор кластерных ионов, имеющих большую молекулярную массу. В этом случае гарантируется отсутствие значимого химического шума. Кроме того, в случае невозмож-

ности использования одного основного пика всегда можно использовать дополнительный (правый столбец табл. 2). Галогениды серебра также имеют высокое сечение ионизации и чувствительность к изменению поверхностной концентрации [20].

Нитробензойные кислоты широко используются для отмывки топливных баков ракетопостроителей от токсичных компонентов ракетного топлива и могут быть легко обнаружены на алюми-

Таблица 2. Характеристические пики для исследуемых веществ-маркеров (в скобках указан режим регистрации масс-спектров “+” – положительный, “–” – отрицательный)

| Вещество-маркер | Основной пик, Да | Вспомогательный пик, Да |
|--------------------------|------------------|-------------------------|
| Хлорид серебра | 394.67 (+) | 538.55 (+) |
| | 322.74 (–) | 464.61 (–) |
| Бромид серебра | 482.55 (+) | 670.37 (+) |
| | 454.56 (–) | 642.38 (–) |
| Иодид серебра | 576.52 (+) | 812.33 (+) |
| | 596.52 (–) | 830.33 (–) |
| Нитробензойная кислота | 166.01 (–) | – |
| Динитробензойная кислота | 211.00 (–) | – |
| Хлорид никеля | – | – |
| Хлорид меди | – | – |

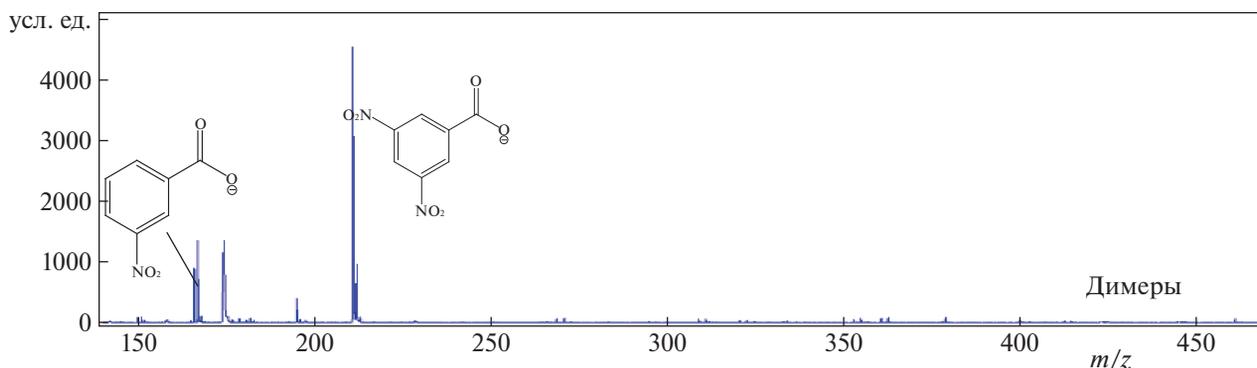


Рис. 2. Масс-спектр смеси нитробензойных кислот на поверхности алюминиевого сплава АМг-6 в режиме регистрации отрицательных ионов.

ниевых поверхностях топливных баков [21]. Было показано, что помимо молекулярных ионов в масс-спектрах нитробензойных кислот обнаруживаются фрагментные ионы $M-COOH$, $M-H_2O$, а также кластерные ионы молекулярных димеров (рис. 2). Такие ионы являются характерными для органических кислот и в ряде случаев могут использоваться как вспомогательные для исследования поверхности. В нашем исследовании при изменении концентраций нитробензойных кислот менялось соотношение фрагментных ионов. Этот факт показывает, что фрагментные ионы не могут адекватно отражать изменение количества вещества на поверхности.

Хлорид никеля как и другие неорганические соли склонен к кластерообразованию в условиях ионизации методом ПАЛДИ, как и многие другие неорганические соли.

Из рис. 3 видно, что кластерные ионы представляют собой ассоциаты друг с другом и с хлоридом калия, который попадает в область ионизации из используемой воды. Несмотря на степень чистоты воды (Mili-Q grade), в ней содержится несколько пикограмм на литр солей калия и натрия. Эти примеси активно ассоциируются с молекулами растворенной соли. Эксперименты показали, что относительные интенсивности пиков таких кластеров меняются не только с концентрацией, но и зависят от свойств поверхности в конкретной точке. При этом ни один пик не отражает количественное содержание на поверхности. Данный факт связан с влиянием количества соли и типа поверхности на степень фрагментации. С одной стороны эту соль можно использовать для поиска поврежденных участков поверхности, однако при этом трудно найти количественную характеристику, которая будет отражать изменение фрагментации. Хлорид никеля является перспективным веществом и может

быть использован, как маркер состояния поверхности, но в контексте данной работы для исследования не подходит, так как на этом этапе требуется точная количественная характеристика концентрации вещества на поверхности.

Как показали исследования, использование хлорида меди в качестве вещества-маркера представляется малоперспективным. Обнаружено, что хлорид меди образует кластерные ионы в диапазоне до 100 Да, т.е. в области наибольшего химического шума. Кластерные ионы образуют ассоциаты с молекулами воды и плохо отражают количественные характеристики. Кроме этого, ионы хлорида меди имеют низкое сечение ионизации, а следовательно плохо отражают малое изменение количества вещества на поверхности.

По итогам исследования в качестве веществ-маркеров выбраны все галогениды серебра, нитробензойная кислота и динитробензойная кислота.

Имиджинг металлических поверхностей

Главным недостатком использования метода масс-спектрометрического имиджинга для исследования однородности морфологии поверхности является неравномерное нанесение вещества-маркера связанное с неравномерной кристаллизацией его из раствора на поверхности. При таком нанесении становится невозможным различение перепадов концентрации связанных с кристаллизацией и с морфологией поверхности. Необходимо использование метода нанесения на поверхность, гарантирующего равномерное нанесение. В данном случае встает вопрос о способе контроля равномерности. Авторам представляется наиболее целесообразным использование для этого масс-спектрометрического имиджинга на модельной инертной поверхности. В качестве такой поверхности возможно использование плашки для образца

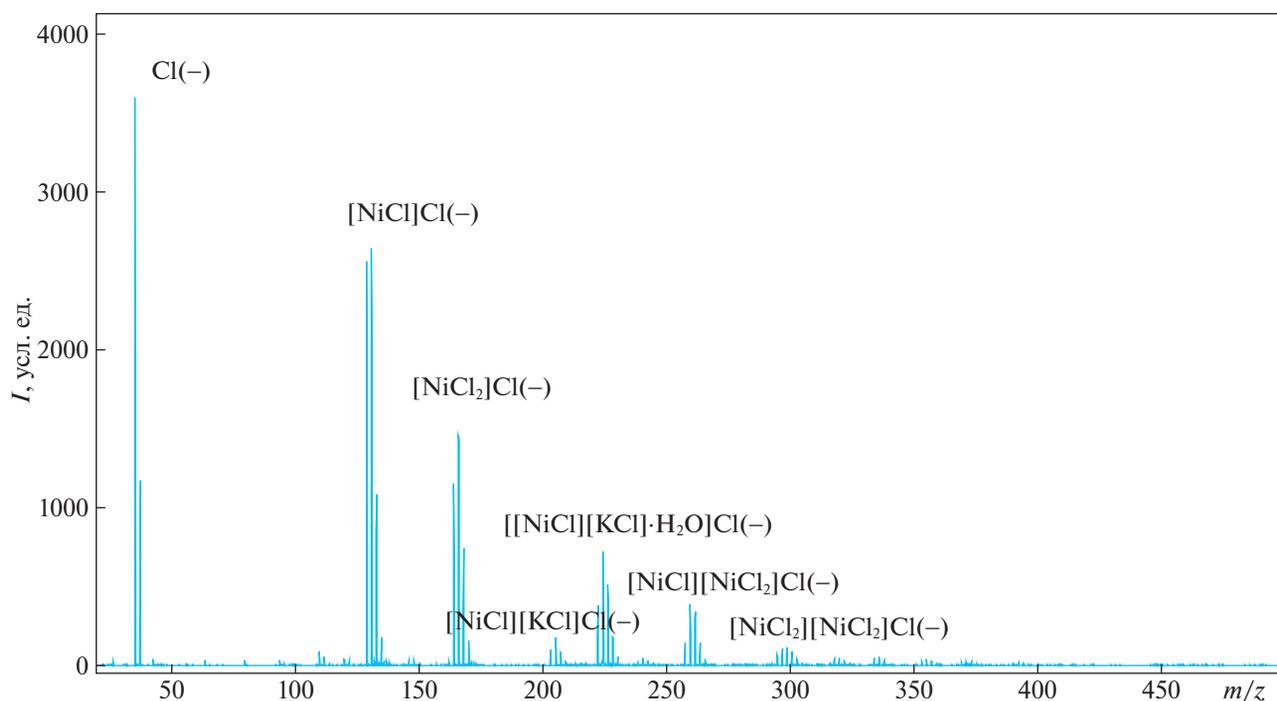


Рис. 3. Масс-спектр хлорида никеля на поверхности алюминиевого сплава АМг-6 в режиме регистрации отрицательных ионов.

используемой в ПАЛДИ-масс-спектрометре. Поверхность этой плашки подготовлена для наиболее равномерного нанесения образца и имеет однородную морфологию по всей площади поверхности. При нанесении разными методами вещества-маркера имиджинг на такой поверхности покажет степень равномерности нанесения и исключит все отклонения сигналов, связанные с неравномерной морфологией поверхности.

Проводили тестирование нескольких методов нанесения веществ-маркеров: распыление раствора вещества маркера в виде аэрозоля на поверхность, нанесение одной субмикrolитровой капли, погружение поверхности в раствор вещества-маркера.

Из трех изученных методов сразу исключили метод одной капли, так как по данным имиджинга кристаллизация активно шла у краев капли, что значительно нарушало равномерность распределения.

Из рис. 4 видно, что кристаллизация активно идет по краям капли и локально в ее центре. Разброс интенсивности молекулярного пика от точки к точке составляет 30–35%.

Значительно лучшие результаты для всех веществ-маркеров показал метод распыления раствора по поверхности.

На рис. 5 показан результат имиджинга поверхности при нанесении суспензии иодида серебра путем распыления на поверхность. Видно, что распределение крайне неравномерно и концентрация уменьшается от центра к периферии.

По итогам исследования полученные данные сведены в табл. 3.

Из табл. 3 можно видеть, что стандартное отклонение сигнала по поверхности наименьшее при использовании метода погружения образца. При этом другими методами тоже можно добиться более равномерного нанесения. Например, при использовании метода капли можно увеличить ее размер и проводить имиджинг внутри капли на расстоянии от краев. При таком подходе удается улучшить стандартное отклонение сигнала до 10–12%. В то же время добиться наилучшей воспроизводимости методом распыления можно при многократном распылении на одну область поверхности. Здесь, однако, важным фактором является количество наносимой пробы и число распылений. При увеличении числа распылений можно добиться большей равномерности распределения. Также при увеличении количества распыляемого вещества-маркера происходит перегрузка поверхности и, как следствие, снижение эффективности ионизации при проведении масс-спектрометрического имиджинга.

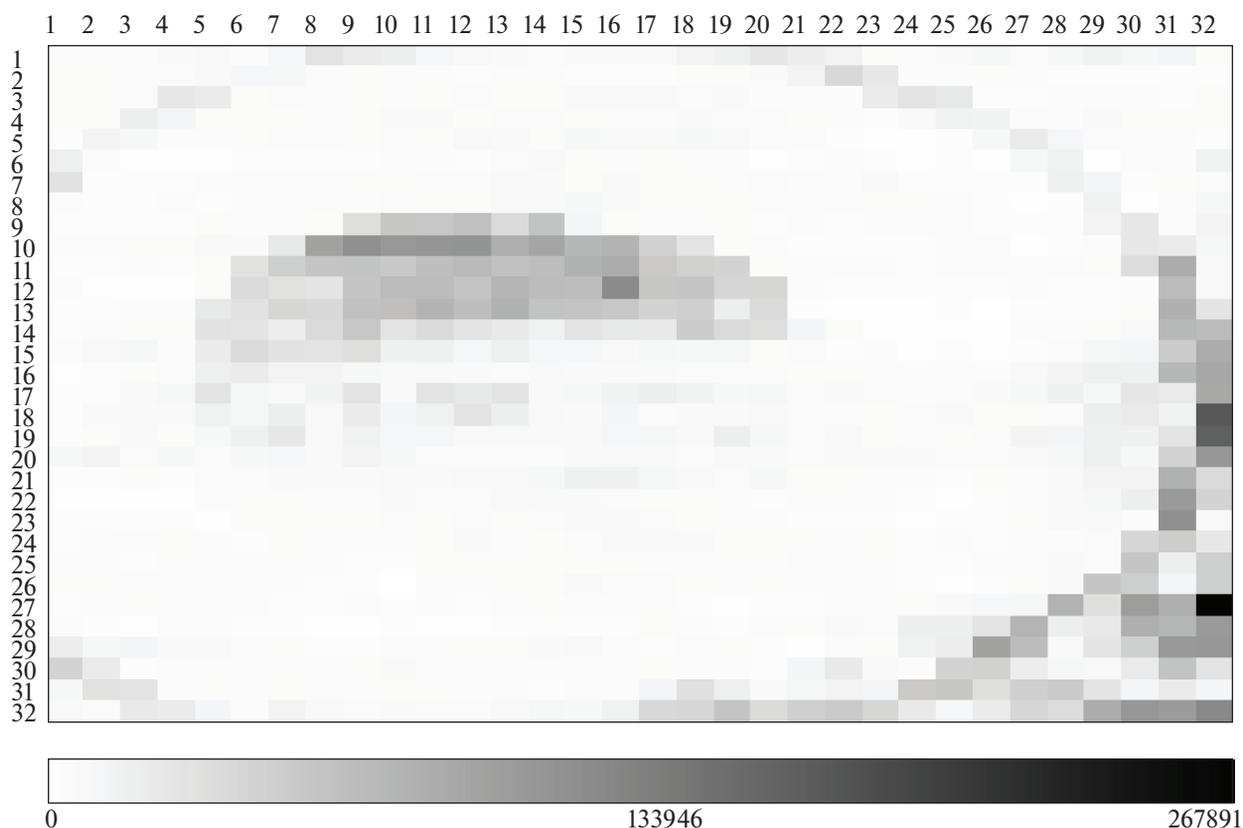


Рис. 4. Имиджинг нитробензойной кислоты на поверхности инертной нержавеющей стали, нанесенной методом одной капли. Визуализация по молекулярному иону 166 Да. Отрицательная полярность.

Следует отметить, что при использовании неорганических солей общий разброс значений интенсивности пика в среднем больше, чем для нитробензойных кислот. Это связано с многостадийной фрагментацией кластерных ионов галогенидов серебра при ионизации. Замечено, что при импульсной ионизации фрагментация ионов подстегива-

ется каждым последующим импульсом и продолжается не только в процессе импульсной ионизации, но и в масс-анализаторе при разделении ионов [22]. Ионизация нитробензойных кислот дает гораздо меньшую фрагментацию, как и другие ароматические соединения в “мягких” условиях. Соответственно, фрагментация более

Таблица 3. Воспроизводимость сигнала при имиджинге поверхности с использованием различных методов нанесения

| Вещество-маркер | Нанесение капли | Распыление | Погружение |
|--------------------------|-----------------|------------|------------|
| | S, % | | |
| Хлорид серебра | 30–35 | 20–25 | 10–15 |
| Бромид серебра | 25–30 | 25–30 | 10–15 |
| Иодид серебра | 30–35 | 20–25 | 10–15 |
| Нитробензойная кислота | 25–30 | 15–20 | 5–10 |
| Динитробензойная кислота | 25–30 | 15–20 | 5–10 |

Обозначения: S – стандартное отклонение.

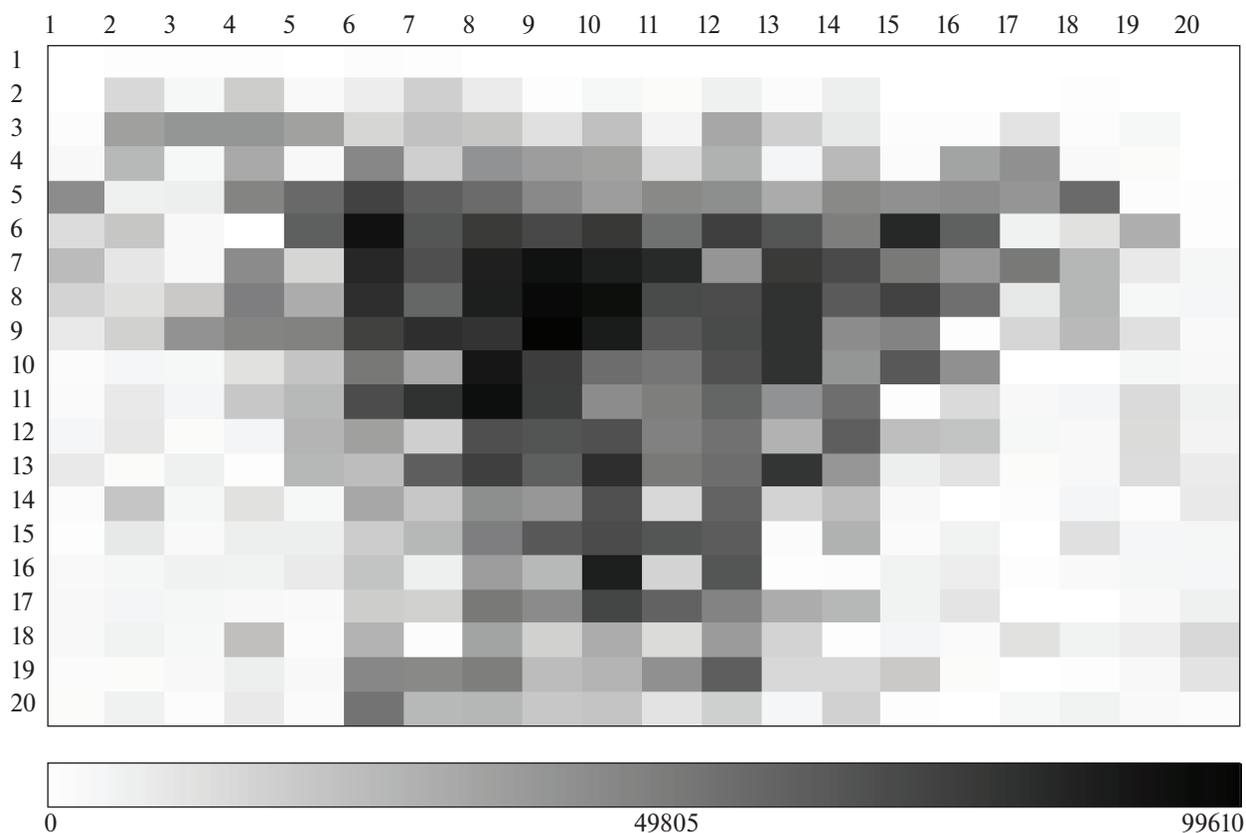


Рис. 5. Имиджинг иодида серебра на поверхности инертной нержавеющей стали, нанесенной методом распыления. Визуализация по молекулярному иону 576.5 Да. Положительная полярность.

воспроизводима. Благодаря правильно подобранному методу нанесения с использованием нитробензойных кислот возможно получение наилучшей воспроизводимости для применения метода к имиджингу конструкционных материалов.

Таким образом, в настоящем исследовании были изучены различные способы нанесения вещества-маркера на поверхность металлического материала для проведения имиджинга и оценки однородности морфологии. Метод уже востребован для исследования повреждения алюминиевых поверхностей топливных баков российских ракетносителей после слива высокотоксичных компонентов ракетного топлива. Показано, что наиболее равномерного нанесения без усложнения пробоподготовки можно добиться методом полного погружения фрагмента материала в раствор или суспензию вещества-маркера. В качестве веществ-маркеров использовали три галогенида серебра, нитробензойную кислоту, динитробензойную кислоту. Наилучшие результаты были получены при использовании нитробензойных кислот с нанесением их на поверхность погружением в раствор.

По итогам этой работы разработан метод нанесения вещества-маркера на поверхность конструкционных материалов для исследования морфологии поверхности в режиме масс-спектрометрического имиджинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rzagalinski I., Volmer D.A.* // *Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics*. 2017. V. 1865. № 3. P. 726.
2. *Klein O., Kanter F., Kulbe H., Jank P. et al.* // *Proteomics Clin. Appl.* 2019. V. 13. № 1. P. 170.
3. *Angel P.M., Schwamborn K., Comte-Walters S. et al.* // *Proteomics Clin. Appl.* 2019. V. 13. № 2. P. 152.
4. *Bednařík A., Preisler J., Bezdeková D. et al.* // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. № 8. P. 6245.
5. *Thomas A., Chaurand P.* // *Bioanal.* 2014. V. 6. № 12. P. 967.
6. *Mikšík I.* // *J. Sep. Sci.* 2019. V. 42. № 4. P. 385.
7. *Berthod A., Ruiz-Ángel M.J., Carda-Broch S.* // *J. Chromatogr. A*. 2018. V. 1559. № 2. P. 1522.
8. *Calvano C.D., Monopoli A., Cataldi T.R., Palmisano F.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. V. 410. № 6. P. 4015.
9. *Wang P., Giese R.W.* // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1486. № 1. P. 35.

10. Hou T.Y., Chiang-Ni C., Teng S.H. // J. Food Drug Anal. 2019. V. 27. № 8. P. 404.
11. Ryan D.J., Spraggins J.M., Caprioli R.M. // Curr. Opin. Chem. Biol. 2019. V. 48. № 3. P. 64.
12. Leopold J., Popkova Y., Engel K.M., Schiller J. // Bio-molecules. 2018. V.8. № 7. P. 173.
13. Darebna P., Spicka J., Kucera R. et al. // Clin. Chem. 2018. V. 64. № 6. P. 1319.
14. Diesner M., Neupert S. // Anal. Chem. 2018. V. 90. № 9. P. 8035.
15. Liu Z., Zhang P., Kästner L., Volmer D.A. // J. Mass Spectrom. 2019. V. 54. № 4. P. 878.
16. Saigusa D., Saito R., Kawamoto K. et al. // Anal. Chem. 2019. V. 91. № 11. P. 8979.
17. Endres K.J., Hill J.A., Lu K. et al. // Anal. Chem. 2018. V. 90. № 5. P. 13427.
18. Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S. et al. // Surf. Innov. 2018. V. 6. № 4. P. 244.
19. Pytskii I.S., Minenkova I.V., Kuznetsova E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 8. P. 1227.
20. Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К. // Коллоидн. журн. 2018. Т. 80. № 4. С. 445.
21. Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Белова А.К., Буряк А.К. // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 1. С. 46.
22. Пыцкий И.С., Буряк А.К. // Физикохим. поверх. и заш. матер. 2014. Т. 50. № 1. С. 94.

ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫЙ (ВОЗДУШНЫЙ) АККУМУЛЯТОР:
О ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК
ПРОЦЕССА РАЗРЯДА© 2022 г. Ю. Г. Чирков^{а,*}, В. И. Ростокин^{б,**}, В. Н. Андреев^{а,***}, В. А. Богдановская^{а,****}^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия^бНациональный исследовательский ядерный университет (МИФИ), 115409 Москва, Россия

*e-mail: olga.nedelina@gmail.com

**e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

***e-mail: vandr@phyche.ac.ru

****e-mail: bogdanovsk@mail.ru

Поступила в редакцию 13.07.2021 г.

После доработки 13.07.2021 г.

Принята к публикации 24.11.2021 г.

Представлены результаты компьютерного моделирования процесса образования пероксида лития, сопровождающего разряд литий-кислородного аккумулятора (ЛКА). Опираясь на опубликованные результаты проведенных ранее авторами данной статьи работ по компьютерному моделированию процесса разряда ЛКА, в данной публикации проведено сравнение результатов моделирования двух моделей структур активного слоя (АС) положительного электрода – бипористой и регулярной бипористой моделей. Выявлены явные преимущества использования регулярной бипористой модели. А также установлена роль влияния величины начального радиуса пор АС положительного электрода на характеристики разряда ЛКА. Они существенно улучшаются при возрастании величины начальных размеров пор. Совокупное использование для структуры АС положительного электрода ЛКА регулярной бипористой модели совместно с попыткой увеличения начального радиуса пор АС позволяют на порядки увеличить при разряде ЛКА плотность тока и удельную емкость положительного электрода ЛКА.

Ключевые слова: катод литий-кислородного аккумулятора, процесс разряда ЛКА, компьютерное моделирование, бипористая и регулярная бипористая модели, структура активного слоя катода, плотность тока

DOI: 10.31857/S0044453722050065

Концепция литий-кислородных аккумуляторов (ЛКА) была предложена еще в 70-х годах XX века в США [1]. В настоящее время во всем мире наблюдается большой интерес к созданию ЛКА. Он получил новый импульс в 1996 году после публикации [2], в которой было предложено заменить водный растворитель на неводный. Литий неустойчив в воде, поэтому главным направлением развития ЛКА ныне считается создание систем с апротонными растворителями. Полагают, что удельная энергия ЛКА будет примерно в 10 раз превышать характеристики ставших уже традиционными и получивших широкое распространение литий-ионных аккумуляторов [3], первая коммерциализация которых началась в 1991 году. Использование ЛКА, таких чрезвычайно мощных устройств, предназначенных для хранения энергии (теоретическая оценка – 5200 Вт ч/кг), может привести к значительному прогрессу во

многих отраслях экономики (портативная электроника, гибридные средства передвижения, возобновляемые источники энергии) [4–6].

Характерной особенностью процесса разряда положительного электрода ЛКА с неводным растворителем является закупорка пор активного слоя (АС) нерастворимым и неэлектропроводным веществом – пероксидом лития (Li_2O_2) [7, 8], которое является конечным продуктом многостадийной реакции [9, 10]. Пероксид лития препятствует поступлению в поры АС-катода кислорода, что затрудняет наработку новых порций пероксида лития. Поэтому процесс образования пероксида лития удается осуществить лишь в крайне тонком поверхностном слое пор АС-катода, в результате удельная величина емкости, рассчитанная на квадратный сантиметр поверхности катода, если не предпринимать каких-то дополнительных мер, оказывается крайне малой.

В настоящее время ЛКА пока все еще находятся на начальной стадии своего совершенствования. Крайне мала величина плотности тока (десятые доли мА/см^2), что создает большие препятствия для коммерческих приложений. При разряде оказывается невысокой удельная емкость катода, невелика и плотность энергии ЛКА. При зарядке ЛКА значительное увеличение потенциала вызывает деструкцию материалов, из которых изготовлен катод. Процессы разряда и зарядки ЛКА занимают много времени.

Если теперь уделить больше внимания процессу разряда ЛКА, то здесь бросается в глаза то обстоятельство, что в АС-катода реальная толщина пористого слоя, где в основном протекает процесс образования пероксида лития, крайне мала, составляет лишь десятки мкм. Создается ощущение, что процессу образования пероксида лития не удается проникнуть далеко в глубину АС-катода. Ввиду чего, как результат, оказывается невысокой и величина получаемой удельной емкости катода. Она составляет всего лишь десятки Кл/см^2 .

В данной статье на базе ранее проведенных нами исследований методами компьютерного моделирования процесса разряда ЛКА предлагается провести реорганизацию пористой структуры АС-катода. Новый вариант структуры положительного электрода ЛКА обещает значительное увеличение величин плотности тока и удельной емкости катодов ЛКА при разряде. Описанию предлагаемых новаций посвящены два следующих раздела этой статьи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бипористая модель структуры активного слоя катода

К настоящему времени исследователями, разрабатывающими приемы организации структуры АС-катода ЛКА, было перепробовано огромное число композиций различных материалов и методов их использования. Анализ результатов этих работ, механизмы функционирования пористых катодов различного типа можно найти, к примеру, в обзорах [11, 12].

Ныне попытка увеличить степень проникновения процесса образования пероксида лития на значительную глубину в АС-катода ЛКА решается следующим образом. В результате многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [13–15] начало постепенно складываться общее качественное представление о том, какой должна быть желаемая архитектура пористой структуры АС-катода. Особый интерес тут представляют теоретические работы [16, 17]. В них развивается новый многоуровневый (multi-scale) подход к модельным исследованиям, при

котором на характеристики катода при разряде оказывают влияние уже не отдельные группы пор, но вся совокупность микроструктуры пористого пространства АС-катода. В [17], к примеру, показано, что надо всемерно стремиться к увеличению общей пористости, что общая удельная поверхность пор должна составлять величину $3.5\text{--}4.5 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$. А в распределении пор по размерам должны присутствовать два пика – группы пор с размерами 7–8 нм для мелких пор и 33–110 нм для крупных пор.

В целом принято считать, что признаки удачной микроструктуры пор АС-катода с точки зрения теории перколяции [18, 19] должны быть такими:

1. Наличие в катоде макропор с радиусами в сотни нм. Они практически не “зарастают” пероксидом лития и потому могут стать транспортным каналом подачи кислорода вглубь АС-катода. Совокупность таких связанных между собой пор образует *кислородный кластер*. Таким образом, появляется возможность заставить работать уже не тонкий поверхностный слой, где катод граничит с газовой фазой, а более толстые пористые слои АС-катода. И тем самым попробовать увеличить удельную емкость катода при разряде ЛКА. Следует отметить, что, согласно модельным данным, полученным в работе [20], оформление полноценного перколяционного кластера пор совершается, если доля объема, приходящаяся на поры того или иного класса пор, достигает величины порядка $g = 0.35$.

2. В то же время в АС-катоде необходимо присутствие микропор и мезопор. Они, получая из макропор кислород, необходимы для образования в них пероксида лития. Совокупность подобных мелких микропор и мезопор, связанных между собой, образуют уже *ионный кластер*. По нему в основном и осуществляется транспорт ионов лития в зону АС-катода, где и осуществляется генерация пероксида лития.

Анализ функционирования такой системы при разряде ЛКА методами компьютерного моделирования был осуществлен в работах [21, 22]. Объем АС-катода в [22] разбивали на мелкие равновеликие кубики двух типов. Один тип кубиков представлял собой пустоты (макропоры), заполненные растворителем с содержащимся в нем кислородом. Материалом для другого типа кубиков стала углеродная мелкопористая масса, пронизанная микро- и мезопорами. Предложенная модель пористой структуры АС-катода, которую можно назвать бипористой, включает два типа кластеров – кислородный и ионный.

В модельном кубе объемом $40 \times 40 \times 40$ кубиков двух типов (его разрез представлен на рис. 1) серые и черные кубики перемешаны случайным образом.

На рис. 1 видны кислородный (серые кубики) и ионный (черные кубики) кластеры. В точках их соприкосновения кислород из макропор проникает в микропоры и мезопоры, в которых идет процесс образования Li_2O_2 . Если увеличивать толщину АС-катода и, соответственно, размеры модельного куба, то, ввиду наличия диффузионных (в кислородном кластере) и миграционных (в ионном кластере) ограничений, процесс генерации Li_2O_2 в АС-катода будет снижаться, так как подача кислорода и ионов идет с противоположных сторон АС-катода к его центру. При изменении толщины АС-катода, можно установить ее оптимальную толщину, при которой будет получена при разряде ЛКА наибольшая величина удельной емкости. При дальнейшем уменьшении толщины АС-катода его емкость, естественно, будет снижаться до нуля.

Однако, как следует из экспериментальных данных, оптимальная толщина АС-катода при использовании бипористой модели АС-катода оказывается небольшой, всего десятки мкм, поэтому реализуемая удельная емкость АС-катода при разряде – всего лишь десятки Кл/см². Как добиться большего и можно ли это сделать? Видимо, на это при использовании бипористой структуры АС-катода мало надежд. Трудно увеличить одновременно два перколяционных кластера – кислородный и ионный. Ибо кластеры связаны тем, что для образования молекул Li_2O_2 молекулы O_2 из кислородного кластера обязаны переходить в кластер ионный.

Компьютерное моделирование структуры и механизма функционирования АС катода ЛКА убедительно показало [22], что *принципиально невозможно* одновременно стремиться к улучшению характеристик *сразу двух перколяционных кластеров*. Совершенствуя кислородный кластер (увеличивая концентрацию серых кубиков, усиливая подачу в АС-катода кислорода (рис. 1)), мы одновременно ухудшаем характеристики ионного кластера (черные кубики (рис. 1)), затрудняем подачу в АС-катода ионов лития, и тем самым снижаем образование пероксида лития. И наоборот, улучшая ионный кластер (увеличивая концентрацию черных кубиков (рис. 1)), затрудняем подачу в АС-катода O_2 .

Собственно, причина неудач подобных манипуляций, проста: объем АС-катода конечен и на 100% заполнен структурными элементами двух типов: макропорами и материалом, в котором имеются микропоры и мезопоры. Если мы увеличим концентрацию макропор, то характеристики кислородного кластера могут улучшиться, но при этом автоматически уменьшится доля объема АС-катода, приходящегося на материал с микропорами и мезопорами, в которых образуется пероксид лития.

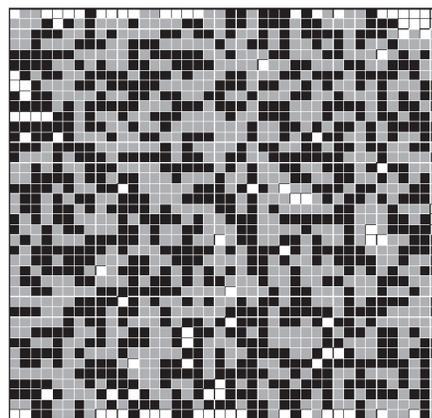


Рис. 1. Сечение модельного куба размером $40 \times 40 \times 40$ кубиков плоскостью, параллельной его фронтальной (со стороны газовой фазы) и тыльной поверхностям. Углеродные кубики с микропорами и мезопорами помечены черным цветом, кубики-пустоты (макропоры) помечены серым цветом. Концентрация черных кубиков $\omega = 0.50$, доля кубиков-пустот – $\omega = 0.50$. Белым цветом помечены кубики, которые не входят ни в один из двух кластеров – кислородный и ионный.

Необходимо подчеркнуть принципиальный момент – трудности оптимизации структуры АС-катода носят не внешний, привнесенный извне, а сугубо органичный, присущий самой бипористой структуре АС характер, и в рамках принятой практики формирования пористой структуры АС-катода не могут быть преодолены.

Чтобы устранить присущие пока недостатки в работе катода при разряде ЛКА, необходимо вести поиск пористых структур АС-катода, в которых каналы подачи O_2 и Li^+ были бы *независимы*. В этом случае можно одновременно отдельно совершенствовать условия функционирования сразу двух каналов и добиваться улучшения габаритных характеристик ЛКА за счет расширения в АС-катода размеров области, где совершается процесс образования Li_2O_2 . Одна из первых попыток это сделать была предпринята нами в работе [23]. В ней был предложен качественно новый тип структуры АС-катода. Он получил название – *регулярная бипористая модель*.

Регулярная бипористая модель структуры активного слоя катода

Рассмотрим предложенную в работе [23] новую модель структуры АС-катода ЛКА. Представленная на рис. 2 модель максимально проста. Имеется регулярный набор равновеликих крупных щелей-пор толщиной δ (эти “макропоры” не “зарастают” Li_2O_2 , поэтому являются постоянно действующим каналом для подачи в катод кислорода на практически любую глубину). Щели раз-

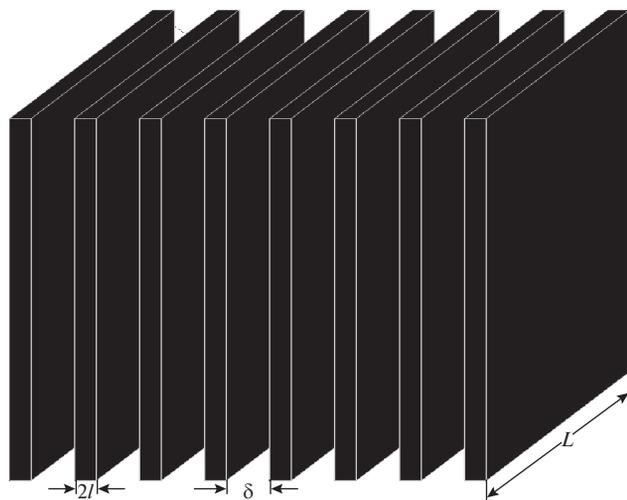


Рис. 2. Регулярная бипористая модель структуры АС-катода литий-кислородного аккумулятора. Имеет место регулярное чередование пористых слоев, в которых идет образование Li_2O_2 , толщиной $2l$, разделенных щелями шириной δ , обеспечивающими подачу кислорода. Толщина АС-катода L , его высота $H = 1$ см.

делены между собой монопористыми (все поры имеют одинаковый начальный радиус) слоями толщиной $2l$, в микропорах или мезопорах которых происходит образование Li_2O_2 .

С одной из сторон (фронтальной), регулярная бипористая модель катода граничит с газовой фазой, с поступающим из нее в катод кислородом. С противоположной (тыльной) стороны АС-катода граничит с камерой, заполненной растворителем с ионами лития, из которой они поступают в поры. Все поры в катоде заполнены растворителем с ионами лития. В начальный момент разряда ЛКА концентрация O_2 в электролите, находящемся в порах, нулевая. Затем начинается диффузионное проникновение кислорода в щели с последующим поступлением его в микропоры или мезопоры АС и образованием там молекул Li_2O_2 . Принимаем, что толщина АС-катода – L , его высота $H = 1$ см.

Рассмотрим, каковы преимущества предложенной регулярной бипористой модели АС-катода. Кислород попадает в АС-катода по щелям, образование же пероксида лития происходит в порах. При этом функционирование каналов подачи кислорода по щелям и ионов лития по пористым слоям происходит совершенно независимо друг от друга. Увеличивая, к примеру, ширину щели δ можно увеличивать количество кислорода, подаваемого в АС-катода. Но это никак не скажется на возможности функционирования прилегающих к этой же щели двух монопористых полуслоев с их микропорами и мезопорами.

АС-катода с регулярной бипористой структурой теперь представляет собой набор большого числа однотипных элементарных ячеек – щелей и двух примыкающих к ним монопористых полуслоев. Размер каждой ячейки $\delta + 2l$, а поверхность в ней, на которой молекулы кислорода из щели могут попасть в поры полуслоя равна $2HL$, таким образом, полная удельная поверхность, приходящаяся на 1 см^2 видимой поверхности АС-катода, равна, очевидно, $2HL/(\delta + 2l)$. Если, толщина АС-катода $L = 1$ см, $H = 1$ см, ширина щелей $\delta = 1$ мкм, толщина пористого полуслоя $l = 5$ мкм, то поверхность с которой поступает в АС-катода кислород уже не 1 см^2 . Теперь удельная приведенная поверхность встречи “газовой” среды (пространство щелей) с микропорами или мезопорами, находящимися в пористых полуслоях, будет гораздо большей величиной $2/11 \times 10^{-4} = 1818$ – увеличится на два порядка. Уже одно это обстоятельство позволяет надеяться на увеличение количества собираемого пероксида лития при разряде ЛКА.

В предыдущем разделе отмечено, что в АС-катода ЛКА с бипористой структурой, не удается независимо друг от друга улучшать параметры каналов подачи реагентов (O_2 и Li^+) в область, где происходит образование Li_2O_2 . Но этого можно добиться в предложенной в работе [23] структуре – регулярная бипористая модель АС-катода ЛКА. После проведения серии предварительных модельных компьютерных расчетов [24], связанных с процессом разряда ЛКА при наличии в АС-катода регулярной бипористой модели, показана возможность увеличения плотности тока от прежних величин порядка десятых долей мА/см^2 (для структур АС-катодов с бипористой моделью) до десятков мА/см^2 в АС с регулярной бипористой структурой. Есть вероятность поднять удельную емкость катодов ЛКА при разряде в АС-катода с регулярной бипористой моделью от прежних десятков Кл/см^2 до сотен Кл/см^2 .

Отметим еще одно дополнительное обстоятельство. Рассматривая процесс разряда ЛКА, мы преследовали цель № 1 – добиться увеличения размеров области, где совершается процесс генерации пероксида лития, на большие величины по сравнению с тем, что наблюдается на практике сейчас. Однако, кроме этого, имеется еще и другая цель № 2 – по возможности, интенсифицировать процесс образования пероксида лития в микропорах и мезопорах.

Среди параметров, характеризующих структуру микропор и мезопор, выделяется величина начального значения радиуса пор r_0 . Возникает необходимость методами компьютерного моделирования процесса разряда ЛКА повaryировать величину этого параметра для того, чтобы выяснить, как это может сказаться на итоговой вели-

чине процесса разряда (удельной емкости C , Кл/см²).

*Варьирование начального радиуса пор
в АС-катода ЛКА*

Рассмотрим монопористую модель АС-катода при разряде ЛКА. В ней все поры имеют одинаковый размер, поэтому АС-катода представляет собой набор однотипных извилистых и непересекающихся капилляров с постоянным радиусом. Таким образом, фактически возникает удобная для проведения исследований возможность рассматривать процессы разряда ЛКА, идущие в отдельной поре. Кислород поступает в поры АС-катода с фронтальной поверхности, граничащей с газовой фазой. С тыльной поверхности в поры АС-катода поступают из межэлектродного пространства ЛКА ионы лития. Ввиду малой толщины слоя, в котором совершается генерация пероксида лития, концентрацию ионов лития здесь обычно принято считать практически постоянной [25]. Более того, процесс транспорта ионов лития к области, где идет генерация Li₂O₂, нами никак не будет учитываться.

Особенность изложенного дальше приема моделирования разряда ЛКА состоит в том, что в состав фигурирующих в теоретических формулах разрядных характеристик ЛКА введены, два параметра – плотность тока и удельная проводимость электролита. Такое нововведение позволяет проводить более полное описание особенностей разряда ЛКА и предоставляет ряд возможностей для дальнейшей оптимизации данного процесса.

Главные величины и параметры, использованные в расчетах: g_0 – начальная пористость, r_0 – начальные радиусы пор, L – толщина АС-катода и входящих в него пор. Расчетные величины (их зависимость от координат x и времени t_p) – концентрация кислорода в электролите C_{O_2} , приведенный радиус пор r (отношение условного радиуса поры к начальному значению r_0) и пористость g . Последние две величины также меняются со временем, так как поры постепенно наполняются нерастворимым продуктом разряда ЛКА – пероксидом лития.

Проникновение кислорода в устье поры ($x = 0$) и его постепенный расход на образование пероксида лития описывает уравнение диффузионного типа:

$$d(gC_{O_2})/dt_p = d(DdC_{O_2}/dx)/dx - \pi j/nF. \quad (1)$$

В правой части уравнения (1) первый член – приход кислорода за счет диффузии, второй – расход кислорода, идущего на образование пероксида лития. Граничные условия для уравнения (1): при $x = 0$ (вход кислорода в АС-катода) приведенная концентрация кислорода $c = C_{O_2}/a = 1$ (a – рас-

творимость кислорода в электролите), при $x = L$ (тыльная сторона АС-катода) $dc/dx = 0$. Предполагается, что все поры АС-катода заполнены электролитом, и при $t_p = 0$ концентрация кислорода в электролите тождественно равна нулю.

В уравнении (1) D – коэффициент диффузии молекул кислорода в электролите, $\pi = 2g/r_0$ – удельная поверхность поры, расход электронов на образование молекулы Li₂O₂ $n = 2$, F – постоянная Фарадея, j , А/см² – плотность тока образования Li₂O₂ (электрохимический процесс). Протекание процесса (1) при наличии уже в начале процесса разряда ЛКА достаточно высокого перенапряжения позволяет пренебречь вкладом обратного процесса и записать для j уравнение Тафеля в виде:

$$j = i_0 c \exp(-\eta F/(RT)), \quad (2)$$

где i_0 – ток обмена, η – перенапряжение (разность конечного, установившегося после включения плотности тока V и начального V_0 значения потенциала $V_0 = 2.96$ В):

$$\eta = V - V_0. \quad (3)$$

В настоящей работе принято допущение, что общее перенапряжение при разряде ЛКА η , включающее различные источники потерь, может быть описано следующим уравнением:

$$\eta = -(i/\chi)[(\Delta - L)/\Delta + (L - \delta)/\Delta\mu + v/\Delta\mu\beta], \quad (4)$$

где i , А/см² – плотность тока, χ , Ом⁻¹ см⁻² – удельная проводимость раствора ионов лития, Δ – полная толщина межэлектродного пространства ЛКА, L – толщина АС-катода, v – толщина граничащего с газовой фазой слоя, в котором совершается процесс генерации Li₂O₂. Имеет место последовательное соединение сопротивлений трех областей – части межэлектродного пространства ЛКА, заполненного раствором ионов лития с проводимостью χ , и двух областей в составе АС-катода. Во второй и третьей области ионы лития движутся уже по системе пор, поэтому здесь величина удельной проводимости снижается. Она становится равной произведению $\chi\mu$, где безразмерный параметр $\mu < 1$.

В формуле (4) присутствует также и другой безразмерный множитель – $\beta < 1$. Его появление связано с тем, что в третьей области толщиной v происходит постепенное заполнение пор АС-катода нерастворимым Li₂O₂. Это обуславливает дополнительный рост перенапряжения. В дальнейшем для упрощения проводимых расчетов будем полагать, что в разряде участвует весь АС-катода. Это значит, что $L = \delta$ (второе слагаемое в правой части условия (4) отсутствует).

Полагаем, что извилистость пор

$$\tau = g^{-1/2}, \quad (5)$$

поэтому эффективный коэффициент диффузии кислорода в порах

$$D = D^*g/\tau = D^*g^{3/2}, \quad (6)$$

где D^* – коэффициент диффузии ионов лития в растворителе.

Уравнение для процесса изменения пористости g со временем имеет вид:

$$dg/dt_p = -(2gi/nFr_p)M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2}. \quad (7)$$

В нем t_p – абсолютное время, $M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2}$, см³/моль – молярный объем Li_2O_2 . Начальное условие для уравнения (7): при $t_p = 0$ величина $g = g_0$.

Можно показать, что имеется следующая связь пористости g с текущим радиусом пор r_p :

$$(g/g_0)^{3/2} = (r_p/r_0)^2. \quad (8)$$

Что приводит к наличию очевидных формул:

$$g = g_0(r_p/r_0)^{4/3}, \quad r_p = r_0(g/g_0)^{3/4}. \quad (9)$$

Теоретическое описание процесса разряда ЛКА

Для удобства компьютерных расчетов будем использовать приведенные величины. В их число входят приведенная концентрация кислорода в растворителе $c = C_{O_2}/a$, приведенное время $t = t_p D^*(g_0)^{3/2}/L^2$, приведенный радиус пор $r = r_p/r_0$ и приведенная координата $z = x/L$. Можно показать, что совокупность двух уравнений относительно двух искомым величин – приведенной концентрации c (z , t) и приведенного радиуса пор r (z , t) имеют следующий вид:

$$g_0 d(r^{4/3}c)/dt = d(r^2 dc/dz)/dz - \alpha r^{1/3} c \exp(-\eta nF/(2RT^*)), \quad (10)$$

где параметр $\alpha = 2L^2 i_0/aD^*(g_0)^{1/2}Fr_0$, R – газовая постоянная, F – число Фарадея, T^* – абсолютная температура. Граничные условия для концентрации кислорода: $c(z=0) = 1$, $dc/dz(z=1) = 0$. При $t = 0$ концентрация кислорода c равна нулю.

$$dr/dt = -\Omega c \exp(-\eta nF/(2RT)), \quad (11)$$

где параметр $\Omega = (M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2})(3L^2 i_0/(2D^*r_0F))$. При $t = 0$ приведенный радиус пор r равен 1.

В ходе совместного решения системы уравнений (10) и (11) необходимо провести вычисление зависимости плотности габаритного тока разряда J (количества электронов, затраченных к данному моменту времени на образование молекул Li_2O_2) по формуле:

$$J(t) = (4g_0 Li_0/r_0) \exp(-\eta nF/(RT)) \int r^{1/3} c dz. \quad (12)$$

Затем оценим зависимость удельной емкости катода C , Кл/см² от времени по формуле:

$$C(t) = \int_{(от t = 0 до t = t^*)} J(\tau) d\tau, \quad (13)$$

где приведенное время момента окончания разряда имеет вид:

$$t^* = T/(L^2/D^*(g_0)^{3/2}), \quad (14)$$

T – абсолютное время окончания разряда. Обычно принято считать, что в этот момент потенциал V снижается до максимально допустимого значения $V = 2$ В.

Представим параметры, необходимые при проведении расчетов.

Растворитель. При расчетах в качестве растворителя соли лития был выбран сульфолан. Для него растворимость кислорода – $a = 1.47 \times 10^{-6}$ моль см⁻³, а коэффициент диффузии кислорода в растворителе $D^* = 1.2 \times 10^{-5}$ см² с⁻¹ [26]. Предполагалось также, что значение удельной проводимости $\chi = 0.01$ Ом⁻¹см⁻².

Параметры структуры ЛКА и активного слоя

Толщина межэлектродного пространства ЛКА $\Delta = 0.03$ см (300 мкм), толщина АС-катода $L = v = 0.0006$ см (6 мкм), начальное (равновесное) значение потенциала ЛКА $V_0 = 2.96$ В.

Плотность тока. i , А/см² = 1×10^{-4} .

Параметры монопористой структуры активного слоя. Начальная пористость АС монопористого катода $g_0 = 0.7$, значения начального радиуса пор будут варьироваться, принимая последовательно значения: $r_0 = 4 \times 10^{-7}$, 4×10^{-6} , 4×10^{-5} , 4×10^{-4} см, проводимость АС-катода χ м, Ом⁻¹см⁻² ($\mu = 0.1$).

Прочие параметры. При комнатных температурах полагаем, что порядок величины $RT/F = 3 \times 10^{-2}$ В, газовая постоянная $R = 8.314 \times 10^7$ эрг/(моль К), число Фарадея $F = 96485$ Кл/моль, $M_{Li_2O_2}$, г/моль = 45.8768 – молярная масса, плотность $Li_2O_2 - \rho_{Li_2O_2}$, г/см³ = 2.3.

Электрохимические параметры

Ток обмена, характеризующий состояние равновесия реакции (1), $i_0 = 10^{-3}$ А/см².

Параметр β . Параметр β заслуживает особенного рассмотрения. Аналогично тому, как был введен эффективный коэффициент диффузии кислорода в порах (6), будем также считать, что в АС-катода толщиной v безразмерная величина β рассчитывается как

$$\beta = [g_0]^{3/2} r^{*2}. \quad (15)$$

Полагая, что проводимость в поре на участке толщиной v , где происходит генерация пероксида лития, пропорциональна размеру площади сече-

ния пор, которая остается в данный момент времени не заполненной Li_2O_2 . В начале процесса разряда все поры свободны от пероксида лития, поэтому здесь $r = r_p/r_0 = 1$, но в полностью заполненном Li_2O_2 сечении поры, очевидно, $r = r_p/r_0 = 0$. Трудность определения величины r^* состоит в том, что в порах, в различных их сечениях, заполнение пероксидом лития неравномерное: наибольшее заполнение в устьях пор, наименьшее – у тыльной стороны АС-катода. Расчеты показывают, что в основном процесс образования Li_2O_2 сосредоточен у устьев пор. Поэтому, чтобы не усложнять расчеты, в качестве характерного радиуса r^* выбрана величина:

$$r^*(t) = r(t, x = 0). \quad (16)$$

Последнего критерия (16) мы и придерживались при расчетах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Цель проведенных расчетов состояла в том, чтобы проследить как удельная емкость катода C , Кл/см² и другие величины, характеризующие разряд ЛКА, изменяются с увеличением начального радиуса поры r_0 . Этот параметр принимал при расчетах четыре значения: $r_0 = 4 \times 10^{-7}$, 4×10^{-6} , 4×10^{-5} , 4×10^{-4} см.

На рис. 3 показаны распределения приведенной концентрации кислорода c по длине поры для трех значений начальных радиусов поры r_0 в моменты окончания разряда ЛКА. Видно, что в основном процесс образования пероксида лития сконцентрирован там, где пора соприкасается с газовой фазой. Однако с ростом величины начального радиуса r_0 процесс образования Li_2O_2 начинает захватывать большую часть длины поры или даже ее всю (кривая 3, рис. 3).

Аналогичные данные получены для зависимости приведенного радиуса поры r по приведенной толщине поры. С увеличением толщины поры при плотности тока $i = 1 \times 10^{-4}$ А/см² и увеличении радиуса поры на два порядка от 4×10^{-6} до 4×10^{-4} время окончания процесса разряда растет от 6 до 600 с. Отметим, что времена разряда оказались очень небольшими, десятки и сотни секунд, но это лишь потому, что нами при расчетах была выбрана большая величина тока обмена, $i_0 = 10^{-3}$ А/см². Реально токи обмена меньше на порядки. Дополнительные расчеты показали, что с уменьшением величины тока обмена длительность расчетов сильно растет, хотя качественная картина зависимостей при этом сохраняется.

Рисунок 4 показывает, что кривые роста плотности габаритного тока разряда J ЛКА имеют два четких участка (рис. 4б) – горизонтальный уча-

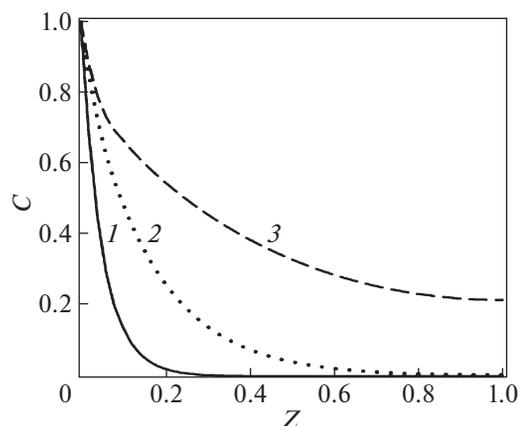


Рис. 3. Распределение приведенной концентрации кислорода $c(z)$ по приведенной толщине поры $z = x/L$ с начальным радиусом поры r_0 в моменты T окончания процесса разряда ЛКА: 1 – $r_0 = 4 \times 10^{-6}$ см, $T = 6$ с, 2 – $r_0 = 4 \times 10^{-5}$ см, $T = 60$ с, 3 – $r_0 = 4 \times 10^{-4}$ см, $T = 600$ с. Плотность тока $i = 1 \times 10^{-4}$ А/см².

сток в своем конце переходит в вертикальный участок. Объяснение этому явлению дает формула (12). В ее правой части содержится произведение экспоненты на интеграл. До тех пор, пока перенапряжение η (4) невелико, а потенциал катода V мало отличается от начального значения (кривая 3 рис. 4а), величина экспоненты в формуле (12) практически постоянна, а интегральный множитель какое-то время медленно нарастает (горизонтальный участок 3, рис. 4а). Однако там, где перенапряжение η начинает расти (быстро спускающийся участок, рис. 4), возникает быстрый, экспоненциальный рост плотности габаритного тока J .

Рассмотрим итоговый рис. 5, на рост со временем удельной емкости C , Кл/см² (расчеты по формуле (13)). При варьировании начального радиуса пор r_0 в АС-катода ЛКА, удельная емкость при разряде ЛКА (рис. 5), значительно возрастает.

О быстром росте разрядной удельной емкости ЛКА при увеличении начального значения пор в АС-катода красноречиво свидетельствуют и данные таблицы 1.

Таким образом, в данной статье сделана попытка указать на возможности улучшения главных характеристик разряда ЛКА. Чтобы работать с более высокими значениями плотности тока i , и

Таблица 1. Зависимость разрядной удельной емкости ЛКА от начального значения пор в АС-катода

| r_0 , см | 4×10^{-7} | 4×10^{-6} | 4×10^{-5} | 4×10^{-4} |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| C , Кл/см ² | 0.16 | 0.6 | 3.0 | 15.0 |

Обозначения: r_0 – радиус пор, C – емкость.

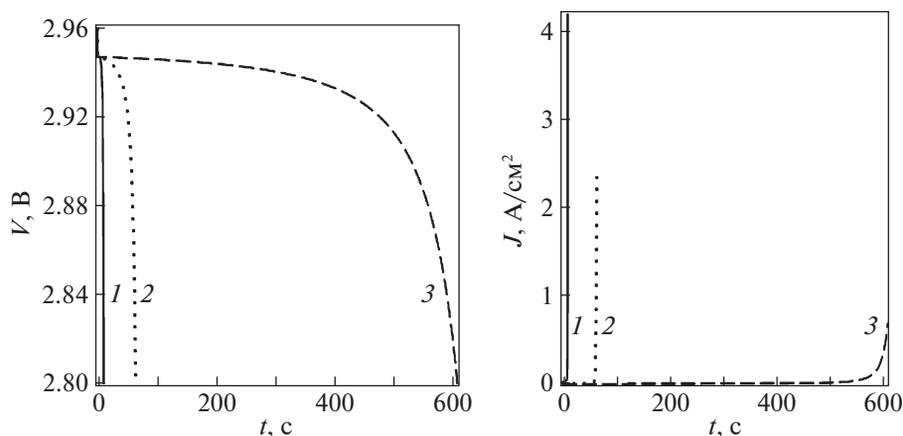


Рис. 4. Зависимости потенциала (V) АС-катода ЛКА-а и плотности габаритного тока разряда (J) ЛКА – б от времени t при плотности тока $i = 1 \times 10^{-4}$ А/см²: 1 – начальный радиус поры $r_0 = 4 \times 10^{-6}$ см, время окончания разряда $T = 6$ с, 2 – $r_0 = 4 \times 10^{-5}$ см, $T = 60$ с, 3 – $r_0 = 4 \times 10^{-4}$ см, $T = 600$ с.

существенно (на порядок) увеличить удельную емкость, предлагается использовать АС-катоды с *бипористой структурой* (см. выше), заменить на специально изготовленные АС-катоды с *регулярной бипористой структурой* (см. выше).

Следует при этом отметить, что для ЛКА АС-катоды с регулярной бипористой структурой, предложенные в работе [23], пока реально еще не созданы. И модельные теоретические расчеты ЛКА с АС-катодом, имеющего регулярную бипористую структуру, фактически только начаты. Стоит также отметить, что задача эта непростая. Ведь требуется оптимизировать систему с большим числом параметров, таких как: ширина подающих в АС-катод кислород щелей δ , толщина АС-катода L , и ширина монопористых слоев толщиной $2l$, где идет синтез Li_2O_2 и другие. Плот-

ность тока i в этих условиях должна быть довольно значительной.

Результаты, полученные в последних разделах нашей статьи, могут также представить интерес для тех, кто использует в АС-катод ЛКА *бипористую структуру* (см. выше). Ведь, увеличивая начальные радиусы пор, в которых идет синтез пероксида лития, можно попытаться поднять значение удельной емкости при разряде ЛКА. Хотя, в таком случае необходимо отдавать себе отчет в том, что начальные радиусы макропор, по которым движется кислород, также придется поневоле увеличивать.

Более благоприятная картина вырисовывается для АС-катода с *регулярной бипористой структурой*. Здесь ограничения на увеличение размеров начального радиуса пор r_0 полностью отсутствуют. Можно надеяться на получение еще больших эффектов в получении величины удельной емкости и увеличении плотности тока при работе АС-катода ЛКА с *регулярной бипористой структурой*. Кстати, в работе [24] удельные емкости порядка сотен Кл/см² были получены при радиусе совсем мелких пор $r_0 = 2$ нм. Это позволило получить тогда лишь наименьшее значение для возможных величин удельной емкости при разряде ЛКА с *регулярной бипористой структурой*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

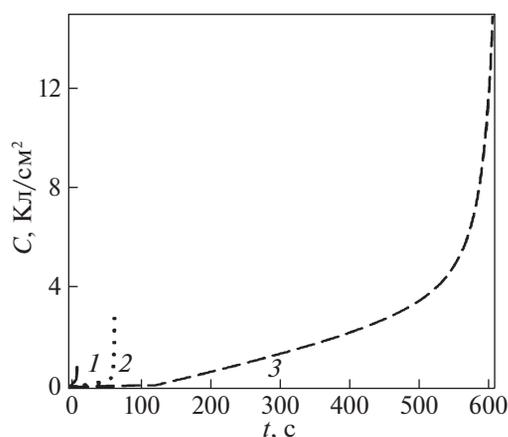


Рис. 5. Зависимости разрядной удельной емкости ЛКА C от времени t при плотности тока $i = 1 \times 10^{-4}$ А/см²: 1 – начальный радиус поры $r_0 = 4 \times 10^{-6}$ см, время окончания разряда $T = 6$ с, 2 – $r_0 = 4 \times 10^{-5}$ см, $T = 60$ с, 3 – $r_0 = 4 \times 10^{-4}$ см, $T = 600$ с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toni J.E.A., McDonald G.D., Elliott W.E. Lithium-moist air battery. 1966. Fort Belvoir, Virginia.
2. Abraham K.M., Jiang Z. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 1.
3. Bruce P.G. // Nature Materials. 2012. V. 11. P. 19.

4. *Christensen J., Albertus P., Sanchez-Carrera R. S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 159 (2). P. R1–R30.
5. *Luntz A.C., McCloskey B.D.* // Chemical Reviews. 2014. V. 114. № 23. P. 11721.
6. *Imanishi N., Luntz A.C., Bruce P.* The Lithium Air Battery: *Fundamentals*, Springer, Berlin, 2014.
7. *Tran C., Yang X.-Q., Qu D.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 7. P. 2057.
8. *Yang X.-H., P. He, Xia Y.-Y.* // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. № 6. P. 1127.
9. *Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. et al.* // J. Physical Chemistry C. 2009. V. 113. № 46. P. 20127.
10. *Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. et al.* // J. Physical Chemistry C. 2010. V. 114. № 19. P. 9178.
11. *Ma Z., Yuan X., Li L. et al.* // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 2144.
12. *Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Корчагин О.В., Трипанчев О.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 3.
13. *Li X.* // J. Power Sources. 2016. V. 332. P. 420.
14. *Bevara V., Andrei P.* // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 14. P. 12.
15. *Andersen C.P.* // Ibid. 2015. V. 162. № 7. P. A1135.
16. *Bao J., Hu W., Bhattacharya P. et al.* // J. Physical Chemistry C. 2015. V. 119. № 27. P. 14851.
17. *Pan W., Yang X., Bao J., Wang M.* // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 11. P. E3499.
18. *Тарасевич Ю.Ю.* Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / М.: Эдиториал УРСС.
19. *Чирков Ю.Г.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1449.
20. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.* // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 1. С. 77.
21. *Богдановская В.А., Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. P. 549.
22. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Андреев В.Н., Богдановская В.А.* // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 3. С. 246.
23. *Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И., Богдановская В.А.* // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 9. С. 1080.
24. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Андреев В.Н., Богдановская В.А., Корчагин О.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. V. 56. № 4. P. 716.
25. *Sandhu S., Fellner J., Brutchen G.* // J. Power Sources. 2007. V. 164. № 1. P. 365.
26. *Louis C., Benoit R.L.* // Electrochim. Acta. 1973. V. 18. № 1. P. 7.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.145

ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
ВОДОРОДА И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТ ПРИРОДЫ
И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА© 2022 г. Д. В. Марковская^{а,*}, А. В. Журенок^а, Е. А. Козлова^а^аФГБЦН ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: madiva@catalysis.ru

Поступила в редакцию 10.08.2021 г.

После доработки 10.08.2021 г.

Принята к публикации 24.11.2021 г.

В ходе данной работы рассмотрено влияние природы электролита (растворы NaOH, NaCl, Na₂S_n + NaCl, C₂H₅OH + C₂H₅ONa, Na₂S + Na₂SO₃) на скорость выделения водорода и плотность тока короткого замыкания, получаемых в присутствии фотокатализаторов Cd_{0,8}Zn_{0,2}S и 1% CuS/Cd_{0,8}Zn_{0,2}S. Ненулевые значения целевых характеристик фотокаталитических и фотоэлектрохимических экспериментов получены в водно-спиртовом растворе щелочи и растворах сульфида и сульфита натрия. Для системы Na₂S + Na₂SO₃ изучены изменения целевых характеристик, возникающих при варьировании концентрации отдельных солей. Показано качественное сходство между изменениями скорости фотокаталитического выделения водорода и плотности тока короткого замыкания. Впервые предложено математическое уравнение, описывающее зависимость плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфида и сульфита натрия.

Ключевые слова: фотокатализ, выделение водорода, плотность тока короткого замыкания, корреляции, математическое уравнение, видимое излучение

DOI: 10.31857/S004445372205020X

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к изучению процессов, лежащих в основе альтернативной энергетики. В первую очередь, это связано с ежегодным ростом потребления энергии человеком и ограничению запасов топливных ресурсов органического происхождения. Среди альтернативных методов получения энергии следует выделить солнечную энергетику [1, 2]. Энергия, излучаемая Солнцем, на несколько порядков превышает ежегодные потребности человечества. Кроме этого, является общедоступной и не загрязняет окружающую среду.

Развитие солнечной энергетики протекает, главным образом, в двух направлениях [3]: преобразовании энергии Солнца в электричество (фотовольтаика) и в энергию химических связей (фотокатализ), протекающих на поверхности полупроводников. Для решения энергетических проблем особое внимание следует обратить на получение водорода фотокаталитическим методом [2, 4]. Водород является перспективным энергоносителем из-за высокой теплоты сгорания и отсутствия негативного воздействия на окружающую среду при выделении в атмосферу продукта сгорания – воды.

Исторически два упомянутых направления – фотокатализ и фотовольтаика – развивались независимо друг от друга. Следует отметить, что при освещении полупроводников в случае проведения фотокаталитических реакций и генерирования фототоков происходит ряд одинаковых процессов, включающих образование экситона, формирование электрон-дырочных пар, разделение в пространстве носителей зарядов, их рекомбинацию [5]. Можно предположить, что благодаря схожести природы явлений фотокатализа и фотовольтаики, вероятно наличие корреляций между количественными показателями их эффективности. Установление подобных зависимостей открывает широкие перспективы для использования опыта, накопленного при изучении фотокаталитических процессов, для генерирования фототоков. Возможно, интересным покажется и применение материалов, активных в получении фототоков, для решения задач, возникающих в области фотокатализа.

На сегодняшний день частично изучено влияние химического состава полупроводника на скорость фотокаталитических процессов и получение фототока [6–9]. Высокие значения времен жизни носителей зарядов способствуют эффек-

тивному преобразованию световой энергии [7]. Однако дополнительно было показано, что в случае получения фототока важную роль играют концентрация носителей зарядов и их подвижность, в случае фотокаталитических реакций следует учитывать и окислительно-восстановительный потенциал полупроводников [8, 9]. Полученные наблюдения показывают, что не во всех случаях можно сформулировать четкие корреляции между целевыми показателями фотокаталитических и фотовольтаических процессов и стимулируют к дальнейшему изучению данных явлений.

Эффективностью преобразования солнечной энергии можно управлять не только за счет изменения химической природы материала, но и путем варьирования природы и концентрации реагентов в растворах. В настоящее время в литературе отсутствуют как информация о невозможности установления корреляций между скоростью реакции и плотностью фототока для процессов, изучаемых при различном химическом составе электролитов, так и какие-либо упомянутые закономерности. В связи с этим целью данной работы является изучение зависимостей изменения скорости реакции и плотности тока короткого замыкания при варьировании состава электролитов и нахождение математических уравнений, позволяющих описать наблюдаемые закономерности, в присутствии фотокатализаторов $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ и 1% $\text{CuS}/\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$. Фотоэлектроды на основе $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ демонстрируют наибольшую плотность тока короткого замыкания, фотокатализатор данного состава – высокие значения каталитической активности [8]. Дополнительное нанесение 1% сульфида меди позволяет увеличить целевые характеристики материалов [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фотокатализатор $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ готовили по следующей методике [8]: к смеси 80 мл 0.1 М раствора нитрата кадмия и 20 мл 0.1 М раствора нитрата цинка добавили 100 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия. Полученную взвесь перемешивали в течение 20 мин, после чего добавили 200 мл 0.1 М раствора сульфида натрия и перемешивали в течение часа. Полученный осадок промыли несколько раз дистиллированной водой и высушили при 80°C в течение 4 ч. Фотокатализатор 1% $\text{CuS}/\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ готовили аналогичным образом, за исключением того, что исходная смесь растворов солей состояла из 80 мл 0.1 М раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 20 мл 0.1 М раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 1 мл 0.1 М раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Фотоэлектроды готовили методом капельного нанесения [7]. 25 мг фотокатализатора соответствующего состава добавили к 600 мкл этилового

спирта и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 6 мин. Полученную взвесь по каплям наносили на токопроводящее стекло FTO до полного покрытия раствором поверхности стекла и сушили при 80°C. Полученные образцы обозначены в тексте статьи как $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{FTO}$ и 1% $\text{CuS}/\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{FTO}$ соответственно.

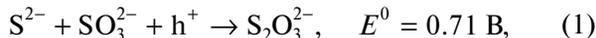
Измерение каталитической активности приготовленных фотокатализаторов проводили в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$. К 100 мл раствора смеси солей заданной концентрации добавляли 50 мг исследуемого фотокатализатора и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение одной минуты. После этого реактор продували аргоном до полного удаления кислорода и включали освещение (светодиод 450-LED). Количество выделяющегося водорода измеряли на газовом хроматографе “Хромос 1000” (Россия). Дополнительно были проведены эксперименты по выделению водорода из водных растворов 0.1 М NaOH , 0.1 М NaCl , 1 М Na_2S + 1 М S (1 М Na_2S_n) + 0.1 М NaCl , 20 об. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0.1 М NaOH .

Фотоэлектрохимические характеристики образцов изучали в двухэлектродной ячейке [8]. В качестве рабочего электрода выступал исследуемый фотоэлектрод, в качестве противоэлектрода – латунь с предварительно нанесенным слоем сульфида меди (I). Противоэлектрод получали путем тридцатиминутной обработки латуни концентрированной соляной кислотой при 70°C, промывании дистиллированной водой и опускании на пятнадцать минут в 1 М водный раствор сульфида натрия [11]. В качестве электролитов использовали те же растворы, что и для измерения каталитической активности фотокатализаторов. Электроды сжимали для оптимизации контакта. Фотогальванические характеристики измеряли на потенциостате-гальваностате P-45X (Россия) в диапазоне напряжений от –0.8 до +0.8 В, скорость развертки потенциала составила 0.02 В/с. В качестве источника освещения использовали светодиод с длиной волны 450 нм и мощностью излучения 19.2 мВт/см². Площадь освещаемой поверхности в элементе составила 1 см².

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Природа электролита. Для проведения исследований были выбраны водно-спиртовой раствор гидроксида натрия и водные растворы различных электролитов: хлорида натрия, гидроксида натрия, сульфида натрия, смеси сульфида и сульфида натрия, смеси полисульфида натрия и хлорида натрия. В табл. 1 приведены результаты фотоэлектрохимических и фотокаталитических экспериментов. В качестве целевого параметра, отражающего эффективность фотоэлектрохимиче-

ских экспериментов, была выбрана плотность тока короткого замыкания (плотность тока в отсутствие внешнего потенциала). Все изученные растворы электролитов позволяют генерировать электрический ток под действием излучения видимого диапазона. При этом использование воды в качестве растворителя более предпочтительно, чем водно-спиртового раствора: в случае водного раствора щелочи плотность тока короткого замыкания J_{sc} выше для электродов $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$ и $1\% CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$. Вероятно, это связано с более полной диссоциацией щелочи в водной среде, что облегчает диффузию электронов в растворе. Как видно из данных, представленных в табл. 1, среди однокомпонентных растворов электролитов наибольшие значения плотности генерируемого тока удалось достигнуть в растворе хлорида натрия. Добавление к раствору сульфида натрия дополнительных веществ приводит к росту целевых характеристик. Известно, что присутствие сульфита натрия или полисульфида натрия позволяет вовлекать фотогенерированные дырки в окислительно-восстановительные превращения (1) и (2) [12], что увеличивает степень пространственного разделения носителей зарядов и их количество, переносимое в единицу времени. Наибольшие значения плотности тока короткого замыкания наблюдали в растворе $0.1 M Na_2S + 0.1 M Na_2SO_3$



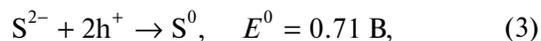
Следует отметить, что для всех растворов электролитов плотность тока короткого замыкания выше в ячейках, где в качестве фотоэлектрода использовали $1\% CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$. Нанесение сульфида меди на поверхность $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$ приводит к переносу электронной плотности между компонентами фотоэлектрода, что количественно отражается на значениях J_{sc} и позволяет улучшить эффективность разделения электрон-дырочных пар в пространстве. Дополнительно возможен перенос зарядов, связанных с взаимными превращениями между сульфидом меди (II) на рабочем электроде и сульфидом меди (I) на противоэлектроде. В пользу этих превращений свидетельствует пик около -0.28 В на циклической вольтамперограмме (рис. 1).

В растворах всех электролитов была измерена скорость фотокалитического выделения водорода. Как показано в табл. 1, ненулевые значения были достигнуты в водных растворах сульфида натрия, смеси сульфида и сульфита натрия и водно-щелочном растворе этанола. Известно, что в случае фотокалитического окисления этанола, сопровождающегося выделением водорода, наблюдается высокий активационный барьер,

Таблица 1. Значения плотностей тока короткого замыкания и скоростей фотокалитического выделения водорода, измеренных в растворах различных электролитов

| Образец | J_{sc} , мА/см ² | $W_0(H_2)$, мкмоль/мин |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 20 об. % C_2H_5OH , 0.1 M NaOH | | |
| $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.008 | 0.04 |
| $1\% CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.015 | 0.01 |
| 0.1 M NaOH | | |
| $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.038 | 0 |
| $1\% CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.227 | 0 |
| 0.1 M NaCl | | |
| $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.158 | 0 |
| $1\% CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.222 | 0 |
| 0.1 M Na_2S | | |
| $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.082 | 0.10 |
| $1\% CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.100 | 0.35 |
| 0.1 M $Na_2S + 0.1 M Na_2SO_3$ | | |
| $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.259 | 0.59 |
| $1\% CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.837 | 0.79 |
| 1 M $Na_2S + 1 M S + 0.1 M NaCl$ | | |
| $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.327 | 0 |
| $1\% CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ | 0.397 | 0 |

вследствие чего скорости реакции в отсутствие благородных металлов достаточно низки [13, 14]. Энергия разрушения связи S—H на 66 кДж/моль меньше, чем C—H [15], и в водных растворах сульфида натрия получение водорода протекает гораздо легче и эффективнее, чем в растворах органических веществ. Добавление сульфита натрия позволяет увеличить скорость фотокалитической реакции из-за вовлечения фотогенерированных дырок в дополнительные химические превращения (1). Однако в водных растворах полисульфида натрия пики водорода не удалось зарегистрировать. Одной из возможных причин данного результата является вероятное осаждение серы на поверхности фотокализатора в соответствии с уравнением



которое может снижать количество поглощаемых квантов света. В случае фотоэлектрохимических испытаний данного эффекта не наблюдается, вероятно, по причине того, что измерения вольтамперных кривых проводятся в течение нескольких минут, а скорость фотокалитического выделения водорода измеряли в течение полутора часов.

Для последующих экспериментов по варьированию концентрации электролитов и их влиянию

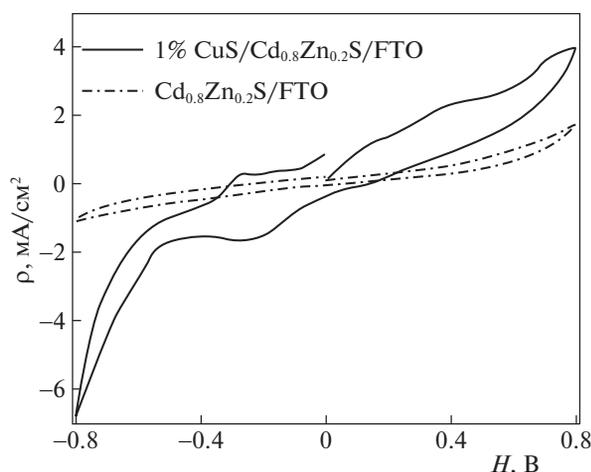


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма фотоэлектродов $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$ и $1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$, полученная в растворе $0.1 \text{ M Na}_2\text{S}/0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$. Условия проведения фотоэлектрохимических экспериментов: противозлектрод $\text{Cu}_2\text{S}/\text{латунь}$, скорость развертки потенциала 0.02 В/с , источник освещения светодиод ($\lambda = 450 \text{ нм}$), мощность излучения 19.2 мВт/см^2 ; ρ – плотность тока, H – напряжение.

на эффективность преобразования энергии света в энергию химических связей или электричество был выбран электролит $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$.

Зависимости скорости фотокаталитического выделения водорода от концентраций Na_2S и Na_2SO_3 . Ранее для сульфидных фотокатализаторов, модифицированных сульфидом меди, была предложена математическая модель, описывающая зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от концентрации солей [10]:

$$W = \frac{\alpha C_{\text{Na}_2\text{S}} + \beta C_{\text{Na}_2\text{S}} C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{(1 + K_{\text{Na}_2\text{S}} C_{\text{Na}_2\text{S}} + K_{\text{Na}_2\text{SO}_3} C_{\text{Na}_2\text{SO}_3})^2}, \quad (4)$$

Таблица 2. Параметры аппроксимации целевых характеристик фотокаталитических и фотоэлектрохимических экспериментов уравнениями (4) и (7)

| Параметр | Образец | | | |
|--|--|---|---|--|
| | $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ | $1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ | $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$ | $1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{FTO}$ |
| α , мкл мин ⁻¹ *, $\text{mA M}^{-1} \text{cm}^{-2**}$ | 2.0 ± 0.4 | 16 ± 4 | 2.7 ± 0.9 | 3.4 ± 0.6 |
| β , мкл М ⁻¹ мин ⁻¹ *, $\text{mA M}^{-2} \text{cm}^{-2**}$ | 469 ± 62 | 1151 ± 294 | 167 ± 40 | 955 ± 138 |
| $K(\text{Na}_2\text{S})$, М ⁻¹ | 4.2 ± 0.4 | 13 ± 3 | 5 ± 1 | 15 ± 4 |
| $K(\text{Na}_2\text{SO}_3)$, М ⁻¹ | 15 ± 1 | 20 ± 5 | 11 ± 4 | 14 ± 4 |
| R^2 | 0.991 | 0.847 | 0.810 | 0.875 |
| Уровень значимости | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| $F_{\text{факт}}$ | 1101 | 55.3 | 42.6 | 70.0 |
| $F_{\text{крит}}$ | 4.74 | 4.74 | 4.74 | 4.74 |

* Размерность в случае аппроксимации кинетических данных уравнением (4).

** Размерность в случае аппроксимации данных фотоэлектрохимических экспериментов уравнением (7).

где C_i – начальная концентрация i -й соли, K_i – константа адсорбции i -й соли, α и β – эффективные константы скорости выделения водорода. Данное уравнение позволяет учитывать вклад в скорость реакции диссоциации гидросульфид-иона на поверхности катализатора и взаимодействия адсорбированной серы и сульфит-иона [10].

Кинетические данные, полученные на фотокатализаторах $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ и $1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$, приведены на рис. 2а и б. Эти данные были аппроксимированы уравнением (4), параметры аппроксимации приведены в табл. 2. Видно, что предложенная модель описывает полученные кинетические данные с высокой точностью и является статистически значимой. Хотелось бы отметить, что в случае фотокатализатора $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ с увеличением концентрации сульфида натрия скорость реакции стремится к некому постоянному значению, а для образца $1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ эта зависимость проходит через максимум (рис. 2а). На рис. 2б показано, что для обоих фотокатализаторов зависимость скорости выделения водорода от концентрации сульфита натрия имеет куполообразный характер.

Зависимости плотности тока короткого замыкания от концентраций Na_2S и Na_2SO_3 . На рис. 2в и г приведены величины плотностей токов короткого замыкания, полученных при разных концентрациях солей. Следует отметить, что для образцов одинакового состава наблюдается схожее поведение в изменении целевых характеристик при варьировании концентраций Na_2S и Na_2SO_3 . Как показано на рис. 2в, в случае образца $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ с ростом концентрации сульфида натрия плотность тока короткого замыкания стремится к некому постоянному значению, а для образца $1\% \text{CuS}/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ эта зависимость носит куполообразный характер. Принимая во внимание вероят-

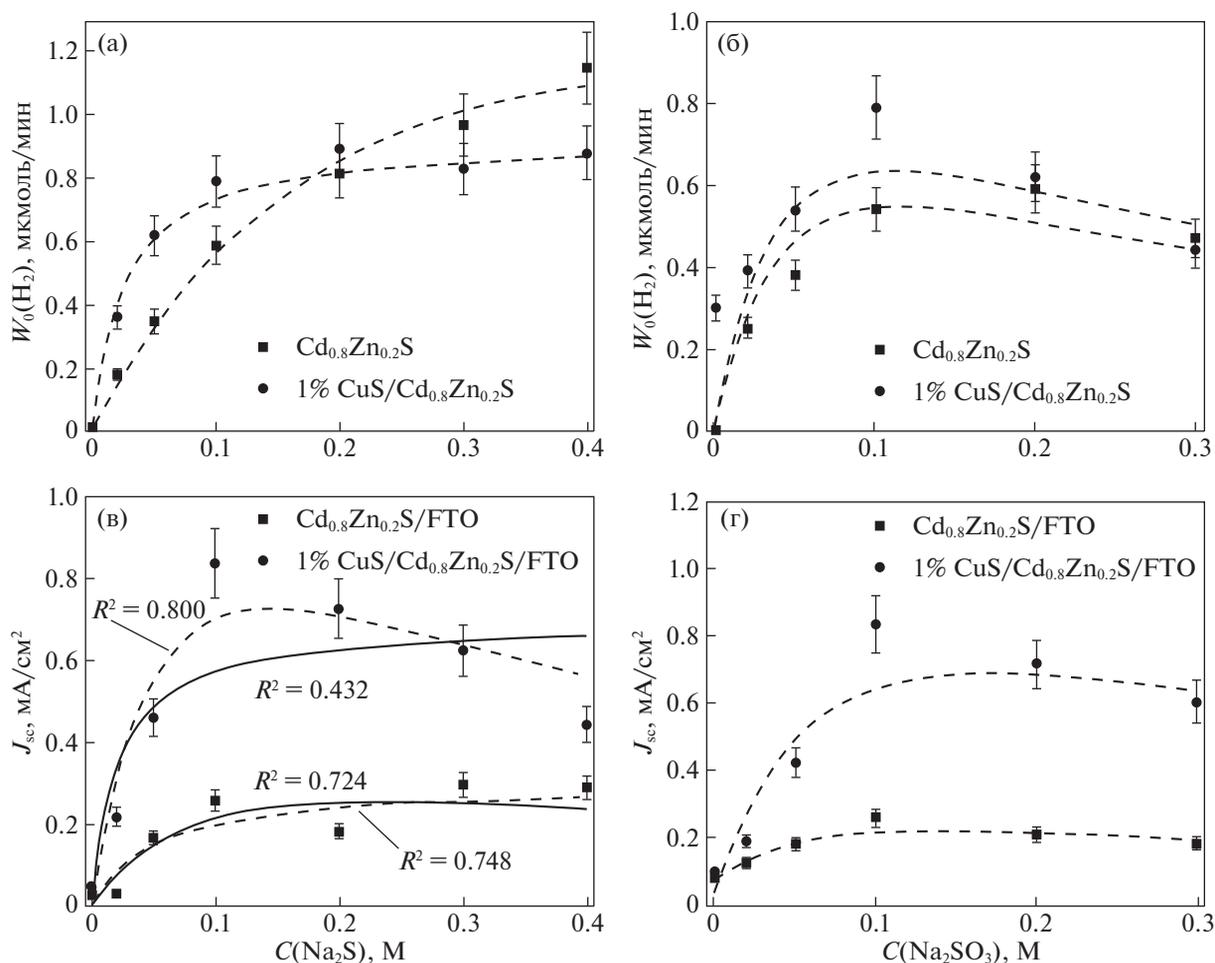


Рис. 2. а) Зависимости скорости выделения водорода от концентрации сульфида натрия (концентрация сульфита натрия равна 0.1 М); б) зависимости скорости выделения водорода от концентрации сульфида натрия (концентрация сульфита натрия равна 0.1 М); в) зависимости плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфида натрия (концентрация сульфита натрия равна 0.1 М); г) зависимости плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфида натрия (концентрация сульфита натрия равна 0.1 М). Точками отмечены экспериментальные данные, сплошной линией – аппроксимация данных в предположении протекания мономолекулярной реакции на поверхности материала (уравнение (5)), пунктирной линией – аппроксимация данных в предположении протекания бимолекулярной реакции на поверхности материала (уравнения (4), (6) и (7)).

ное протекание реакции диссоциации гидросульфид-иона на поверхности и пропорциональность силы тока концентрации реагентов [16], полученные количественные данные были аппроксимированы уравнениями:

$$J_{sc} = \frac{AC_{Na_2S}}{1 + K_{Na_2S}C_{Na_2S}}, \quad (5)$$

$$J_{sc} = \frac{AC_{Na_2S}}{(1 + K_{Na_2S}C_{Na_2S})^2}, \quad (6)$$

(где A – параметр аппроксимации, K_{Na_2S} – константа адсорбции сульфида натрия, C_{Na_2S} – начальная концентрация Na_2S) по аналогии с уравнениями, используемыми для математического описания аналогичных зависимостей для фото-

каталитического выделения водорода. Коэффициент детерминации в случае использования уравнения (6) для обоих фотоэлектродов выше, следовательно, данное уравнение более точно отражает полученные закономерности.

Зависимости плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфита натрия показаны на рис. 2г. Как и в случае фотокаталитического выделения водорода, данные зависимости проходят через максимум для обоих фотоэлектродов. Поскольку качественный вид зависимостей изменения целевых характеристик при варьировании концентраций солей для фотокаталитических и фотоэлектрохимических экспериментов совпадает и плотность тока прямо пропорциональна концентрации реагентов, то для описания фотоэлектрохимических данных было использо-

вано уравнение, предложенное по аналогии с уравнением (4):

$$J_{sc} = \frac{\alpha C_{Na_2S} + \beta C_{Na_2S} C_{Na_2SO_3}}{(1 + K_{Na_2S} C_{Na_2S} + K_{Na_2SO_3} C_{Na_2SO_3})^2}, \quad (7)$$

где J_{sc} — плотность тока короткого замыкания, C_i — начальная концентрация i -й соли, K_i — константа адсорбции i -й соли, α и β — эффективные константы скорости выделения водорода.

Параметры аппроксимации приведены в табл. 2, вид аппроксимирующих кривых показан на рис. 2в и г пунктирной линией. Предложенная модель описывает полученные фотоэлектрохимические данные с приемлемой точностью и, в соответствии с критерием Фишера, является статистически значимой.

Сопоставление результатов фотокаatalитических и фотоэлектрохимических экспериментов. Детальный анализ данных, приведенных на рис. 2, показывает, что качественный вид изменений скорости выделения водорода и плотности тока короткого замыкания совпадают при варьировании концентрации солей. Вероятнее всего, это связано со значительным вкладом фотохимических реакций в изменение концентрации носителей зарядов. Однако следует отметить, что доля этого вклада может меняться при различном составе электролитов: отношение $J_{sc}/W_0(H_2)$ составляет 0.20–0.45 для образца $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$, для фотокаatalизатора 1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ эта величина изменяется в пределах от 0.13 до 1.4. Такой широкий разброс в случае образца 1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ можно объяснить вкладом в плотность силы тока короткого замыкания превращений, протекающих на поверхности сокаatalизатора, и дополнительным процессом переноса зарядов между двухвалентной медью сокаatalизатора и одновалентной медью на противозлектроде. Таким образом, однозначно можно утверждать только о сохранении качественных закономерностей изменения целевых характеристик фотокаatalитических и фотоэлектрохимических измерений при варьировании концентрации солей, входящих в состав электролита.

Анализ количественных данных, представленных в табл. 2, подтверждает данный вывод: отсутствует четкая взаимосвязь между изменениями параметров α и β , по физическому смыслу являющихся константами скоростей реакций, при переходе от образцов $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ к $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$ или 1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ к 1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/FTO$. В то же время константы адсорбции солей на фотокаatalизаторах и фотоэлектродах одного состава не различаются в пределах ошибки измерения.

В заключение хотелось бы отметить, что в ходе данной работы рассмотрено влияние природы электролита на скорость выделения водорода и плотность тока короткого замыкания, получаемых в присутствии фотокаatalизаторов $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ и 1% $CuS/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$. Ненулевые значения целевых характеристик фотокаatalитических и фотоэлектрохимических экспериментов получены в водно-спиртовом растворе щелочи и растворах сульфида и сульфита натрия. Для системы $Na_2S + Na_2SO_3$ изменения плотности тока короткого замыкания и скорости выделения водорода при варьировании состава электролита качественно носят одинаковый характер. Это связано со значительным вкладом скорости фотокаatalитических процессов в изменение концентрации носителей зарядов. Впервые предложено статистически значимое математическое уравнение, аппроксимирующее с высокой точностью зависимости плотности тока короткого замыкания от концентрации сульфида и сульфита натрия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J.A. // Science. 2004. V. 305. I. 5686. P. 972.
2. Li X., Yu J., Low J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. I. 6. P. 2485.
3. Carp O., Huisman C.L., Reller A. // Prog. Solid St. Ch. 2004. V. 32. P. 33.
4. Chen X., Shen S., Guo L. et al. // Chem. Rev. 2010. V. 110. I. 11. P. 6503.
5. Крюков А.И., Стрюков А.Л., Кучмий С.Я. и др. Нано-фотокаatalиз. К.: Академперіодика, 2013. 618 с.
6. Stratakis N., Antoniadou M., Dracopoulos V. et al. // Catal. Today. 2010. V. 151. I. 1–2. P. 53.
7. Markovskaya D.V., Gribov E.N., Kozlova E.A. et al. // Renew. Energy. 2020. V. 151. P. 286.
8. Markovskaya D.V., Zhurenok A.V., Cherepanova S.V. et al. // Appl. Surf. Sci. Adv. 2021. V. 4. P. 100076:1.
9. Liu Y., Xie C., Li J. // Appl. Catal. J.: Gen. 2012. V. 433–434. P. 81.
10. Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Saraev A.A. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 262. P. 146.
11. Kataja C.K., Devarapalli R.R., Dave Y. et al. // J. Power Sources. 2016. V. 315. P. 277.
12. Xu B., Kong W., Li Q. et al. // Metals. 2017. V. 7. I. 6. P. 222.
13. Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al. // J. Photoch. Photobio. A. 2010. V. 216. I. 2–3. P. 115.
14. Puga A.V. // Coordin. Chem. Rev. 2016. V. 315. P. 1.
15. Zumdahl S.S., Zumdahl S.A. Chemistry. New York: Houghton Mifflin Company, 2007. 1172 p.
16. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. СПб.: Изд-во “Лань”, 2015. 672 с.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37

О ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОЛА,
ИНИЦИИРУЕМОЙ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА(II)© 2022 г. Ю. Б. Цаплев^{a,*}, А. В. Трофимов^{a,b,**}^aИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия^bМосковский физико-технический институт, 141701, Долгопрудный Московской области, Россия

*e-mail: tsap_04@mail.ru

**e-mail: avt_2003@mail.ru

Поступила в редакцию 26.10.2021 г.

После доработки 26.10.2021 г.

Принята к публикации 28.10.2021 г.

Определены квантовые выходы по люминолу и Fe^{II} в хемилюминесцентной реакции люминола, инициированной растворами солей Fe^{II}. На основании значений этих величин сделан вывод, что инициация хемилюминесценции вызвана не супероксид-анионом, а более эффективным первичным окислителем. При исследовании тушения хемилюминесценции под действием диметилсульфоксида показано, что гидроксильный радикал также никак не может претендовать на роль первичного окислителя. Установлено, что влияние на хемилюминесценцию хелатирования Fe^{II} трилоном-Б не связано с потерей Fe^{II}EDTA инициирующего действия в хемилюминесценции люминола, а обусловлено быстрым превращением в Fe^{III}EDTA в ходе приготовления смеси Fe^{II} с трилоном-Б.

Ключевые слова: хемилюминесценция люминола, автоокисление Fe^{II}, супероксид-анион, гидроксильный радикал

DOI: 10.31857/S0044453722050296

Исследование хемилюминесценции, сопровождающей окисление различных субстратов в щелочной среде в присутствии солей Fe^{II} и растворенного кислорода, было начато в работах Михельсона и др. [1–4]. В этих работах среди субстратов окисления – люциферин двухстворчатого моллюска *Pholas dactylus* (камнеточек обыкновенный) [1, 2], лофин и люминол [3, 4]. При изучении влияния каталазы и супероксиддисмутазы на хемилюминесценцию в системе Fe^{II}/O₂/люминол выявлено образование и участие в хемилюминесценции супероксид-аниона (O₂⁻). Михельсон предположил, что хемилюминесценция люминола происходит в ходе его окисления супероксидом.

Позднее хемилюминесценция люминола под действием супероксид-аниона (как единственного окислителя) была исследована в работе [5]. Было установлено, что квантовый выход хемилюминесценции небольшой, он изменяется от 3 × 10⁻⁶ до 6 × 10⁻⁶ фотон на молекулу супероксида при изменении pH от 9 до 11. В этой хемилюминесцентной реакции ни растворенный кислород, ни H₂O₂ не влияют существенно на кинетику и выход света, что является важным отличием от хе-

милюминесценции в системе Fe^{II}/O₂/люминол. Квантовый выход хемилюминесценции в системе Fe^{II}/O₂/люминол не измерен до настоящего времени.

Хемилюминесценция люминола в щелочной среде, инициированная добавкой растворов солей Fe^{II}, была применена для высокочувствительного определения железа(II) в воде [6]. При наблюдении хемилюминесценции пробу вводили в проточный реактор непрерывного смешивания. Максимальный хемилюминесцентный отклик регистрировался при pH ~ 11. Хемилюминесценция инициируется также катионами Co^{II}, Cu^{II} и Mn^{II}, но ее интенсивность составляет соответственно 0.3–2, 0.02–0.3 и ~0.003% от интенсивности в присутствии Fe^{II} [7]. Инструментарий, обеспечивающий хемилюминесцентное определение железа, со времен работы [6] претерпел ряд изменений [8–10]. Сейчас используется проточно-инжекционный вариант введения пробы. В этом случае регистрируемый сигнал сложным образом зависит как от кинетических параметров хемилюминесценции, так и от инструментальных параметров [11], а определение квантового выхода хемилюминесценции в этих условиях, как правило, невозможно. Интересно отметить, что авторы ра-

боты [6] отводили ионам Fe^{II} роль катализатора окисления люминола кислородом, но, как справедливо замечено в [12], приписывание Fe^{II} каталитической роли в этой реакции не только неверно по существу, но и затушевывает незнание действительных механизмов реакции.

Хемилюминесценция люминола возникает в реакциях со многими реагентами. Нитью Ариадны, которая позволяет не заблудиться в лабиринтах хемилюминесценции люминола, служат результаты, полученные Мереньи и его соавт. в исследованиях 1980–1990 годов [см. 13, 14 и ссылки там]. В этих работах была установлена схема световых и темновых превращений люминола после его одноэлектронного окисления. В конкретных случаях инициирования хемилюминесценции требуется установить первичный окислитель люминола и пути перевода кислорода в реакционные формы. Для хемилюминесценции люминола, иницируемой солями Fe^{II} , это не сделано до настоящего времени.

С другой стороны, ответ на вопрос о природе первичного окислителя в системе $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2$ представляет интерес для понимания механизма окисления липидов, иницированного катионами железа [15–17]. Окисление и липидов в микросомах, и люминола в хемилюминесцентной реакции может быть основано на схожих молекулярных процессах взаимодействия кислорода с железом (II), несмотря на различие условий (нейтральная среда в одном случае и сильнощелочная в другом). Судьба катионов Fe^{2+} в водных средах (вне связи с хемилюминесценцией и биохимией) — еще одна проблема, которой занимаются, главным образом, геохимики [9, 12, 18–20]. Кроме того, окисление $\text{Fe}(\text{II})$ кислородом — важный процесс в технологии производства пигментов и при водоподготовке [21–23], а взаимодействие ионов железа и молекулярного кислорода — центральная проблема для катализаторов на основе оксидов и гидроксидов железа [24–26].

В водных растворах катионы $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ и гидроксиды: FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ подвергаются окислению растворенным кислородом. Исследования этой реакции были выполнены при $\text{pH} < 9$, т.е. вне области максимального иницирующего эффекта железа(II) в хемилюминесцентной реакции. Константы скорости окисления железа(II) возрастают в ряду $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+} \ll \text{FeOH}^+ \ll \text{Fe}(\text{OH})_2$, увеличиваясь на 5 порядков при переходе от одного члена ряда к другому [18]. В области $\text{pH} 8\text{--}10$ константа скорости первого порядка для окисления железа(II) $d(\ln[\text{Fe}(\text{II})])/dt$ принимает максимальное значение, равное 0.05 с^{-1} (в морской воде соленостью 3.2% при температуре $15\text{--}25^\circ\text{C}$ и парциальном давлении O_2 1 бар) [20]. Константа скоро-

сти понижается до 0.01 с^{-1} при парциальном давлении O_2 0.2 бар, время полупревращения в этом случае составляет 70 с, что в ~ 100 раз превышает длительность наблюдаемой хемилюминесценции.

В области $\text{pH} > 10.8$ преобладающей формой железа(II) является $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ [18]. Можно предполагать, что скорость окисления при больших pH определяется скоростью окисления кислородом именно этой формы:



Восстановительный потенциал полуреакции $\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^-$ равен -0.56 В ($\text{pH} 14$) [27], а потенциал полуреакции $\text{O}_2 + e^- \leftrightarrow \text{O}_2^-$ равен -0.18 В [28], в силу чего для реакции (1) нет термодинамического запрета, а ее равновесие смещено вправо. Реакция (1) объясняет путь перевода кислорода в активную форму.

Задачи настоящего исследования — определить частные квантовые выходы хемилюминесценции по железу и люминолу; изучить влияние комплексообразования на выход света в реакции; изучить эффекты диметилсульфоксида (ДМСО), считающегося нередко специфическим перехватчиком гидроксильных радикалов, на наблюдаемую хемилюминесценцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: NaOH , KOH “х.ч.”, люминол (95%, AppliChem), $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“ч”). Люминол (L) для использования в работе очищали по методике, описанной в [29].

Кинетику хемилюминесценции регистрировали посредством двухканального хемилюминометра на основе фотоприемных модулей H7360-1 и H7360-2 (Hamamatsu, Япония) и одноканального хемилюминометра на основе модуля H7360-1 со счетчиками импульсов CNT-202 (Спецприбор, Беларусь) и компьютера. Двухканальная люминометрическая система регистрировала хемилюминесценцию в двух спектральных каналах: в полосе $430\text{--}490 \text{ нм}$ и в полосе $480\text{--}560 \text{ нм}$. Схема двухканального хемилюминометра описана в [30].

Спектральное отношение при двухканальной спектрально-кинетической регистрации хемилюминесценции для конкретного эмиттера хемилюминесценции и конкретного регистрирующего прибора — вполне определенная величина,

равная:
$$\frac{\int S(\lambda)P_B(\lambda)F_B(\lambda)d\lambda}{\int S(\lambda)P_G(\lambda)F_G(\lambda)d\lambda}$$
, где $S(\lambda)$ — спектр ис-

пускания эмиттера, а $P_B(\lambda)$, $P_G(\lambda)$ и $F_B(\lambda)$, $F_G(\lambda)$ — спектральные чувствительности фотоприемни-

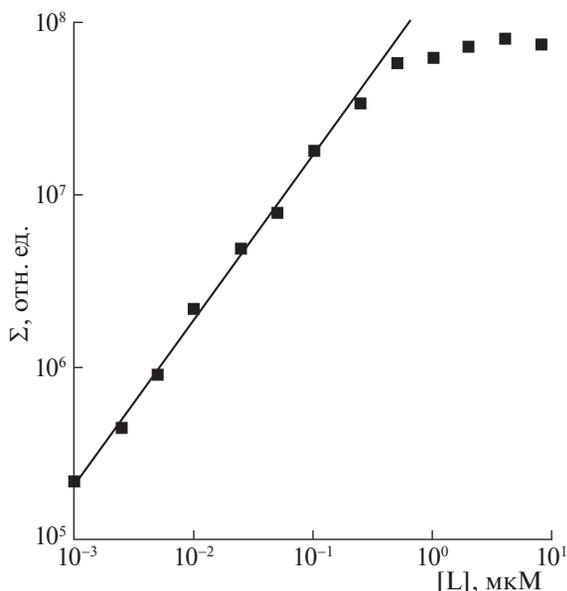


Рис. 1. Зависимости выхода света от концентрации люминола. Условия: концентрация NaOH 0.8 мМ, FeSO₄ – 30 мкМ, объем реакционной смеси 0.5 мл.

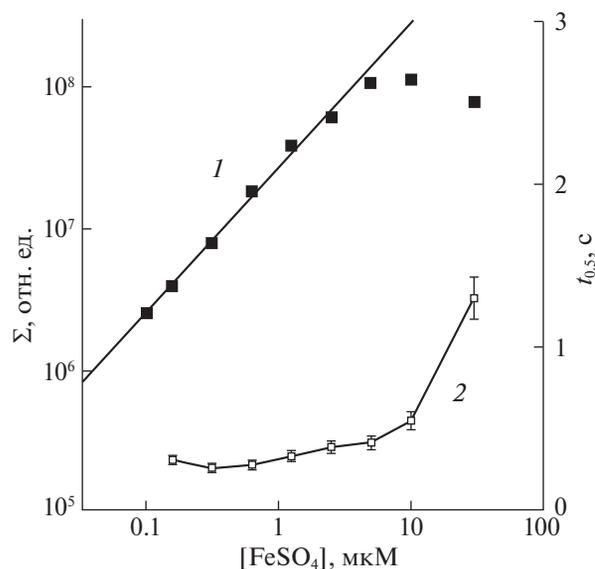


Рис. 2. Концентрационные зависимости выхода света (1) и времени испускания половины светосуммы (2) от концентрации Fe^{II}. Условия: концентрация NaOH – 0.8 мМ, люминола – 4 мкМ. Объем реакционной смеси 0.5 мл.

ков и спектры пропускания светофильтров в В- и G-каналах регистрации соответственно. Для двухканального люминометра, используемого в нашей лаборатории, спектральное отношение равно 1.9 ± 0.2 при регистрации хемилюминесценции люминола в присутствии гемина и пероксида водорода.

Квантометрическую калибровку хемилюминометров выполняли, используя “люминольный стандарт” по Ли и Селигеру [31], при величине квантового выхода хемилюминесценции по люминолу 0.012.

Реакторами для проведения реакции служили полипропиленовые микропробирки объемом 2 мл, в которых смешивали растворы реагентов. Для смешивания реагентов порцию раствора FeSO₄ инжигировали в щелочной раствор люминола посредством светоизолированного дозатора.

Исходные растворы Fe^{II} (FeSO₄, FeCl₂) и их последующие разведения подкисляли соляной кислотой до pH 3 с целью предотвращения гидролиза.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая характеристика хемилюминесценции

Хемилюминесценция, наблюдаемая при смешивании щелочного раствора люминола с раствором соли Fe^{II}, является люминольной хемилюминесценцией. Об этом свидетельствует спектр испускаемого света, соответствующий спектру хемилюминесценции люминола в дру-

гих системах, в частности тех, в которых Ли и Селигер измеряли квантовый выход хемилюминесценции люминола (люминол/H₂O₂/гемин, люминол/H₂O₂/пероксидаза при pH > 12). На нашем двухканальном люминометре это видно в каждом опыте, поскольку отношение выхода света в синем и зеленом спектральных каналах во всех опытах постоянно и равно 1.9 ± 0.2 .

Хемилюминесцентная реакция протекает быстро. Половина света испускается за 0.3–2 с после смешивания реагентов, а вся реакция заканчивается за время от 1 до нескольких секунд.

Зависимости выхода света (светосуммы Σ) от концентрации люминола (рис. 1) и Fe^{II} (рис. 2) однотипны: Σ линейно увеличивается с ростом концентрации, а затем перестает расти. Верхний концентрационный предел линейной зависимости для Σ([L]) соответствует концентрации [L] ~ 0.3 мкМ, а для зависимости Σ([Fe^{II}]) соответствует концентрации [Fe^{II}] = 3 мкМ. Время испускания половины светосуммы (t_{0.5}) не зависит от концентрации люминола, для данных, представленных на рис. 1, оно равно 1.3 ± 0.2 с. Зависимость t_{0.5} от концентрации Fe^{II} показана на рис. 2.

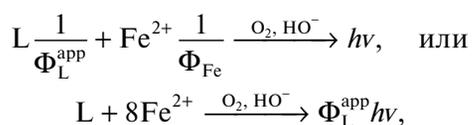
Линейные участки зависимостей Σ([L]) и Σ([Fe^{II}]) позволяют найти частные квантовые выходы света по люминолу и Fe^{II}. Из данных, представленных на рис. 1 и 2, частные квантовые выходы света по люминолу, $\partial\Sigma([L])/\partial[L] = \Phi_L^{\text{app}} = (9 \pm 1) \times 10^{-5}$ Эйнштейн/моль, и по Fe^{II},

$\partial\Sigma([\text{Fe}^{\text{II}}])/\partial[\text{Fe}^{\text{II}}] = \Phi_{\text{Fe}} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$ Эйнштейн/моль. В случае люминола в обозначение $\Phi_{\text{L}}^{\text{app}}$ добавлен индекс “app”, для того, чтобы подчеркнуть, что это кажущаяся величина, поскольку нет полного расходования люминола в реакции. Даже при начальной концентрации люминола 1 нМ и избытке Fe^{II} над люминолом в 30000 раз нет полного расходования люминола, что проявляется в возобновлении хемилюминесценции при повторном добавлении порции раствора Fe^{II} .

Величины и $\Phi_{\text{L}}^{\text{app}}$, и Φ_{Fe} значительно превышают квантовый выход хемилюминесценции в системе люминол/супероксид, определенный в работе [5], что указывает на образование в исследуемой реакции первичного окислителя (РОх) люминола, значительно более эффективного, чем супероксид.

Для полного “сжигания” люминола требуется добавление нескольких порций раствора Fe^{II} . Суммированием Σ в серии таких добавлений при концентрации люминола 0.5 нМ был получен квантовый выход по люминолу (Φ_{L}), равный 2×10^{-3} Эйнштейн/моль. Такая величина типична для хемилюминесценции люминола под действием окислителя в отсутствие пероксида водорода в концентрации более 0.1 мМ [31], например, для ХЛ под действием NaOCl .

Уравнение хемилюминесцентной реакции, учитывающее различие Φ_{Fe} и $\Phi_{\text{L}}^{\text{app}}$, имеет вид:



в котором учтено, что $\Phi_{\text{L}}^{\text{app}}$ в ~8 раз превосходит Φ_{Fe} .

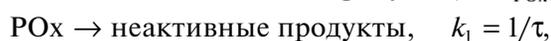
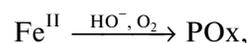
В отдельных опытах мы установили, что в щелочном растворе катионы Fe^{2+} быстро теряют способность инициировать хемилюминесценцию люминола. Спустя 10 с пребывания в 1 мМ растворе щелочи инициирующая способность пропадает практически полностью. Таким образом, частицы РОх, способные инициировать хемилюминесценцию люминола, появляются при попадании катионов Fe^{2+} в щелочной раствор и существуют непродолжительное время, длительность которого сравнима с длительностью наблюдаемой хемилюминесценции.

Верхний концентрационный предел линейной зависимости $\Sigma([\text{L}])$ (рис. 1) можно объяснить тем, что при концентрации люминола более 0.3 мкМ все активные частицы, образующиеся из Fe^{II} , перехватываются люминолом до их гибели. Пусть время жизни частиц РОх равно τ , тогда в присутствии люминола возникает конкуренция между взаимодействием РОх с люминолом с бимолеку-

лярной константой скорости $k_{\text{РОх}}$ и процессом их гибели. В этом случае выход света при концентрации люминола, равной $[\text{L}]$, пропорционален величине $k_{\text{РОх}}[\text{L}]/(1/\tau + k_{\text{РОх}}[\text{L}])$.

Существование верхнего концентрационного предела у линейной зависимости $\Sigma([\text{Fe}^{\text{II}}])$ было бы легко объяснить тем, что при $[\text{Fe}^{\text{II}}] > 3$ мкМ весь имеющийся в реакционной смеси люминол окисляется, однако этого, как уже подчеркнуто выше, не происходит. Верхний концентрационный предел не связан также и с перегрузкой фотоприемника, поскольку при работе с высокоинтенсивными сигналами между фотоприемником и реакционным сосудом помещали нейтральный светофильтр, который ослаблял световой поток. Верхний концентрационный предел не обусловлен и ограничением реакции каким-либо другим реагентом, например, растворенным кислородом или щелочью, поскольку их концентрация много больше концентраций Fe^{II} или люминола.

Возможной причиной существования верхнего концентрационного предела линейной зависимости $\Sigma([\text{Fe}^{\text{II}}])$ при условии отсутствия полного окисления люминола является взаимодействие РОх с Fe^{II} :



В этом случае выход света пропорционален $S([\text{Fe}^{\text{II}}])k_{\text{РОх}}\text{LH}^-/(k_1 + k_2[\text{Fe}^{\text{II}}])$, где $S([\text{Fe}^{\text{II}}])$ – выход РОх в зависимости от начальной концентрации Fe^{II} .

Влияние ДМСО

Специфичность взаимодействия ДМСО с гидроксильными радикалами в настоящее время возможна, вероятно, только в ряду активных форм кислорода. Установлено, что даже в реакции Фентона, в которой, как известно, при низких рН генерируется гидроксильный радикал, в нейтральных средах первичным окислителем ДМСО служит не гидроксильный радикал, а формы железа(IV) [32].

ДМСО – конкурентный тушитель хемилюминесценции люминола, инициируемой Fe^{II} (рис. 3). Концентрация ДМСО, при которой выход света уменьшается в 2 раза, зависит от концентрации люминола. Величина $[\text{ДМСО}]_{0.5}$ увеличивается от 7.3 мкМ до 3.3 мМ при увеличении начальной концентрации люминола от 0.01 до 10 мкМ, что свидетельствует о наличии конкуренции между люминолом и ДМСО за первичный окислитель (РОх). Конкуренция между реакциями $(\text{L} + \text{РОх})$

с константой скорости k_{Lum} , и (ДМСО + РОх) с константой скорости k_{DMSO} , при $k_{\text{DMSO}}[\text{ДМСО}]_{0.5} = k_{\text{Lum}}[\text{L}]$ приводит к уменьшению выхода света в 2 раза, при этом $[\text{ДМСО}]_{0.5}/[\text{L}] = k_{\text{Lum}}/k_{\text{DMSO}}$.

Из данных, представленных на рис. 3, следует, что отношение $k_{\text{Lum}}/k_{\text{DMSO}}$ равно 300–700, т.е. много больше 1. Это справедливо и для растворов, в которых определено образуются коллоидные формы гидроксидов железа (линия 1, концентрация железа(II) – 30 мкМ), и в растворах, в которых нет образования коллоидных форм (линия 2, концентрация железа(II) – 0.1 мкМ). В коллоидообразующих растворах отношение $k_{\text{Lum}}/k_{\text{DMSO}}$ возрастает. Причина этого, вероятно, в том, что взаимодействие аниона люминола и первичного окислителя происходит на поверхности коллоидной частицы по месту образования первичного окислителя. Однако и в растворах с низкой концентрацией железа(II) отношение $k_{\text{Lum}}/k_{\text{DMSO}} > 300$.

Гидроксильный радикал часто выдвигается на роль первичного окислителя в рассматриваемой хемилюминесцентной реакции. Константа скорости реакции ДМСО + HO^\bullet равна $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [33], а константа скорости реакции аниона люминола с HO^\bullet равна $8.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [34], и, значит, отношение констант скоростей ~ 2 , что $\ll 300$. Из чего следует, что гидроксильный радикал никак не может быть первичным окислителем в рассматриваемой хемилюминесцентной реакции.

Влияние ЭДТА

Хемилюминесценцию люминола, инициируемую Fe^{II} , наблюдают при смешивании щелочного раствора люминола с раствором соли Fe^{II} , поэтому влияние ЭДТА на хемилюминесцентную реакцию можно изучать двумя способами: либо вводя ЭДТА в раствор с Fe^{II} , либо – в раствор с люминолом. Первый способ используют при апробации методик обнаружения железа в природных водах, имитируя наличие в пробе агентов, хелатирующих железо. Второй способ не исследован. Мы выполнили такое исследование, и оказалось, что влияние ЭДТА на хемилюминесценцию в этих случаях разное.

Введении ЭДТА в раствор с Fe^{II} при отношении $[\text{ЭДТА}]/[\text{Fe}(\text{II})] > 1$ снижает на несколько порядков количество света, испускаемого в реакции с щелочным раствором люминола. На рис. 4а показаны кинетические кривые хемилюминесценции, наблюдаемой при некоторых значениях этого отношения. Там же на вставке показана зависимость светосуммы от отношения $[\text{ЭДТА}]/[\text{Fe}(\text{II})]$. Тушащее действие хелатирующих агентов таких, как этилендиамин, глицин, тартрат,

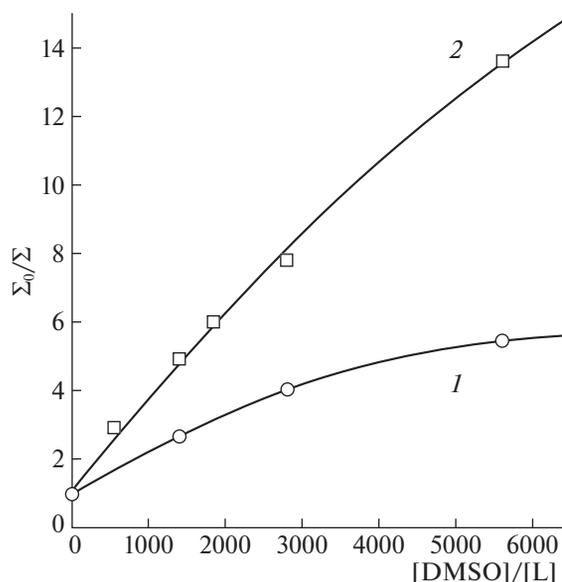


Рис. 3. Влияние ДМСО на выход света. Условия: концентрация люминола равна 0.01 (1) и 10 (2) мкМ, $[\text{Fe}(\text{II})] = 30$ (1) и 0.1 мкМ (2), концентрация NaOH – 0.8 мМ.

2.4-пентандион отмечено в [6], а для ЭДТА – в [35], и было интерпретировано [6, 12, 35] как исчезновение каталитического действия Fe^{II} после хелатирования.

Такая интерпретация находится в явном противоречии с результатами, полученными при втором способе введения ЭДТА в систему, которые показаны на рис. 4б. В этом случае кинетика свечения по мере увеличения отношения $[\text{ЭДТА}]/[\text{Fe}(\text{II})]$ меняется от импульсной на более плавную. Длительность свечения возрастает до 100 с. Максимальная интенсивность хемилюминесценции уменьшается более чем в 30 раз, но выход света в реакции не только не уменьшается, а возрастает. При 12-кратном превышении концентрации ЭДТА над концентрацией $\text{Fe}(\text{II})$ на кинетических кривых хемилюминесценции все еще заметен импульсный выброс, наблюдаемый сразу после смешивания реагентов, но при большем отношении $[\text{ЭДТА}]/[\text{Fe}(\text{II})]$ он уже отсутствует.

Естественно задать вопрос: в чем причина разительного отличия эффектов ЭДТА в разных схемах его введения в реакционную смесь? Прежде всего, нужно признать, что полное тушение хемилюминесценции при отношении $[\text{ЭДТА}]/[\text{Fe}^{\text{II}}] > 1$ в первом случае не связано с отсутствием у $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ инициирующего действия в хемилюминесценции люминола. Действительная причина тушения состоит в отсутствии самого $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ в растворе. При добавлении ЭДТА к раствору соли Fe^{II} происходят быстрое образование

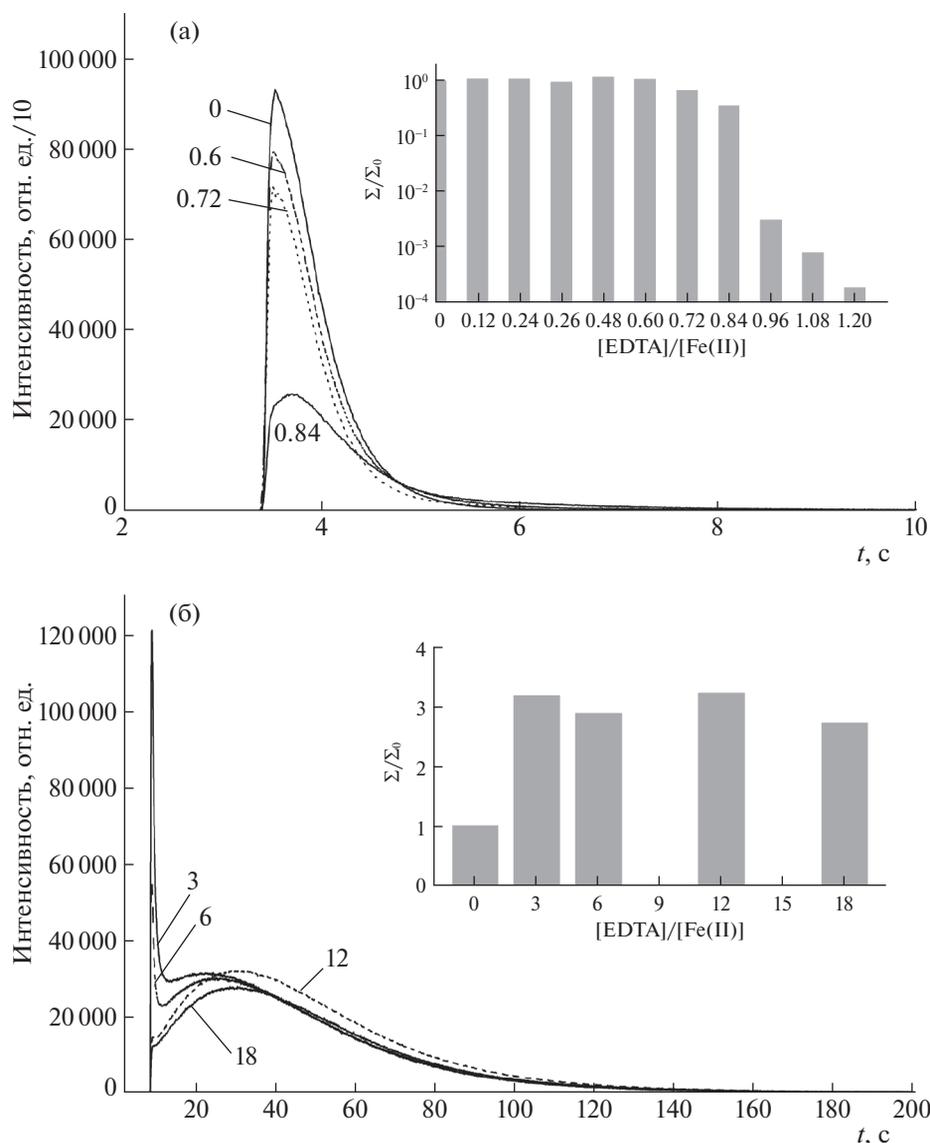


Рис. 4. Кинетические профили ХЛ и зависимость светосуммы от отношения $[\text{ЭДТА}]/[\text{Fe(II)}]$ при добавлении 50 мкл смеси растворов FeSO_4 и трилона-Б к 450 мкл раствора люминола (0.11 мкМ) в 1.8 мМ KOH (а) и при добавлении 50 мкл раствора FeSO_4 к 450 мкл раствора люминола и трилона-Б в KOH (б). Числа при кинетических кривых обозначают величину отношения $[\text{ЭДТА}]/[\text{Fe(II)}]$, при котором получена данная кривая. Во всех опытах концентрация FeSO_4 1 мкМ.

комплекса $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ и его окисление кислородом в $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$. Реакция ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$) подробно исследована в [36, 37]. Время полуреакции при рН 2–7 составляет всего несколько секунд, поэтому за время приготовления смеси Fe^{II} с ЭДТА реакция успевает закончиться. При нейтральных рН реакция протекает по нерадикальному механизму с восстановлением O_2 до H_2O_2 . Пероксид водорода нетрудно обнаружить по хемилюминесценции люминола в присутствии гема [38]. И, действительно, добавление смеси растворов Fe^{II} и ЭДТА к раствору люминола и ге-

мина в щелочной среде инициирует хемилюминесценцию, кинетический профиль которой схож с профилем хемилюминесценции в присутствии H_2O_2 .

Во второй схеме введения ЭДТА ион железа поступает в реакционную смесь в форме $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$, поэтому в данном случае конкурентно образуются и гидроксокомплексы железа(II), и комплексы $\text{Fe}^{\text{II}}\text{ЭДТА}$. Выход гидроксокомплексов железа(II) снижается с увеличением концентрации ЭДТА. Но и при высокой концентрации ЭДТА происходит инициирование хемилюминесценции, при-

чем с большим выходом света, и, следовательно, ни о какой потере иницирующего действия $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ не может быть и речи.

Железо(II) окисляется растворенным кислородом независимо от состава образующихся комплексов, однако лабильные интермедиаты окисления разные. Очевидно, что быстропротекающая импульсная хемилюминесценция инициируется первичным окислителем, который образуется при окислении гидроксокомплексов железа(II). Возможно, что первичным окислителем люминола являются лабильные формы железа(IV), но не гидроксильный радикал или супероксид-анион.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Henry J.P., Isambert M.F., Michelson A.M. // *Biochim. Biophys. Acta. Bioenergetics*. 1970. V. 205. № 3. P. 437. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(70\)90109-X](https://doi.org/10.1016/0005-2728(70)90109-X)
- Henry J.P., Michelson A.M. // *Ibid.* 1970. V. 205. № 3. P. 451. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(70\)90110-6](https://doi.org/10.1016/0005-2728(70)90110-6)
- Michelson A.M. // *Biochimie*. 1973. V. 55. № 4. P. 465. [https://doi.org/10.1016/S0300-9084\(73\)80213-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9084(73)80213-5)
- Michelson A.M. // *Ibid.* 1973. V. 55. № 8. P. 925. [https://doi.org/10.1016/S0300-9084\(73\)80170-1](https://doi.org/10.1016/S0300-9084(73)80170-1)
- Merenyi G., Lind J., Eriksen T.E. // *Photochem. Photobiol.* 1985. V. 41. № 2. P. 203. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1985.tb03472.x>
- Seitz W.R., Hercules D.M. // *Anal. Chem.* 1972. V. 44. № 13. P. 2143. <https://doi.org/10.1021/ac60321a020>
- Klopf L.L., Nieman T.A. // *Ibid.* 1983. V. 55. № 7. P. 1080. <https://doi.org/10.1021/ac00258a023>
- O'Sullivan D.W., Hanson A.K. (Jr.), Kester D.R. // *Mar. Chem.* 1995. V. 49. № 1. P. 65. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)00046-G](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)00046-G)
- King D.W., Lounsbury H.A., Millero F.J. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. № 3. P. 818. <https://doi.org/10.1021/es00003a033>
- Hopwood M.J., Birchill A.J., Gledhill M. et al. // *Front. Mar. Sci.* 2017. V. 4. P. 192. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00192>
- Цаплев Ю.Б. // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59. № 2. С. 182. Tsaplev Y.B. // *J. Anal. Chem.* 2004. V. 59. № 2. P. 160. <https://doi.org/10.1023/B:JANCS.0000014744.33250.ed>
- Rose A.L., Waite T.D. // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. № 24. P. 5909. <https://doi.org/10.1021/ac015547q>
- Merenyi G., Lind J., Shen X. et al. // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 2. P. 748. <https://doi.org/10.1021/j100365a043>
- Merenyi G., Lind J., Eriksen T.E. // *J. Biolum. Chemilum.* 1990. V. 5. № 1. P. 53. <https://doi.org/10.1002/bio.1170050111>
- Vladimirov Yu.A., Archaev A.I. *Переокисное окисление липидов в биологических мембранах*. М.: Наука, 1972. 252 с.
- Welch K.D., Davis T.Z., Aust S.D. // *Arch. Biochem. Biophys.* 2002. V. 397. № 2. P. 360. <https://doi.org/10.1006/abbi.2001.2694>
- Welch K.D., Davis T.Z., Van Eden M.E. et al. // *Free Rad. Biol. Med.* 2020. V. 32. № 7. P. 577. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(02\)00760-8](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(02)00760-8)
- Morgan B., Lahav O. // *Chemosphere*. 2007. V. 68. № 11. P. 2080. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.015>
- Jones A.M., Griffin P.J., Waite T.D. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 160. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.026>
- Roekens E.J., Van Grieken R. // *Mar. Chem.* 1983. V. 13. № 3. P. 195. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(83\)90014-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(83)90014-2)
- Prasad T.P., Ramasastry V.V. // *J. Appl. Chem. Biotech.* 1974. V. 24. № 12. P. 769. <https://doi.org/10.1002/jctb.5020241208>
- Prasad T.P., Ramasastry V.V. // *Ibid.* 1977. V. 27. № 2. P. 409. <https://doi.org/10.1002/jctb.5020270207>
- Охлопкова Л.Б., Кузнецова Н.И. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 1. С. 38. Okhlopko L.B., Kuznetsova N.I. // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. № 1. P. 34. <https://doi.org/10.1134/S0023158408010059>
- Сычев А.Я., Исак В.Г. // *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 12. С. 1183. Sychev A.Y., Isak V.G. // *Rus. Chem. Rev.* 1995. V. 64. № 12. P. 1105. <https://doi.org/10.1070/RC1995v064n12ABEH000195>
- Shubin A.A., Ruzankin S.P., Zilberberg I.L., Parmon V.N. // *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 640. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.10.016>
- Чикунов А.С., Таран О.П., Шубин А.А. et al. // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 1. С. 29. Chikunov A.S., Taran O.P., Shubin A.A. et al. // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. № 1. P. 23. <https://doi.org/10.1134/S0023158418010032>
- Лилич Л.С., Хрипун М.К. *Растворы в неорганической химии*. Л.: Изд. ЛГУ, 1984. 160 с.
- Armstrong D.A., Huie R.E., Koppenol W.H. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 11–12. P. 1139. <https://doi.org/10.1515/irm-2013-0005>
- Воробьева Т.П., Козлов Ю.Н., Колтыпин Ю.В. et al. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1976. № 10. С. 2187.
- Цаплев Ю.Б., Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д., Трофимов А.В. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 6. С. 7. Tsaplev Y.B., Vasil'ev R.F., Kancheva V.D., Trofimov A.V. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2020. V. 14. № 3. P. 431. <https://doi.org/10.1134/S1990793120030252>
- Lee J., Seliger H.H. // *Photochem. Photobiol.* 1972. V. 15. № 2. P. 227. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1972.tb06241.x>
- Bataineh H., Pestovsky O., Bakac A. // *Chem. Sci.* 2012. V. 3. № 5. P. 1594. <https://doi.org/10.1039/C2SC20099F>

33. *Czapski G.* // Israel J. Chem. 1984. V. 24. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.1002/ijch.198400005>
34. *Baxendale J.H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1973. V. 69. № 9. P. 1665.
<https://doi.org/10.1039/F19736901665>
35. *Bottu G.* // J. Biolum. Chemilum. 1991. V. 6. № 3. P. 147.
<https://doi.org/10.1002/bio.1170060303>
36. *Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.И., Травин С.О.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 3. С. 492. Purmal' A.P., Skurlatov Y.I., Travin S.O. // Russ. Chem. Bull. 1980. V. 29. P. 315.
<https://doi.org/10.1007/BF00949607>
37. *Травин С.О., Скурлатов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 6. С. 1453. Travin S.O., Skurlatov Y.L. // Russ. J. Phys. Chem. 1981. V. 55. P. 815.
38. *Цаплев Ю.Б.* // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 6. С. 564. Tsaplev Y.B. // J. Anal. Chem. 2012. V. 67. № 6. P. 506.
<https://doi.org/10.1134/S1061934812040028>

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.64:541.14:539.199

ВЛИЯНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА АКТИВНОСТЬ
БЕНГАЛЬСКОГО РОЗОВОГО В РЕАКЦИИ ФОТООКИСЛЕНИЯ
ТРИПТОФАНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ© 2022 г. А. С. Курьянова^{a,b,*}, Н. А. Аксенова^{a,b}, М. А. Савко^a, Н. Н. Глаголев^a, А. С. Дубовик^{c,d},
И. Г. Плащина^c, П. С. Тимашев^{a,b,e}, А. Б. Соловьева^a^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия^bИнститут регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, Москва, Россия^dФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия^eМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: kuryanovaanastasi@gmail.com

Поступила в редакцию 26.10.2021 г.

После доработки 26.10.2021 г.

Принята к публикации 29.10.2021 г.

Исследовано влияние амфифильных полимеров (АП) – плуроников F-127 и F-108, поли-N-винилпирролидона (ПВП) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) на фотокаталитическую активность ксантенового красителя – бенгальского розового (БР) в реакции фотоокисления триптофана в воде. БР – эффективный фотосенсибилизатор (ФС) в генерации синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода и находится в растворе в виде ассоциатов. Показано, что все указанные АП повышают эффективную константу скорости фотоокисления триптофана, что обычно связывается с частичной дезагрегацией таких ассоциатов. При этом наибольший эффект наблюдается в присутствии плуроника F-108. В присутствии АП наблюдается изменение ЭСП и спектров флуоресценции ксантенового красителя, в частности, в том числе, батохромный сдвиг (5–15 нм) полос поглощения красителя и рост интенсивности (в 2–5 раз) фотолюминесценции БР, причем наибольший рост интенсивности флуоресценции БР наблюдается при добавлении ПВП. Методом динамического рассеяния света показано, что размер частиц бенгальского розового уменьшается в 1.3–1.5 раза в присутствии плуроника F-108 и ПВП. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о взаимодействии между ксантеновым красителем и АП. Такие системы на основе БР-АП перспективны для применения в качестве препаратов для тераностики – флуоресцентной визуализации и лечения методом фотодинамической терапии онкологических и неонкологических опухолей.

Ключевые слова: бенгальский розовый, амфифильные полимеры, фотоокисление триптофана, спектры поглощения и фотолюминесценции, фотодинамическая терапия, тераностика

DOI: 10.31857/S0044453722050168

Переход к персонализированной медицине требует новые способы лечения различных видов заболеваний для конкретного пациента при диагностировании и терапии. Тераностика является одним из таких методов, объединяющих диагностику и терапию в единую систему для достижения оптимальной эффективности лечения [1–3]. В частности, при фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний, одним из наиболее органосажающих и эффективных методов лечения, в организм вводят внутримышечно/внутривенно туморотропный фотосенсиби-

лизатор (ФС), который избирательно накапливается в опухоли, визуализируя пораженные участки (флуоресцентная диагностика) и разрушает патологические клетки и ткани. Это происходит благодаря способности ФС активировать при фотовозбуждении молекулярный кислород с образованием активных форм кислорода, прежде всего, синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода. Однако большинство ФС имеют недостаточно интенсивную люминесценцию для использования их в тераностике [1, 2]. В последнее время наряду с макро-

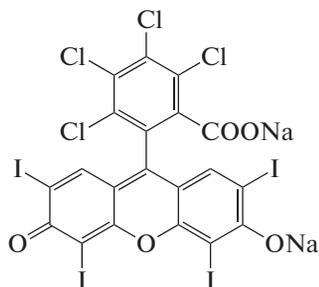


Рис. 1. Структурная формула бенгальского розового.

циклическими ФС – порфиринами и фталоцианинами в ФДТ начинают использовать природные и синтетические красители, более доступные и достаточно эффективные в генерации $^1\text{O}_2$ кислорода. В частности, ввиду хорошей растворимости в воде, достаточно высокому квантовому выходу генерации синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода ($\Phi_\Delta = 0.76$), низкой темновой токсичности, наличию собственных бактерицидных свойств, ксантеновый краситель – бенгальский розовый (БР) применяется в ФДТ при лечении онкологических [4–8] и неонкологических локализованных воспалений (антимикробная фотодинамическая терапия), в том числе при лечении микозов [8–14]. Однако из-за склонности к агрегации для БР характерна невысокая активность при применении в ФДТ, что приводит к необходимости использовать достаточно высокие концентрации красителя, что, соответственно, обуславливает повышенную токсичность БР [15, 16]. Для снижения агрегации и повышения фотосенсибилизирующей активности БР используют реагенты, препятствующие агрегации и способствующие проникновению красителя через клеточные мембраны. Среди таких реагентов известны, в частности, полисахариды и ПАВ [17–19].

Ранее нами было показано, что некоторые амфифильные полимеры (АП), в том числе поливинилпирролидон (ПВП), тройные блоксополимеры этилен – и пропилен-оксидов, плюроники F127 и F108, не обладающие собственной фотохимической активностью, образуют с порфириновыми фотосенсибилизаторами (ПФС) в воде слабосвязанные комплексы, что способствует агрегации и увеличению фотосенсибилизирующей активности ПФС в модельных процессах фотоокисления, в клеточных экспериментах и *in vivo*-экспериментах (модельные раны у крыс линии Wistar) [20, 21]. Так, совместное использование ПФС с плюронином F127 повышает активность порфиринов в 10–30 раз при фотодинамическом воздействии на культуры раковых клеток, а также в экспериментах *in vivo* при ФДТ опухолей поверхностной локализации и модельных ран у жи-

вотных [21]. Возможно такое повышение активности ПФС в присутствии плюронинов, связано со способностью этих ПАВ облегчать проникновение ароматических соединений, в частности, цитотоксического антибиотика доксирубицина, в раковые клетки [22].

В данной работе изучено влияние амфифильных полимеров на спектры поглощения и флуоресценции и фотокаталитическую активность бенгальского розового в генерации синглетного $^1\text{O}_2$ кислорода (в реакции фотоокисления триптофана).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали бенгальский розовый, БР (натриевая соль 4,5,6,7-тетрахлор-2',4',5',7'-тетрайодфлуоресцеина, 95%, Sigma-Aldrich), (рис. 1). В качестве амфифильных полимеров использовали: полиэтиленгликоль (ПЭГ), м.м. 4×10^4 Da (Serva), поли-N-винилпирролидон (ПВП), м.м. 4×10^4 Da (Sigma-Aldrich), а также плюроник F127 с м.м. 12600 Da (Sigma-Aldrich) и плюроник F108 с м.м. 14600 Da (Fluka). В качестве субстрата в модельной реакции фотоокисления использовали D,L-триптофан (Трп) (Acros Organics).

Системы БР-АП получали смешением водных растворов обоих компонентов и перемешиванием в течение 15 мин. Фотоокисление триптофана осуществлялось за счет растворенного в воде молекулярного кислорода в кварцевой кювете (толщина $l = 1$ см) при комнатной температуре и перемешивании с помощью магнитной мешалки. Концентрация триптофана составляла 1.0×10^{-4} М, концентрацию БР варьировали от 2×10^{-6} до 1×10^{-5} М, а концентрация АП менялась от 0 до 0.8 мас. %. Освещение реакционной смеси осуществляли светодиодным фототерапевтическим аппаратом “АФС” (ООО “Полироник”, Россия) с $\lambda = 530$ нм, мощностью – 210 мВт. Кинетику процесса фотоокисления фиксировали по уменьшению оптической плотности полосы поглощения в электронных спектрах поглощения Трп ($\lambda = 280$ нм). Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов снимали на спектрофотометре Cary 50 (Varian), спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian).

Для сопоставительной оценки активности фотосенсибилизирующей БР и его комплексов с АП использовали эффективную константу $k_{\text{эф}}$ скорости фотоокисления триптофана: $k_{\text{эф}} = (C^0 - C^t)/(C^0 \Delta t C^{\text{БР}})$, где C^0 и C^t – исходная концентрация субстрата и концентрации Трп в момент времени t , $C^{\text{БР}}$ – концентрация бенгальского розового. Ошибка измерений составляла ~10%.

Размер частиц БР в водном растворе в присутствии и отсутствии АП, а также амфифильных

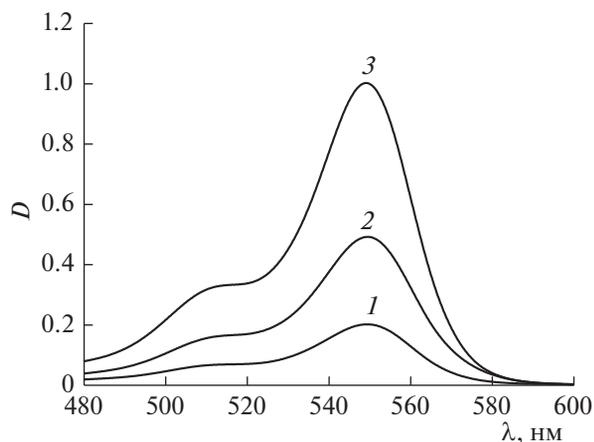


Рис. 2. ЭСП БР при концентрациях: 2×10^{-6} (1), 5×10^{-6} (2) и 1×10^{-5} (3) М.

полимеров определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., UK), оснащенный гелий-неоновым лазером с мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Растворы фильтровали через фильтрующую поливинилиденфторидную (PVDF) мембрану с диаметром пор 0,22 мкм (Milipore Millex-GV, Germany) в кварцевую кювету (PSC1115). Измерения проводились при комнатной температуре и угле рассеяния 173° . Данные обрабатывались с помощью программного обеспечения Zetasizer Software 6.20 (Malvern Instruments Ltd., UK).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже упоминалось, бенгальский розовый в силу своей гидрофобности склонен к агрегации в

водных растворах, уже при концентрациях выше 2×10^{-6} М БР образует агрегаты Н-типа [15]. Процессы агрегации БР отражаются в его спектре поглощения (рис. 2).

В частности, в ЭСП БР имеется основная полоса поглощения при 550 нм, которая относится к мономерной форме красителя и “плечо” в области 515 нм, относящееся к его димерной форме (рис. 2) [16, 23, 24]. Таким образом, увеличение оптической плотности полосы с $\lambda = 515$ нм в ЭСП БР является свидетельством процесса агрегации молекул бенгальского розового, происходящего при увеличении концентрации красителя (рис. 2).

При введении АП в растворы БР наблюдается батохромный сдвиг обеих полос поглощения с $\lambda = 550$ и 515 нм на 5–15 нм, связанный, очевидно, с изменением локального окружения молекул красителя. Одновременно наблюдается рост оптической плотности полосы поглощения БР при 550 нм, отвечающей мономерной форме БР (рис. 3а). Можно полагать, что в присутствии амфифильных полимеров происходит дезагрегация исходно существующих в растворе димеров БР. Об этом же свидетельствует и увеличение в 2–5 раз (в зависимости от природы полимера) интенсивности (I) полосы флуоресценции БР при добавлении к раствору ксантенового красителя амфифильных полимеров (рис. 3б). При этом наибольшее влияние на ЭСП и спектр флуоресценции БР оказывает ПВП. Известно, что ПВП в водных растворах склонен как к ионным, так и к гидрофобным взаимодействиям. Поскольку в молекуле БР присутствуют как анионные, так и гидрофобные группировки, взаимодействие ПВП – БР, очевидно, достаточно сильное (по сравнению с другими изученными АП), что и отражается в соответствующих спектрах флуоресценции и ЭСП [25–27].

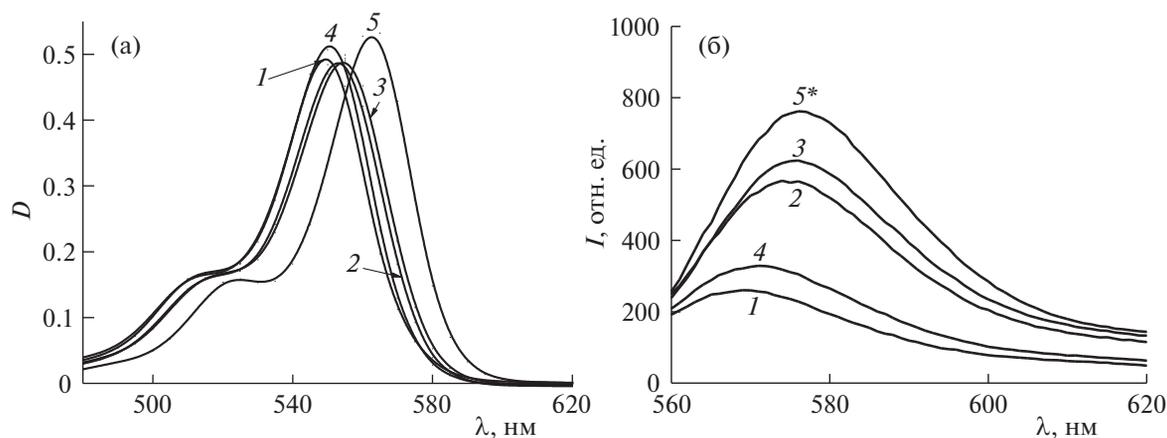


Рис. 3. Электронные спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) БР (1), и БР в присутствии АП: плюрониона F108 (2), F127 (3), ПЭГ (4) и ПВП (5); [БР] = 5×10^{-6} М, концентрации полимеров – 0,1 мас. %; * – БР-ПВП разбавлен в 2 раза, ввиду резкого подъема интенсивности флуоресценции БР в присутствии ПВП.

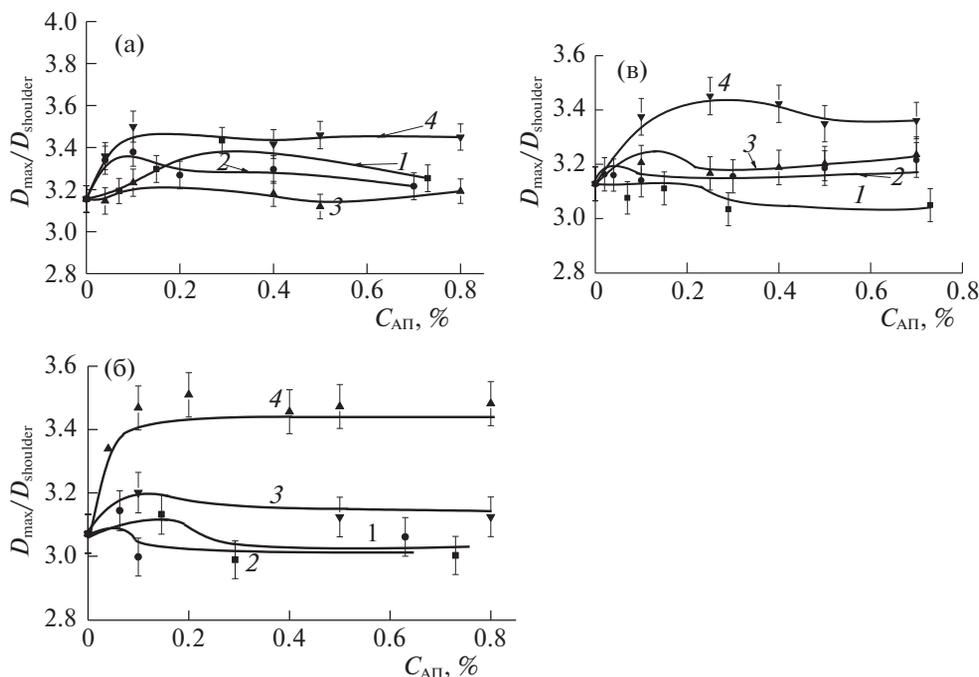


Рис. 4. Зависимости $\varphi = (D_{\max}/D_{\text{shoulder}})$ при концентрациях БР = 2×10^{-6} (а), 5×10^{-6} (б) и 1×10^{-5} (в) М от концентрации полимеров: плуроники F108 (1) и F127 (2), ПЭГ (3), ПВП (4).

По соотношению φ оптических плотностей полос с $\lambda = 550$ и 515 нм ($\varphi = D_{\max}/D_{\text{shoulder}}$) обычно судят об изменении содержания димерной или мономерной формы ксантенового красителя. На рис. 4 представлена зависимость φ при трех концентрациях БР от концентрации всех изучаемых амфифильных полимеров. Так, для чистого БР при $C = 2 \times 10^{-6}$, 5×10^{-6} и 1×10^{-5} М величины φ практически одинаковы $\varphi = 3\text{--}3.1$, что в соответствии с литературными данными, означает, что ксантеновый краситель при данных концентрациях содержит больше мономерных, чем димерных форм [23, 24]. При добавлении полимеров с концентрацией 0.1 мас. % величина φ повышается (до ~ 3.4), что свидетельствует о смещении равновесия мономер \leftrightarrow димер в сторону мономера. Дальнейшее повышение концентрации АП практически не влияет на величину φ , что свидетельствует о сохранении определенного равновесия мономер \leftrightarrow димер даже в присутствии избытка ПВП.

Таким образом, вне зависимости от природы АП, величины φ примерно одинаковы, т.е. определенное количество димерных (или более высоких) агрегатов БР в растворе сохраняется, даже при высоких содержаниях АП.

На рис. 5 приведены зависимости интенсивности флуоресценции I БР (2.0×10^{-6} М) от концентрации амфифильных полимеров. Как уже было упомянуто выше (рис. 2), амфифильные по-

лимеры (0.1%) повышают величину I БР, причем наибольший рост наблюдается в присутствии ПВП. Важно, что как следует из рис. 5, уже при концентрации ПВП 0.04% интенсивность флуоресценции БР (2×10^{-6} М) превышает I исходного БР в 4.5 раза. Дальнейшее увеличение концентрации ПВП практически не меняет интенсивность флуоресценции. Аналогичные зависимости I от концентрации АП были получены для БР с [5×10^{-6} М] и [1×10^{-5} М]. Во всех случаях при концентрации АП выше 0.04% I красителя уже практически не меняется вне зависимости от содержания добавленного АП. Это свидетельствует, очевидно, как о достаточно сильном взаимодействии молекул красителя с фрагментами макромолекул АП, так и о существовании динамического равновесия в системе мономер \leftrightarrow димер БР.

Таким образом, взаимодействие БР с изучаемыми амфифильными полимерами, приводящее к агрегации исходно ассоциированных молекул БР, происходит достаточно эффективно. Это подтверждается и при использовании БР в присутствии АП в качестве фотосенсибилизатора процесса окисления триптофана. При изучении фотосенсибилизирующей активности БР в реакции фотоокисления триптофана и влияния на эффективную константу k_{eff} скорости процесса амфифильных полимеров оказалось, что с увеличением концентрации бенгальского розового уменьшается его фотокаталитическая актив-

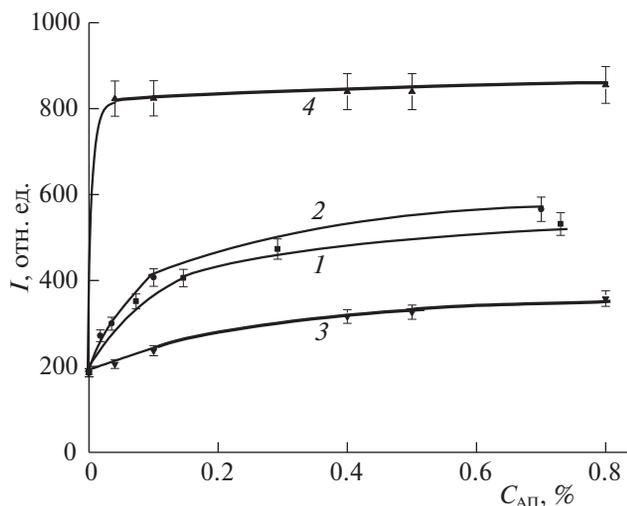


Рис. 5. Зависимости интенсивности флуоресценции бенгальского розового от концентрации полимеров. АП: плюроник F108 (1), плюроник F127 (2), ПЭГ (3), ПВП (4); [БР] = 2×10^{-6} М.

ность, что, возможно, связано с увеличением степени агрегированности БР в водном растворе при увеличении его концентрации (рис. 6).

На рис. 7 приведены зависимости эффективной константы $k_{\text{эфф}}$ скорости фотоокисления триптофана в присутствии БР при трех его концентрациях 2×10^{-6} М, 5×10^{-6} М и 1×10^{-5} М от концентрации амфифильных полимеров. Видно, что в присутствии АП $k_{\text{эфф}}$ процесса (а, следовательно, и фотосенсибилизирующая активность ксантенового красителя) растет. Наибольший рост фотокаталитической активности бенгальского розового наблюдается при концентрациях красителя $(2 \text{ и } 5) \times 10^{-6}$ М в присутствии плюроников F108 (кривая 1) и F127 (2), ПЭГ (кривая 3) с концентрацией 0.1 мас. % (рис. 7 а и б). Уменьшение $k_{\text{эфф}}$ при дальнейшем увеличении концентрации АП, возможно, происходит из-за того, что не только молекулы БР, но и молекулы субстрата (триптофана) взаимодействуют с АП и, с ростом концентрации полимера возрастает вероятность “неэффективного” связывания БР и триптофана макромолекулами АП. Другими словами краситель и субстрат могут связываться с разными фрагментами цепей амфифильных полимеров или с разными макромолекулами АП.

Как следует из рис. 7в, при концентрации БР 1×10^{-5} М амфифильные полимеры незначительно влияют на величину эффективной $k_{\text{эфф}}$ константы скорости фотоокисления триптофана, что, очевидно, связано с высоким содержанием агрегатов красителя при высокой концентрации БР.

Для подтверждения факта связывания амфифильных полимеров с БР методом динамическо-

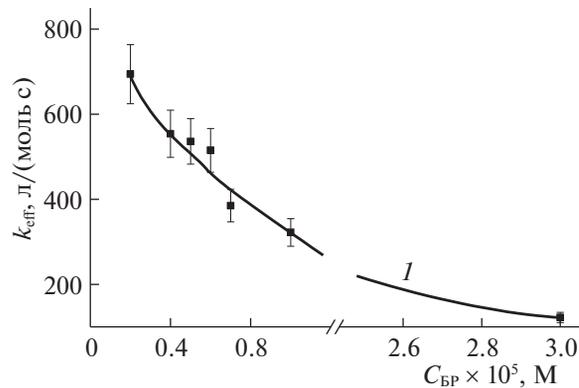


Рис. 6. Зависимость эффективной константы скорости ($k_{\text{эфф}}$) фотоокисления триптофана (1×10^{-4} М) от концентрации БР (1).

го рассеяния света были измерены размеры частиц БР в присутствии и отсутствии полимеров. В качестве АП были взяты плюроник F108, который оказывает наибольшее влияние на фотокаталитическую активность БР, и ПВП, который среди выбранных АП оказывает наибольшее влияние на ЭСП и спектр флуоресценции бенгальского розового. Полученные данные приведены в таблице 1. Из табл. 1 следует, что размер частиц БР (при его концентрации в растворе 10^{-3} М) представлен двумя величинами ~ 161 нм, что можно отнести к агрегатам БР и 0.7 нм, что соответствует единичному размеру молекул красителя. Размер частиц анионного красителя в присутствии АП уменьшается в 1.2–1.5 раза, что подтверждает дезагрегацию молекул бенгальского розового в присутствии амфифильных полимеров.

Таблица 1. Средний размер частиц БР, F108, ПВП и смесей БР-АП в водных растворах, определенный методом динамического рассеяния света

| Образец | Размер частиц, нм |
|------------------------------|-----------------------|
| BR (1×10^{-3} М) | 0.7 ± 0.2 (6%) |
| | 161 ± 1.5 (94%) |
| F108 (1×10^{-3} М) | 5.24 ± 0.15 (90%) |
| | 78.1 ± 0.3 (10%) |
| PVP (1×10^{-3} М) | 6.05 ± 0.5 (66%) |
| | 29 ± 1.5 (34%) |
| BR + F108(1 : 1) | 5.75 ± 0.5 (16%) |
| | 35 ± 1.5 (30%) |
| BR + PVP (1 : 1) | 132 ± 2.5 (54%) |
| | 5.1 ± 0.2 (30%) |
| | 15.4 ± 0.4 (45%) |
| | 108 ± 2.5 (25%) |

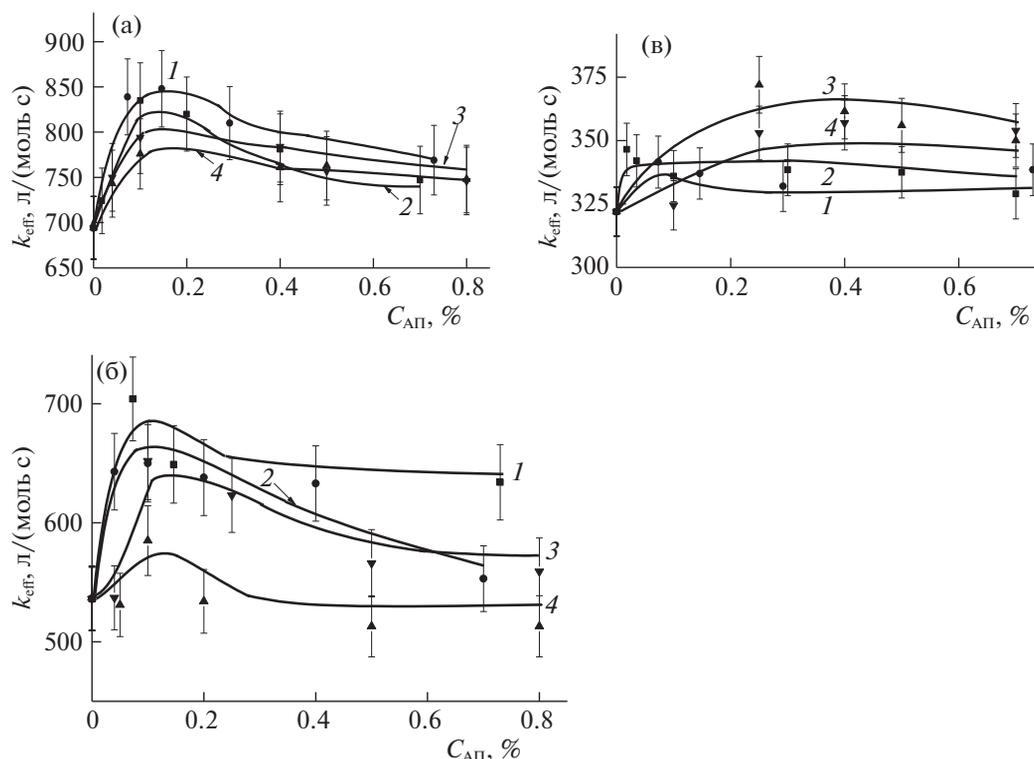


Рис. 7. Зависимости эффективной константы скорости фотоокисления триптофана ($C = 1 \times 10^{-4}$ М) в присутствии БР ($C = 2 \times 10^{-6}$ М (а), 5×10^{-6} М (б)) и 1×10^{-5} М (в) от концентрации АП: плуроник F108 (1), плуроник F127 (2), ПЭГ (3) и ПВП (4). Концентрации полимеров варьировались в пределах 0–0.8 мас. %.

Таким образом, некоторые АП способны повышать фотокаталитическую активность БР. Наибольший эффект достигался при добавлении плуроников F108 и F127. При росте концентраций красителя 2 и 5×10^{-6} М. С ростом концентрации БР (для 1×10^{-5} М) образуются очевидно прочно связанные ассоциаты красителя, которые практически не распадаются в присутствии АП. Наличие взаимодействия между ксантеновым красителем и АП иллюстрируют ЭСП и спектр флуоресценции. С помощью динамического светорассеяния показано, что в двухкомпонентной системе на основе БР-АП размер частиц ксантенового красителя уменьшается в 1.2–1.5 раза.

Наблюдаемая высокая интенсивность флуоресценции БР в присутствии АП, прежде всего ПВП, может стать основой для создания перспективных препаратов на основе бенгальского розового и поливинилпирролидона для терапии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-32-90097 и госзадания № 0082-2019-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ryu J. H., Lee S., Son S. et al. // J. Control. Release. 2014. V. 190. P. 477. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.04.027>
- Josefsen L.B., Boyle R.W. // Theranostics. 2012. V. 2. № 9. P. 916. <https://doi.org/10.7150/thno.4571>
- Chernov V.I., Bragina O.D., Sinilkin I.G. et al. // Vestn. Rentgenol. Radiol. 2016. V. 97. № 5. P. 306. <https://doi.org/10.20862/0042-4676-2016-97-5-306-313>
- Sun W., Luo L., Feng Y. et al. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 23. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adma.202000377>
- Qin J., Kunda N., Qiao G. et al. // Cell Death Dis. 2017. V. 8. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.1038/cddis.2016.473>
- Uppal A., Jain B., Gupta P.K. et al. // Photochem. and Photobiol. 2011. V. 87. № 5. P. 1146. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2011.00967.x>
- Maker A.V., Prabhakar B., Pardiwala K. // J. Clin. Cell. Immunol. 2015. V. 6. № 4. P. 5. <https://doi.org/10.4172/2155-9899.1000343>
- Demartis S., Obinu A., Gavini E. et al. // Dye. Pigment. 2021. V. 188. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109236>
- Fila G., Kasimova K., Arenas Y. et al. // Front. Microbiol. 2016. V. 7. P. 1. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01258>

10. *Rossoni R.D., Junqueira J.C., Santos E.L.S. et al.* // *Lasers Med. Sci.* 2010. V. 25. № 4. P. 581.
<https://doi.org/10.1007/s10103-010-0765-1>
11. *Amescua G., Arboleda A., Nikpoor N. et al.* // *Cornea.* 2017. V. 36. № 9. P. 1141.
<https://doi.org/10.1097/ICO.0000000000001265>
12. *Корнишева В.Г.* // *Проблемы медицинской микологии* 2015. Т. 17. № 1. С. 3.
13. *Kochevar I.E., Redmond R.W.* // *Methods in Enzymol.* 2000. V. 319. P. 20.
[https://doi.org/10.1016/s0076-6879\(00\)19004-4](https://doi.org/10.1016/s0076-6879(00)19004-4)
14. *Paulino T.P., Magalhaes P.P., Thedei G. et al.* // *Mol. Biol. Educ.* 2005. V. 33. № 1. P. 46.
<https://doi.org/10.1002/bmb.2005.494033010424>
15. *Xu D., Neckers D.C.* // *J. Photochem. and Photobiol. A Chem.* 1987. V. 40. P. 361.
[https://doi.org/10.1016/1010-6030\(87\)85013-X](https://doi.org/10.1016/1010-6030(87)85013-X)
16. *Neckers D.C.* // *J. Photochem. and Photobiol. A Chem.* 1989. V. 47. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/1010-6030\(89\)85002-](https://doi.org/10.1016/1010-6030(89)85002-)
17. *Fini P., Castagnolo M., Catucci L. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2004. V. 418. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.11.041>
18. *Shrestha A., Kishen A.* // *Photochem. and Photobiol.* 2012. V. 88. № 3. P. 577.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2011.01026.x>
19. *Wang X.L., Zeng Y., Zheng Y.Z. et al.* // *J. Chem. – A Eur.* 2011. V. 17. № 40. P. 11223.
<https://doi.org/10.1002/chem.201100975>
20. *Aksenova N.A., Zhientaev T.M., Brilkina A.A. et al.* // *Photonics Lasers Med.* 2012. V. 1. № 1. P. 189.
<https://doi.org/10.1515/plm-2013-0011>
21. *Rudenko T.G., Shekhter A.B., Guller A.E. et al.* // *Photochem. and Photobiol.* 2014. V. 90. № 6. P. 1413.
<https://doi.org/10.1111/php.12340>
22. *Batrakova E.V., Dorodnych T.Y., Klinskii E.Y. et al.* // *Br. J. Cancer.* 1996. V. 74. № 10. P. 1545.
<https://doi.org/10.1038/bjc.1996.587>
23. *Mendes B., Kassumeh S., Aguirre-Soto A. et al.* // *Photochem. and Photobiol.* 2021. P. 1.
<https://doi.org/10.1111/php.13379>
24. *Chang C.C., Yang Y.T., Yang J.C. et al.* // *Dye. Pigment.* 2008. V. 79. № 2. P. 170–175.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.02.003>
25. *Курш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды М.: Наука, 1998. 252 с.
26. *Ghiggino K.P., Brown J.M., Launikonis A. et al.* // *Aust. J. Chem.* 1988. V. 41. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.1071/CH9880009>
27. *Maruthamuthu M., Sobhana M.* // *J. Polym. Sci. A1.* 1979. V. 17. № 10. P. 3159.
<https://doi.org/10.1002/pol.1979.170171008>

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

УДК 544.032.14

**БИОФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ СТАБИЛЬНЫХ
НАНОЧАСТИЦ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ (ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА)**© 2022 г. И. Н. Кузнецова^{а,*}^аРоссийский научно-исследовательский институт гематологии и трансфузиологии Федерального медико-биологического агентства, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: Kuz-ir@inbox.ru

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Обоснованы теоретические вопросы модификации физико-химических и биофизических свойств перфторуглеродов (ПФУ) и фосфолипидов (ФЛ) – компонентов наночастиц, определяющих целостность их структуры. Обозначены технические приёмы модификации физико-химических свойств перфтордекалина (ПФД), а также прочности липосомальной структуры ФЛ. Приведены примеры сохранения стабильности полученных наночастиц ПФД/ФЛ в течение 1–2 лет хранения в незамороженном состоянии.

Ключевые слова: перфторуглероды (ПФУ), наночастицы, фосфолипиды (ФЛ), структура, модификация, стабильность

DOI: 10.31857/S0044453722050181

Способность жидких перфторуглеродов (ПФУ) растворять большие количества газов и химическая инертность этих соединений послужили фундаментом для разработки на их основе кровезаменителя с функцией транспорта кислорода. Создание препаратов данного типа – социально-значимая задача, поскольку снижает потребность в донорской крови, что особенно важно в период возникновения критических ситуаций: военные конфликты, аварии, эпидемии и др. За период становления и развития этой проблемы (начиная с середины и до конца 20 века) были решены многие задачи: выбор ПФУ компонентов и эмульгаторов для создания фармакопейного продукта; необходимая степень их очистки как сырья; методы получения эмульсионных форм препаратов путём диспергирования в связи с тем, что ПФУ практически не растворимы в воде; предварительное их медико-биологическое изучение на различных моделях; создание фармакологических форм препаратов и их доклиническое и клиническое изучение. Наиболее известные препараты эмульсионного типа [1, 2]: флюозол ДА (Япония, эмульгатор – смесь плуроника F-68 и фосфолипидов (ФЛ)); оксигент (США, эмульгатор – ФЛ); перфторан (РФ, эмульгатор – проксанол П-268). Основу эмульгирующих составов флюозола и перфторана составляет блок-сополимер оксида этилена и оксида пропилена разных марок F-68 и П-268. Оба хоро-

шо растворимы в воде, но не обеспечивают надёжной стабилизации эмульгированных частиц. Вследствие этого флюозол ДА и перфторан должны храниться в замороженном состоянии (~–18°C). Для оксигента разрешено хранение в охлаждённом состоянии (~+4°C). Всем препаратам в разной степени свойственны побочные эффекты системного характера (реактогенность), проявляемые на разных этапах клинических испытаний [3–5]. Причины этого до конца не выяснены. До настоящего времени на рынке лекарственных средств отсутствуют эффективные ПФУ препараты-переносчики кислорода.

Большая часть исследований указанных препаратов касались клинико-биологических аспектов их применения. Физико-химические механизмы их действия, как причина достигнутого эффекта, как правило, не рассматривались. Не обосновывались требования стабильности к наночастицам, как активному началу эмульсионного биопрепарата. Вместе с тем, именно физико-химические свойства наночастиц ПФУ и определяют проявление и сохранение функциональной активности биопрепарата, предназначенного для внутривенного введения.

Задачи настоящей работы: рассмотреть физико-химические свойства ПФУ и ФЛ как биоматериала для создания стабильных наночастиц; обосновать важность понятия структуры применительно к наночастицам ПФУ биомедицинско-

Таблица 1. Физико-химические свойства ПФУ, составляющих основу медицинских препаратов [6]

| Свойства | ПФД | ПФТПА | ПМЦП | ПФОБ | ПФДБ |
|---|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Химическая формула | C ₁₀ F ₁₈ | C ₉ F ₂₁ N | C ₁₂ F ₂₃ N | C ₈ F ₁₇ Br | C ₁₀ F ₂₁ Br |
| Молекулярная масса, г/моль | 462 | 521 | 595 | 499 | 599 |
| Температура кипения, °С | 142 | 131 | 168 | 143 | 180 |
| Давление пара, мм Hg, (37°С) | 12.7 | 18.0 | 2.0 | 10.5 | 1.5 |
| Критическая температура растворения, T _{кр} , °С | 22 | 44 | 40 | -20 | 7 |
| Растворимость кислорода мл/100 мл (об. %), (37°С) | 40 | 45 | 40 | 53 | — |
| Период полувыведения, t _{1/2} | 7 | 65 | 90 (60) | 4 | 40 |

Обозначения: ПФД – перфтордекалин, ПФТПА – перфтортрипропиламин, ПМЦП – перфторметилциклогексилпиперидин, ПФОБ – перфтороктилбромид, ПФДБ – перфтордибутилбромид; ПФД/ПФТПА составляют основу препарата флюосол-ДА, ПФД/ПМЦП – препарата перфторан, ПФОБ/ПФДБ – основа различных марок препарата оксигент.

Таблица 2. Сводные данные по составу препаратов флюосол-ДА (Япония), перфторан (Россия), оксигент (США) [6]

| Составные части препаратов | Концентрация (мас. %/объем) | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | Флюосол ДА | Перфторан | Оксигент | | |
| | | | AF0104 | AF0143 | AF0144 |
| ПФД | 14 | 13 | — | — | — |
| ПФТПА | 6 | — | — | — | — |
| ПМЦП | — | 6.5 | — | — | — |
| ПФОБ | — | — | 90 | 87 | 58 |
| ПФДБ | — | — | — | 3 | 2 |
| Плюроник F-68 (проксанол-268) | 2.72 | 4 | — | — | — |
| Фосфолипиды | 0.4 | — | 4 | 5.4 | 3.6 |
| Калия олеат | 0.032 | — | — | — | — |
| Буфер | CO ₃ ²⁻ | CO ₃ ²⁻ | PO ₄ ³⁻ | PO ₄ ³⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Двухвалентные катионы | + | + | — | — | — |

Примечание. Различия эмульсионных препаратов, наряду с ПФУ-фазой, касаются в основном водно-солевого состава.

го назначения, а также разработанных физико-химических методов контроля их качества; рассмотреть некоторые теоретические аспекты биофизической химии взаимодействия ПФУ и эмульгатора на основе ФЛ; предложить практические рекомендации получения стабильных структурированных наночастиц на основе ПФУ и ФЛ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ И ФОСФОЛИПИДОВ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

ПФУ, предназначенные для создания на их основе медицинских препаратов, представляют собой полностью фторированные органические соединения разных классов. По внешнему виду это – прозрачные бесцветные жидкости без запаха, в ~2 раза тяжелее воды. Показатель преломления

этих сред меньше, чем у воды. В табл. 1 приведены физико-химические параметры ПФУ медицинского назначения, в табл. 2 – схематически сведения о составах препаратов, разрешённых к клиническому применению, суммированные в работе [6].

Для всех ПФУ характерно отсутствие химического сродства (химической связи) ПФУ с газами крови. Аномально высокая способность растворять газы – следствие проявления слабых межмолекулярных сил (при прочности внутримолекулярной связи C–F (485.6 кДж/моль)). Содержание O₂ в указанных ПФУ находится в пределах 40–50%, если давление над жидкостью составляет 760 мм. В живом организме парциальное давление O₂ ≈ 150 мм, соответственно, количество растворённого кислорода будет меньше (закон Генри–Дальтона).

Не обнаружено достоверных связей между молекулярной массой, температурой кипения и

упругостью пара, указывающих на предпочтительный выбор того или иного ПФУ для биологических целей. Однако, особого внимания заслуживает критическая температура растворения ПФУ в гексане ($T_{кр}$); это – температура, при которой смешиваются друг с другом равные объемы исследуемого соединения и гексана. Обычно ее рассматривают как меру относительной растворимости ПФУ в липидах, которая характеризует скорость их прохождения через клеточные мембраны. Чем ниже $T_{кр}$, тем лучше соединение растворимо в липидах, и тем оно быстрее выводится из организма. Величина $T_{кр}$ – один из основных, хотя отчасти и условных, параметров для выбора ПФУ в качестве основы “искусственной крови”, как быстро выводящийся компонент препарата. Для препаратов медицинского назначения длительность пребывания в органах рассматривается как неблагоприятный фактор. Низкие значения этого параметра для ПФД и ПФОБ обуславливают перспективу их включения в состав нового ПФУ препарата.

Фосфолипиды – соединения природного происхождения; чаще всего – эфиры глицерина (трёхатомного спирта), две ОН-группы которого связаны с монокарбоновыми кислотами, третья – с фосфатидной кислотой. Молекулы липидов и фосфолипидов содержат как полярные (гидрофильные), так и неполярные (гидрофобные) группы, т.е. являются амфифильными молекулами и способны образовывать в водной среде различные молекулярные ассоциаты.

Считается, что использование ФЛ в качестве эмульгатора ПФУ при диспергировании допускает возможность тепловой стерилизации конечного продукта, т.е. эмульсии [7]. Использование водорастворимого эмульгатора плуроника или проксанола для получения ПФУ препаратов-кровезаменителей этому условию не отвечает. Тепловая стерилизация – одно из необходимых требований GMP, направленное на улучшение потребительских свойств любого препарата, предназначенного для внутривенного введения, так как предполагает и обосновывает отсутствие биологических загрязнений в препарате.

Следует отметить, что технология получения и очистки ПФУ относится к числу трудоёмких и энергозатратных производств. Трудно ожидать, что в ближайшее время будут синтезированы новые ПФУ, идеально пригодные для использования в биологии и медицине. Рассмотрение и анализ материаловедческих свойств изученных в настоящее время ПФУ и ФЛ показало следующее. Теоретически разработка новых стабильных наночастиц ПФУ может идти по пути создания сложных композиционных структур и перфторуглеродной основы частиц, и эмульгирующего состава ФЛ. Определенное построение внутрен-

ней структуры компонентов открывает возможность управлять их физико-химическими и поверхностными свойствами и создавать новые биоматериалы, т.е. стабильные наночастицы ПФУ.

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ И СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ ПФУ

Для использования в медико-биологических целях ПФУ диспергируют в водной среде в присутствии ПАВ, которые образуют на поверхности частиц структурно-механический барьер и обеспечивают, тем самым, сохранение их стабильности. “Реальные” эмульгированные частицы ПФУ имеют структуру двухслойного шара (корпускулы), в центре которого находится ПФУ (агрегатное состояние – жидкость), образующего ядро частицы. На поверхности корпускулы расположен слой эмульгатора [8]. Состояние оболочки эмульгатора, её структура зависит как от природы ПФУ, так и от природы эмульгатора. На это обстоятельство впервые обратили внимание японские учёные при изучении различных марок препарата флюозол [9].

Согласно теоретическим [8] и экспериментальным [9] результатам, толщина поверхностного слоя эмульгатора, содержащего ФЛ, находится в пределах ~5–10% от среднего диаметра частиц. Таким образом, толщина поверхностного слоя ПАВ для частиц диаметром 100–200 нм ориентировочно сопоставима с модельными структурами клеточных мембран или бислойных липидных плёнок [10].

Следует отметить, что газы O_2 , CO_2 и др. не образуют комплексов с молекулами ПФУ. Главное условие выполнения частицами ПФУ газотранспортной функции при циркуляции в сосудистом русле – сохранение корпускулярной природы частиц, т.е. два свойства наночастиц ПФУ (функциональная активность и стабильность) тесно связаны друг с другом.

Количество любого газа, содержащегося в эмульсии ПФУ, может быть рассчитано в соответствии с физическими законами их растворимости, исходя из парциального давления газа и объёмного соотношения фракций ПФУ/ H_2O [11]. Формально физико-химические законы транспорта газов эмульсиями ПФУ, доказанные на различных моделях в опытах на животных и в условиях *in vitro*, выполнимы для этих сред и в условиях *in vivo*. Вместе с тем, с точки зрения биофизики, попадание частиц ПФУ в сосудистое русло означает для них дополнительное нежелательное воздействие окружающей среды. Вследствие этого “стресс-воздействия”, из-за разведения среды и взаимодействия с биологическими структурами плазмы и клетками крови, поверхностные свойства частиц, их стабильность изме-

нятся, что может оказать непредсказуемое влияние на нормальные условия доставки газов в этих “экстремальных” условиях.

Ясно, что для ПФУ-препаратов медико-биологического назначения необходимо ввести и использовать понятие структуры наночастиц для оценки стабильности *in vitro*, что имеет прогностическое значение для сохранения корпускулярности частиц *in vivo* [12].

Для теоретического описания и анализа изменений структуры наночастиц выделены следующие представления и предложен адекватный информационный аппарат (т.е. конкретная прикладная биоинформатика) для оценки их качества, который включает определение следующих физико-химических параметров [13, 14]:

– размер и распределение частиц по размерам, весьма информативен для этих целей метод спектра мутности [15, 16];

– однородность природы частиц в эмульсии, которая связана с особенностью свойств используемых соединений ПФУ и ФЛ: ПФУ практически не растворимы в воде и являются плохими растворителями для большого числа веществ, в том числе и для ФЛ [17, 18] (Вследствие этого в эмульсии могут присутствовать два типа частиц: частицы с прочной связью ФЛ с фторуглеродным ядром частиц и свободные или липосомальные ФЛ. Однородность природы частиц характеризуется совпадением (в пределах погрешности измерений) экспериментальных и расчётных значений мутности: $\tau_{\text{экс}}$ и $\tau_{\text{расч}}$) [19].);

– сохранение поверхностных свойств частиц в определённом интервале значений, который определяют с помощью косвенного параметра — индекса взаимодействия эмульгированных наночастиц с модифицированной сывороткой крови $K\tau$ [20].

Наблюдение за комплексом указанных физико-химических параметров характеризует сохранение (или изменение) целостности структуры частиц и имеет определенную предсказательную силу, характеризующую качество препаратов (стабильность и реактогенность) [12].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОСТРОЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПФУ

Все препараты на основе эмульгированных наночастиц ПФУ по определению — метастабильные среды. Их стабильность определяется прочностью структурно-механического барьера вокруг перфторуглеродной поверхности частиц. Попытки ряда исследователей идти по пути подбора оптимального ФЛ-эмульгатора не увенчались успехом [21]. Постановка и решение этого вопроса выходит за рамки классической коллоид-

ной химии. Здесь требуются более широкий подход, который можно отнести к методам биофизической химии или мембранологии, и создание биомембранной поверхности частиц [10].

Успешное решение этого вопроса сводится к постановке и решению двух самостоятельных задач. Во-первых, модификации перфторуглеродной основы путем введения другой ПФУ-добавки, которая способна увеличить силу взаимодействия (адгезию) между модифицированной основой частицы и эмульгатором, т.е. ФЛ. Во-вторых, модификация свойств молекул эмульгатора ФЛ путем перевода их в другую форму с изменением их стерической ориентации в эмульгирующей водной среде.

В случае синергизма взаимодействия модифицированных компонентов ПФУ и эмульгирующей среды может быть получен ожидаемый эффект: увеличение стабильности структуры новых наночастиц ПФУ.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ И ФОСФОЛИПИДОВ

Этап 1. Обоснование модифицированного состава ПФУ-фазы наночастиц. Анализ биофизических свойств ПФУ-материалов (табл. 1) показал, что наиболее перспективными компонентами для новой среды могут быть ПФД или ПФОБ, как наиболее быстро выводящиеся из организма соединения. Из всех названных ПФУ только ПФОБ вследствие самых низких значений $T_{\text{кр}}$ имеет хороший контакт и частичную взаимную растворимость с ФЛ. Вместе с тем, именно благодаря этому свойству организация структурно-механического барьера для частиц ФЛ/ПФОБ не является достаточно жёсткой, не обладает “упругостью” и не может обеспечить сохранение целостности структуры при различного рода воздействиях. Поэтому в качестве основного компонента, пригодного для модификации внутренней структуры наночастиц следует выбирать ПФД. Для увеличения его слабого контакта с ФЛ к фазе ПФД в качестве добавки в наших работах был использован ПФОБ. Кроме того, известно стабилизирующее действие ПФТПА в качестве дополнительного агента в составе ПФД-фазы эмульсии для препаратов флюосол и перфторан (табл. 2). Этот принцип использования второго компонента, замедляющего процесс разрушения эмульсий ПФУ по Оствальду, используется при получении всех разработанных ПФУ-препаратов. В результате для модификации основного компонента ПФД в частицах целесообразно использовать смешанную добавку ПФОБ/ПФТПА.

Выбранная двухкомпонентная добавка ПФОБ/ПФТПА обладает двумя противоположными, отличными по форме, механизмами стабилизации фазы ПФД-наночастиц. Во-первых, внутренним механизмом: увеличение силы сцепления молекул ФЛ, как эмульгатора, вокруг частиц с молекулами ПФД и ПФОБ внутри частиц. Во-вторых, внешним механизмом: замедлением процесса молекулярной перегонки молекул ПФД через водную среду по Оствальду за счёт ПФТПА. Этот смешанный двойственный механизм является новым, неизвестным и существенным признаком стабилизации инфузионных сред на основе ПФД/ФЛ.

Этап 2. Модификация эмульгирующей способности фосфолипидов по отношению к перфторуглеродам. Принципиальным является вопрос, насколько могут ФЛ обеспечить прочность структурно-механического барьера вокруг эмульгированных частиц, поскольку ФЛ не растворимы в воде и не являются хорошими липофильными агентами для различных ПФУ. Теоретически увеличение прочности связи молекул ФЛ с ПФУ может быть достигнуто путем создания направленной ориентации гидрофобной части молекул ФЛ по отношению к ПФУ. Известно, что при низкой концентрации взвеси ФЛ в водной среде образуются простые липосомы [10]. В этом случае гидрофобные части молекул ФЛ, “головки”, находятся с внешней стороны липосомы, а гидрофильные части “хвосты” обращены внутрь. В таком состоянии гидрофобная часть молекул ФЛ стремится к гидрофобным молекулам ПФУ. Вследствие этого ФЛ в липосомальной форме обладают большей поверхностной активностью (адсорбцией) прилипания к поверхности ядра частиц, т.е. к ПФД. В результате при определенном соотношении фаз ПФД/ФЛ (липосомальная форма) прикрепленные молекулы ФЛ выполняют роль структурно-механического барьера. При этом липосомы в качестве самостоятельной субстанции в водной среде эмульсии отсутствуют.

Сохранение корпускулярности наночастиц при разного рода воздействиях зависит еще и от стабильности “микроструктуры” адсорбционного ФЛ-слоя, т.е. от прочности межмолекулярных связей молекул ФЛ. В соответствии с основными положениями мембранологии и биофизики мембран [10], увеличение прочности собственной липосомальной структуры ФЛ может быть достигнуто с помощью их полимеризации, а также путем усложнения состава липидного эмульгатора за счет введения дополнительного компонента (адьюванта), который может встраиваться в межмолекулярные фосфолипидные образования. По сути оба приема – это моделирование ситуации в биомембранах.

Следует отметить, что технологически оба этапа представляют первоначально два самостоятельных процесса, которые в дальнейшем объединяются: подготовленную ПФУ-смесь компонентов диспергируют в водном липосомальном эмульгаторе ФЛ с помощью гомогенизатора высокого давления. Это – общепринятый приём. Конечный результат зависит от типа оборудования, применения допустимых режимов диспергирования, а также от температурного фактора в реакторе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем аналитическом обзоре подчёркивается важность сохранения структуры наночастиц ПФУ в обеспечении эффективности эмульсионного биопрепарата. Это – новый подход в решении проблемы. Ранее (20 век) разработчики указанных препаратов (табл. 2) данный аспект не рассматривали и не учитывали. Выдвинутое в наших исследованиях понятие структуры наночастиц ПФУ для биопрепарата имеет ключевое значение. В этом случае становится возможным рассматривать отдельно физико-химические свойства элементов структуры и обосновывать роль их взаимодействия для построения стабильной структуры частиц в целом.

Сформулированные нами рабочие теоретические принципы и практические аспекты их применения были использованы в наших исследованиях [22, 23]. Показано, что наночастицы ПФД/ФЛ, полученные нами согласно приведённым рекомендациям, сохраняют критические параметры в течение одного-двух лет хранения в замороженном состоянии при $\sim +4$ С. Сохраняются следующие физико-химические параметры: средний диаметр и распределение частиц по размерам, однородность природы эмульгированных частиц, а также их поверхностные свойства, т.е. сохраняется корпускулярная природа частиц (или структура двухслойного шара [7]). Полученные экспериментальные результаты доказывают правомерность приведенных теоретических положений о перспективах создания сложных композиционных материалов как компонентов двухслойных частиц ПФУ. Последнее обстоятельство позволяет решать прикладные технологические задачи получения стабильных ПФУ-биопрепаратов.

В литературе мы не встретили сведений об обоснованных подходах увеличения стабильности эмульсионных ПФУ-препаратов, а также о работах, в которых был бы достигнут подобный уровень стабильности наночастиц ПФУ при сохранении их структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riess J.G. // Chemical Review. 2001. Т. 101. Р. 2797.

2. Кузнецова И.Н. // Хим.-фарм. журн. 2003. Т. 37. № 8. С. 20.
3. Coch C.S., Cushing M.M. // Crit. Care Clin. 2009. V. 2. P. 399–414. 2008.12.007
<https://doi.org/1016/j/jccc>
4. Henkel-Hanke T., Oleck M. // Am. As. Nurse Anesthetist J. 2007. V. 75. № 3. P. 205.
5. Маевский Е.И., Аксёнова О.Г., Богданова Л.А. и др. // Вестн. службы крови России. 2001. № 4. С. 23.
6. Riess J.G., Flaim S.F., Klein D.H., Weers J.G. // Сб. науч. трудов: Физиологическая активность фторсодержащих соединений (эксперимент и клиника). Пушкино, 1995. С. 73–90.
7. Lowe K.C. // Art. Cells, Blood Substit., Immobil. Biotech. 2000. Т. 28. № 1. P. 25.
8. Кузнецова И.Н., Безрукова А.Г., Лопатин В.Н. и др. // Биофизика 1988. Т. 33. № 1. С. 126.
9. Naito R., Yokoyama K. Perfluorochemical Blood Substitutes. Technical Information Series No. 5. The Green Cross Corporation. 1–47, Chome, Joto-ku, Osaka, Japan, 1978.
10. Накагаки М. Физическая химия мембран. М.: Мир, 1991. 254 с.
11. Кузнецова И.Н. // Хим.-фарм. журн. 1988. № 9. С. 1039.
12. Kuznetsova I.N. // J. Physics: Conference Series. 2011. V. 291. P. 012022.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/012022>
13. Кузнецова И.Н. Функциональная активность и стабильность эмульсий перфторуглеродов: Дис. ...докт. биол. наук. СПб.: Рос. НИИ гематологии и трансфузиологии, 1999. 319 с.
14. Kuznetsova I.N. // Current Bionanotechnology. 2015. V. 1. P. 51.
15. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977. 177 с.
16. Кузнецова И.Н., Кругляк З.А. // Хим.-фарм. журн. 1987. Т. 31. № 12. С. 1492.
17. Задымова Н.М., Цикурина Н.Н., Потешина М.В. // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 3. С. 347.
18. Sole-Violan L., Devallez B., Postel M. et al. // New J. Chem. 1993. V. 17. № 8–9. P. 581.
19. Кузнецова И.Н., Юрченко В.С., Кочеткова Г.А. // Хим.- фарм. журн. 2009. Т. 43. № 7. С. 34.
20. Кузнецова И.Н., Гохман Н.С., Лаврова Ю.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1884.
21. Tarara T.E., Malinoff S.H., Pelura T.J. // Artificial Cells, Blood Substitutes, and Immobilization Biotechnology, 1994. V. 22. № 4. С. 1287.
22. Кузнецова И.Н., Юрченко В.С., Кочеткова Г.А. // Хим.- фарм. журн. 2012. Т. 46. № 2. С. 52. Kuznetsova I.N., Yurchenko V.S., Kochetkova G.A. // Pharmaceutical Chemical Journal. 2012. V. 46. № 2.
<https://doi.org/10.1007/s11094-012-0745-9>
23. Кузнецова И.Н., Старицына Н.Н., Лянгузов А.Ю. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 443. Kuznetsova I.N., Staritsyna N.N., Lianguzov A.Yu. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 3. P. 608.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420020211>
<https://doi.org/10.31857/S0044453720020211>

КРАТКОЕ
СООБЩЕНИЕ

УДК 542.943-92

О МЕХАНИЗМЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2022 г. В. М. Фомин^а, Н. Н. Шуклина^{а,*}

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

*e-mail: niih325@bk.ru

Поступила в редакцию 02.10.2021 г.

После доработки 02.10.2021 г.

Принята к публикации 19.10.2021 г.

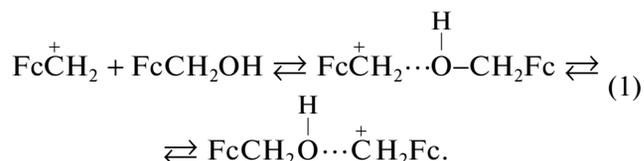
Методом электронной спектроскопии показано, что образование катиона ферроцена при протонировании FcCH_2COOH хлорной кислотой в диоксане — результат редокс-изомерии карбокатиона FcC^+H_2 , образующегося при фрагментации первичного продукта протонирования — ацилиевого иона $\text{FcCH}_2\text{C}^+\text{O}$. Установлен экстремальный характер зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентрации FcCH_2COOH , обусловленный ее реакцией с FcC^+H_2 , что отличает этот процесс от процессов протонирования других производных ферроцена.

Ключевые слова: ферроценилуксусная кислота, протонирование, ферроценилкарбениевый ион, катион ферроцена, кинетические закономерности

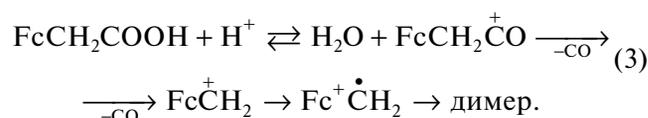
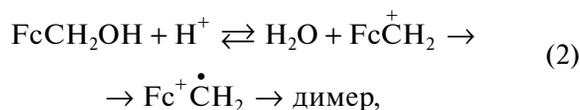
DOI: 10.31857/S0044453722050119

Явление редокс-изомерии α -ферроценилкарбениевых ионов, образующихся при протонировании производных ферроцена с различными функциональными группами, в соответствующие катионы ферроцена — одно из наиболее уникальных в химии ферроцена, принимаем во внимание особенности ее протекания [1–4].

В работе [2] было показано, что при протонировании ферроценилметанола FcCH_2OH (соединение 1) хлорной кислотой (НХ) в диоксане в зависимости от соотношения начальных концентраций $[\text{HX}]_0/[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$ в реакционной смеси можно зафиксировать образование либо карбокатиона FcC^+H_2 по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм, если $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{HX}]_0$, либо катиона ферроцена $\text{Fc}^+\text{C}^+\text{H}_2$ в виде его димера по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 628$ нм, если $[\text{HX}]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$, образующегося в результате редокс-изомерии FcC^+H_2 . Отсутствие такого превращения при избытке FcCH_2OH относительно НХ обусловлено стабилизацией карбокатиона в результате его координации с материнским соединением с образованием комплекса, который может существовать в виде двух равновесных структур:



Точно такой же спектр катиона ферроцена был зафиксирован при протонировании ферроценилуксусной кислоты FcCH_2COOH (соединение 2) в диоксане в условиях избытка хлорной кислоты [3]. Исходя из этого, а также полной аналогии в изменении окраски раствора с желтой до зеленой, характерной для FcC^+H_2 при смешении соединения 1 и соединения 2 с хлорной кислотой, авторы [3] предположили, что именно карбокатион FcC^+H_2 служит источником образования катиона ферроцена при протонировании соединения 2, что отражено в приведенных ниже уравнениях и результатах кинетического анализа схемы протонирования этого соединения в указанных выше условиях:



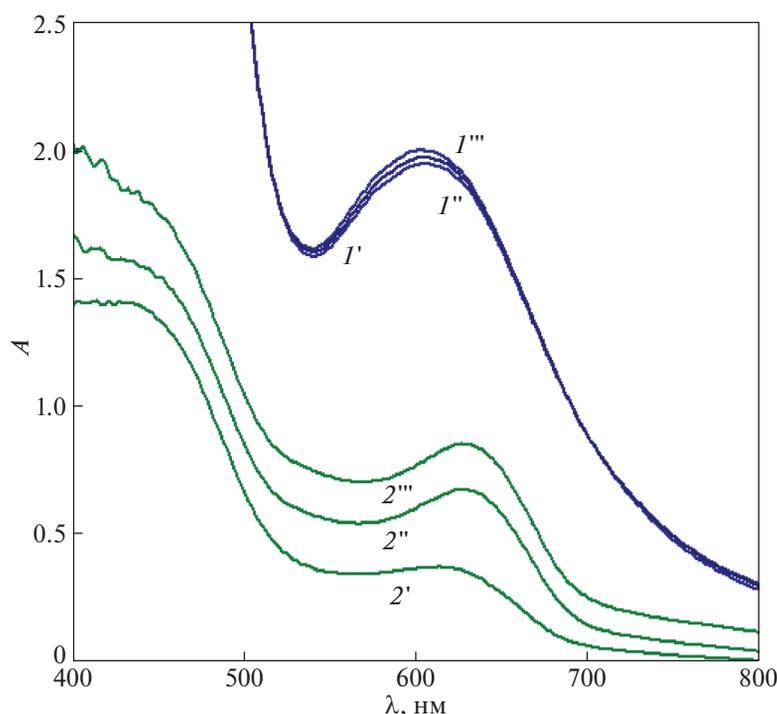


Рис. 1. Электронные спектры реакционных смесей в диоксане: *I* – соединение 1 + HClO_4 ; $C^0(\text{МК}) = 0.05 \text{ М}$, $C^0(\text{НХ}) = 0.001 \text{ М}$; *2* – соединение 2 + HClO_4 ; $C^0(\text{МК}) = 0.1 \text{ М}$, $C^0(\text{НХ}) = 0.001 \text{ М}$; $t = 15$ (*I'*), 151 (*I''*), 167 с (*I'''*); $t = 10$ (*2'*), 25 (*2''*), 175 с (*2'''*).

Настоящая работа – продолжение исследований в этой области с целью установления более полной картины процесса протонирования соединения 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения снимали на спектрометре Shimadzu UV-1800 в области 200–1100 нм в атмосфере аргона с использованием кварцевых кювет. Работу проводили в режиме сканирования по длине волны с последующей обработкой спектра для нахождения скорости реакции по кинетическим кривым.

Использованные растворители имели квалификацию “х.ч.” и “ч.д.а.” и дополнительной очистке не подвергались.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что образование катиона ферроцена при протонировании соединения 2 в диоксане наблюдается как при $[\text{НХ}]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0$, так и при $[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$ в отличие от протонирования соединения 1 в аналогичных условиях, т.е. при $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$, когда образующийся карбокатион FcC^+H_2 стабилен и не склонен к редокс-изомерии (рис. 1). Такая же картина наблюдается и при протонировании дру-

гих производных ферроцена (МК) – FcCOOH , FcCOCH_3 , взятых в избытке по сравнению с кислотой [4]. Электронные спектры тех же реакционных смесей, т.е. содержащих соединения 1 или 2 и НХ, при $[\text{НХ}]_0 \gg [\text{МК}]_0$ полностью идентичны и содержат только полосы поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ нм}$.

Следует отметить, что при замене диоксана на этанол, ацетонитрил или ДМФА выход катиона ферроцена при протонировании МК становится неизмеримо меньше по причинам, изложенным в [3, 4].

Особенность протонирования соединения 2 в диоксане в условиях, когда $[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 \gg \gg [\text{НХ}]_0$, состоит в том, что электронный спектр раствора в начальный момент времени после смешения реагентов содержит полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 610\text{--}615 \text{ нм}$ (в разных опытах), которая смещается в длинноволновую область по мере протекания реакции до положения, свойственного полосе поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{\text{max}} = 626\text{--}628 \text{ нм}$. Начальный спектр и фиксирующее смещение наблюдаемой полосы поглощения свидетельствуют о том, что она является результатом наложения друг на друга полосы поглощения карбокатиона FcC^+H_2 с $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$, образующегося в начале реакции, и полосы поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ нм}$, образующе-

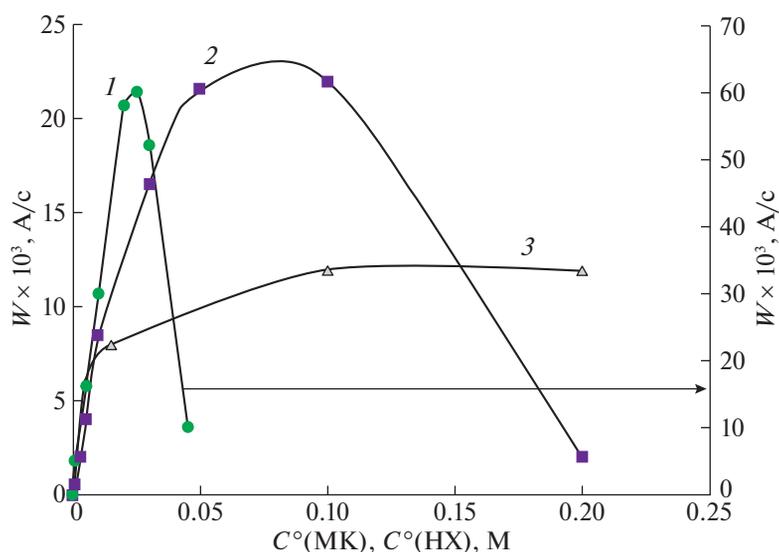


Рис. 2. Зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентрации МК (1, 2) и НХ (3) при протонировании соединения 1 (1) и 2 (2, 3); $C_{\text{НХ}}^0 = 0.1 \text{ М}$ (1, 2), $C_2^0 = 0.001 \text{ М}$ (3).

гося в результате редокс-изомерии карбокатиона на более поздних стадиях процесса. Полученный результат служит прямым подтверждением схемы протонирования соединения 2, представленной уравнением (3). Сам факт редокс-изомерии FcC^+H_2 при избытке соединения 2 относительно НХ свидетельствует о том, что стабилизации карбокатиона за счет координации с материнским соединением явно недостаточно, чтобы исключить его редокс-изомерию. В то же время зависимость скорости накопления катиона ферроцена W_{Fc^+} от концентрации соединения 2 имеет экстремальный характер, как и ранее установленная зависимость $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCH}_2\text{OH}]_0)$ (рис. 2), что, как уже отмечалось выше, является результатом стабилизации FcC^+H_2 по реакции (1) при $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$, исключаяющей его редокс-изомерию. Полученный результат указывает на то, что есть другой способ связывания FcC^+H_2 при увеличении концентрации соединения 2, который приводит к появлению указанной экстремальной зависимости. Этот способ – реакция карбокатиона с исходным соединением, чему способствует достаточно высокая кислотность последнего ($pK = 7.9$):



причем подобная реакция вообще – одно из наиболее характерных свойств карбокатионов [5].

Обращает на себя внимание, что максимальное значение скорости W_{Fc^+} при протонировании соединения 2 существенно меньше, чем при про-

тонировании соединения 1, что вполне закономерно, если учесть различия в выходах FcC^+H_2 по реакциям (2) и (3) (рис. 1), причем его достижение в первом случае происходит при более высокой концентрации МК, чем во втором вследствие различной скорости связывания карбокатиона FcC^+H_2 в результате его реакции с соединением 2 и координации с соединением 1 соответственно.

Отметим, что ранее в работах [2, 6] была установлена способность FcC^+H_2 вступать в аналогичную реакцию с ферроценилкарбоновой кислотой; эта реакция рассматривалась как перспективный метод синтеза лекарственных препаратов на основе FcC^+H_2 .

Для того, чтобы убедиться в том, что причиной экстремальной зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCOOH}]_0)$ при протонировании соединения 2 является реакция FcC^+H_2 с исходным соединением, проанализируем схему протонирования, включающую эту реакцию, в условиях, когда $[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$:

Схема 1

1. $\text{FcCH}_2\text{COOH} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K} \text{FcCH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{FcCH}_2\text{CO}^+ \xrightarrow{k_2} \text{FcCH}_2^+ + \text{CO}$,
3. $\text{FcCH}_2^+ \xrightarrow{k_3} \text{Fc}^+\text{CH}_2 \rightarrow \text{димер}$,
4. $\text{FcCH}_2^+ + \text{FcCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{k_4} \xrightarrow{k_4} \text{FcCH}_2\text{OCOCH}_2\text{Fc} + \text{H}^+$.

В соответствии со схемой 1, скорость накопления катиона ферроцена будет равна

$$W_{\text{Fc}^+} = k_3[\text{FcCH}_2^+]. \quad (5)$$

Баланс по концентрации кислоты имеет вид:

$$[\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+] + [\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] + [\text{FcCH}_2^+].$$

Концентрацию $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}$ найдем из условия ее стационарности:

$$\frac{d[\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}]}{dt} = k_2[\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] - k_3[\text{FcCH}_2^+] - k_4[\text{FcCH}_2^+][\text{FcCH}_2\text{COOH}] = 0. \quad (6)$$

В уравнении (6) обратную реакцию на стадии 4 схемы 1 не учитывали, принимая во внимание низкую концентрацию продуктов реакции и возможность протонирования сложного эфира по другим маршрутам без образования $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}$.

Концентрацию $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}$ находим из выражения для константы равновесия K первой стадии исходя из принципа квазиравновесия:

$$[\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] = \frac{[\text{H}^+]_0 - [\text{FcCH}_2^+]}{\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{K[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0} + 1}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в уравнение (6), находим выражения для концентрации $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}$ и скорости накопления катиона ферроцена:

$$[\text{FcCH}_2^+] = \frac{k_2 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{k_3 [\text{H}_2\text{O}] + (k_2 K + k_4 [\text{H}_2\text{O}] + k_3 K) [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 + k_4 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0^2}, \quad (8)$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_2 k_3 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{k_3 [\text{H}_2\text{O}] + (k_2 K + k_4 [\text{H}_2\text{O}] + k_3 K) [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 + k_4 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0^2}. \quad (9)$$

Рассмотрим предельные случаи.

1. При небольших концентрациях ферроценилуксусной кислоты уравнение (9) трансформируется в уравнение, описывающее восходящую часть зависимости I на рис. 2:

$$W_{\text{Fc}^+ \cdot 1} = \frac{k_2 k_3 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{k_3 [\text{H}_2\text{O}]}. \quad (10)$$

2. При $[\text{FcCH}_2\text{COOH}] \rightarrow \infty$ уравнение (9) принимает вид, свидетельствующий о минус первом порядке процесса по концентрации металлокомплекса и объясняющий нисходящую ветвь этой же зависимости:

$$W_{\text{Fc}^+ \cdot 2} = \frac{k_2 k_3 [\text{H}^+]_0}{k_4 [\text{FcCH}_2\text{COOH}]}. \quad (11)$$

Зависимость скорости W_{Fc^+} от концентрации кислоты выражается гиперболической функцией, т.е. скорость линейно растет с ростом концентрации кислоты при небольших ее значениях и стремится к предельной величине $W_{\text{Fc}^+ \cdot \text{max}}$ при больших (рис. 2). Математическое выражение этой функции при $[\text{HX}]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0$, полученное в работе [3], имеет вид

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{\frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{\frac{k_2}{k_2 + k_3} [\text{H}_2\text{O}] + K [\text{H}^+]_0}. \quad (12)$$

Преобразование этого уравнения при $[\text{H}^+]_0 \rightarrow 0$ и $[\text{H}^+]_0 \rightarrow \infty$ приводит к уравнениям:

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (13)$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 = W_{\text{Fc}^+ \cdot \text{max}}, \quad (14)$$

описывающих начальный и конечный участки гиперболической зависимости.

Для образования катиона ферроцена $\text{Fc}^+\text{C}^+\text{H}_2$ при протонировании соединения 2 можно предположить и другой механизм, приведенный ниже, при условии, что возможна редокс-изомерия ацилиевого иона, несмотря на удаленность карбониевого центра в нем от атома железа:

Схема 2

1. $\text{FcCH}_2\text{COOH} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_1} \text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O} + \text{FcCH}_2\text{COOH} \xrightleftharpoons{K_2} \text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{FcCH}_2\text{COOH}$,
3. $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O} \xrightarrow{k_3} \text{Fc}^+\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}$,
4. $\text{Fc}^+\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \xrightarrow[\text{быстро}]{k_4} \text{CO} + \text{Fc}^+\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \text{димер}$.

Основное отличие схемы 2 от схемы 1 состоит в том, что в ней отсутствуют стадии образования

карбокатиона FcC^+H_2 и его редокс-изомерии в катион ферроцена $\text{Fc}^+\text{C}^+\text{H}_2$.

Стадию (2), объясняющую в этом случае экстремальный характер зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0)$, как и аналогичные зависимости, при протонировании соединения 1, ферроценилкарбоновой кислоты [3] и ацетилферроцена [4], необходимо учитывать при избытке металлокомплекса по сравнению с кислотой. Однако в этом случае образование катиона ферроцена ($\text{Fc}^+\text{CH}_2\text{C}^+\text{O}$), равно как и катиона ферроцена ($\text{Fc}^+\text{C}^+\text{H}_2$) при избытке соединения 2 по сравнению с НХ, не должно наблюдаться, что находится в противоречии с экспериментальными данными, а это свидетельствует в пользу схемы 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rinehart K.L. Jr., Michejda C.J., Kittle P.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. P. 3162. <https://doi.org/10.1021/ja01521a082>
2. *Фомин В.М., Кочеткова Е.С., Ключевский К.В.* // *Журн. орган. химии.* 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 805.
3. *Фомин В.М., Шуклина Н.Н., Климова М.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. Вып. 9. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0044453720090071>
4. *Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н.* // *Журн. орган. химии.* 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 896. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20060091>
5. *Бетел Д., Голд В.* Карбениевые ионы. М.: Мир, 1970. 188 с.
6. *Pekka Peljo, Liang Qiao, Dr. Lasse Murtomäki* // *ChemPhysChem.* 2013. V. 14. № 2. P. 311. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200953>

ВСЕВОЛОД МИХАЙЛОВИЧ БЯКОВ
(22.02.1931–24.10.2021)

DOI: 10.31857/S0044453722050247



Всеволод Михайлович Бяков родился 22 февраля 1931 г. (с. Карагай, Пермской обл.) в семье врачей. В 1939 г. семья переехала в Рязань, где он окончил школу. С 1949 по 1955 г. был студентом физического факультета МГУ, и сразу после этого поступил на работу в Институт теоретической и экспериментальной физики (ИТЭФ).

В 1955–1964 гг. В.М. Бяковым были разработаны теоретические модели важных теплофизических и радиационно-химических процессов, протекающих в активной зоне кипящего гомогенного ядерного реактора (движение и рост паровых пузырьков, пространственное распределение плотности пароводяной смеси в условиях объемного тепловыделения за счет продуктов деления урана). В 1964 г. В.М. Бяков защитил кандидатскую диссертацию “К теории радиолиза воды и водных растворов под действием гамма-лучей и быстрых электронов”. В это же время им была предложена теоретическая интерпретация “закона корня кубического”, позволившая показать, что продукты радиолиза воды – результат внутри-трековой рекомбинации первичных продуктов радиолиза (e^- и H_2O^+).

В 1966–67 гг. под руководством В.М. Бякова на ядерном реакторе ИТЭФ впервые в СССР была продемонстрирована возможность радиационно-химического синтеза важных химических соединений, а именно, этилен- и пропилен-гликолей

из метанола и его водных растворов. Выделенные продукты успешно выдержали испытания на гражданских и оборонных предприятиях. На основе этих работ им был предложен метод подавления образования кислорода в реакторе с водным теплоносителем (замедлителем) путем введения в него малых добавок спиртов (авторское свидетельство 1988 г.).

В 1973 г. В.М. Бяков предложил механизм образования атомов позитрония, мюония и радиолитического водорода и их последующих химических превращений в молекулярных конденсированных средах вследствие облучения соответственно быстрыми позитронами, мюонами и другими ионизирующими частицами. Согласно этому механизму, основным предшественником Ps, Mu и H_2 является квазисвободный (трековый) электрон. Основываясь на этом механизме, В.М. Бяков с сотрудниками получили патент на метод быстрого выявления канцерогенноопасных веществ (2007 г.).

В 1986 г. В.М. Бяков защитил докторскую диссертацию на тему “Физико-химические процессы в треках ионизирующих частиц в жидкостях”, а в 1992 г. ему было присвоено звание профессора.

Еще одним важным научным результатом, полученным В.М. Бяковым в 80-х годах прошлого века, было создание совместно с Г.Г. Пименовым и О.П. Степановой радиационно-термического механизма образования энергоносителей на Земле – угля и нефти. Проведенные в ИТЭФ эксперименты и анализ ряда природных явлений показали, что образование угля и нефти, вопреки распространенному мнению, не есть чисто термический процесс. Наряду с температурой этот процесс управляется вторым не менее важным параметром – интенсивностью ионизирующего излучения от рассеянных в осадочных породах радиоактивных нуклидов урана и тория. Полученное авторами уравнение углефикации позволяет оценивать максимальную палеотемпературу осадочных пород, их абсолютный возраст, а также такую важную характеристику как температурный порог нефтеобразования.

Следующее достижение В.М. Бякова – разработка нового механизма первичного биологического действия ионизирующих излучений (обзор

в УФН, 2006 г.). В отличие от традиционных представлений главная роль в этом механизме отводится не эффектам, производимым радикальными продуктами радиолиза, а локальным повышением кислотности внутриклеточной среды вдоль траектории быстрой заряженной частицы. Модифицированный таким образом механизм количественно описывает экстремальный характер относительной биологической эффективности (ОБЭ) излучений в зависимости от их ионизирующей способности, а также повышение ОБЭ в ультрарелятивистской области энергий. Результаты указывают на химическую природу возможных радиопротекторов.

В конце 90-х и начале 2000-х годов В.М. Бяков продолжил исследования в области позитронной спектроскопии. Он совместно с сотрудниками исследовал влияние электрического поля на образование Ps, энергетику этого процесса, роль предсольватированных и сольватированных электронов. Также была исследована локальная структура (наногетерогенность) смесей/растворов различных жидкостей. В.М. Бяков указал на необходимость учета локального нагрева конечного участка трека позитрона (вследствие ионизационного торможения), что можно наблюдать по резкому увеличению времени жизни *орто*-Ps при температурах, лежащих на несколько градусов ниже точки плавления изучаемой среды. Также было отмечено сходство трековых процессов при образовании Ps и процессов, инициируемых оже-электронами в экспериментах по эмиссионной мессбауэровской спектроскопии.

В 2008–2009 гг. В.М. Бяковым было предложено объяснение аномальной температурной зависимости времени жизни *орто*-Ps в жидкой воде. Причиной этого явления оказалось ускорение диффузии внутритрековых радикальных продуктов и самого атома Ps с увеличением температуры. В результате процессов *орто*–*пара*-конверсии и окисления Ps время жизни *орто*-Ps сокращалось.

В 2010 г. В.М. Бяков участвовал в построении модели “неточечного” атома Ps, учитывающей экранирование кулоновского притяжения электрона и позитрона в атоме Ps в молекулярных сре-

дах. Эта модель оказалась способной учесть изменение внутренней энергии Ps в ходе его локализации в нанопузырьке. Помимо этого она указывала на возможность существования “долгоживущего” квазисвободного состояния атома позитрония в жидких средах. Эксперименты, проведенные на GiPS АМОС спектрометре (Дрезден, Германия) показали, что время жизни квазисвободного позитрония в жидкой воде и глицерине составляет 50–100 пс.

В последние годы В.М. Бяков участвовал в работах по изучению влияния оксигенации жидкостей на параметры аннигиляционных спектров, в частности, на время жизни *орто*-Ps. Было показано, что этот эффект можно использовать для усовершенствования позитронной аннигиляционной томографии и осуществлять картирование опухолей не только по превышению локальной концентрации радиофармпрепарата, но и по локальной концентрации растворенного кислорода в тканях организма.

За свою жизнь В.М. Бяков написал около 300 научных статей, три книги [В.М. Бяков, Ф.Г. Ничипоров “Внутритрековые химические процессы” М.: Энергоатомиздат, 1985; В.М. Бяков, Ф.Г. Ничипоров “Радиолиз воды в ядерных реакторах” М.: Энергоатомиздат, 1992; Р.Б. Баранова, Л.Т. Бугаенко, В.М. Бяков и др. “Выбросные газы и их радиационно-химическая очистка” М.: Энергоиздат, 1981] и несколько учебных пособий.

В последние 10 лет В.М. Бяков вел активную преподавательскую деятельность. Он разработал и читал несколько учебных курсов в НИЯУ МИФИ, РХТУ им. Д.И. Менделеева и на Химфаке МГУ (Радиационная химия конденсированных сред. Роль ионизирующих излучений в природе и технике). Первое издание пособия В.М. Бякова “Основы радиационной химии” в 2014 г было переведено на японский язык.

Всеволод Михайлович был в высшей степени порядочным и добрым человеком. Светлая память о нем сохранится в наших сердцах.

*Родные, друзья и коллеги В.М. Бякова
Редколлегия “Журнала физической химии”*