

Том 97, Номер 5

ISSN 0044-4537

Май 2023



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 5, 2023

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Волюмометрические свойства раствора трет-бутилового спирта в четыреххлористом углероде. МД-моделирование
А. В. Аникеев, Н. Н. Медведев 595
- Фотофизические и фотохимические свойства диады перилена- (цианиновый краситель) в VIS-NIR-области спектра
А. В. Козлов, Л. Р. Сизов, Д. В. Ревина, А. Ю. Рыбкин, Н. С. Горячев 602
- Теоретическое исследование гидролиза серонитрозильного комплекса железа $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SCH}_2)_2]^+$
В. Б. Лужков, В. Б. Крапивин, Н. А. Санина, С. М. Алдошин 607
- Взаимодействие нитрозильных комплексов железа с мембраной фосфатидилхолиновых липосом: флуоресцентное исследование
Д. А. Полетаева, И. И. Файнгольд, Ю. В. Солдатова, А. В. Смолина, М. А. Савушкин, Н. А. Санина, С. М. Алдошин 617
- Физико-химические подходы к изучению антиоксидантной активности глицирризина
Н. Э. Поляков, Т. В. Лешина 624
- Квантово-химическое моделирование Ag/CeO_2 наноразмерных катализаторов
Е. А. Шор, А. М. Шор, В. А. Наслузов 634
- Производные индоло[3,2-*b*]карбазола с дырочной проводимостью в органических светодиодах
А. С. Степарук, Н. А. Казин, С. Г. Толщина, Р. А. Иргашев, Е. Ф. Жилина, А. Е. Александров, Д. А. Лыпенко, И. Р. Саяров, А. Р. Тамеев, Г. Л. Русинов 645

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Сонолюминесценция водных растворов CaCl_2 и NaCl : эффект концентрации
Т. В. Гордейчук, М. В. Казачек 653
- Уравнение состояния бесконечно разбавленного раствора аргона в воде
А. А. Новиков 662
- Подвижности молекул в водных системах первых алифатических аминоспиртов
Р. В. Архипов, М. Н. Родникова, И. А. Солонина, А. Б. Разумова 673

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Синтез η -карбида ниобия $\text{Nb}_3(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{C}$ механосплавлением в жидкой органической среде
М. А. Еремина, С. Ф. Ломаева 680
- Резонансный захват электронов молекулами 5-метил-уридина и 3'-дезокситимидина
М. В. Муфтахов, Р. Ф. Туктаров 685
- Метаустойчивые состояния флюида внутри бинодали в рамках кластерного вариационного метода
Е. В. Вотьяков, Ю. К. Товбин 693
- Влияние галогена при атоме двухвалентной серы на свойства комплексов с халькогенной и водородной связью
А. Н. Исаев 702

Синтез, структура и свойства модифицированной керамики
($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$)

Г. М. Калева, Е. Д. Политова, А. В. Мосунов, Т. С. Ильина, Д. А. Киселев

712

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Особенности зависимости индексов удерживания сорбатов
в обращенно-фазовой ВЭЖХ от содержания органических растворителей
в составе элюента

И. Г. Зенкевич, А. Деруиш, Д. А. Никитина

718

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Роль конвективного фактора в коррозии низкоуглеродистой стали
в растворе серной кислоты, содержащем сульфат железа(III)

Я. Г. Авдеев, А. В. Панова, Т. Э. Андреева

730

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

Колебательно-возбужденный озон в кинетике O/N/AR-смесей после фотолиза озона

Ю. А. Манкелевич, Т. В. Рахимова, Д. Г. Волошин, А. А. Чукаловский

747

ХРОНИКА

Наталья Александровна Смирнова 04.01.1933–03.03.2023

760

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 544.2

ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТА В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ. МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ¹

© 2023 г. А. В. Аникеенко^{а,*}, Н. Н. Медведев^{а,б}

^аИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская 3, 630090, Новосибирск, Россия

^бНовосибирский государственный университет, Физический факультет, Новосибирск, 630090, Россия

*e-mail: anik@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 24.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Методом полноатомного молекулярно-динамического моделирования получены модели растворов трет-бутилового спирта (ТБС) в четыреххлористом углероде (ЧХУ). Рассчитан избыточный объем раствора, кажущиеся и собственные (геометрические) объемы обоих компонентов на всем интервале концентраций. Показано, что кажущийся и собственный молярные объемы ТБС в пределах малых концентраций в растворе заметно больше, чем в чистом спирте. При этом их значения быстро уменьшаются в узком интервале концентраций (от 0 до 0.1 мольной доли), а затем практически линейно переходят к своим предельным значениям в спирте. Обсуждается, что такое поведение объемных характеристик ТБС связано со специфической ассоциацией спирта при малых концентрациях за счет завязывания водородных связей молекул ТБС друг с другом.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, растворы, трет-бутанол, четыреххлористый углерод

DOI: 10.31857/S0044453723050035, **EDN:** MQAJTH

Трет-бутиловый спирт (ТБС) широко известен при исследовании водных растворов неэлектролитов. Его кажущийся и парциальный молярные объемы имеют минимум при концентрациях вблизи 0.03 мольной доли спирта [1, 2]. В этой области (от 0.03 до 0.07 мольной доли) наблюдаются особенности и на других физико-химических характеристиках раствора: термодинамических, спектроскопических, ЯМР, растворимости других молекул [3–7]. Похожие свойства демонстрируют и некоторые другие неэлектролиты в воде [8, 9]. Считается, что минимумы на кажущемся и парциальном объемах связаны со спецификой воды, а именно наличием у нее сетки водородных связей. Известно, что эта сетка определяет многие особенности воды, в том числе и ее аномалии. Предполагается, что в водном растворе ТБС имеет место гидрофобная гидратация, из-за которой ближайшее окружение молекул ТБС претерпевает существенные изменения в области малых концентраций спирта [10, 11]. В последние годы

активно проводится молекулярно-динамическое исследование водных растворов ТБС. Основное внимание там обращается на ассоциацию молекул спирта [12–18], однако есть работы, где напрямую исследуются объемные характеристики – кажущийся и парциальный молярные объемы спирта [19, 20]. Несмотря на широкий фронт исследований, структурные изменения с концентрацией, происходящие в водных растворах ТБС, остаются до конца непонятыми. В этом плане представляет интерес сравнительное исследование растворов неэлектролитов в неводных растворах. Среди таких растворителей особый интерес представляет четыреххлористый углерод (ЧХУ). Несмотря на то, что отмечается некоторая тенденция атомов хлора взаимодействовать с гидроксильной группой спиртов [21], ЧХУ вполне можно считать нейтральным растворителем, обладающим свойством простой жидкости, принципиально отличающимся от воды. Представляется интересным понять свойства растворов, в которых растворитель не имеет специфических взаимодействий. В таких случаях структурные изменения могут определяться относительным размером молекул. Однако важную роль играют и

¹ Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, “Физика и химия элементарных химических процессов”, Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

взаимодействия между растворенными молекулами. В ранних работах отмечалось, что в неполярных растворителях уже при малых концентрациях молекулы спирта ассоциируют. В работе [22], измеряя мольный объем раствора малых спиртов в бензоле, гептане и циклогексане, авторы пришли к выводу, что спирты при малых концентрациях образуют не только димеры, но преимущественно тримеры, т.е. наблюдается тенденция к образованию максимально возможного количества водородных связей между молекулами спирта в инертном растворителе. Избыточные объемы разных спиртов в растворе ЧХУ были изучены также в работах [23–26]. Однако в экспериментальных работах структура растворов подробно не обсуждается.

Компьютерное моделирование жидкого CCl_4 было начато в работах [27, 28], где удалось воспроизвести экспериментальную функцию радиального распределения жидкого CCl_4 и равновесие жидкость–пар. Более совершенное описание взаимодействия между молекулами ЧХУ было предложено в [29, 30]. Однако моделирование растворов в ЧХУ началось только сравнительно недавно, в работе [31] исследовалась диффузия в нем молекул ряда неэлектролитов: метанола, этанола, ацетона, бензола, циклогексана и толуола.

В данной работе мы исследуем МД-модели растворов ТБС в ЧХУ в широком интервале концентраций. Молекулы ЧХУ можно считать сферическими, они не дают выраженных ориентационно-зависимых взаимодействий. С другой стороны, он является неплохим растворителем, и его растворы широко исследованы. По аналогии с водными растворами, мы также рассчитываем объемные свойства. Прямая структурная интерпретация объемных свойств затруднена, поскольку они являются характеристиками всего раствора. Поэтому мы используем также новую объемную характеристику – собственный мольный объем компонента раствора, которую можно рассчитывать, используя МД-модель раствора [19, 20]. Наблюдаемое необычное поведение этой характеристики для ТБС в растворе ЧХУ мы связываем с ассоциацией молекул спирта за счет водородных связей между молекулами ТБС, на возможность которой было указано в экспериментальных работах [21–23].

МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ

Были приготовлены полноатомные молекулярно-динамические модели смесей ТБС–ЧХУ во всем диапазоне концентраций ТБС. Всего было сделано 26 моделей, включая чистые ТБС и ЧХУ: 9 на интервале от 0.0 до 0.04 мольной доли с шагом 0.005, 6 на интервале от 0.05 до 0.1 с шагом 0.01, 9 на интервале 0.2 до 1.0 с шагом 0.1 и 2 до-

полнительные модели с мольной долей ТБС 0.15 и 0.95 соответственно. Число молекул в каждой модели составляло 10000. Моделирование проводилось в пакете GROMACS 2021.5 [32, 33] в NPT-ансамбле. Температура $T = 298$ К поддерживалась термостатом v-rescale [34], давление $P = 1$ бар – баростатом c-rescale [35]. Для поддержки постоянными длин связей использовался алгоритм LINCS [36]. Радиус обрезания короткодействующих и реальной части электростатических взаимодействий, рассчитываемых методом PME [37], составлял 1.4 нм. Шаг моделирования составлял 2 фс. Для ТБС использовалось поле сил OPLS [38, 39]. Для ЧХУ в качестве начальных параметров были взяты значения из работы [40], также основанные на параметрах OPLS [38, 41].

Для получения модели для каждой последующей концентрации использовалась предыдущая, в которой нужное количество случайно расположенных молекул ЧХУ заменялось на ТБС, используя метод “плавного включения взаимодействий” (slow growth) в течение 100 пс. После этого проводилась релаксация (2 нс), и затем моделировалась равновесная траектория, соответствующая 100 нс интервалу.

Для лучшего воспроизведения экспериментальных значений избыточного мольного объема и избыточной энтальпии смешения смеси ТБС–ЧХУ мы произвели небольшую модификацию перекрестных членов межатомных взаимодействий. Для кросс-взаимодействия Н-атомов метильных групп ТБС с атомами С1 были использованы лонгитудинально-джонсовские параметры $\sigma = 0.3$ нм, $\epsilon = 0.35$ кДж/моль вместо средних геометрических значений σ и ϵ соответствующих атомов, что делается по умолчанию в поле OPLS. Такая модификация взаимодействий позволила принципиально улучшить согласие с экспериментальными данными по избыточному мольному объему раствора, а также воспроизвести избыточную мольную энтальпию смешения со средним отклонением менее 0.1 кДж/моль.

На рис. 1 показан избыточный мольный объем раствора V^E , рассчитанный обычным образом, как разность наблюдаемого мольного объема раствора V_m с идеальным объемом смеси, выраженным через мольные объемы чистых компонент:

$$V^E = V_m - x_1 V_1^0 - x_2 V_2^0. \quad (1)$$

Здесь мы используем переменные x_1 и x_2 для обозначения доли этих компонент в растворе (напомним, $x_1 + x_2 = 1$).

КАЖУЩИЙСЯ И СОБСТВЕННЫЙ ОБЪЕМЫ КОМПОНЕНТА РАСТВОРА

Кажущийся объем компонента ${}^{\Phi}V_i$ ($i = 1, 2$) является термодинамической характеристикой и определяется из наблюдаемой плотности, точнее, мольного объема раствора. Для бинарного раствора используются простые формулы:

$${}^{\Phi}V_1 = (V_m - x_2 V_2^0)/x_1, \quad {}^{\Phi}V_2 = (V_m - x_1 V_1^0)/x_2. \quad (2)$$

Здесь V_m означает мольный объем раствора, V_1^0 и V_2^0 — мольные объемы чистых компонент, а x_1 и x_2 мольные доли компонент в растворе. Если каждый компонент является жидкостью, то любой из них может равноправно рассматриваться как растворителем, так и растворенным веществом.

Кажущийся объем легко измерять в эксперименте и рассчитывать из молекулярно-динамической траектории. Мы не рассматриваем здесь парциальный мольный объем компонентов. Его поведение во многом схоже с кажущимся, но для его получения требуется дифференцирование численно заданной кривой. Подробнее об этом см. [19, 20].

Собственный объем компонента ($V_{\text{собств}}$) является геометрической характеристикой и представляет собой часть объема раствора, которую можно отнести (приписать) к данному компоненту в растворе. Такое отнесение возможно, если мы работаем с МД-моделями, т.е. когда нам известны координаты всех атомов раствора. Собственный объем рассчитывается с помощью разбиения Вороного системы, поэтому ранее мы его называли *объемом Вороного компонента* [19, 20]. Напомним, область Вороного каждого атома представляет область пространства, все точки которой ближе к данному атому, чем к любому другому атому данной системы. Такие области покрывают все пространство без наложений и щелей. Совокупность областей Вороного всех атомов молекулы образует область Вороного данной молекулы. Эта область состоит из самой молекулы и части объема межмолекулярных пустот, ближайшей к данной молекуле. Объем этой области представляет *собственный объем данной молекулы*, а их сумма по всем молекулам компонента представляет собственный объем данного компонента. Важно, что сумма собственных объемов компонентов, по построению, в точности совпадает с объемом раствора. Подробнее о расчете собственного мольного объема компонента см., [20].

Ценность данной характеристики в том, что области Вороного определяются ближайшим окружением молекул, т.е. непосредственно связаны со структурой раствора. Благодаря этому с их помощью проще судить о строении раствора, в отличие от анализа традиционных объемных ха-

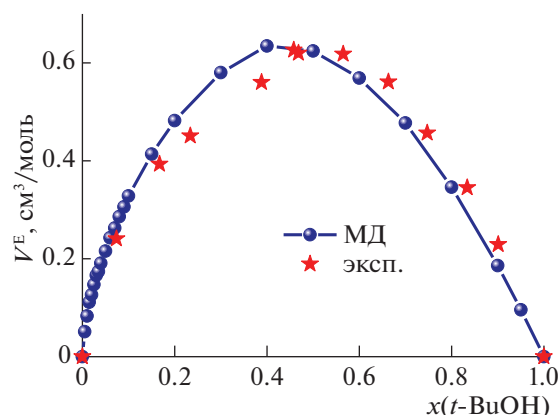


Рис. 1. Избыточный мольный объем смешения раствора ТБС в ЧХУ. Линия и точки — расчет. Звездочки — эксперимент при $T = 308$ К из работы [23].

рактеристик, таких как кажущийся, парциальный или избыточный объемы, которые являются макроскопическими и не связаны непосредственно с молекулярной структурой раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 показано поведение кажущихся мольных объемов ТБС и ЧХУ в растворе. Систематическое уменьшение кажущегося объема ТБС означает, что помещение молекулы ТБС в раствор приносит в него все меньший объем с ростом концентрации. Казалось бы, это можно связать с увеличением плотности раствора, точнее, с уменьшением мольного объема раствора. Действительно чистый спирт и ЧХУ имеют мольные объемы равные, 89.7 и 97.3 см³/моль соответственно, см. рис. 3. Кажущийся объем ЧХУ с ростом концентрации ЧХУ в спирте также уменьшается (см. справа налево на рис. 2), но при этом мольный объем раствора также возрастает. Таким образом, предложенная логика, что уменьшение кажущегося объема связано с уменьшением мольного объема раствора, здесь не работает.

Сложность структурной интерпретации кажущегося объема в том, что он является характеристикой всего раствора, т.е. в него дают вклад оба компонента, несмотря на то что он формально относится к одному компоненту. То же можно сказать и про другие экспериментально измеряемые объемные свойства. Поэтому использование собственных объемов компонентов кажется более содержательным для понимания структурных изменений в растворе.

На рис. 3 показано поведение собственных объемов ТБС и ЧХУ в наших растворах. Прежде всего отметим большую величину собственного объема ТБС (примерно 110 см³/моль) в пределе нулевой концентрации в ЧХУ. После чего он мо-

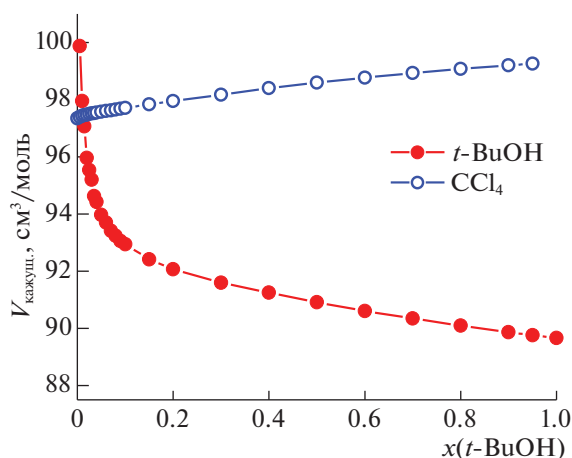


Рис. 2. Кажущийся мольный объем ТБС (сплошные кружки) и ЧХУ (пустые символы) в зависимости от концентрации ТБС.

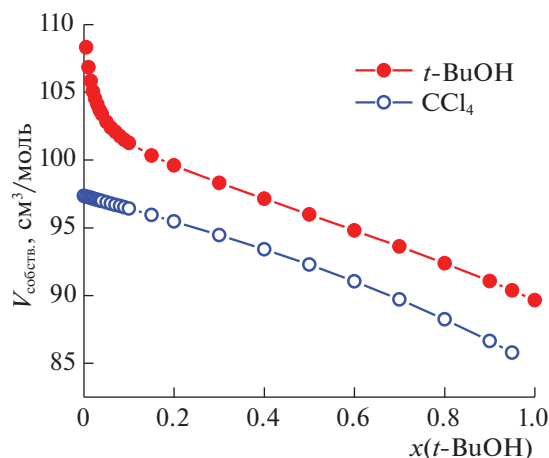


Рис. 3. Собственные объемы ТБС (кружки) и ЧХУ (пустые кружки) в зависимости от концентрации.

нотонно спадает до значения в чистом спирте ($89.7 \text{ см}^3/\text{моль}$).

Для объяснения такого большого изменения отметим, что в спирте молекулы ТБС связаны водородными связями, что, очевидно, приводит к тому, что его плотность выше, чем если бы водородных связей не было. В окружении ЧХУ мономерная молекула ТБС не имеет водородных связей, не подвержена специфическим взаимодействиям с молекулами ЧХУ. Как мы видим, в этом случае она формирует вокруг себя относительно рыхлое окружение.

Собственный объем молекулы ЧХУ уменьшается плавно от своего значения в чистой жидкости ($97.3 \text{ см}^3/\text{моль}$) до, примерно, $85 \text{ см}^3/\text{моль}$ в спирте, рис. 3. Это линейное уменьшение можно связать с тем, что молекулы ЧХУ оказываются во все более плотной жидкости, т.е. их окружение, а вместе с ним и объем Вороного становятся меньше. Взаимодействие молекулы ЧХУ с окружением при всех концентрациях остается ван-дер-ваальсовским, т.е. без специфических связей, а поэтому ее окружение меняется не принципиально.

Интересной особенностью наших растворов является резкий спад кривой собственного объема ТБС при малых концентрациях, что указывает на быстрое изменение окружения молекул ТБС в данном интервале. Естественной причиной этого для нашего раствора может быть образование водородных связей между молекулами ТБС. Водородные связи мы определяем стандартным для GROMACS образом: угол Н—донор—акцептор меньше 30° градусов и расстояние донор—акцептор меньше 0.35 нм . На рис. 4а приведена корреляция между собственным мольным объемом молекул ТБС в растворе и средним числом водородных связей на молекулу. Видно, что с ростом числа

связей, собственный объем молекулы ТБС уменьшается.

Это можно объяснить тем, что водородно-связанные молекулы ТБС располагаются ближе друг к другу, что мы иллюстрируем на рис. 5а и рис. 5б. Обратим внимание на резкий изгиб кривой на рис. 4а примерно при значении 1.4 для числа водородных связей. Понять его помогает рис. 4б, где показано изменение среднего числа водородных связей на молекулу ТБС в зависимости от концентрации. Видно, что значение 1.4 достигается при концентрации порядка 0.1 мольной доли спирта. После этого число водородных связей практически выходит на свое максимальное значение примерно равное 1.71 (рис. 4б). Таким образом, примерно половина изменения собственного объема ТБС приходится на узкий интервал концентраций от 0 до 0.1, где рост числа Н-связей наибольший.

Итак, резкий спад собственного объема ТБС на рис. 3 означает быстрое увеличение числа водородно-связанных молекул ТБС на данном интервале концентраций.

Заметим, что при расчете среднего числа водородных связей проводится нормировка на полное число молекул ТБС в растворе. При малых концентрациях, когда присутствует большая доля мономерных молекул, среднее число водородных связей на молекулу, очевидно, мало, рис. 4б. Однако, что важно, их количество быстро растет. Поэтому мы видим интенсивную ассоциацию молекул ТБС и ее практическое насыщение после мольной доли 0.1.

Дополнительная демонстрация специфической ассоциации в нашем растворе показана на рис. 6. Мы рассчитали функции радиального распределения (ФРП) $g(r)$, показывающие распре-

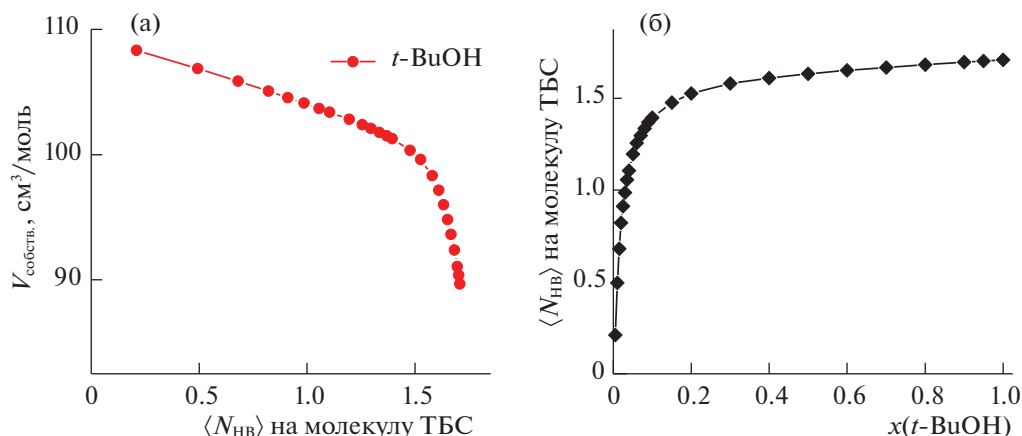


Рис. 4. Собственный мольный объем молекул ТБС в растворе ТБС–ЧХУ в зависимости от среднего числа водородных связей у молекул ТБС при данной концентрации (а). Среднее число водородных связей у молекулы ТБС в зависимости от концентрации (б).

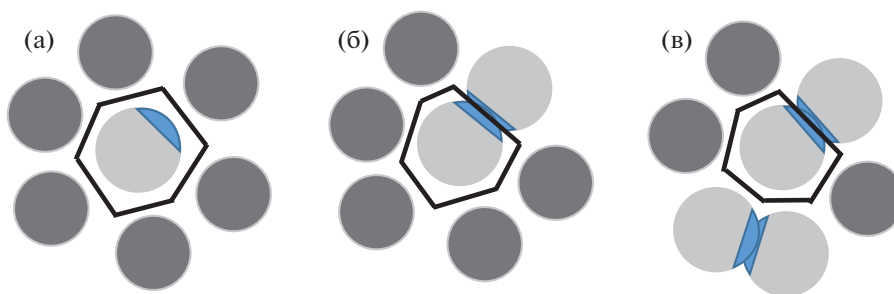


Рис. 5. Иллюстрация собственного объема молекулы ТБС (область Вороного вокруг центральной молекулы) при разной концентрации в растворе с ЧХУ. Мономерная молекула ТБС (светлый диск) в окружении молекул ЧХУ (темные диски) (а), молекула ТБС имеет водородную связь с другой молекулой ТБС (б), молекула ТБС, имеющая водородную связь, содержит в своем окружении пару других водородно-связанных молекул ТБС (в).

ление всех молекул раствора относительно молекул ТБС при разных концентрациях, рис. 6а. ФРП чистого ТБС характеризуется наличием “препика” на 0.465 нм, отвечающего водородно-связанным молекулам спирта. Этот препик наблюдается также в растворе, даже при $x = 0.01$ заметно плечо, соответствующее водородно-связанным молекулам. Однако высота препика ведет себя неравномерно с концентрацией. На рис. 6б видно, что основной его рост происходит как раз при концентрациях до 0.1 мольной доли. После чего его высота практически достигает своего предельного значения, соответствующего чистому спирту. Быстрый рост препика ФРП в области малых концентраций прямо указывает на появление водородно-связанных ассоциатов ТБС. Подчеркнем, что эти ассоциаты могут состоять лишь из нескольких молекул ТБС, поскольку из-за стерических ограничений другим молекулам спирта трудно завязать водородную связь с молекулами данного ассоциата. На этот факт также указывают

экспериментальные данные по исследованию спиртов в неполярных растворителях [21–23].

При концентрациях выше 0.1 возможности образования таких ассоциатов исчерпываются, в результате прекращается быстрый рост числа водородных связей в пересчете на одну молекулу. В нашем случае на всем интервале концентраций от 0.1 до 1.0 оно увеличилось всего на 0.3, рис. 4б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью классического полноатомного молекулярно-динамического моделирования получены модели растворов ТБС в ЧХУ на всем интервале концентраций. Рассчитан избыточный мольный объем раствора, кажущиеся мольные объемы обоих компонентов, а также их собственные мольные объемы, предложенные в работах [19, 20]. Обсуждается, что для структурной интерпретации раствора удобнее использовать собственные объемы компонентов. Эта характеристика представляет реальный (геометрический)

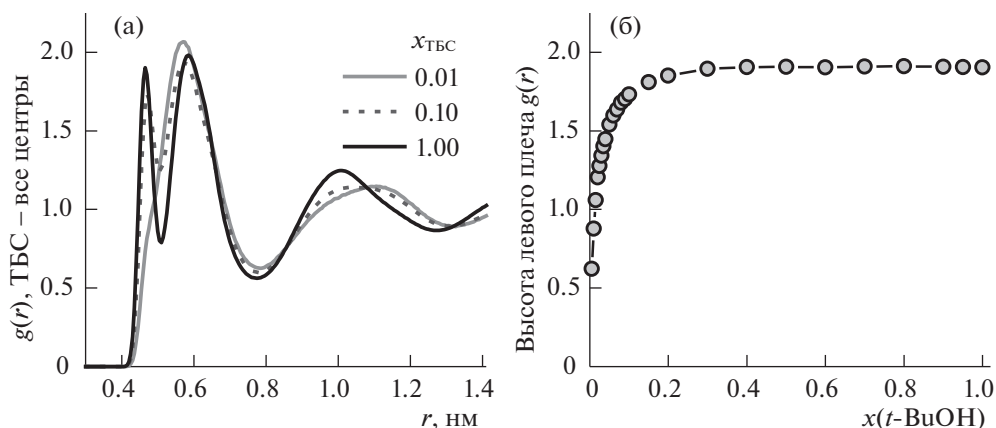


Рис. 6. Функция $g(r)$ для центров молекул ТБС в чистом спирте (сплошная черная линия); функции $g_{\text{ТБС-все}}(r)$, показывающие распределение центров всех молекул раствора (ЧХУ и ТБС) относительно центров ТБС при концентрации 0.1 (пунктирная линия) и 0.01 (светлая сплошная) (а). Высота префика в зависимости от концентрации ТБС (б).

объем, относящийся к молекуле в растворе, а его сумма по всем молекулам компонента представляет объем компонента. Он рассчитывается исходя из МД-модели раствора с помощью разбиения Вороного.

Показано, что кажущийся и собственный молярные объемы ТБС в пределе малых концентраций в растворе ЧХУ существенно превышают значения в чистом спирте. В узком интервале концентраций (до 0.1 мольной доли спирта) наблюдается резкий спад, а затем практически линейное уменьшение до значений в чистом спирте. Напротив, кажущийся и собственный молярные объемы ЧХУ изменяются практически линейно на всем интервале концентраций.

Показано, что возникновение водородной связи между молекулами ТБС приводит к их дополнительному сближению, и, как следствие, к уменьшению их собственного объема. Поэтому резкое уменьшение собственного молярного объема ТБС при малых концентрациях указывает на быстрый рост числа водородно-связанных молекул, что происходит за счет образования малых ассоциатов из молекул ТБС.

Картину структурных изменений в растворе, можно представить следующим образом. При малых концентрациях возникают ассоциаты, содержащие лишь несколько молекул ТБС, поскольку большие гидрофобные группы мешают другим молекулам завязать водородную связь с данными молекулами. Пока концентрация низкая, добавление молекул ТБС приводит к увеличению числа таких ассоциатов, в результате количество водородных связей в растворе растет как в общем, так и в пересчете на одну молекулу. Однако после того как спирт становится больше, новых малых водородно-связанных ассоциатов ТБС уже не возникает, среднее число связей на молекулу стремится к насыщению, структура спиртового

компонента постепенно переходит в структуру чистого спирта.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-23-00620.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Egorov G.I., Makarov D.M. // J. Chem. Thermodyn. 2011. V. 43. № 3. P. 430.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.10.018>
2. Nakanishi K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1960. V. 33. № 6. P. 793.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.33.793>
3. Subramanian D., Klauda J.B., Leys J., Anisimov M.A. // Вестн. СПбГУ. Физика и химия. 2013. Т. 4. № 4. С. 139.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1308.3676>
4. Wilcox D.S., Rankin B.M., Ben-Amotz D. // Faraday Discuss. 2013. V. 167. P. 177.
<https://doi.org/10.1039/C3FD00086A>
5. Nishikawa K., Iijima T. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 16. P. 6227.
<https://doi.org/10.1021/j100379a015>
6. Mizuno K., Kimura Y., Morichika H. et al. // J. Mol. Liq. 2000. V. 85. № 1–2. P. 139.
[https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(99\)00170-1](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(99)00170-1)
7. Kustov A.V., Antonova O.A. // Thermochim. Acta. 2013. V. 565. P. 159.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.028>
8. Onori G., Santucci A. // J. Mol. Liq. 1996. V. 69. P. 161.
[https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(96\)90012-4](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(96)90012-4)
9. Price W.S., Ide H., Arata Y. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 24. P. 4784.
<https://doi.org/10.1021/jp027257z>
10. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
11. Freda M., Onori G., Santucci A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 20. P. 4979.
<https://doi.org/10.1039/B203773D>

12. Kusalik P.G., Lyubartsev A.P., Bergman D.L., Laaksonen A. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 40. P. 9533–9539.
<https://doi.org/10.1021/jp001887o>
13. Gupta R., Patey G.N. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 3. P. 034509.
<https://doi.org/10.1063/1.4731248>
14. Banerjee S., Furtado J., Bagchi B. // Ibid. 2014. V. 140. № 19. P. 194502.
<https://doi.org/10.1063/1.4874637>
15. Anikeenko A.V., Kadtsyn E.D., Medvedev N.N. // J. Mol. Liq. 2017. V. 245. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.001>
16. Kadtsyn E.D., Anikeenko A.V., Medvedev N.N. // Ibid. 2019. V. 286. P. 110870.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.147>
17. Overduin S.D., Perera A., Patey G.N. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. № 18. P. 184504.
<https://doi.org/10.1063/1.5097011>
18. Cerar J., Jamnik A., Pethes I. et al // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 560. P. 730.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.094>
19. Кадын Е.Д., Ничипоренко В.А., Медведев Н.Н. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 1. С. 61.
https://doi.org/10.26902/JSC_id66707
20. Kadtsyn E.D., Nichiporenko V.A., Medvedev N.N. // J. Mol. Liq. 2022. V. 349. P. 118173.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118173>
21. Kalhor P., Li Q.-Z., Zheng Y.-Z., Yu Z.-W. // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. № 30. P. 6177.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c03463>
22. Staveley L.A. K., Spice B. // J. Chem. Soc. 1952. P. 406.
<https://doi.org/10.1039/jr9520000406>
23. Rama Varma K.T., Kumaran M.K., Seetharaman T.S. // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. № 7. P. 657.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(76\)90017-3](https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90017-3)
24. Paraskevopoulos G.C., Missen R.W. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. P. 869.
<https://doi.org/10.1039/TF9625800869>
25. Battino R. // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 1. P. 5.
<https://doi.org/10.1021/cr60269a002>
26. Vasil'tsova T., Heintz A., Nadolny H., Weingärtner H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 14. P. 2408.
<https://doi.org/10.1039/B818532H>
27. Tironi I.G., Fontana P., van Gunsteren W.F. // Mol. Simul. 1996. V. 18. № 1–2. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/08927029608022351>
28. Vrabec J., Stoll J., Hasse H. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 48. P. 12126.
<https://doi.org/10.1021/jp012542o>
29. Li A. H.-T., Huang S.-C., Chao S.D. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 2. P. 024506.
<https://doi.org/10.1063/1.3293129>
30. Kunz A.-P.E., Eichenberger A.P., van Gunsteren W.F. // Mol. Phys. 2011. V. 109. № 3. P. 365–372.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2010.533208>
31. Guevara-Carrion G., Janzen T., Muñoz-Muñoz Y.M., Vrabec J. // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 12. P. 124501.
<https://doi.org/10.1063/1.4943395>
32. Lindahl A., Hess B., van der Spoel D. GROMACS 2021.5 Source code (2021.5). Zenodo. 2022.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.5850051>
33. Páll S., Zhmurov A., Bauer P. et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. № 13. P. 134110.
<https://doi.org/10.1063/5.0018516>
34. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. // Ibid. 2007. V. 126. P. 014101.
<https://doi.org/10.1063/1.2408420>
35. Bernetti M., Bussi G. // Ibid. 2020. V. 153. № 11. P. 114107.
<https://doi.org/10.1063/5.0020514>
36. Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C., Fraaije J.G.E.M. // J. Comp. Chem. 1997. V. 18. № 12. P. 1463.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199709\)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H)
37. Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 19. P. 8577.
<https://doi.org/10.1063/1.470117>
38. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.J. // Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11225.
<https://doi.org/10.1021/ja9621760>
39. Coleman C., van Maaren P.J., Hong M. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2012. V. 8. № 1. P. 61.
<https://doi.org/10.1021/ct200731v>
40. Sega M., Fábán B., Horvai G., Jedlovský P. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 48. P. 27468.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09880>
41. Duffy E.M., Severance D.L., Jorgensen W.L. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 19. P. 7535.
<https://doi.org/10.1021/ja00045a029>

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 547.689.9;54.057;577.344.3

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАДЫ ПЕРИЛЕН-(ЦИАНИНОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ) В VIS-NIR-ОБЛАСТИ СПЕКТРА¹

© 2023 г. А. В. Козлов^{a,*}, Л. Р. Сизов^a, Д. В. Ревина^{a,b}, А. Ю. Рыбкин^a, Н. С. Горячев^{a,b}

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432 Черноголовка, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия
*e-mail: lexsetlex@gmail.com

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 02.11.2022 г.

Проведен анализ фотофизических свойств оригинальной ковалентно-связанной диады на основе производного перилена и цианинового красителя IR-780. Установлено, что диада обладает выраженным поглощением в ближней ИК-области спектра и сильным сигналом флуоресценции, которая слабо потушена влиянием производного перилена. При возбуждении диады в области поглощения перилена зарегистрирован сигнал флуоресценции от IR-780, обусловленный переносом энергии по механизму Ферстера. Показано, что при фотовозбуждении диада не генерирует синглетный кислород, но способна генерировать супероксид анион-радикал, что свидетельствует о наличии фотоиндуцированного переноса электрона с красителя на перилен.

Ключевые слова: перилен, цианиновый краситель, диада, флуоресценция, ближний ИК-диапазон, перенос электрона

DOI: 10.31857/S0044453723050138, **EDN:** MRDPQG

В последние годы значительно возрос интерес к использованию различных наноразмерных фотонных материалов (металлических квантовых точек и неорганических полупроводников) в таких областях медицинской фотоники, как фотоакустическая и флуоресцентная диагностика, фотодинамическая и фототермальная терапия [1, 2]. Однако, такие материалы, как правило, обладают выраженной токсичностью, и крайне перспективной выглядит их замена на нетоксичные органические полупроводники. Например, активно исследуются производные фуллерена, и уже была показана перспективность ряда диад фуллерен–краситель как фотосенсибилизаторов I типа [3, 4].

Другой перспективный полупроводниковый материал — класс так называемых “нефуллереновых акцепторов” — производных диимидов перилена, интерес к которым стремительно растет в последние годы [5]. Эти соединения имеют низкую цитотоксичность и уже были использованы для биовизуализации живых клеток [6], как фото-

акустические агенты для диагностики опухолей [7], а также как основа наноконтейнеров для доставки химиотерапевтических средств [8].

Производные перилена не обладают выраженным поглощением в ближней ИК-области спектра, наиболее удобной для биомедицинских приложений, так как в этой области живые ткани обладают максимальной прозрачностью. Один из путей решения данной проблемы — создание фотоактивных структур на основе присоединения к акцепторной молекуле донорной субъединицы, поглощающей в ближней ИК-области спектра. Подобный подход уже показал свою перспективность в ряде работ по созданию диад фуллерен–краситель, проявивших выраженную фотодинамическую активность [9–11].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию фотофизических и фотохимических свойств диады на основе производного перилена и цианинового красителя IR780, обладающего выраженным поглощением в ближней ИК-области спектра.

¹ Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, “Физика и химия элементарных химических процессов”, Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

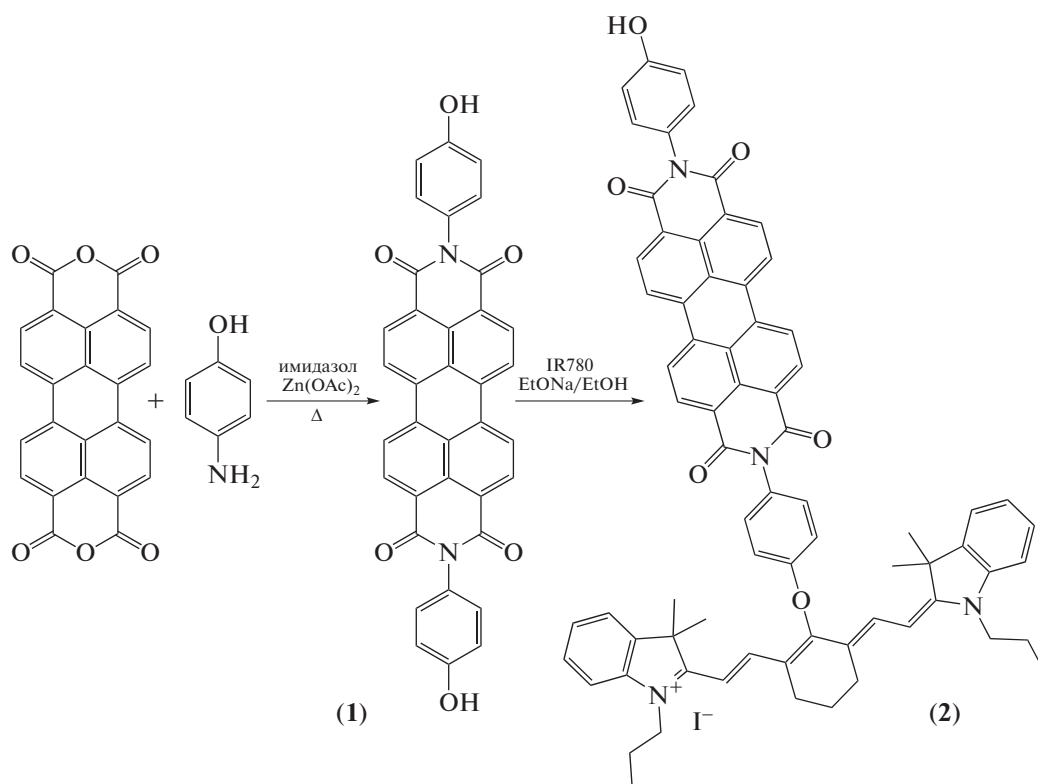


Рис. 1. Схема получения производного перилена (1) и диады перилена-IR780 (2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения целевой диады соединения 3,4,9,10-диангида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (Sigma-Aldrich) и красителя IR780 (Sigma-Aldrich), использовали без дополнительной очистки.

Получение производного перилена 1 и диады 2 (рис. 1). 3,4,9,10-Диимид N,N'-бис(4-гидроксифенил)-3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (1): смесь 2 г 3,4,9,10-диангида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (5.1 ммоль), 2.8 г свежеперекристаллизованного из этанола 4-аминофенола (20.4 ммоль), 0.56 г ацетата цинка (5.1 ммоль) и 40 г имидазола поэтапно нагревали при перемешивании в инертной атмосфере — сначала при 100°C в течение 2 ч, затем при 130°C в течение еще 2 ч, затем при 170°C в течение 20 ч. После завершения процесса полученной смеси давали остыть до 80°C и добавляли 50 мл метанола. Далее смесь отфильтровывали и промывали на фильтре водой, 5% раствором соляной кислоты, 2% раствором хлорида калия, водой. Продукт высушивали при 120°C. Выход продукта 2.5 г (85%).

Диада перилена-IR780: в смеси 1 мл абсолютного этанола и 4 мл сухого ТГФ растворяли 4 мг натрия. К полученному раствору этилата натрия добавляли 50 мг производного периленидиимида (1). Смесь перемешивали в инертной атмосфере в

течение 20 мин при комнатной температуре, после чего добавляли раствор 180 мг красителя IR780 (Sigma-Aldrich) в 6 мл безводного ТГФ. Смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч, после чего нагревали до 50°C и перемешивали еще 2 ч. Растворитель удаляли под вакуумом, сухой остаток растворяли в пиридине. Продукт выделяли с помощью гель-проникающей хроматографии на bio-beads SX-1. Выход продукта 37 мг (36%). ESI-mass: $m/z = 1077.455$ (найдено); 1077.459 (расчитано). ЭСП (Py) λ , нм (lg ϵ): 462 (3.98), 494 (4.33), 531 (4.53), 784 (5.03). ¹H ЯМР (метанол-d₄): 8.39–7.89 м.д. (m, 10H); 7.53–7.47 м.д. (dd $J = 13.86$, 7.33 Гц, 4H); 7.44–7.41 м.д. (d, $J = 7.6$ Hz, 2H); 7.37–7.32 м.д. (m, 2H); 7.31–7.24 м.д. (m, 4H); 7.24–7.17 м.д. (d, $J = 7.55$ Гц, 2H); 6.85–6.79 м.д. (d, $J = 7.55$ Гц, 2H); 6.31–6.21 м.д. (d, $J = 14.5$ Гц, 2H); 4.20–7.09 м.д. (t, $J = 6.66$ Гц, 4H); 2.78 м.д. (br.s, 4H); 2.06 м.д. (br.s, 2H); 1.95–1.85 м.д. (sxt, $J = 6.86$ Гц, 4H); 1.51 м.д. (s, 12H); 1.15–1.02 м.д. (t, $J = 7.25$ Гц, 6H).

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Cary-60 (Agilent Technologies, США), стационарной флуоресценции — на спектрофлуориметре Varian-Eclipse (Agilent Technologies, США). Спектры ¹H ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance 500 МГц (Bruker, США).

Электроспрей масс-спектры (ESI MS) получали с использованием масс-спектрометра Exactive Orbitrap (ThermoFisher Scientific, Германия). Рабочее разрешение масс-спектрометра в опубликованных исследованиях составляло 10000 (FWHM). Относительная погрешность измерения значений m/z на уровне 10^{-5} . Анализ изотопной структуры зарегистрированных ионных пиков и точное измерение масс ионов позволили идентифицировать все основные зарегистрированные ионы.

Генерацию синглетного кислорода при облучении светом оценивали с помощью зонда 1,3-дифенилизобензофурана [12, 13] (ДФИБФ) в пиридине по измерению относительного изменения оптической плотности на длине волны 420 нм. Генерацию супероксид анион-радикала при облучении светом оценивали стандартным методом по образованию формазана в ходе реакции зонда нитросинего тетразолия (НСТ) [14] с супероксидом по изменению оптической плотности на длине волны 560 нм в водном растворе. Реакцию проводили в кварцевой кювете 10×10 мм в термостатируемой ячейке при 20°C . Кювету освещали светодиодными источниками ($\lambda = 740$ нм), мощность светового потока составляла 37 мВт. Все результаты измерений фотохимической активности представлены в виде “среднее значение $\pm$ стандартная ошибка” по результатам не менее трех экспериментов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Производные диимида перилентетракарбоновой кислоты являются красителями с типичным поглощением при ~ 490 и 530 нм с коэффициентами экстинкции $\sim 44\,000$ и $71\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно ($\lg \epsilon \approx 4.6$ и 4.8) [15]. Используемый в настоящей работе цианиновый краситель IR780 имеет максимум поглощения 779 нм (в этаноле) и коэффициент экстинкции $274\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lg \epsilon \approx 5.4$) [16]. Спектры поглощения исходного производного перилена **1** и IR780 приведены на рис. 2а, спектры флуоресценции — на рис. 2б. Спектры поглощения полученной диады приведены на рис. 2а. Форма спектра поглощения цианиновой части молекулы практически не изменяется, наблюдаемый гипсохромный сдвиг $10\text{--}15$ нм характерен для О-мезозамещенных цианиновых красителей. Форма спектра поглощения периленовой части молекулы также почти не изменяется, т.е. хромофоры практически не оказывают друг на друга возмущающего действия.

Флуоресценция диады **2** потушена относительно слабо — наблюдается снижение ее квантового выхода в 4.4 раза по сравнению с IR780 при возбуждении их в ближней ИК-области спектра ($\lambda_{\text{возб}} = 730$ нм, рис. 2б и табл. 1). Наличие неболь-

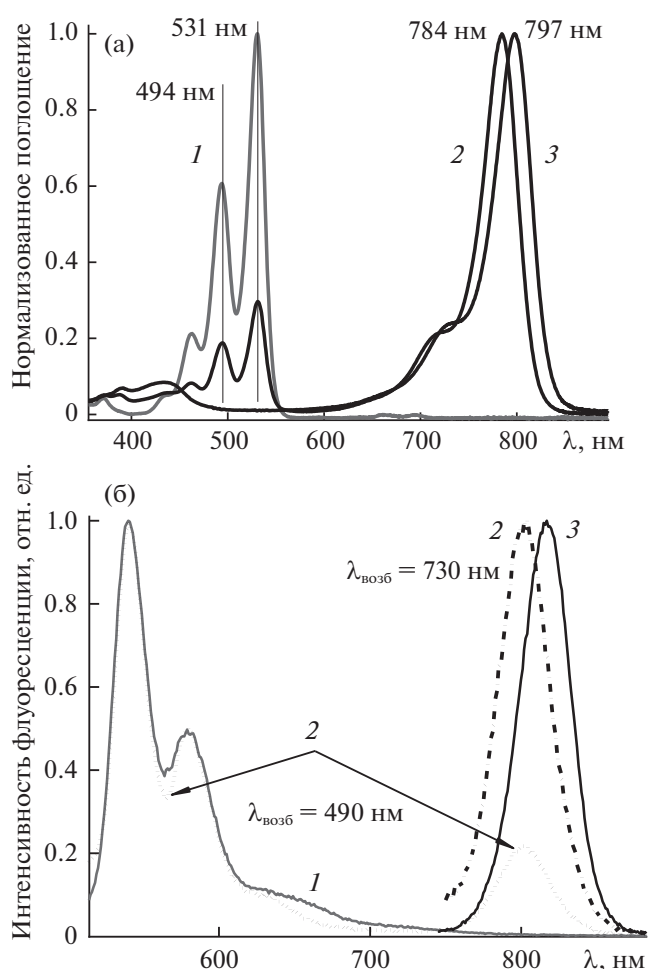


Рис. 2. Нормализованные спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) исходного производного перилена (**1**), диады перилена-IR780 (**2**) и красителя IR780 (**3**).

шого перекрытия спектров флуоресценции перилеendiимида и поглощения IR780 делает возможным перенос энергии по механизму Ферстера между периленовой и полиеновой частями молекул. Квантовый выход флуоресценции цианинового красителя при возбуждении периленового фрагмента молекулы ($\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм) составляет 0.09% для диады **2**. Квантовый выход флуоресценции периленового фрагмента падает с 1.01% (для исходного соединения **1**) до 0.43% (для диады **2**) (табл. 1).

Проведенный анализ генерации активных форм кислорода (АФК) показал, что соединение **2** практически не генерирует синглетный кислород в растворе пиридина, как и исходные красители IR-780 и производное перилена **1** (рис. 3а и табл. 1).

Для оценки генерации супероксид анион-радикала в воде нами были созданы водорастворимые формы исследуемых соединений за счет их включения в наночастицы с поливинилпирроли-

Таблица 1. Свойства диады и исходных соединений

Параметр	I	IR-780	Диада 2
Поглощение $\lambda_{\max}$, нм ($\lg \varepsilon$ [$M^{-1} \text{ см}^{-1}$])	463 (4.17), 494 (4.58), 530 (4.79)	797 (5.35)	462 (3.98), 494 (4.33), 531 (4.53), 784 (5.03)
Максимум флуоресценции $\lambda_{\max}$, нм	540, 580	816	540, 580, 801
Квантовый выход флуоресценции* $\Phi(\lambda_{\text{возб}}, \text{нм})$, %	1.01 ⁴⁹⁰	36.8 ⁷³⁰	0.43 ⁴⁹⁰ ($\lambda_{\max}$ 580 нм), 0.09 ⁴⁹⁰ ($\lambda_{\max}$ 801 нм), 8.3 ⁷³⁰ ($\lambda_{\max}$ 801 нм)
Квантовый выход синглетного кислорода Φ_{Δ}^{**} , %	<0.3	<0.3	<0.3
Относительная эффективность генерации супероксида анион-радикала	0.2	1	6.2

* Квантовый выход флуоресценции IR-780 (8% в этаноле) взят из работы [16] и пересчитан для пиридина согласно методу [17]. Квантовый выход флуоресценции производного перилена I рассчитан относительно эозина Y ($\Phi = 67\%$ в этаноле, [18]).

** Квантовый выход синглетного кислорода посчитан относительно красителя нафталоцианина цинка в ДМФ ($\Phi_{\Delta} = 36\%$, [19]) при возбуждении светодиодным источником ($\lambda = 740$ нм).

Спектры поглощения и флуоресценции исследуемых соединений измерены в пиридине.

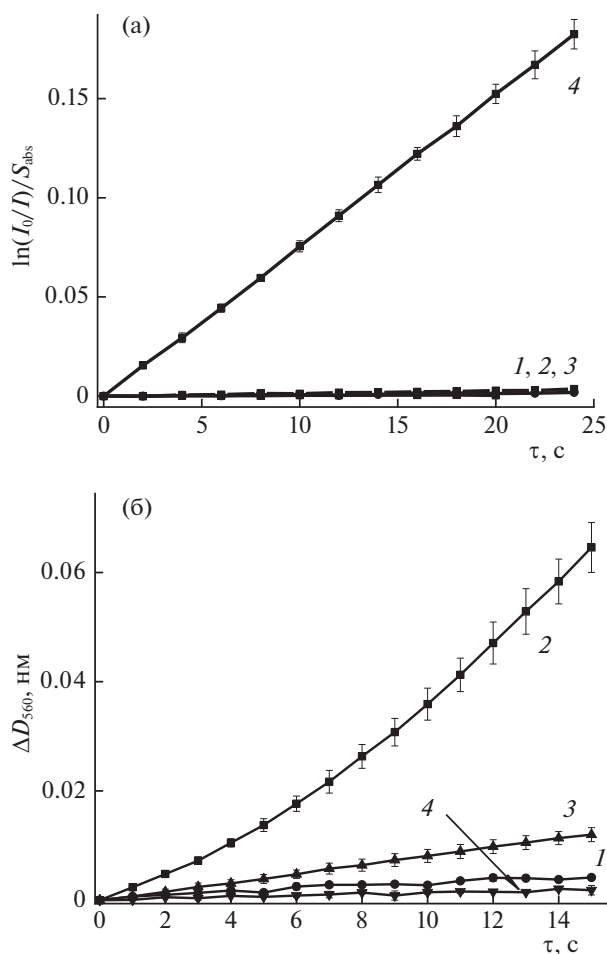


Рис. 3. Генерация активных форм кислорода — синглетного кислорода в пиридине (а) и супероксид анион-радикала в водном растворе (б); 1 — производное перилена I, 2 — диада 2, 3 — краситель IR780, 4 — контроль — нафталоцианин цинка (а) или без добавления красителя (б); τ — время облучения.

доном по методике, примененной нами ранее для гидрофобных диад фуллерен—хлорин [20].

Полученные наночастицы диады 2 показали способность генерировать супероксид анион-радикал (рис. 3б). Несмотря на то, что данная способность диады заметно уступает активности диад фуллерен—хлорин, приведенной в [10, 11], наблюдаемое повышение активности генерации супероксида диадой перилена—IR780 свидетельствует о работоспособности предложенной концепции создания фотосенсибилизаторов I типа на основе структур [NIR—краситель]—(нефуллереновый акцептор). Следует также отметить, что полученная структура периленидиимид—IR780 является одним из наиболее длинноволновых органических фотосенсибилизаторов первого типа.

В заключение можно отметить, что нами была синтезирована новая диада перилена—цианиновый краситель, обладающая выраженным поглощением в ближней ИК-области спектра. Для данной диады отмечено слабое влияние периленового фрагмента на фотофизические свойства красителя в составе диады, что выражается в слабом тушении интенсивности флуоресценции фрагмента красителя IR780 при возбуждении диады в ближнем ИК-диапазоне спектра. При возбуждении периленового фрагмента диады зеленым светом отмечается флуоресценция фрагмента цианинового красителя за счет механизма переноса энергии по Ферстеру. При анализе способности диады генерировать активные формы кислорода при возбуждении в ближней ИК-области было показано, что данная диада практически не генерирует синглетный кислород, в то время как ее способность генерировать супероксид анион-радикал возрастает более чем в 6 раз по срав-

нению с исходным красителем. Как мы полагаем, наблюдаемое усиление генерации супероксида происходит за счет фотоиндуцированного переноса электрона с красителя на перилен. Диад перилен–краситель подобного типа могут быть интересны с точки зрения создания фотосенсоров для ближней ИК-области или фотосенсибилизаторов I типа для фотодинамической терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-00274). Анализ фотофизических свойств соединений выполнен на оборудовании Медико-биологического института Научно-образовательного центра МГОУ в г. Черноголовке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen H., Zhang W., Zhu G. et al.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 7. P. 17024.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.24>
2. *Yang Z., Tian R., Wu J. et al.* // ACS Nano 2017. V. 11. № 4. P. 4247.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01261>
3. *Li J., Pu K.* // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 1. P. 38.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00001H>
4. *Wang Y.-Y.Y., Liu Y.-C.C., Sun H. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 395. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.016>
5. *Meredith P., Li W., Armin A.* // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. № 33. P. 2001788.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202001788>
6. *Praikaew P., Maniam S., Charoenpanich A. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2019. V. 382. P. 111852.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.05>
7. *Fan Q., Cheng K., Yang Z. et al.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 5. P. 843.
<https://doi.org/10.1002/adma.201402972>
8. *Yang Z., Dai Y., Shan L. et al.* // Nanoscale Horizons 2019. V. 4. № 2. P. 426.
<https://doi.org/10.1039/C8NH00307F>
9. *Li Q., Huang C., Liu L. et al.* // Cytom. Part A 2018. № 93. P. 997.
<https://doi.org/10.1002/cyto.a.23596>
10. *Rybkin A.Y., Belik A.Y., Goryachev N.S. et al.* // Dye. Pigment. 2020. V. 180. P. 108411.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108411>
11. *Rybkin A.Y., Belik A.Y., Kraevaya O.A. et al.* // Dye. Pigment. 2019. V. 160. P. 457.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.041>
12. *Spiller W., Kliesch H., Wöhrle D. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines 1998. V. 02. № 02. P. 145.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199803/04\)2:2<145::AID-JPP60>3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199803/04)2:2<145::AID-JPP60>3)
13. *Kuznetsova N.A., Gretsova N.S., Derkacheva V.M. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. № 2. P. 300.
<https://doi.org/10.1023/A:1015402524813>
14. *Yamakoshi Y., Umezawa N., Ryu A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 42. P. 12803.
<https://doi.org/10.1021/ja0355574>
15. *Ford W.E., Kamat P. V.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 25. P. 6373.
<https://doi.org/10.1021/j100309a012>
16. *Levitz A., Marmarchi F., Henary M.* // Molecules. 2018. V. 23. № 2. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/molecules23020226>
17. *Rurack K.* // Stand. Qual. Assur. Fluoresc. Meas. I Springer Berlin Heidelberg, 2008 P. 101.
https://doi.org/10.1007/4243_2008_019
18. *Seybold P.G., Gouterman M., Callis J.* // Photochem. Photobiol. 1969. V. 9. № 3. P. 229.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1969.tb07287.x>
19. *Müller S., Mantareva V., Stoichkova N. et al.* // J. Photochem. Photobiol. B Biol. 1996. V. 35. № 3. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(96\)07294-6](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(96)07294-6)
20. *Rybkin A.Y., Belik A.Y., Tarakanov P.A. et al.* // Macroheterocycles. 2019. V. 12. № 2. P. 181.
<https://doi.org/10.6060/mhc190446r>

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 541;546.72

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА
СЕРОНИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SCH}_2)_2]^+$ ¹

© 2023 г. В. Б. Лужков^{a,b,*}, В. Б. Крапивин^a, Н. А. Санина^{a,b}, С. М. Алдошин^a

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 26.11.2022 г.

Механизм гидролиза модельного серонитрозильного комплекса железа (СНКЖ) $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SCH}_2)_2]^+$ **1** с тиоформальдегидными лигандами был исследован с помощью методов теории функционала плотности и модели поляризуемой непрерывной среды растворителя. Квантово-химические расчеты использовали функционалы TPSSH и M06 в базисе def2-TZVP и включали влияние водной среды. Установлено, что гидролиз **1** является экзотермическим процессом с малой энергией активации, в то время как обмен NO на H₂O термодинамически невыгоден. Расчеты предсказали более низкий активационный барьер для ассоциативного механизма с согласованным замещением SCH₂ на H₂O, чем для диссоциативного механизма с гомолитическим распадом координационной связи Fe–S в воде. Механизм гидролиза с участием OH[–] оказался менее выгодным при pH 7. Расчеты предсказали, что катионный СНКЖ **1** имеет $\{\text{Fe}^{1+}(\text{NO}^\bullet)_2\}^9$ тип электронной структуры и сохраняет в воде тетраэдрическую структуру характерную для строения кристаллов СНКЖ с тиокарбонильными лигандами.

Ключевые слова: гидролиз, серонитрозильный комплекс железа, тиоформальдегид, теория функционала плотности, влияние растворителя

DOI: 10.31857/S004445372305014X, EDN: MRWIPE

Серонитрозильные комплексы железа (СНКЖ) известны в химии более ста лет, но остаются в фокусе современных исследований благодаря вновь открываемым интересным химическим и биологическим свойствам, и, в немалой степени, благодаря использованию в качестве доноров оксида азота NO [1–7]. Входящие в структуру СНКЖ группы [Fe–S] могут включать конфигурации из одного, двух и четырех атомов железа, соединенных мостиками из серы. Многие из этих комплексов являются миметиками широко распространенных [Fe–S] центров в белках [8, 9]. Атом железа в группе [Fe–S] активно координируется с группой NO, а возникающие при этом СНКЖ приобретают многие интересные свойства. Кроме того, группа $[\text{Fe}(\text{NO})_2]$ может рассматриваться как отдельный структурный мотив для конструирования биологически активных соединений [6,

7]. Донирование NO из СНКЖ приводит к различным видам биологической активности. В частности, выделение NO из СНКЖ играет важную роль в терапевтическом действии соответствующих фармакологических препаратов, может приводить к S-нитрозированию тиольных групп белков за счет превращения в NO⁺ в воде, а также играет роль в сигнальных механизмах живых систем [2–7].

Химическая реакционная способность СНКЖ определяется природой химических связей и групп и взаимным влиянием тио и NO-лигандов при атоме железа. Типичные реакции СНКЖ включают разложение комплексов полиядерных кластеров [Fe–S] [10, 11]. Также возможен распад моноядерных СНКЖ в воде за счет замещения тиолигандов на молекулы воды или на другие тиолиганды [12–14]. СНКЖ в присутствии кислорода воздуха также легко выделяют свободный оксид азота NO, который превращается в воде в его восстановленную NO[–] и окисленную NO⁺ формы [3–7].

¹ Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, “Физика и химия элементарных химических процессов”, Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

В настоящей работе мы рассматриваем методами теории функционала плотности (ТФП) модели непрерывной поляризуемой среды растворителя механизмы гидролиза моноядерного катионного СНКЖ $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SCH}_2)_2]^+$ **1** с тиоформальдегидными лигандами. Насколько нам известно, комплекс **1** не был охарактеризован экспериментально. Однако, целый ряд катионных СНКЖ с нейтральными $\text{S}=\text{CR}_2$ -группами были ранее синтезированы и изучены [15, 16]. Сам тиоформальдегид является известным лигандом в комплексах металлов [17–19] и может служить как прототипная структура в исследовании реакционной способности тиокарбонильных групп в СНКЖ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Электронные и молекулярные структуры были рассчитаны с использованием функционалов TPSSH [20] and M06 [21], и трехэкспонентных базисных функций def2-TZVP [22]. Использованные функционалы и базис широко применялись в квантово-механических расчетах комплексов переходных металлов. Расчеты методом ТФП реактантов с неспаренным электроном использовали неограниченные волновую функцию. Влияние растворителя (воды) учитывали в рамках модели поляризуемой непрерывной среды (ПНС), включая формализм интегральных уравнений (ИУ) [23] для расчета электростатических вкладов и стандартную модель плотности [24]. В расчетах методом ТФП электронных энергий, геометрий и молекулярных свойств полярные взаимодействия с водной средой из уравнений ИУ–ПНС были включены в расчеты самосогласованного поля растворенных веществ. Квантово-механические расчеты с включением эффектов растворителя обсуждались ранее, например, в работах [25–27]. Полная электронная энергия $E_{\text{el,w}}$ в воде включает как электронную энергию растворенного вещества, так и свободную энергию электростатических и неполярных взаимодействий растворенного вещества с поляризуемым окружением. Свободная энергия Гиббса $G_{298,\text{w}}$ молекулы в воде включает в этом случае $E_{\text{el,w}}$ и термический вклад $G_{\text{therm,w}}$ в свободную энергию для $T = 298.15$ К. Слагаемое $G_{\text{therm,w}}$ было получено в гармоническом приближении и содержит поступательный, вращательный и колебательный вклады.

Все расчеты электронной структуры, геометрии и свободных энергий молекул были проведены по программе Гауссиан09 [28]. Расчет сетки интегралов в программе проводился с опцией “Grid = UltraFine”. При расчете вклада несвязанных взаимодействий использовали дисперсион-

ную поправку D3 [29], для которой параметры функционала TPSSH были взяты с интернет-адреса www.chemie.uni-bonn.de/pctc/mulliken-center/software/dft-d3/functionals. В расчетах ИУ–ПНС сетка Лебедева–Лайкова на сольватационной полости сольюта содержала 20 точек на $\text{\AA}^2$. Структуры переходных состояний (ПС) были получены квази-Ньютоновским методом (QST3) в Гауссиан09. Для найденных ПС контролировалось присутствие одной отрицательной частоты в наборе гармонических частот. Расчеты констант кислотности проводили согласно описанию в работе [30]. Свободные энергии реакции в воде $\Delta G_{\text{r,w}}$ дополнительно включали концентрационную поправку $\Delta G_{\text{r,conc}}$ для перехода от стандартного состояния 1 атм в Гауссиан09 к стандартному состоянию 1 М, включая молекулы воды, в водной среде. Концентрация молекул воды для выбранного стандартного состояния 1 М соответствует модели, в которой реакционные молекулы воды в явном виде включены в набор растворенных веществ, в то время как остальная часть воды задана как непрерывный диэлектрик.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно экспериментальным данным для тиокарбонильных СНКЖ [15, 16, 31], атом Fe в комплексе **1** при вычислениях рассмотрен в состоянии окисления (I) и со спином 3/2, полный спин **1** с учетом спинов 1/2 двух антиферромагнитно-связанных свободно-радикальных групп NO равен 1/2. Результаты расчетов с помощью функционалов M06 и TPSSH показали, что тетраэдрический комплекс **1** имеет четыре конформационных минимума c1–c4 в воде. Напротив, из расчетов в газовой фазе для **1** найдены только две конформации c1 и c4 в случае функционала M06 и одна конформация c1 в случае TPSSH. В симметричной конформации c1 атомы S находятся в положении *tr-tr* относительно цепи атомов S–Fe–S–C (рис. 1), в c2 – в положениях *g⁻-tr* или *g⁺-tr*, в c3 – в положениях *g⁻-g⁺*, в c4 – в положениях *g⁻-g⁻* или *g⁺-g⁺*. Конформация c3 отвечает кристаллической структуре тиомочевинного СНКЖ в комплексе с моновалентным противоионом, тогда как c4 соответствует рассчитанной структуре тиомочевинного СНКЖ в воде [31]. Трехмерная структура конформации c1 подобна строению D_{2d} конформера четвертичного катиона аммония $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ [32]. Длины связей $R(\text{Fe}-\text{S})$ в конформерах **1** составили 2.351–2.364 Å в расчетах TPSSH, и 2.439–2.447 Å в расчетах M06. Более короткие длины связей Fe–S, полученные из расчетов методом TPSSH, лучше согласуются с экспериментальными значениями длин связей тиомочевинного СНКЖ 2.323–2.334 Å

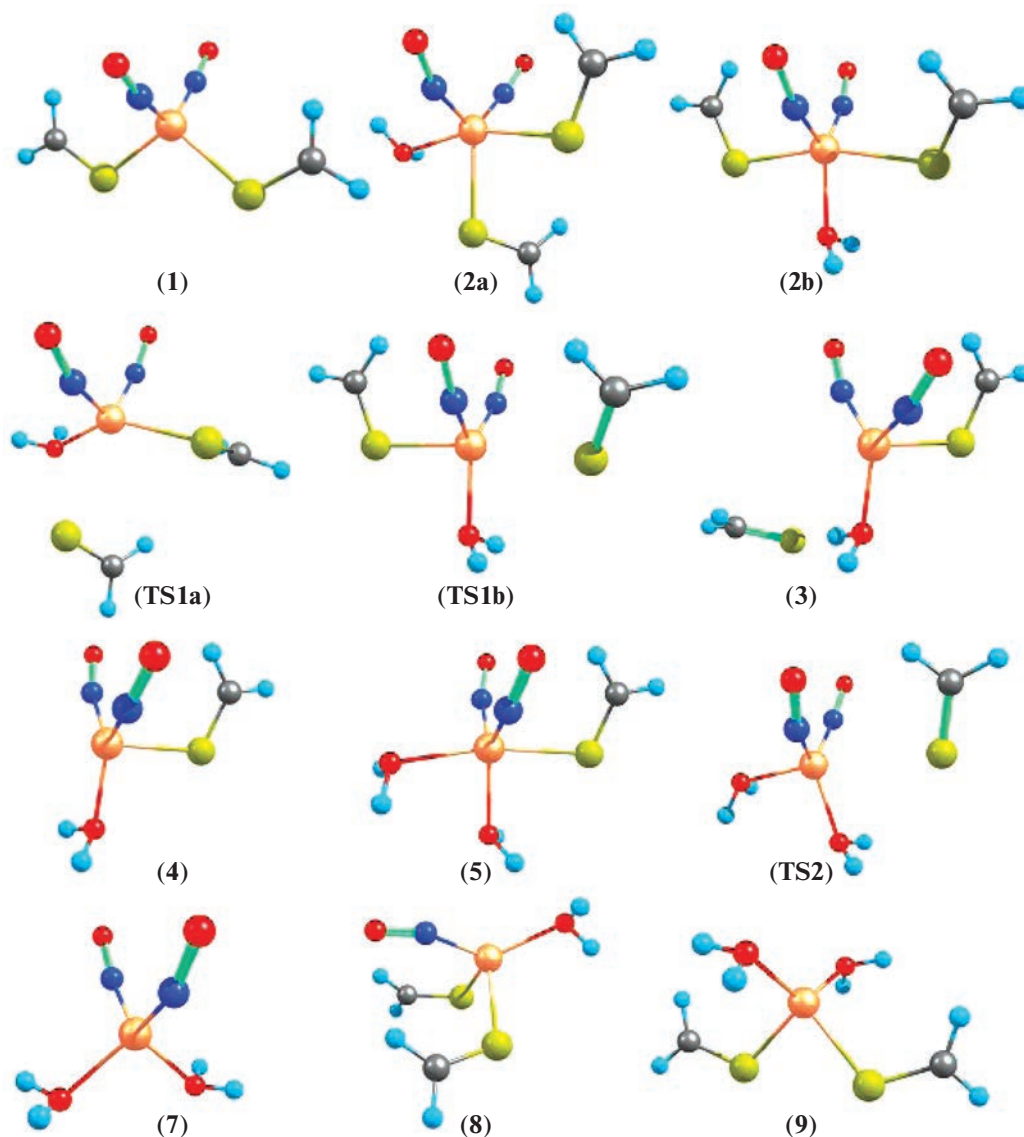


Рис. 1. Оптимизированные на уровне TPSSH/def2-TZVP в воде структуры реагентов из Схемы 1.

[31]. Рассчитанные барьеры вращения тиолигандов вокруг координационных связей Fe—S в СН-КЖ **1** в воде составили менее 4 кДж моль^{−1}, что указывает на конформационную подвижность этого соединения. Конформация *c1* была использована далее как нулевой уровень отсчета для реакций **1**.

Ассоциативный путь гидролиза. Ассоциативный механизм гидролиза тиолигандов соответствует их замещению в ходе реакции на две молекулы H₂O. Путь реакции в этом случае включает несколько промежуточных комплексов и переходных состояний с пентакоординационным атомом железа (Схема 1, рис. 1). Присоединение воды по атому Fe дает промежуточные комплексы со структурой тригональной бипирамиды, для

которых атакующая молекула воды занимает аксиальное положение в продукте **2a** или экваториальное положение в продукте **2b** (рис. 1). Похожие атомные конфигурации были найдены для интермедиатов гидролиза фосфоэфиров [33–35] и в их реакциях с тиолами и спиратами [36, 37]. Экваториальный комплекс **2b** более стабилен, чем аксиальный комплекс **2a** (табл. 1). Здесь и далее, если не оговорено другое, обсуждаются свободные энергии $\Delta G_{r,w}$ в гармоническом приближении. ПС для аксиальной атаки **TS1a** также лежит выше по энергии, чем ПС **TS1b** для экваториальной атаки. При этом, в случае экваториального присоединения свободная энергия активации ПС **TS1b** имеет низкие значения 2.8–5.0 кДж моль^{−1} относительно предреакционного

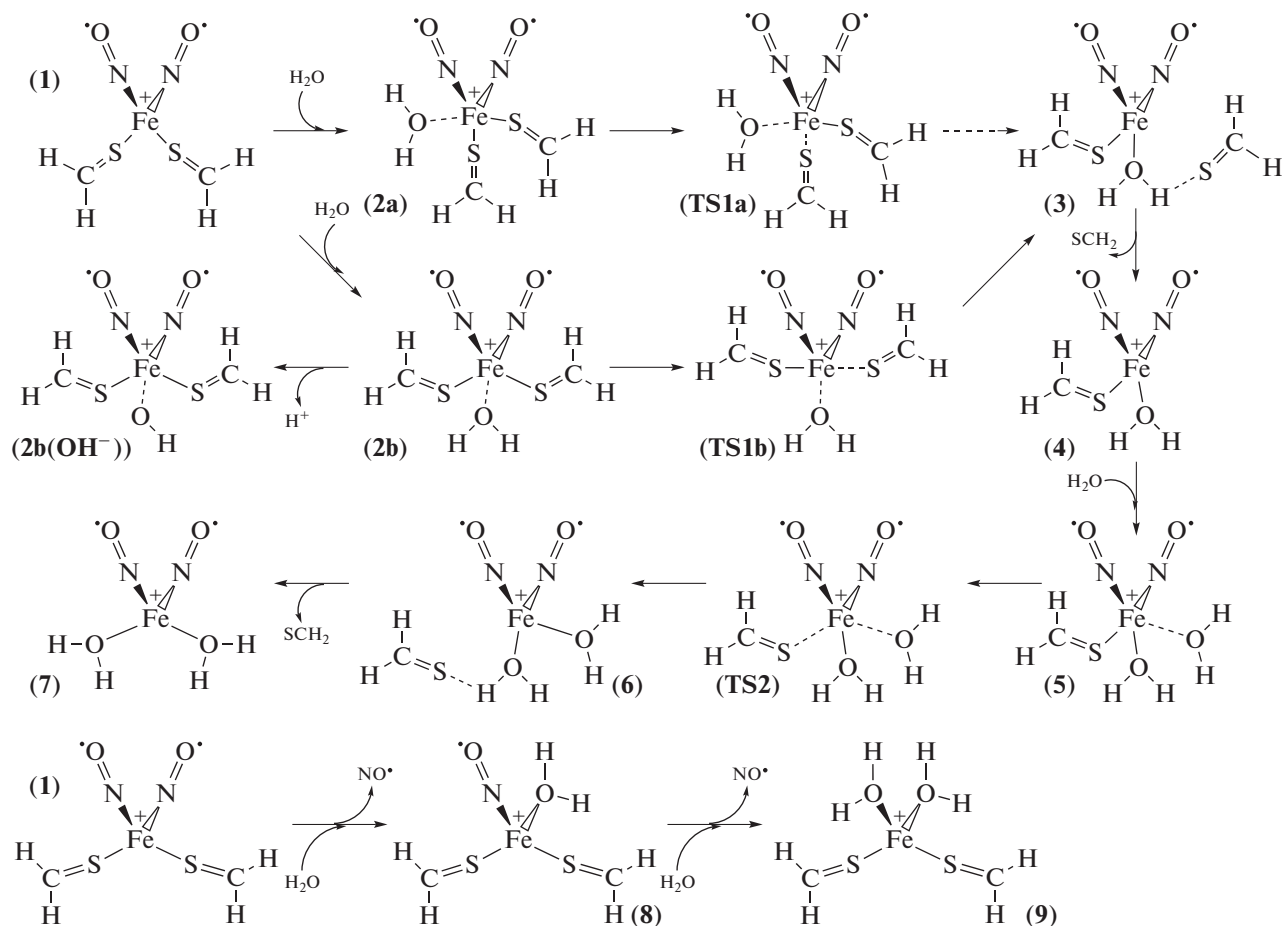


Схема 1. Ассоциативный путь замещения тио- и NO-групп на молекулы H₂O для комплекса 1.

комплекса 2b. Атака первой молекулы в конечном итоге приводит к образованию промежуточного продукта 4, имеющего форму тригональной пирамиды. Профиль электронной энергии $E_{el,w}$ вдоль пути реакции от 1 к 2b и далее к 3 через промежуточное состояние TS1b показан на рис. 2. Точки на пути реакции были получены сканированием длин связей $R(Fe-S_i)$ и $R(Fe-O_w)$ с полной релаксацией геометрии, а ПС TS1b было определено из полной оптимизации его геометрии. Изменение свободной энергии реакции $\Delta G_{r,w}$ на пути от 1 к 4 составило -20.2 и -23.5 кДж моль⁻¹ в расчетах с функционалами TPSSH и M06 соответственно.

Свободно-энергетический барьер активации для ПС TS2 на шаге реакции со второй молекулой воды составил из расчетов методами TPSSH и M06 5.7 и 0.8 кДж моль⁻¹ относительно предреакционного комплекса 5 соответственно. Полное изменение свободной энергии на пути от 1 к конечному продукту 7 равно -40.1 кДж моль⁻¹ в методе TPSSH и -50.4 кДж моль⁻¹ в методе M06 (табл. 1). Таким образом, проведенные расчеты

показали низкие барьеры реакции замещения лигандов SCH₂ молекулами H₂O и выраженную стабилизацию СНКЖ 7 с двумя лигандами H₂O.

Распад 1 в воде в отсутствие молекулярного кислорода также может протекать путем последовательного замещения лигандов NO на молекулы воды в железо-серном центре [Fe-S] (Схема 1). Согласно расчетам, пошаговое замещение NO на H₂O в продуктах 8 и 9 термодинамически невыгодно на $\sim 26-38$ и $\sim 77-112$ кДж моль⁻¹ соответственно (табл. 1). Это позволяет исключить замещение оксида азота на воду в катионном СНКЖ 1 при анаэробных условиях.

Свойства ПС TS1 и TS2 представлены в табл. 2. Найденные ПС имеют единственную мнимую частоту и отвечают седловой точке на поверхности потенциальной энергии. Основной колебательный вклад в мнимые частоты направлен вдоль линии между центральным атомом Fe и атомом S отрываемой группы SCH₂. Для ассоциативного механизма, длины связей $R(Fe-S_i)$ уходящего тиолиганда на $0.35-0.73$ Å больше длин связей $R(Fe-S_s)$ остающегося лиганда (табл. 2).

Таблица 1. Энергии (кДж моль⁻¹) вдоль путей реакций из схем 1, 2 из расчетов методами TPSSH и M06 в воде

Молекулы	$\Delta E_{el,w}^a$		$\Delta E_{0,w}^b$		$\Delta G_{298,w}^c$		$\Delta G_{r,conc}^d$	$\Delta G_{r,w}^e$		$\Delta G_{r^*,w}^f$
	TPSSH	M06	TPSSH	M06	TPSSH	M06		TPSSH	M06	
1 + 2H ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2a + H ₂ O	-10.3	-33.4	-3.8	-23.0	33.1	20.9	-7.9	25.1	13.0	8.5
2b + H ₂ O	-23.1	-43.4	-14.4	-33.0	29.7	11.1	-7.9	21.8	3.2	-0.7
TS1a + H ₂ O	-9.0	-28.7	-2.9	-20.2	39.8	23.8	-7.9	31.9	15.9	13.0
TS1b + H ₂ O	-16.8	-35.7	-10.0	-28.3	34.8	13.9	-7.9	26.8	6.0	3.6
3 + H ₂ O	-35.5	-49.2	-27.7	-35.5	12.5	10.3	-7.9	4.6	2.4	-1.2
4 + SCH ₂ + H ₂ O	-22.0	-28.1	-19.7	-25.1	-20.2	-23.5	0.0	-20.2	-23.5	-30.0
5 + SCH ₂	-28.0	-50.9	-17.7	-38.1	18.3	-2.6	-7.9	10.4	-10.5	-14.4
TS2 + SCH ₂	-22.6	-49.3	-14.0	-38.4	24.9	-1.8	-7.9	16.1	-9.7	-14.1
6 + SCH ₂	-42.6	-61.9	-32.9	-48.1	1.4	-11.0	-7.9	-6.6	-18.9	-24.6
7 + 2SCH ₂	-30.4	-43.1	-28.4	-37.5	-40.1	-50.4	0.0	-40.1	-50.4	-52.7
8 + NO + H ₂ O	24.5	25.7	24.9	33.8	26.4	37.8	0.0	26.4	37.8	31.1
9 + 2NO·	85.6	120.8	84.2	120.7	76.4	111.9	0.0	76.5	111.9	106.8
TS3 + 2H ₂ O	36.2	24.5	26.1	23.1	26.0	27.1	0.0	26.0	27.1	24.3
10 + 2H ₂ O	19.7	10.3	13.4	8.0	10.9	10.7	0.0	10.9	10.7	6.3
11 + SCH ₂ + 2H ₂ O	24.2	26.1	15.9	18.9	-23.1	-23.7	7.9	-15.1	-15.8	-19.5
12 + 2SCH ₂ + 2H ₂ O	47.0	55.0	29.1	38.2	-55.8	-50.5	15.8	-39.9	-34.7	-40.9
13 + 2SCH ₂ + H ₂ O	4.9	6.1	-1.9	3.2	-49.1	-43.2	7.9	-41.2	-35.3	-42.3
14 + 2SCH ₂ ^g	30.6	63.4	35.5	64.5	26.1	51.0	7.9	34.1	59.0	49.6

Обозначения: Энергии промежуточных продуктов (за исключением **14**, см. ниже) приведены относительно суммы энергий **1** и двух молекул воды. ^a $\Delta E_{el,w}$ – относительные электронные энергии; ^b $\Delta E_{0,w} = \Delta E_{el,w} + \Delta ZPVE$ – относительные энергии с учетом энергий нулевых колебаний из расчета в воде; ^c $\Delta G_{298,w} = \Delta E_{el,w} + \Delta G_{therm,w}$ – относительные свободные энергии (ОСЭ) для 298.15 K, $\Delta G_{therm,w}$ содержит вклад $\Delta ZPVE$; ^d $\Delta G_{r,conc}$ – концентрационная поправка; ^e $\Delta G_{r,w} = \Delta E_{el,w} + \Delta G_{therm,w} + \Delta G_{r,conc}$ – ОСЭ реакции; ^f $\Delta G_{r^*,w} = \Delta E_{el,w} + \Delta G_{therm^*,w} + \Delta G_{r,conc}$ – ОСЭ реакции с учетом ангармонической поправки; ^g энергии **14** + 2SCH₂ указаны относительно двух молекул **1**.

Таблица 2. Мнимые частоты и длины реакционных связей в ПС схем 1, 2

ПС	Метод	Мнимая частота, см ⁻¹	$R(Fe-S_s), \text{\AA}^a$	$R(Fe-S_l), \text{\AA}^b$	$R(Fe-O_w), \text{\AA}$
TS1a	TPSSH	-83.3	2.451	2.797	2.170
	M06	-107.4	2.514	2.912	2.144
TS1b	TPSSH	-40.9	2.458	3.188	2.093
	M06	-158.0	2.570	3.093	2.065
TS2	TPSSH	-123.0	—	3.141	2.164
	M06	-63.2	—	3.143	2.129
TS3	TPSSH	-137.9	2.448	3.261	—
	M06	-78.0	2.482	3.136	—

Обозначения: ^a – S_s обозначает атом S, остающийся при атоме Fe после шага реакции, ^b – S_l обозначает уходящий атом S.

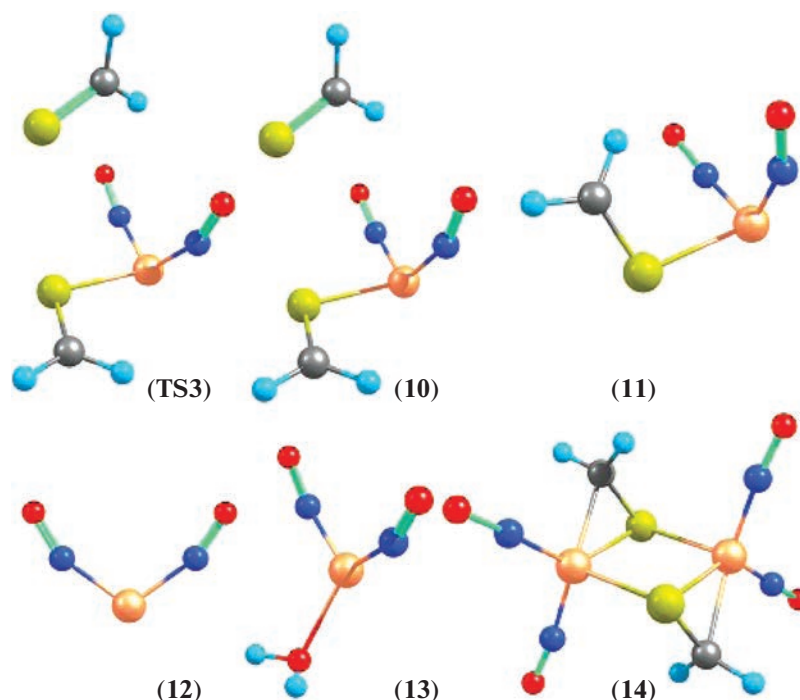


Рис. 3. Оптимизированные структуры реагентов Схемы 2, полученные из расчетов на уровне TPSSH/def2-TZVP в воде.

рый превращается в конечный продукт **7** после добавления второй молекулы воды.

Структуры промежуточных комплексов железа с тремя координационными лигандами сохраняют общую тетраэдрическую форму (рис. 3). Относительные потенциальные энергии $\Delta E_{el,w}$ принимают более положительные значения при переходе от комплекса **1** к **11** и далее к **12**, но соответствующие свободные энергии $\Delta G_{r,w}$ имеют отрицательные значения и изменяются в противоположном направлении.

Можно отметить, что продукты **7**, **12**, и **13** на Схеме 2 в целом представляют общий структурный мотив $[\text{Fe}(\text{NO})_2]^+$ **12** в водном окружении. Так, фрагмент $[\text{Fe}(\text{NO})_2]^+$ окружен непрерывной водной средой в случае **12**, непрерывной водной средой и одной явной координированной молекулой воды в **13**, и непрерывной водной средой и двумя явными молекулами воды в случае **7**. Такое представление в целом согласуется с тем, что $\Delta G_{r,w}$ молекул **12**, **13** и **7** имеют довольно близкие значения $\Delta G_{r,w}$ (за исключением выпадающего значения для **7** в M06) и незначительно снижаются при добавлении явных молекул растворителя в сольватную оболочку атома Fe (табл. 1).

Для СНКЖ **11** с тремя лигандами при центральном атоме Fe также возможна димеризация с образованием симметричного биядерного дикатионного $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\text{SCH}_2)_2]^{2+}$ **14**. Множествен-

ные спины в **14** на атомах Fe и группах NO антиферромагнитно связаны так, что полный спин комплекса равен нулю. Образование **14** является эндотермическим процессом со свободной энергией $\Delta G_{r,w} \sim 34\text{--}59$ кДж моль⁻¹ (табл. 1).

Методы ТФП были широко использованы в расчетах молекулярных свойств и реакций СНКЖ (см., например, работы [5, 6, 16, 31, 39–45]). Были широко и подробно изучены типы комплексов $[\text{Fe}(\text{NO})_2]$, их электронные конфигурации, распределение спинов, состав молекулярных орбиталей и картина химических связей. Реакции комплексов железа с водой были рассмотрены в нескольких работах [42, 46–49]. Расчеты методом ТФПМ06/def2TZVP и методом QM/MM предсказали ассоциативный механизм гидролиза анионного комплекса железа $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)_4]^-$ с тиолатными лигандами SCH_3^- [48]. При этом, в структуре первого ПС для замещения SCH_3^- , молекула воды очевидно находится в экваториальном положении, как и в наших результатах. Энергия активации для замещения группы SCH_3^- в $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)_4]^-$ на H_2O составила 85 кДж моль⁻¹ [48], что намного выше, чем получено нами для замещения электронейтрального лиганда SCH_2 в $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SCH}_2)_2]^+$. Однако, указанное значение не включает термический вклад в свободную энергию [48]. Активационный барьер со значением 99 кДж моль⁻¹ был получен из расчетов мето-

дом QM/MM для распада связи Fe—S в рубредоксине по диссоциативному механизму [46]. Расчеты методом B3LYP/PCM потенциальных энергий для пути реакции замещения тиолиганда на молекулу воды для СНКЖ с тиомочевинным лигандом также, как и в нашем исследовании, предсказали термодинамическую выгоду замещения тиолиганда и невыгодность обмена группы NO [44].

Количество лигандов при центральном атоме Fe изменяется в реакциях на Схемах 1 и 2 от двух до пяти. Оптимизированные геометрии комплексов с четырехкоординированным Fe(I) соответствуют тетраэдру в **1** и **7** или тригональной пирамиде в **4**. Интересно отметить, что даже в молекулах **11** и **13** с тремя лигандами пространственная конфигурация связей Fe—S и Fe—N соответствует тетраэдру, т.е. плоские треугольные структуры из трех лигандов вокруг атома железа не наблюдаются. Во всех случаях, независимые оптимизации геометрии реагентов с использованием двух различных функционалов TPSSH и M06 дали похожие и согласующиеся между собой структуры. Из распределения электронной плотности в модельном комплексе с **1** следует, что железо имеет частичный Малликеновский электронный заряд 0.219 и 0.479 ед. электрона и спиновую плотность 2.406 и 3.138 для TPSSH и M06 расчетов соответственно. Группы NO несут средний заряд 0.028 и –0.103, и средний спин –0.742 и –1.119 в этих расчетах. В целом, распределение Малликеновских спиновых плотностей и электронных плотностей на атомах конформации с **1** комплекса **1** в воде примерно соответствует типу комплекса $\{\text{Fe}^{1+}(\text{NO}^\bullet)_2\}^9$ в обозначениях Энемарка–Фелсама [50] для нитрозильных комплексов металлов. Ранее, на основе данных ЭПР была предложена структура плоского квадрата для СНКЖ типа $[\text{Fe}^+(\text{NO}^+)_2(\text{RS}^-)_2]^+$ с тиолатными лигандами [51]. Предполагалось, что тетраэдрическое строение этих комплексов в кристалле переходит в структуру плоского квадрата в воде [51]. Также обсуждалась возможность состояний окисления Fe(I) или Fe(III) атома железа в этих комплексах [7, 51]. Комплексы Fe(III) действительно могут включать до шести молекул воды вокруг центрального железа [52]. Однако, СНКЖ **1**, как и тиомочевинный СНКЖ, сохраняет тетраэдрическую структуру в полярном окружении. Комплекс **1** очевидно не способен принять шесть лигандов в свою координационную оболочку, что необходимо для структуры плоского квадрата, поскольку это соединение начинает распадаться уже при наличии пяти координированных лигандов.

Полученные данные показали систематическое различие в расчетах электронных энергий в методах TPSSH и M06. А именно, относительные энергии $\Delta E_{\text{el,w}}$ промежуточных продуктов с пентакоординированным атомом железа имеют в

среднем на ~ 20 кДж моль^{–1} более низкие значения в методе M06 по сравнению с методом TPSSH (табл. 1). Пентакоординированные интермедиаты представляют собой плотно упакованные собрания атомов вокруг координационного центра. Для таких скученных структур важен достоверный учет нековалентных внутримолекулярных взаимодействий. Как известно, функционал M06 был параметризован на основе данных по нековалентным комплексам и комплексам переходных металлов [21] и вследствие этого правильно передает существенное притяжение в комплексах металлов на промежуточных расстояниях [53]. Напротив, параметризация функционала TPSSH не включала нековалентные взаимодействия. Для правильной передачи последних в функционал TPSSH необходимо добавить отдельный учет дисперсионных взаимодействий. С этой целью нами была дополнительно учтена дисперсионная поправка D3 в TPSSH, и оценено ее влияние на энергии $\Delta E_{\text{el,w}}$. Полученные результаты показали заметное снижение электронных энергий пентакоординированных продуктов (стабилизирующий эффект) благодаря учету дисперсионных взаимодействий. Так $\Delta E_{\text{el,w}}$ для (**2b** + H₂O) понижается от –23.1 до –36.8 кДж моль^{–1}, для (**TS1b** + H₂O) от –16.8 до –27.6 кДж моль^{–1} (табл. 1). В то же время, $\Delta E_{\text{el,w}}$ для продуктов (**7** + 2SCH₂) с менее плотной упаковкой атомов изменяется от –30.4 до –26.0 кДж моль^{–1}. Значения $\Delta E_{\text{el,w}}$ в методе TPSSH-D3 в целом становятся ближе к энергиям в методе M06.

Результаты из табл. 1 указывают на заметный положительный термический вклад $\Delta G_{\text{therm,w}}$ в $\Delta G_{298,w}$, достигающий в отдельных случаях ~ 45 кДж моль^{–1}. При этом, многие изученные структуры, включая исходную молекулу **1**, промежуточные комплексы и ПС, содержат колебания низких частот от ~ 40 до 100 см^{–1}. Использованное приближение гармонического осциллятора вносит значительную систематическую погрешность в энтропийный вклад низкочастотных колебаний. Для оценки величины этой погрешности мы использовали прием из работы [54] по замене энтропийных вкладов $S_{\text{vib}}(\nu)$ колебаний с частотой $\nu < 100$ см^{–1} на $S_{\text{vib}}(100)$ для граничной частоты 100 см^{–1}. На примере расчетов методом M06 для рассмотренных интермедиатов получено, что $\Delta G_{\text{therm},w}$ с “ангармонической” поправкой [54] понижается по сравнению с $\Delta G_{\text{therm,w}}$, полученной в гармоническом приближении, на ~ 1 – 6 кДж моль^{–1}. В результате такого снижения, например, свободная энергия предреакционного комплекса **2b** становится отрицательной (табл. 1), что качественно согласуется с ожидаемыми изменениями

вдоль профиля свободной энергии реакции. Применение “ангармонической” поправки в целом не изменяет выводов работы и, в частности, вывода о более высоком барьере для диссоциативного механизма реакции по сравнению с ассоциативным.

В заключение, в настоящей работе с помощью двух функционалов TPSSH и M06 изучен механизм гидролиза СНКЖ с тиоформальдегидным лигандом. Исследование реакций этого модельного комплекса может дать полезные представления о реакционной способности известных СНКЖ с тиокарбонильными лигандами. Установлено, что гидролиз тиолиганда в $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SCH}_2)_2]^+$ является экзотермическим процессом с малой энергией активации, в то время как замещение NO на H_2O термодинамически не выгодно в анаэробных условиях. Координационное число центрального атома Fe изменяется от двух до пяти в изученных процессах. Геометрии промежуточных продуктов включают формы тетраэдра, треугольника, тригональных пирамиды и бипирамиды. Замещение первой группы SCH_2 на H_2O является скоростью-определяющим шагом. В проведенных расчетах мы использовали стандартное состояние 1 М для молекул H_2O . Однако, возможный выбор в качестве стандартного состояния концентрации 55.5 М для молекул H_2O в воде понизит свободные энергии для ассоциативного механизма, но не изменит результаты для диссоциативного механизма [49]. Полученный низкий барьер гидролиза предсказывает нестабильность модельного СНКЖ **1** в воде. Расчеты pK_a воды в предреакционном комплексе **2b** показали, что ассоциативный механизм гидролиза с участием OH^- менее вероятен при pH 7. Расчеты показали, что замещение тиоформальдегида на воду по ассоциативному механизму выгоднее, чем гомолитический разрыв связи Fe–S в воде по диссоциативному механизму на $\sim 10\text{--}21$ кДж моль $^{-1}$. Димеризация промежуточных комплексов $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SCH}_2)_2]^+$ при диссоциативном механизме термодинамически невыгодна на $\sim 30\text{--}60$ кДж моль $^{-1}$.

Работа поддержана гос. темой Министерства науки и высшего образования РФ № АААА-А19-11907189005-6 ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Автор выражает признательность за помощь в проведении расчетов сотрудникам вычислительного центра ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Butler A.R., Glidewell C., Li M.-H. // Adv. Inorg. Chem. 1988. V. 32. P. 335.
2. Butler A.R. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 1155.
3. Szaciłowski K., Chmura A., Stasicka Z. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2408.

4. Sanina N.A., Aldoshin S.M. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 1223.
5. Lewandowska H., Kalinowska M., Brzóska K. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 8273.
6. Hsiao H.Y., Chung C.W., Santos J.H. et al. // Ibid. 2019. V. 48. P. 9431.
7. Vanin A.F. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 10356.
8. Beinert H., Holm R.H., Munck E. // Science. 1997. V. 277. P. 653.
9. Rao P.V., Holm R.H. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 527.
10. Borodulin R.R., Kubrina L.N., Mikoyan V.D. et al. // Nitric Oxide. 2013. V. 29. P. 4.
11. Keszler A., Diers A.R., Ding Z., Hogg N. // Ibid. 2017. V. 65. P. 1.
12. Butler A.R., Glidewell C., Hyde A.R. et al. // Polyhedron. 1983. V. 2. P. 1045.
13. Syrtsova L.A., Sanina N.A., Kabachkov E.N. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 24560.
14. Pokidova O.V., Shkondina N.I., Syrtsova L.A. et al. // Rus. Chem. Bull., Int. Ed. 2017. V. 66. P. 821.
15. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Korchagin D.V. et al. // Inorg. Chem. Comm. 2014. V. 49. P. 44.
16. Sanina N.A., Manzhos R.A., Emel'yanova N.S. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1181. P. 253.
17. Buhro W.E., Etter M.C., Georgiou S. et al. // Organometallics. 1987. V. 6. P. 1150.
18. Schenk W.A., Vedder B., Klüglein M. et al. // Dalton Trans. 2002. V. 16. P. 3123.
19. Schenk W.A. // Ibid. 2011. V. 40. P. 1209.
20. Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 12129.
21. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215.
22. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
23. Cancès E., Mennucci B., Tomassi J.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 3032.
24. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 6378.
25. Ribeiro R.F., Marenich A.V., Cramer C.J. et al. // Ibid. 2011. V. 115. P. 14556.
26. Krapivin V.B., Sen' V.D., Luzhkov V.B. // Chem. Phys. 2019. V. 522. P. 214.
27. Лузков В.Б. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 5. С. 680. DOI: (Luzhkov V.B. // Russ. J. Phys. Chem. 2020. V. 94. P. 680. <https://doi.org/10.1134/S0036024420050155>. <https://doi.org/10.31857/S0044453720050155>
28. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
29. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.J. // Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
30. Лузков В.Б. // Изв. РАН Сер. Хим. 2014. № 3. С. 561.
31. Pokidova O.V., Luzhkov V.B., Emel'yanova N.S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 12674.

32. Luzhkov V.B., Österberg F., Acharya P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 4640.
33. Westheimer F.H. // Acc. Chem. Res. 1968. V. 1. P. 70.
34. Florián J., Warshel A. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 719.
35. Hu C.H., Brinck T.J. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 5379.
36. Menegon G., Loos M., Chaimovich H. // Ibid. 2002. V. 106. P. 9078.
37. Menegon G., Chaimovich H. // Ibid. 2005. V. 109. P. 5625.
38. Luzhkov V.B., Venzani C.A. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 2312.
39. Tsai F.T., Chiou S.J., Tsai M.C. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 5872.
40. Dai R.J., Ke S.C. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 2335.
41. Emelyanova N.S., Shestakov A.F., Sulimenkov I.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 1.
42. Emel'yanova N.S., Poleshchuk O.K., Sanina N.A. et al. // Ibid. 2014. V. 63. P. 37.
43. Lo F.C., Li Y.W., Hsu I.J. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 10881.
44. Emelyanova N.S., Shmatko N.Y., Sanina N.A., Aldoshin S.M. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. P. 1842.
45. Banerjee A., Sen S., Paul A. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 3330.
46. Arantes G.M., Bhattacharjee A., Field M.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 8144.
47. Arantes G.M., Field M.J. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 10084.
48. Teixeira M.H., Curtolo F., Camilo S.R. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2020. V. 60. P. 653.
49. Krapivin V.B., Luzhkov V.B., Sanina N.A., Aldoshin S.M. // Mendelev Commun. 2022. V. 32. P. 457.
50. Enemark J.H., Feltham R.D. // Coord. Chem. Rev. 1974. V. 13. P. 339.
51. Vanin A.F., Burbaev D.S. // J. Biophys. 2011. V. 2011. P. 1.
52. De Abreu H.A., Guimarães L., Duarte H.A. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 7713.
53. Marom N., Tkatchenko A., Rossi M. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 81.
54. Zhao Y., Truhlar D.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 2813.

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 546.72+577.352.22+577.121.7

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА
С МЕМБРАНОЙ ФОСФАТИДИЛХОЛИНОВЫХ ЛИПОСОМ:
ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ¹

© 2023 г. Д. А. Полетаева^{a,*}, И. И. Файнгольд^a, Ю. В. Солдатова^a, А. В. Смолина^a,
М. А. Савушкин^b, Н. А. Санина^{a,c}, С. М. Алдошин^a

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^cНаучно-образовательный центр “Медицинская химия” Московского государственного областного университета,
Мытищи, Московской область, Россия

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

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 02.11.2022 г.

С помощью флуоресцентных зондов: 8-анилино-1-нафталинсульфоната (АНС), эозина Y и пирена изучено взаимодействие трех нитрозильных комплексов железа (перспективных противовоспалительных агентов и кардиопротекторов) с липосомами. Показано, что исследуемые комплексы конкурируют с молекулами АНС за места связывания с поверхностью липосом. Также исследован уровень встраиваемости комплексов в липидный бислой методом тушения флуоресценции зондов эозина Y и пирена. На основании полученных данных предположено, что нитрозильные комплексы железа взаимодействуют с головными группами фосфолипидов, а также проникают глубже в бислой, в область жирнокислотных остатков, где влияют на упорядочение углеводородных цепей жирных кислот. Показано, что выраженные мембранотропные свойства комплексов коррелируют с их способностью влиять на процесс перекисного окисления липидов, причем комплексы, имеющие высокую константу связывания с гидрофобным зондом пиреном, являются наиболее эффективными антиоксидантами.

Ключевые слова: нитрозильные комплексы железа, доноры NO, мембрана, липосомы, флуоресцентные зонды, перекисное окисление липидов

DOI: 10.31857/S0044453723050217, **EDN:** HLWJUG

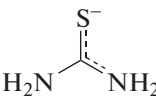
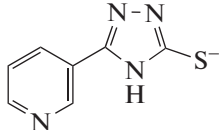
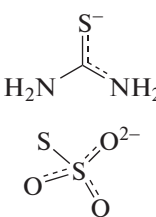
Нитрозильные комплексы железа — универсальные регуляторы множества метаболических реакций [1]. Из-за того, что данные соединения отличаются низкой стабильностью, которая и делает их эффективными донорами монооксида азота (NO), исследование фундаментальных механизмов их взаимодействия с клеточными мишенями остается трудной и интересной задачей.

Исследуемые в настоящей работе соединения представляют собой гибридные молекулы, содержащие серосодержащие лиганды природного происхождения и NO-группы. Так, комплекс $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2)_2(\text{NO})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) представляет собой катионный $[\text{1Fe}-2\text{S}]$ динитрозильный

комплекс железа с тиомочевинной [2]. Комплекс **2** — натриевая соль анионного динитрозильного комплекса железа $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{S})_2(\text{NO})_2]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, в котором тетраэдрический атом железа скоординирован двумя NO-группами и двумя 5-(3-пиридил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиолами [3]. Комплекс $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]$ (**3**) — соединение, содержащее два разных по структуре сера-нитрозильных комплексов железа в одном кристалле: катион моноядерного динитрозильного железа с тиокарбамидным лигандом и анион биядерного тетранитрозильного железа с тиосульфатным лигандом типа “m-S” [4]. Все исследуемые нитрозильные комплексы железа (НКЖ) — эффективные доноры монооксида азота, и в основе широкого спектра их биологической активности лежит взаимодействие комплексов с внутриклеточными мишенями. Взаимодействие биологически активных соединений с клеточной

¹ Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, “Физика и химия элементарных химических процессов”, Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

Таблица 1. Значения рассчитанных коэффициентов распределения для лигандов, входящих в состав исследуемых комплексов

НКЖ	Лиганд	Формула	$\lg P_{ow}$
1	тиомочевина		-0.92
2	5-(3-пиридил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиолил		2.3
3	тиомочевина тиосульфат		н/о

мембраной играет основную роль в их фармакокинетике, поскольку, независимо от механизма действия, для проявления биологической активности молекулы биологически активных соединений должны проникнуть через одну или несколько мембран.

Для оценки мембранотропности НКЖ был проведен расчет коэффициента распределения октанол/вода ($\lg P_{ow}$), который широко используется в химии и фармакологии для оценки способности веществ проникать через клеточные мембраны. С помощью программного обеспечения ALOGPS 2.1 были теоретически рассчитаны величины $\lg P_{ow}$ для лигандов, входящих в состав комплексов (табл. 1).

Как показывают полученные данные, комплекс **1** обладает хорошей растворимостью в воде, что может препятствовать его связыванию с поверхностью клеток. Лиганды, входящие в состав комплекса **2**, гидрофобны, а значит, его молекулы могут в той или иной степени связываться с мембраной. Это, в свою очередь, ограничивает контакт комплекса с водной средой, снижая скорость его гидролиза.

Основные особенности взаимодействия НКЖ с биологической мембраной можно изучить с помощью простых модельных систем, таких как фосфатидилхолиновые липосомы, имитирующие естественную двухслойную липидную мембрану. Возможны три различных типа взаимодействия между НКЖ и липидами: взаимодействие с полярными головками липидов, с гидрофобными алкильными цепями и с гидрофильными головками и гидрофобными хвостами одновременно.

В настоящей работе мы исследовали взаимодействие НКЖ с гидрофильными и гидрофобными областями модельных мембран с помощью метода флуоресцентных зондов. Преимущества данного метода — его высокая чувствительность, низкая степень вмешательства в структуру мембраны и мгновенный отклик зондов на изменение свойств окружающей их среды.

Основная цель исследования — лучшее понимание взаимодействий НКЖ с фосфолипидами, в частности, оценка уровня их спонтанной интеграции в бислой.

Прежде чем перейти к исследованию тушения флуоресценции, мы исследовали процесс связывания молекул 8-анилино-1-нафталинсульфокислоты (АНС) с мембраной в области полярных головок фосфолипидов [5, 6]. Результаты экспериментов показывают, конкурируют ли исследуемые НКЖ с молекулами АНС за места связывания на поверхности липосомальной мембраны. Также метод позволяет вычислить параметры ассоциации и изменение поверхностного электростатического потенциала.

В процессе эксперимента различные концентрации исследуемых НКЖ (0, 10, 50 мкМ) инкубировались с липосомами при 37°C в течение 60 мин при постоянной концентрации липида (0.5 мМ). Липосомы были приготовлены путем ультразвуковой обработки липидов по известному методу [7]. Эксперименты были выполнены на флуоресцентном спектрофотометре Agilent Cary Eclipse. После инкубации образцы титровались 1 мМ раствором АНС в буфере *трис*-HCl (0.02 М, pH 7.2). Флуоресценция АНС измерялась на длине волны 482 нм, длина волны возбуждения 380 нм. Адсорбционные данные связывания АНС с липосомами представляют собой изотермы Ленгмюра и были проанализированы с помощью уравнения:

$$[\text{ANS}]_B = C_{\max} \frac{K [\text{ANS}]_{\infty}^b}{1 + K [\text{ANS}]_{\infty}^b}, \quad (1)$$

где K — константа связывания, $C_{\max}$ — максимальная концентрация, связанная с липосомами, b — кооперативность процесса связывания, $[\text{ANS}]_B$ — концентрация связанного АНС, $[\text{ANS}]_{\infty}$ — концентрация свободного АНС. На практике концентрация связанного АНС пропорциональна интенсивности флуоресценции. Для расчета изменения поверхностного электростатического потенциала может быть использовано уравнение:

$$\Delta\psi = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{НКЖ}}}{K_0}, \quad (2)$$

где R и F — универсальная газовая постоянная и постоянная Фарадея, T — температура в градусах Кельвина, $K_{\text{НКЖ}}$ и K_0 — константы связывания

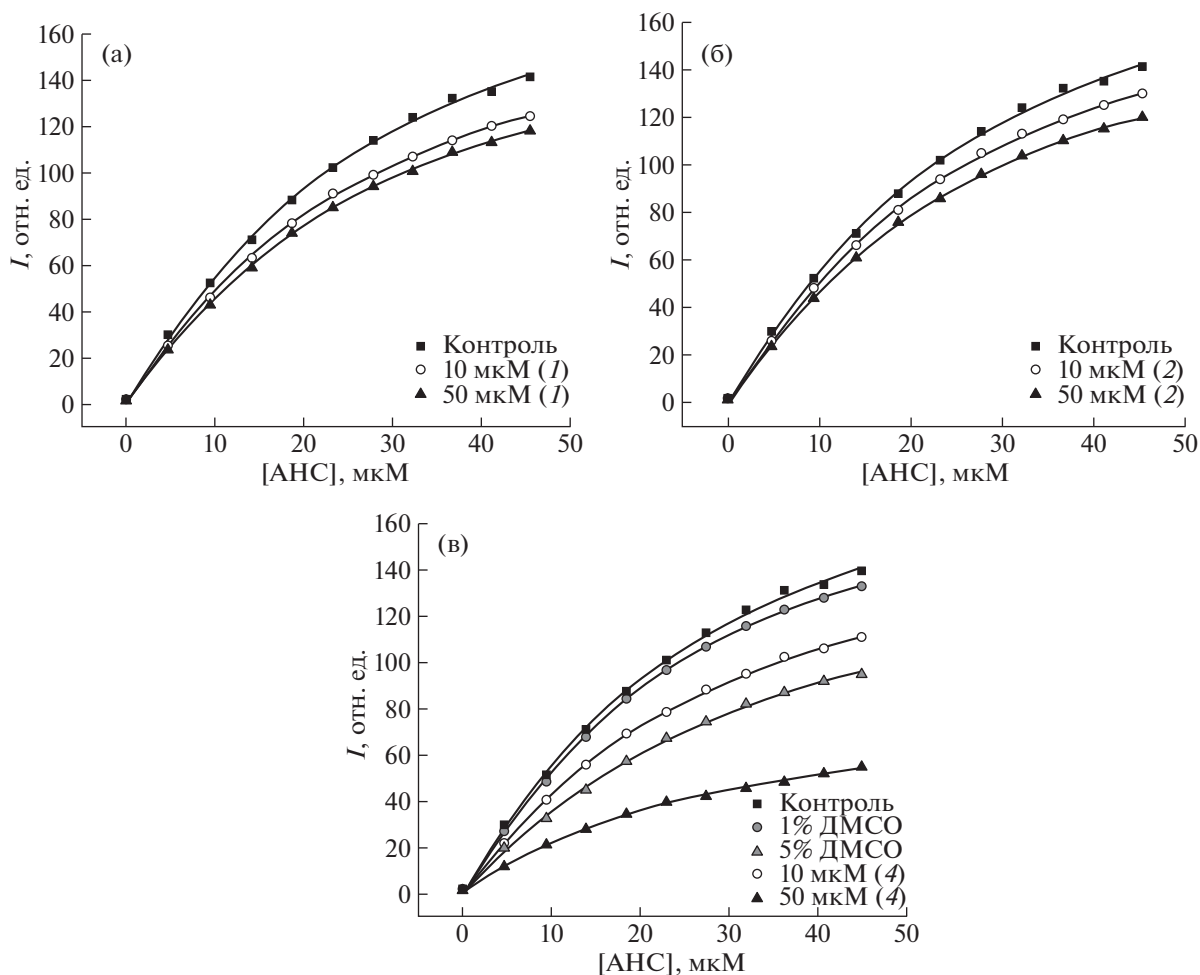


Рис. 1. Интенсивность флуоресценции (I) как функция концентрации АНС для комплексов 1 (а), 2 (б), 3 (в).

АНС в присутствии и в отсутствие НКЖ соответственно [8].

АНС представляет собой анионный зонд, квантовый выход флуоресценции которого растет, когда полярность его окружения снижается. Квантовый выход флуоресценции АНС в воде составляет 0.0032, при присоединении молекулы зонда к месту связывания в липосоме, которое представляет собой четыре полярные головки фосфолипидов, квантовый выход достигает значений 0.2–0.3, а время жизни флуоресценции составляет 5–9 нс [5, 9]. Как видно из рис. 1, при взаимодействии с липидной мембраной исследуемые комплексы конкурируют с АНС за места связывания, что хорошо видно из сравнения интенсивности флуоресценции в контроле (без добавления НКЖ). В данном исследовании нами было принято решение не учитывать количество молекул АНС, флуоресценция которых была потушена в результате взаимодействия с НКЖ. Данное допущение позволяет сравнивать минимально возможные значения констант связывания

АНС с мембраной в присутствии НКЖ. На рис. 1в показано, что диметилсульфоксид (ДМСО), используемый в качестве растворителя комплекса 3, вносит вклад в изменение интенсивности флуоресценции АНС, особенно в концентрации 5% (содержание ДМСО 1 и 5% эквивалентно таковому при добавлении комплекса 3 в исследуемых концентрациях). Данное явление может быть объяснено тем, что ДМСО активно взаимодействует с бислоем в области полярных головок фосфолипидов, увеличивая расстояние между липидами и уменьшая толщину мембраны [10]. При этом снижается полярность данной области мембраны и, соответственно, снижается интенсивность флуоресценции АНС. При этом добавление комплекса 3, растворенного в ДМСО, приводит к гораздо более выраженному по сравнению с растворителем, эффекту, что указывает на высокую тропность данного соединения к мембране.

Значения максимальных концентраций АНС, связанного с липосомами и констант связыва-

Таблица 2. Параметры, полученные из анализа связывания АНС с мембраной липосом

НКЖ	$C_{\max}$, мкМ	K , M^{-1}	$\Delta\psi$, мВ
Контроль	221 ± 17	0.026 ± 0.002	
1, 10 мкМ	$188 \pm 6^*$	0.025 ± 0.001	–1
1, 50 мкМ	$185 \pm 8^*$	0.025 ± 0.001	–1
2, 10 мкМ	197 ± 6	0.025 ± 0.001	–1
2, 50 мкМ	$181 \pm 5^*$	0.025 ± 0.001	–1
3, 10 мкМ	$177 \pm 6^*$	0.025 ± 0.001	–1
3, 50 мкМ	$90 \pm 7^*$	$0.031 \pm 0.001^*$	+5

* – $p \leq 0.05$.

ния, полученные путем анализа изотерм с помощью уравнения (1), и рассчитанные значения изменения поверхностного электростатического потенциала (уравнение (2)) представлены в табл. 2.

Значения $C_{\max}$ в присутствии исследуемых комплексов были достоверно ниже, чем в контроле (без добавления НКЖ), но для соединения **2** достоверным было снижение $C_{\max}$ только при высокой концентрации комплексов (50 мкМ). Интересным фактом оказалось то, что значения поверхностного электростатического потенциала существенно изменялись лишь при добавлении комплекса **3** в высокой концентрации. Это не связано с использованием ДМСО в качестве растворителя, поскольку добавление эквивалентного количества ДМСО не приводило к отличному от контроля изменению поверхностного электростатического потенциала. Повышение указанного потенциала, вероятно, вызвано структурными изменениями поверхности мембраны, связанными с присоединением и встраиванием моноядерного тиосульфатного динитрозильного комплек-

са железа $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{NO})_2]$, который образуется в результате гидролиза комплекса **3** [11].

Данные результаты измерений относительны и должны рассматриваться только как индикативные для процесса связывания АНС с мембраной с области полярных головок фосфолипидов. При взаимодействии НКЖ с биологическими мембранами изменения поверхностного электростатического потенциала могут быть более заметными, поскольку большинство мембранных белков, все нативные заряженные липиды, а также многие поверхностно-адсорбированные молекулы создают на поверхности мембраны слой зарядов, который может достигать толщины 20 нм [12].

Глубина встраиваемости в липидный бислой также исследовалась методом тушения флуоресценции. Флуоресцентные метки (эозин Y и пирен) были добавлены к суспензии липосом в концентрациях 2 и 10 мкМ соответственно. Малые аликвоты концентрированных растворов НКЖ последовательно добавлялись к суспензии липосом. Спектр флуоресценции эозина Y записывался от 530 до 600 нм, длина волны возбуждения 517 нм. Спектр флуоресценции пирена записывался от 350 до 600 нм, длина волны возбуждения 337 нм.

Результаты представлены на рис. 2 в виде классических штерн-фольмеровских графиков тушения флуоресценции зонда исследуемыми нитрозильными $[\text{Fe-S}]$ -комплексами.

Из угла наклона линейных анаморфоз в координатах Штерна–Фольмера были найдены значения константы равновесия комплексов НКЖ с молекулами эозина (табл. 3). Для комплекса **2** процесс тушения флуоресценции не описывается линейной зависимостью в координатах Штерна–Фольмера. Наиболее вероятная причина такого отклонения от линейной зависимости — низкая

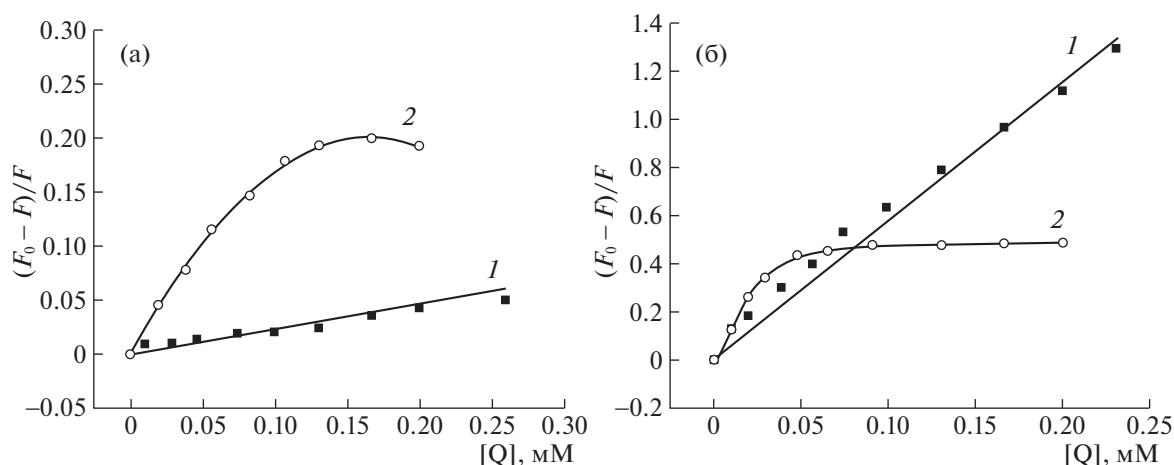


Рис. 2. Тушение флуоресценции эозина Y соединениями **1** и **2** в буфере *трис*-HCl (pH 7.2, 0.02 M) (а) и в суспензии фосфатидилхолиновых липосом (б).

растворимость комплекса **2** в воде в силу его липофильной природы. Поэтому для вычисления констант равновесия был взят линейный участок зависимости, где при низких концентрациях соединения он хорошо растворяется. Таким образом, можно считать, что для соединений **1** и **2** значения констант равновесия близки, при этом в суспензии липосом значения в несколько раз выше, чем в буфере, что указывает на эффективное взаимодействие НКЖ с мембраной, а именно с полярными головками липидов, так как молекулы эозина связываются с мембраной в этой области. Для соединения **3** подобный эксперимент провести было невозможно из-за того, что он не растворим в воде. Полученные результаты указывают на способность НКЖ взаимодействовать с полярными головками липидов, сорбируясь на границе раздела фаз вода/мембрана, что хорошо коррелирует с данными, полученными из анализа связывания АНС с мембраной липосом.

Чтобы убедиться в присутствии исследуемых НКЖ в области жирнокислотных остатков фосфолипидов, был использован гидрофобный зонд пирен, локализующийся в области жирнокислотных остатков фосфолипидов [13]. Пирен обладает рядом особенностей, позволяющих получать информацию о структуре и состоянии гидрофобной области фосфолипидных мембран. Время жизни возбужденного синглетного состояния пирена составляет ~ 100 нс [13], что в ~ 100 раз больше, чем у эозина Y. Это позволяет исследовать более медленные диффузионные процессы в структуре модельных или биологических мембран. Еще одна особенность пирена — способность возбужденных молекул зонда образовывать комплексы с невозбужденными молекулами пирена — так называемые эксимеры. Спектр флуоресценции эксимера сдвинут в длинноволновую область по сравнению с мономером. Согласно литературным данным, полученным методом ПМР, пирен при введении в структуру мембран локализован в области гидрофобных углеводородных цепей фосфолипидов [14]. Известно, что спектр флуоресценции пирена состоит из двух компонент: максимума на длине волны 394 нм, относящегося к мономерной форме пирена, и широкого пика в диапазоне 475 нм, соответствующего эксимерной форме пирена. Эксимеры пирена образуются при ассоциации возбужденных и невозбужденных молекул зонда, и процесс их образования является диффузионно-контролируемым [15]. При использовании пирена в качестве флуоресцентного зонда за время жизни возбужденного состояния (80–120 нс в липосомах) мономеры пирена успевают переместиться в мембране на 20–40 Å, что позволяет анализировать структуру мембран в этом диапазоне расстояний. Различные случаи статического и динамического тушения пирена в эксимерной и мономерной форме другими моле-

Таблица 3. Значения констант равновесия исследуемых НКЖ с эозином Y и пиреном и ингибирование ($I_{\text{ХЛ}}$) хемилюминесценции комплексами в концентрации 0.01 мМ

НКЖ	$K_{\text{пирен}}$, М ⁻¹	$K_{\text{эозин/мемб}}$, М ⁻¹	$K_{\text{эозин/буфер}}$, М ⁻¹	$I_{\text{ХЛ}}$, %
1	2.5×10^4	0.57×10^4	0.02×10^4	60 ± 6
2	38×10^4	10^4	0.17×10^4	90 ± 4
3	37×10^4	—	—	92 ± 2

кулами в мембране могут дать ценную информацию о структуре мембраны и мембранотропности изучаемых соединений.

В настоящей работе исследовалось взаимодействие НКЖ с липосомами по регистрации изменения интенсивности флуоресценции пирена, встроенного в структуру липосом (рис. 3).

При добавлении к суспензии липосом растворов НКЖ наблюдалось эффективное тушение флуоресценции пирена (рис. 3а), а также изменение соотношения между “мономерным” ($F_{\text{м}}$) и “эксимерным” ($F_{\text{э}}$) пиками (рис. 3б). Это указывает на эффективное взаимодействие НКЖ с возбужденными молекулами пирена как в мономерной, так и в эксимерной форме, приводящее к их тушению. Значения констант равновесия приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, для комплексов **2** и **3** значения констант равновесия на порядок выше, что, вероятно, обусловлено более эффективным взаимодействием липофильных комплексов с молекулами пирена. При исследовании процесса эксимеризации пирена было выявлено, что связывание комплексов с липидами модельных мембран приводило к уменьшению соотношения $F_{\text{э}}/F_{\text{м}}$. Поскольку соотношение $F_{\text{э}}/F_{\text{м}}$ рассматривается как параметр скорости латеральной диффузии молекул в липидном бислое, полученные данные свидетельствуют об уменьшении свободного объема бислоя при образовании контактов комплексов с липидами.

Известно, что физическое состояние липидного бислоя оказывает влияние на скорость окисления липидов в липосомах [16]. Целый ряд антиоксидантов, оказывающих терапевтическое воздействие, например, лазароиды [17, 18], пробукол [19, 20] и α -токоферол [21–23] селективно связываются с определенными доменами или участками в липидном бислое, провоцируя изменения в молекулярной упаковке и динамике липосомальных мембран. Предположено, что природа и место взаимодействия лекарственного средства с бислоем могут играть роль в эффективности этих соединений как антиоксидантов в перекисном окислении липидов (ПОЛ). Образующиеся в ор-

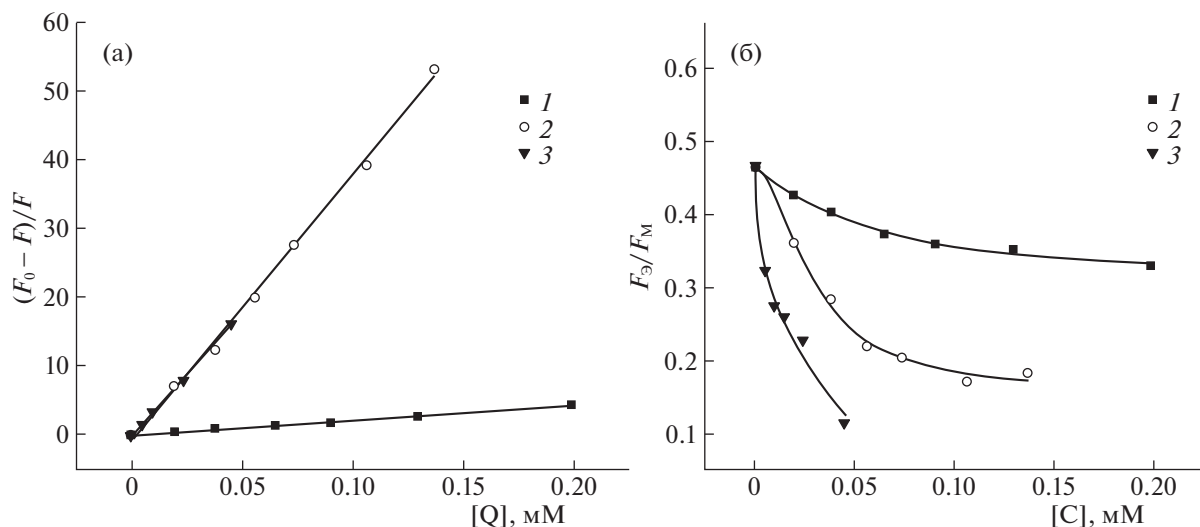


Рис. 3. Тушение флуоресценции пирена НКЖ в суспензии фосфатидилхолиновых липосом (а); изменение коэффициента эксимеризации пирена в зависимости от концентрации исследуемых НКЖ (б).

ганизме свободные радикалы нарушают структуру мембран клеток, что приводит к развитию различных патологических состояний [24]. Однако степень участия окислительного стресса в развитии патологии весьма вариабельна, поскольку эффективность системы антиоксидантной защиты организма может быть ограничена при некоторых заболеваниях. Поэтому низкомолекулярные соединения — перехватчики (ловушки) радикалов могут играть важную роль в предупреждении разрушающего воздействия активных форм кислорода. В настоящей работе антиоксидантная активность НКЖ изучалась с помощью высокочувствительного метода хемилюминесценции (ХЛ) с использованием люминола в качестве активатора ХЛ. Данный метод позволяет определять общее количество радикалов, связанное в образце, путем определения площади под кинетической кривой люминесценции (светосуммы ХЛ за заданное время). Результаты, представленные в табл. 1 показывают, что в концентрации 10 мкМ все исследуемые НКЖ снижали светосумму ХЛ: комплекс 1 — на 60%, а комплексы 2 и 3 — на 90 и 92% соответственно. Ранее нами было показано, что антиоксидантное действие тетранитрозильного комплекса железа (ТНКЖ) обусловлено взаимодействием выделяемого оксида азота с радикалами липидов, в результате чего происходит обрыв цепи свободнорадикального окисления. Этот вывод может быть справедливым и для комплексов, исследуемых в настоящей работе, поскольку доноры NO могут быть эффективными антиоксидантами как *in vitro*, так и *in vivo*, благодаря тому, что для ингибирования процесса ПОЛ требуются наномолярные концентрации NO [25].

Таким образом, в настоящей работе установлено, что исследуемые НКЖ взаимодействуют с липидным бислоем как в области полярных головок фосфолипидов, так и в области неполярных остатков жирных кислот. В то время как на разделе фаз вода/мембрана исследуемые НКЖ не влияют на подвижность головных групп фосфатидилхолина, в гидрофобной фазе исследуемые комплексы влияют на упорядочение углеводородных цепей жирных кислот. Встраивание комплексов в мембрану вызывает уменьшение свободного объема бислоя, при этом микровязкость мембраны растет. Выраженные мембранотропные свойства НКЖ коррелируют с их способностью влиять на процесс перекисного окисления липидов. При этом комплексы 2 и 3, имеющие высокую константу связывания с гидрофобным зондом пиреном, служат наиболее эффективными антиоксидантами. Поскольку НКЖ могут действовать как модуляторы свойств бислоя, то, вероятно, они могут влиять и на активность некоторых мембраносвязанных белков. Это предстоит продемонстрировать в дальнейших исследованиях для лучшего понимания молекулярных механизмов биологического действия данных соединений.

Исследование взаимодействия исследуемых соединений с липосомами поддержано грантом Российского научного фонда (проект № 22-24-00764).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vanin A.F. // Nitric Oxide. 2009. № 1 (21). С. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.niox.2009.03.005>

2. *Sanina N.A., Aldoshin S.M., Shmatko N.Y. et al.* // Inorganic Chemistry Comm. 2014. (49). C. 44. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.09.016>
3. *Sanina N.A., Isaeva Y.A., Utenyshev A.N. et al.* // Inorganica Chimica Acta. 2021. (527). C. 120559. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120559>
4. *Sanina N.A., Aldoshin S.M., Shmatko N.Y. et al.* // New Journal of Chemistry. 2015. № 2 (39). C. 1022. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01693A>
5. *Haynes D.H., Staerk H.* // The Journal of Membrane Biology. 1974. № 1 (17). C. 313. <https://doi.org/10.1007/BF01870190>
6. *Ma J.Y., Ma J.K., Weber K.C.* // Journal of Lipid Research. 1985. № 6 (26). C. 735–744. [https://doi.org/10.1016/S0022-2275\(20\)34331-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2275(20)34331-5)
7. *Rooijen N. Van, Sanders A.* // Journal of Immunological Methods. 1994. № 1–2 (174). C. 83. [https://doi.org/10.1016/0022-1759\(94\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0022-1759(94)90012-4)
8. *Montero M.T., Pijoan M., Merino-Montero S. et al.* // Langmuir. 2006. № 18 (22). C. 7574. <https://doi.org/10.1021/la060633c>
9. *Haynes D.H.* // The Journal of Membrane Biology. 1974. № 1 (17). C. 341. <https://doi.org/10.1007/BF01870191>
10. *Hughes Z.E., Mark A.E., Mancera R.L.* // The Journal of Physical Chemistry B. 2012. № 39 (116). C. 11911. <https://doi.org/10.1021/jp3035538>
11. *Sanina N.A., Sulimenkov I.V., Emel'yanova N.S. et al.* // Dalton Transactions. 2022. № 22 (51). C. 8893–8905. <https://doi.org/10.1039/D2DT01011A>
12. *Cevc G.* // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Reviews on Biomembranes. 1990. № 3 (1031). C. 311–382. [https://doi.org/10.1016/0304-4157\(90\)90015-5](https://doi.org/10.1016/0304-4157(90)90015-5)
13. *Lakowicz J.R.* Ed. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Boston, MA: Springer US, 2006. ISBN: 978-0-387-31278-1.
14. *Podo F., Blasie J.K.* // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 1977. № 3 (74). P. 1032.
15. *Förster T., Kasper K.* // Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie. 1955. № 10 (59). C. 976.
16. *McLean L., Hagaman K.* // Free Radical Biology and Medicine. 1992. № 2(12). C. 113. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(92\)90004-Z](https://doi.org/10.1016/0891-5849(92)90004-Z)
17. *Hinzmann J.S., McKenna R.L., Pierson T.S. et al.* // Chemistry and Physics of Lipids. 1992. № 2 (62). C. 123. [https://doi.org/10.1016/0009-3084\(92\)90090-C](https://doi.org/10.1016/0009-3084(92)90090-C)
18. *Audus K.L., Guillot F.L., Mark Braughler J.* // Free Radical Biology and Medicine. 1991. № 4 (11). C. 361. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(91\)90152-S](https://doi.org/10.1016/0891-5849(91)90152-S)
19. *McLean L.R., Hagaman K.A.* // Biochemistry. 1989. № 1 (28). C. 321. <https://doi.org/10.1021/bi00427a043>
20. *Dache T.C., Motta C., Neufcourt D., Jacotot B.* // Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition. 1991. № 1 (10). C. 51. <https://doi.org/10.3164/jcbrn.10.51>
21. *Fukuzawa K., Chida H., Tokumura A., Tsukatani H.* // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1981. № 1 (206). C. 173. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(81\)90078-3](https://doi.org/10.1016/0003-9861(81)90078-3)
22. *Urano S., Inomori Y., Sugawara T. et al.* // Journal of Biological Chemistry. 1992. № 26 (267). C. 18365. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)36970-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)36970-4)
23. *Suzuki Y.J., Tsuchiya M., Wassall S.R. et al.* // Biochemistry. 1993. № 40 (32). C. 10692. <https://doi.org/10.1021/bi00091a020>
24. *Valko M., Leibfritz D., Moncol J. et al.* // The International Journal of Biochemistry & Cell Biology. 2007. № 1 (39). C. 44. <https://doi.org/10.1016/j.biocel.2006.07.001>
25. *Hummel S.G., Fischer A.J., Martin S.M. et al.* // Free Radical Biology and Medicine. 2006. № 3 (40). C. 501. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2005.08.047>

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 544.16;615.322;577.352

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГЛИЦИРРИЗИНА¹

© 2023 г. Н. Э. Поляков^{a,b,*}, Т. В. Лешина^a

^aИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

^bИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: polyakov@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 02.11.2022 г.

В представленном обзоре предпринята попытка собрать и систематизировать имеющиеся данные об антиоксидантной активности глицирризина, полученные с использованием различных физико-химических методов, а также стимулировать дальнейшие дискуссии о механизмах его активности и перспективах его применения как многофункциональной системы доставки лекарств.

Ключевые слова: глицирризин, антиоксидантная активность, свободные радикалы, супрамолекулярные комплексы, мицеллы

DOI: 10.31857/S0044453723050229, **EDN:** HMDSWE

Глицирризин или глицирризиновая кислота (ГК) – основной активный компонент корня солодки (*Glycyrrhiza glabra* и *G. uralensis*) [1]. По своей химической структуре ГК представляет собой амфифильную молекулу: гидрофильная часть представлена остатками глюкуроновой кислоты, а гидрофобная – остатком глицирретиновой кислоты (рис. 1).

ГК и корень солодки имеют очень долгую историю применения в традиционной народной медицине. ГК известна с давних времен в Древнем Китае, Египте, Японии [2]. В последние десятилетия свойства ГК интенсивно изучались не только в Азии, но и в Европе [3–9]. С древних времен солодку использовали для лечения заболеваний легких, печени, желудка, различных инфекций мочевыводящих путей, лихорадки и заболевания глаз. Недавние исследования также продемонстрировали значительное влияние ГК и экстракта корня солодки на коронавирусы (включая SARS-CoV-2) наряду с другими вирусами (вирусами герпеса, флавивирусами, вирусом гепатита С и вирусом гриппа) [10–20]. Еще одно многообещающее направление использования ГК – его антиоксидантная активность [21–26]. Учитывая участие антиоксидантов в различных процессах в живых системах, антиоксидантная

активность ГК может найти широкое применение в комплексной терапии различных заболеваний. Следует подчеркнуть, что, несмотря на обилие примеров антиоксидантной активности ГК *in vivo* и *in vitro*, среди ученых до сих пор нет единого мнения о физико-химическом механизме этой активности на молекулярном уровне, и дискуссии на эту тему продолжаются до сих пор [27–35]. Следует отметить, что большая часть работ, посвященных ГК, все же касается ее собственной биологической активности. Однако в последние десятилетия в дополнение к собственной терапевтической активности было обнаружено новое необычное свойство ГК – усиливать терапевтическую активность других лекарственных средств

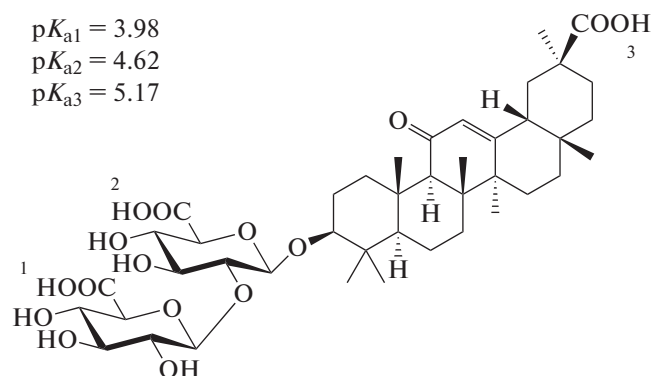


Рис. 1. Структурная формула молекулы глицирризина.

¹ Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, “Физика и химия элементарных химических процессов”, Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

[3, 36]. С помощью различных физико-химических методов было продемонстрировано, что этот эффект связан со способностью ГК образовывать комплексы включения с различными лекарственными средствами [3, 8, 36–41], в том числе с антиоксидантами [32, 37, 39, 42]. В качестве основных физико-химических механизмов усиления активности лекарств в комплексах с ГК рассматривается увеличение растворимости и мембранной проницаемости [41].

Учитывая изложенное выше, можно констатировать, что ГК имеет отличные перспективы использования в комбинированной терапии благодаря собственной биологической активности и способности усиливать действие других лекарств, в качестве средства доставки. Так, авторы обзора [8] демонстрируют такую возможность на примере участия ГК в противоопухолевой терапии. Показано, что комбинация ГК и препаратов первого ряда оказывает лучшее терапевтическое воздействие на опухоль. Комплексы с ГК проявляют противоопухолевую способность широкого спектра действия, а также усиливают абсорбцию лекарственного средства [3, 8].

В этом обзоре мы попытались собрать и систематизировать имеющиеся физико-химические данные, касающиеся различных аспектов антиоксидантной активности ГК, а также стимулировать дальнейшие дискуссии о механизмах активности ГК и перспективах ее применения как многофункциональной системы доставки лекарств. Будут обсуждены примеры реакции ГК со свободными радикалами и сольватированным электроном, примеры роста устойчивости лекарственных молекул по отношению к действию оксидантов за счет инкапсуляции в мицеллы и гелевые наночастицы ГК, а также примеры повышения биодоступности и активности других антиоксидантов в присутствии ГК.

САМОАССОЦИАТЫ ГЛИЦИРРИЗИНА И КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ С ЛЕКАРСТВЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Как подчеркивается многими авторами, именно амфифильность молекулы ГК (см. рис. 1) определяет ее способность самоагрегироваться в водных растворах с образованием различных самоассоциатов (димеров, мицелл и гелевых наночастиц) [3, 41], а также нековалентных комплексов типа “гость–хозяин” с другими молекулами, среди которых основной интерес представляют лекарственные препараты [3, 8, 41, 43]. Исследования, связанные с разработкой инновационных отечественных препаратов с использованием супрамолекулярных систем доставки лекарств на основе ГК, были начаты в Уфимском и Новосибирском научных центрах в 90-х годах прошлого века под руководством академика Г.А. Толстикова

ва [44]. В экспериментах на животных было показано, что композиты лекарственных молекул с ГК существенно, в десятки и сотни раз, способны снизить терапевтические дозы лекарства, уменьшить или даже полностью исключить нежелательные побочные эффекты и в некоторых случаях усилить нетипичные, так называемые плейотропные свойства препаратов [36]. В дальнейших работах было показано, что такие значительные и благоприятные изменения фармакологических характеристик происходят благодаря образованию так называемых “супрамолекулярных комплексов включения” лекарственных молекул в самоассоциаты ГК [3, 45–47]. Считается, что фармакологический эффект таких структур достигается за счет нескольких факторов, важнейшие среди них – увеличение растворимости, мембранной проницаемости, биодоступности, а также снижение метаболизма ферментами желудочно-кишечного тракта.

Наиболее подробно в мировой литературе исследовано образование мицелл ГК. Значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), определенные различными методами, находятся в хорошем согласии. Мицуо Кондо с соавторами провели сравнительное исследование α - и β -ГК [48]. Было отмечено, что хотя оба соединения формируют мицеллы (значения ККМ соединений были почти равными, $\sim(2-3) \times 10^{-4}$ М), только β -ГК образует гель в водном растворе в кислой среде ($\text{pH} < 4.5$), даже в разбавленном растворе (~ 1 мМ). Из исследований гелеобразования нескольких производных β -ГК был сделан вывод о том, что для гелеобразования необходима свободная карбоксильная группа тритерпенового фрагмента, и, по меньшей мере, одна из карбоксильных групп и некоторые из гидроксильных групп фрагмента глюконовой кислоты также должны быть свободными. Что касается формы мицелл, то мнения разных авторов на этот счет расходятся. Так, согласно данным, полученным К. Matsuoka с соавторами методом малоуглового рентгеновского рассеяния [49], ГК образует мицеллы в водном растворе со стержнеобразной структурой (радиус 1.5 нм, длина 21 нм) при pH 5–6. Другие авторы считают, что мицеллы ГК имеют круглую форму. Так, Y. Wang с соавторами методами динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии показали, что мицеллы ГК представляют из себя сферические частицы диаметром ~ 10 нм [50].

В исследованиях, посвященных образованию мицелл и гелей ГК [48–51], подчеркивалось, что взаимодействие молекул ГК между собой напрямую связано с состоянием карбоксильных групп. Данное заключение следует из того, что мицеллы образуются только в кислой среде, когда COOH -группы ГК не диссоциированы. Более детально этот вопрос был исследован методом ядерного

магнитного резонанса (ЯМР). Метод ЯМР высокого разрешения предоставляет хорошие возможности для изучения структуры агрегатов ГК благодаря чувствительности химических сдвигов и ширин линий протонов ГК к процессам агрегации. Так, авторы работы [52] проанализировали ^1H ЯМР-спектры растворов ГК при различных значениях pH и концентраций и измерили времена релаксации T_2 . Было обнаружено, что концентрация ГК, определенная по спектрам ЯМР высокого разрешения, не соответствует количеству растворенного вещества и, начиная с определенной концентрации, которая зависит от pH раствора, она достигает предельного значения. Авторы предположили, что это отклонение связано с процессами гелеобразования. Действительно, линии ЯМР для типичного геля имеют ширину 3–8 кГц [53] вследствие быстрой диполь-дипольной релаксации, т.е. из-за большой ширины линий геля они не могут наблюдаться в спектрах ЯМР высокого разрешения. Таким образом, при ширине спектра, обычной для растворов, наблюдаемые линии ГК относятся только к структурам, присутствующим в растворе (от мономеров до мицелл). Авторы показали, что при каждом значении pH существует определенная критическая концентрация, после которой образуется твердopodobный гель, при этом концентрация “лабильной” фракции остается приблизительно постоянной. При изменении pH от 2 до 5 критическая концентрация гелеобразования увеличивается от 0.3 до 2.7 мМ [52].

Чтобы понять роль ассоциации в спектральных превращениях с изменением концентрации ГК, авторы измерили времена релаксации T_2 протонов ГК при pH 3–5. Во всех случаях релаксация хорошо описывалась только в рамках биэкспоненциальной модели, что характерно для медленного (в масштабе ЯМР) обмена между мицеллой и всеми предмицеллярными состояниями. Быстрая компонента релаксации имеет практически постоянное время $T_{21} = 3\text{--}4$ мс, в то время как медленная компонента T_{22} существенно изменяется от 200 до 15 мс при увеличении концентрации ГК. Авторы показали, что уменьшение времен релаксации T_{22} для предмицеллярных состояний при увеличении концентрации ГК связано со смещением равновесия в сторону более крупных ассоциатов. При измерении времен релаксации при различных концентрациях ГК были определены значения критических концентраций мицеллообразования ГК. Значение ККМ при pH 5 составляет ~2.3 мМ, что согласуется с данными [49], тогда как при более низком pH (4 и менее) значения ККМ ниже 0.3 мМ [52].

Теперь рассмотрим, как же способность ГК образовывать самоассоциаты и комплексы включения связана с ее антиоксидантной активностью

в комбинированной терапии. Здесь можно выделить три независимых физико-химических подхода. Первый заключается в увеличении растворимости и биодоступности природных антиоксидантов за счет ассоциации с ГК. В качестве примера можно привести работы по исследованию комплексов каротиноидов и флаваноидов с ГК [41–43]. Известно, что каротиноиды — очень эффективные природные антиоксиданты, однако их практическое применение в медицине ограничивается их крайне низкой растворимостью в воде и нестабильностью в присутствии света, ионов переходных металлов и других факторов. В работах [32, 37, 39] показано, что включение каротиноидов в комплексы и мицеллы ГК позволяет преодолеть большинство из этих проблем. В частности, удастся достичь повышения растворимости в воде в несколько тысяч раз, и в десятки раз снизить скорость окисления каротиноидов ионами железа в присутствии ГК и ее динатриевой соли не только в воде, но и в водных смесях с органическими растворителями [37].

Интересные результаты были получены при изучении комплексов ГК с каротиноидами ксантофиллами (лютеин, зеаксантин, астаксантин). В присутствии даже небольших количеств воды в органическом растворителе (<5%) эти каротиноиды образуют агрегаты, обладающие существенно более низкой антиоксидантной активностью. Показано, что взаимодействие с молекулами ГК разрушает самоассоциаты этих каротиноидов, повышая тем самым их антиоксидантную активность [37]. Зеаксантин и лютеин играют важную роль в защите сетчатки глаз человека и других млекопитающих от окисления коротковолновым видимым светом и активными формами кислорода (АФК). Недостаточное содержание этих каротиноидов в тканях сетчатки приводит к повреждению глаз, а в конечном итоге — к возрастной макулярной дистрофии и к необратимой слепоте.

Другой аспект влияния ГК на антиоксидантную активность каротиноидов был обнаружен в работе [32]. С использованием метода ЭПР со спиновыми ловушками авторы показали, что комплексообразование некоторых каротиноидов с ГК даже в неводных средах значительно, в разы, а в некоторых случаях и в десятки раз, повышает скорость реакции ряда каротиноидов с пероксидными радикалами. Было замечено, что способность различных каротиноидов захватывать пероксидные радикалы коррелирует с их потенциалами окисления, и предположено, что комплексообразование может оказывать влияние на электрохимические потенциалы каротиноидов. Измерение вольтамперных характеристик каротиноидов в присутствии ГК подтвердило эту гипотезу [32]. При этом, чем выше был потенциал окисления каротиноида, тем сильнее

эффект ГК. Для каротиноидов с самыми низкими потенциалами (бета-каротин и зеаксантин, $E_{ox} \sim 0.5$ эВ) эффекта ГК не наблюдалось.

И наконец, третий подход связан с ингибированием образования свободных радикалов при фоторазложении фототоксичных лекарственных соединений. Известно, что многие лекарственные молекулы содержат хромофорные группы, способные вступать в фотохимические реакции при поглощении кванта света. Их фотопревращения могут быть причиной снижения терапевтического эффекта и повышения токсичности. Кроме того, могут возникнуть и другие проблемы вследствие поражения внутренних органов при взаимодействии лекарственного средства с радиацией. Реакции биологических систем под действием солнечного света представляют особый интерес благодаря их широкой области применения [54]. Одно из биологических приложений — явления фотосенсибилизации. Реакции фотосенсибилизации представляют собой постоянно растущую область исследований, посвященных желательным и нежелательным процессам, вызываемым в биологических системах поглощением света. В общем виде фотосенсибилизация представляет собой аномально высокую реактивность биологического субстрата под действием искусственных источников или естественного солнечного света. Приведем несколько примеров. Первый пример нифедипин (НФ, диметилловый эфир 1,4-дигидро-2,6-диметил-4-(2'-нитрофенил)-3,5-пиридиндикарбоновой кислоты), препарат, используемый для лечения гипертонии, чрезвычайно чувствителен к ультрафиолетовому излучению и видимому свету до 450 нм. Квантовый выход его фотодеградации ~ 0.5 . Эта крайняя фотонестабильность в сочетании с тем, что НФ часто назначают для длительной терапии, послужила причиной для начала исследований механизмов его фотоиндуцированных превращений, включая реакции с биологическими мишенями [55, 56]. В указанных работах было обнаружено, что воздействие УФ-А и дневного света дает одни и те же фотопродукты. В фосфатном буфере превращение является количественным, единственный фотопродукт — нитрозопроизводное нифедипина. В организме нифедипин образует комплекс с сайтом связывания кальциевых рецепторов L-типа, состоящий из шести пространственно разделенных аминокислотных остатков, когда его конформация соответствует закрытому каналу. В результате разработки детальных атомистических моделей взаимодействия лекарства с рецептором (QSAR analysis) было показано, что перенос электрона — потенциально наиболее вероятный механизм взаимодействия НФ с окружением сайта связывания Ca^{2+} -рецептора [57]. В работах [38, 58, 59] методами оптической спектроскопии,

ЯМР, РАМРА² и молекулярной динамики показано, что НФ образует прочные комплексы с ГК в водных растворах, характеризующиеся повышенной растворимостью (в 35 раз) и мембранной проницаемостью (в 5 раз). Методами ЯМР и химической поляризации ядер (ХПЯ) продемонстрировано, что фотоиндуцированное взаимодействие НФ с ароматическими аминокислотами протекает по радикальному механизму. Комплексообразование с ГК полностью блокирует этап переноса электрона между НФ и аминокислотой [38].

Еще один пример ингибирования фотоиндуцированного радикального распада лекарственного соединения глицирризином — это дитерпеновый алкалоид лаппаконитин (ЛК). Известно, что ЛК проявляет антиаритмическую и гипотензивную активность [60]. Однако из-за токсичности и побочных эффектов его клиническое применение весьма ограничено. Другой недостаток, ограничивающий использование ЛК, — его высокая фотохимическая чувствительность [61–65]. В связи с широким спектром применения дитерпеновых алкалоидов в химии и фармакологии [61] исследование структуры и свойств их парамагнитных интермедиатов представляет безусловный интерес. В работах [62–66] методами ХПЯ, ЭПР и лазерного импульсного фотолиза было продемонстрировано, что под действием УФ-излучения ($\lambda < 350$ нм) ЛК может подвергаться радикальному фотораспаду как в результате мономолекулярного переноса электрона, так и при взаимодействии с биологическими донорами электрона. В серии работ [67–69] методами ЯМР и ХПЯ показано, что глицирризиновая кислота может существенно изменять эффективность и направление фототрансформации алкалоида лаппаконитина как за счет его солубилизации в мицеллах ГК [37], так и за счет протонирования аминного азота ЛК в водно-спиртовых растворах. В результате блокируются как внутри-, так и межмолекулярные каналы реакции. Напомним, что образование мицелл ГК в водных растворах происходит при концентрациях ~ 1 мМ, зависящих как от pH среды, так и от добавок органических растворителей [52]. При более низких концентрациях ГК образует стабильные супрамолекулярные комплексы с молекулами ЛК состава 1 : 1 и константой стабильности $\sim 2 \times 10^5$ М⁻¹ с⁻¹ [66]. Необходимо подчеркнуть, что солубилизация ЛК в мицеллах и комплексах ГК существенно влияет и на его терапевтическую активность. Применение комплексов ГК в экспериментах *in vivo* позволило снизить терапевтическую дозу ЛК в десятки раз [44].

² Parallel Artificial Membrane Permeability Assay — исследование проницаемости на искусственных мембранах.

Третий пример ингибирования фотоиндуцированного радикального распада лекарственного соединения глицирризином — нестероидное противовоспалительное средство — кетопрофен (КП). Известно, что КП — наиболее светочувствительное среди нестероидных противовоспалительных средств и может вызывать фототоксические и фотоаллергические реакции [70–73]. Короткоживущие парамагнитные частицы, образующиеся под действием УФ-облучения в гомогенных растворах, рассматриваются как основной источник фототоксичности КП. Образование таких частиц доказано, в том числе, и методом химической поляризации ядер [72, 73]. В работе [74] авторы предприняли попытку использовать глицирризин для повышения фотостабильности КП. В данной работе для изучения особенностей фотолиза кетопрофена в мицеллах и гелевых наночастицах ГК были также применены методы ХПЯ и ЯМР. Показано, что включение кетопрофена в мицеллы ГК или гелевые наночастицы значительно снижает скорость его фотодеградации. В качестве механизма фотостабилизации КП авторы предположили изоляцию молекул КП от молекул воды в мицеллах и гелевых наночастицах, присутствие которой значительно ускоряет фотораспад. Полученные авторами результаты могут быть полезны при разработке лекарственных форм кетопрофена для наружного применения.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛИЦИРРИЗИНА С ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Важный аспект антиоксидантной активности ГК — ее способность встраиваться в клеточные мембраны и влиять на их физические и функциональные свойства. Во-первых, благодаря своей липофильности, ГК способна проникать внутрь липидного бислоя и работать не только как гидрофильный, но и как липофильный антиоксидант, защищая молекулы липидов и встроенных белков от повреждения свободными радикалами. Во-вторых, изменяя подвижность липидов, температуру фазового перехода, трансмембранный потенциал и другие физические параметры мембраны, ГК может оказывать липид-опосредованное влияние на работу собственных антиоксидантных систем клетки [3]. Интерес к мембраномодифицирующей способности ГК особенно возрос за последние годы в связи с обнаружением вирус-ингибирующего действия ГК на SARS-CoV-2 — возбудитель COVID-19 [13, 14, 75, 76]. Это связано с тем, что одним из возможных механизмов противовирусного действия ГК считается препятствование слияния оболочки вируса с плазматической мембраной клетки хозяина [12, 16, 17].

Другая причина повышенного интереса исследователей к мембраномодифицирующей способности ГК связана с установлением факта, что ГК улучшает абсорбцию и биодоступность различных препаратов [58, 59, 77–79]. При транспорте молекула лекарства должна преодолевать множество барьеров в виде однослойных и многослойных мембран. Несмотря на то, что клеточные структуры не все одинаковы, факторы воздействия и пути прохождения лекарственных средств подобны для разных клеток, что позволяет использовать модельные липидные мембраны (липосомы и бицеллы) для выяснения физических механизмов транспорта малых молекул через клеточные мембраны. Ряд результатов свидетельствует о том, что ГК может усиливать проникновение лекарств в клетки за счет влияния на свойства клеточных мембран [80–84]. В частности, в указанных работах установлено, что ГК может повышать проницаемость эритроцитов и клеток K562 для ионов формиата. Авторы показали, что повышение проницаемости может быть связано с мембраномодифицирующей активностью ГК. Для доказательства этой гипотезы авторы применили методы ЯМР и молекулярной динамики (МД). Было изучено взаимодействие ГК с липосомами пальмитоил-олеоил-фосфатидилхолина (ПОФХ), диолеил-фосфатидилхолином (ДОФХ) и дипальмитоил-фосфатидилхолином (ДПФХ). Обнаружено, что в присутствии глицирризина наблюдалось двукратное ускорение транспорта ионов формиата через мембрану эритроцитов по сравнению с необработанными клетками [84]. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что молекулы ГК располагаются преимущественно во “внешнем” полуслое мембраны и могут свободно обмениваться между полярной частью полуслоя и его гидрофобной внутренней частью. При этом они захватывают и несколько молекул воды. Также обнаружено, что ГК может проникать в бислой различных типов липидов. Но только для мембраны ДПФХ, самой жесткой из трех исследованных типов, ГК может проникать во “внутренний” полуслой. В месте локализации молекул ГК возникают утончения мембраны, которые могут привести к образованию пор, делающих бислой проницаемым для ионов и малых молекул [83]. Сапра и др. [85] продемонстрировали способность ГК создавать мелкие поры на поверхности бислоя и нарушать структуру липидного бислоя в эпидермисе крыс *in vitro*. Отметим, что эта способность может быть задействована в механизме трансдермальной доставки лекарств. Также наблюдаемое порообразование и перенос молекул воды молекулами ГК могут способствовать пассивному транспорту через липидную мембрану молекул в супрамолекулярном комплексе с ГК. Отметим, что усиление транспорта ионов через мембрану в присутствии ГК может

оказывать влияние и на трансмембранный потенциал. Это предположение было подтверждено в экспериментах с клетками тимоцитов крыс [78]. Влияние ГК на трансмембранный потенциал тимоцитов крыс исследовали с помощью потенциал-чувствительного флуоресцентного зонда 4-(*n*-диметиламиностирил)-1-метилпиридиний (ДСМ). Инкубация клеток с ГК в мицеллярной форме приводит к уменьшению амплитуды наблюдаемой кинетики флуоресценции ДСМ, что указывает на снижение трансмембранного потенциала. Предлагаемый механизм заключается в повышении проницаемости мембраны плазматической клетки для ионов (пассивный ионный транспорт) за счет включения ГК.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛИЦИРРИЗИНА СО СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ И СОЛЬВАТИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОНОМ

К настоящему времени существует уже несколько исследований *in vitro* и *in vivo*, в которых подчеркивается наличие собственной антиоксидантной активности ГК [23, 25, 86–88]. Результаты исследований *in vitro* и *in vivo* подробно описаны и в ряде обзоров [3, 89–91]. Эти работы продемонстрировали антиоксидантную активность в отношении активных форм кислорода, таких как гидроксильные радикалы, пероксидные и супероксидные ионы, которые играют важную роль в развитии заболеваний, связанных с активными формами кислорода (АФК), или в механизмах, связанных со старением. Также ГК может активировать ядерный фактор Nrf2 посредством окислительно-восстановительной регуляции Keap1, в то время как он может влиять на клеточные уровни АФК посредством дополнительных механизмов.

Значительное внимание в исследованиях *in vitro* и *in vivo* уделяется и антиоксидантной роли ГК в фотоиндуцированных процессах, в частности связанных с развитием и лечением кожных заболеваний. В случае рака кожи, для лечения опухолей, вызванных УФ-В-излучением, ГК считается естественным антиоксидантным агентом, защищающим митохондриальные функции в условиях окислительного стресса [92]. Результаты работы С. Лее с соавторами показали, что действие ГК как противоракового агента может быть связано с повышенным образованием АФК и уменьшением концентрации GSH, вызывающими изменения проницаемости митохондриальной мембраны, что приводит к высвобождению цитохрома *c* и активации каспазы-3 [93]. Другие авторы показывают, что ГК ингибирует пролиферацию клеток HepG2 при раке печени, а также увеличивает образование АФК, продукцию NO и снижает потенциал митохондриальной мембраны [94]. Фи-

зико-химические аспекты взаимодействия ГК с клеточными мембранами нами были рассмотрены в предыдущей главе обзора.

Учитывая участие антиоксидантов в различных процессах живых систем, можно предположить, что антиоксидантная активность является существенным аспектом воздействия глицирризина в комплексной терапии различных заболеваний. Следует подчеркнуть, что, несмотря на обилие примеров антиоксидантной активности глицирризина *in vivo* и *in vitro*, среди ученых до сих пор нет единого мнения о молекулярном механизме этой активности ГК. Более того, дискуссии на эту тему продолжаются и сегодня [25–35]. Так, некоторые авторы утверждают, что глицирризин не захватывает гидроксильные радикалы или супероксидные анион-радикалы, но реагирует с радикалами 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила (DPPH) [27–29]. Напротив, другие авторы показали, что глицирризин нейтрализует радикалы АФК, но не удаляет радикалы ДФПГ [30–35]. Так, авторы [32] измерили относительные константы скорости реакции радикалов ООН с глицирризином и рядом антиоксидантов (каротиноиды) с помощью метода ЭПР со спиновыми ловушками и показали, что антиоксидантная способность глицирризина даже выше, чем у широко применяемых антиоксидантов бета-каротина и зеаксантина. Исследование методом импульсного радиолиза [33] показало, что глицирризин обеспечивает радиационную защиту, захватывая образующиеся при облучении свободные радикалы и сольватированные электроны. Авторы измерили константы скорости реакции глицирризина с гидроксильным радикалом и сольватированным электроном, которые составляют 1.2×10^{10} и $3.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ соответственно. Мы полагаем, что радио- и фотозащитные свойства глицирризина также могут найти применение на практике. D. Farmanzadeh с соавторами [26] провели расчеты энтальпий диссоциации связи O–H и потенциала ионизации ГК методом DFT и показали, что антиоксидантный характер ГК может быть обусловлен механизмом переноса атома водорода.

В работах [74, 95] для исследования антиоксидантной активности ГК авторы применили метод химической поляризации ядер (ХПЯ), один из наиболее информативных экспериментальных методов изучения реакций свободных радикалов в сложных химических и биохимических процессах [96–98]. Авторы работ [74, 95] проследили влияние ГК на поведение парамагнитных частиц, образующихся при УФ-облучении ксенобиотиков, в том числе молекул лекарственных средств (напроксен и кетопрофен), и обнаружили уменьшение концентрации свободных радикалов в растворах в присутствии ГК. Кроме того, методом ХПЯ достоверно установлено, что молекула ГК

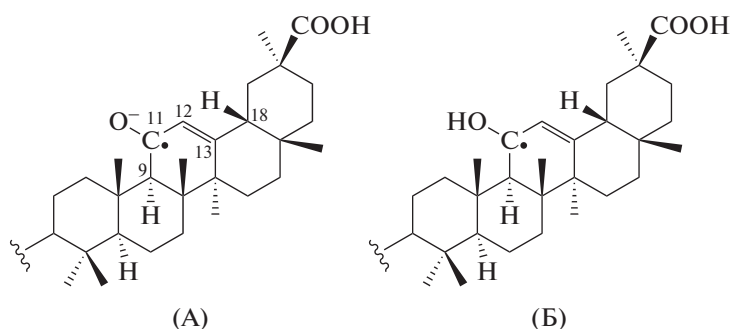


Рис. 2. Парамагнитные интермедиаты глицирризина: А – анион-радикал, Б – нейтральный радикал.

захватывает сольватированный электрон, генерируемый при УФ-облучении напроксена и кетопрофена. Анализ эффектов ХПЯ в сочетании с расчетами DFT позволил установить природу радикальных интермедиатов ГК, образующихся при захвате сольватированного электрона (рис. 2).

Расчеты методом DFT, проведенные в работе [95], предсказывают существенное различие в распределении спиновой плотности в анион-радикале и нейтральном радикале ГК (табл. 1).

Наблюдение эффектов ХПЯ одного знака (эмиссия) на протонах 9-Н, 12-Н и 18-Н глицирризина в процессе УФ-облучения напроксена в присутствии ГК позволил заключить, что анион-радикал ГК в растворе подвергается быстрому протонированию с образованием нейтрального радикала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, физико-химические исследования, проведенные с использованием широкого набора физических методов, позволили установить возможные молекулярные механизмы антиоксидантного действия ГК, включающие как собственную антиоксидантную активность, так и способность усиливать действие других антиоксидантов. Условно их можно разделить на три группы. Первый механизм – реакция самой молекулы ГК с активными формами кислорода, сольватированным электроном или радикальными формами ксенобиотиков. Методами импульс-

ного радиолиза, ЭПР со спиновыми ловушками и химической поляризации ядер показано, что для ряда парамагнитных частиц эффективность их захвата молекулами ГК превышает таковую для известных природных антиоксидантов. Второй механизм – ингибирование образования свободных радикалов с участием молекул лекарств в темновых и фотоиндуцированных окислительно-восстановительных реакциях за счет инкапсулирования молекулы лекарства в мицеллы или гелевые наночастицы ГК. И наконец, третий механизм связан со способностью ГК усиливать терапевтическую (в том числе и антиоксидантную) активность других лекарств и антиоксидантов. Эффект ГК заключается в увеличении растворимости и биодоступности природных антиоксидантов и других липофильных молекул за счет включения в мицеллы и комплексы ГК. Дополнительное усиление биодоступности достигается за счет мембраномодифицирующей способности ГК, облегчающей пассивный транспорт биомолекул через липидную мембрану. Мембраномодифицирующая способность ГК, по мнению некоторых авторов, может оказывать и опосредованное влияние на работу собственных антиоксидантных ферментов живых клеток. В заключение можно констатировать, что глицирризин имеет отличные перспективы использования в комбинированной терапии благодаря собственной биологической активности и способности усиливать действие других лекарств в качестве системы доставки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстиков Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П., Кондратенко Р.М. Солодка: биоразнообразие, химия, применение в медицине. Новосибирск: Академическое издательство “Гео”, 2007. 311 с.
2. Shibata S. // Yakugaku Zasshi - Journal of the Pharmaceutical Society of Japan. 2000. V. 120(10). P. 849. https://doi.org/10.1248/yakushi1947.120.10_849
3. Selyutina O.Yu., Polyakov N.E. // Int. J. Pharm. 2019. V. 559. P. 271.

Таблица 1. Величины констант СТВ (в мТ) в анион-радикале (А) и нейтральном радикале (Б) глицирризина, рассчитанные методом DFT, по данным [95]

Позиция	А	Б
9-CH	+0.266	+0.676
12-CH	–0.069	+0.072
18-CH	+0.147	+0.206

4. Fiore C., Eisenhut M., Ragazzi E. et al. // J. Ethnopharmacol. 2005. V. 99. P. 317.
5. Ming L.J., Yin A.C. // Natural Product Communications. 2013. V. 8(3). P. 415.
6. Lohar A.V., Wankhade A.M., Faisal M. et al. // European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences. 2020. V. 7(7). P. 330.
7. Hasan M.K., Ara I., Mondal M.S.A., Kabir Y. // Heliyon. 2021. V. 7(6). e07240.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07240>
8. Su X., Wu L., Hu M. et al. // Biomed. Pharmacother. 2017. V. 95. P. 670.
<https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.08.123>
9. Graebin C.S. // Sweeteners. 2016. P. 1–17.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-26478-3_15-1
10. Sun Z.G., Zhao T.T., Lu N. et al. // Mini. Rev. Med. Chem. 2019. V. 19(10). P. 826.
<https://doi.org/10.2174/1389557519666190119111125>
11. Hoefer G., Baltina L., Michaelis M. et al. // J. Med. Chem. 2005. V. 24. P. 1256.
12. Cinatl J., Morgenstern B., Bauer G. et al. // Lancet. 2003. V. 361(9374). P. 2045. Doi:
[https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(03\)13615-x](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(03)13615-x)
13. Chrzanowski J., Chrzanowska A., Graboń W. // Phytotherapy Research. 2021. V. 35(2). P. 629.
<https://doi.org/10.1002/ptr.6852>
14. Bailly C., Vergoten G. // Pharm. Ther. 2020. V. 214. P. 107618.
<https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2020.107618>
15. Kang H., Lieberman P.M. // J. Virol. 2011. V. 85(21). P. 11159.
16. Lin J.C. // Antiviral Res. 2003. V. 59. P. 41.
[https://doi.org/10.1016/s0166-3542\(03\)00030-5](https://doi.org/10.1016/s0166-3542(03)00030-5)
17. Duan E., Wang D., Fang L. et al. // Antiviral Res. 2015. V. 120. P. 122.
<https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2015.06.001>
18. Harada S. // Biochem. J. 2005. V. 392. P. 191.
19. Sui X., Yin J., Ren X. // Antiviral Res. 2010. V. 85. P. 346.
20. Wolkerstorfer A., Kurz H., Bachhofner N., Szolar O.H. // Antiviral Res. 2009. V. 83. P. 171.
21. Konovalova G.G., Tikhaze A.K., Lankin V.Z. // Bull. Exp. Biol. Med. 2000. V. 130. P. 658.
22. Egashira T., Takayama F., Wada Y. et al. // Yakuri to Chiryo. 1994. V. 22(7). P. 2981.
23. Ojha S., Javed H., Azimullah S. et al. // Neurotoxicity Research. 2016. V. 29. P. 275.
<https://doi.org/10.1007/s12640-015-9579-z>
24. Khorsandi L., Orazizadeh M., Mansori E., Fakhredini F. // Bratisl. Lek. Listy. 2015. V. 116(6). P. 383.
https://doi.org/10.4149/bll_2015_073
25. Kiso Y., Tohkin M., Hikino H. et al. // Planta Med. 1984. V. 50(4). P. 298.
<https://doi.org/10.1055/s-2007-969714>
26. Farmanzadeh D., Tabari L. // J. Indian Chem. Soc. 2017. V. 94(3). P. 261.
27. Imai K., Takagi Y., Iwazaki A., Nakanishi K. // Free Rad. Antiox. 2014. V. 3(1). P. 40.
28. Rackova L., Jancinova V., Petrikova M. et al. // Nat. Prod. Res. 2007. V. 21(14). P. 1234.
29. Takayama F., Egashira T., Yamanaka Y. // Japan. Pharm. Ther. 2000. V. 28(9). P. 763.
30. Kato T., Horie N., Hashimoto K. et al. // In Vivo. 2008. V. 22(5). P. 583.
31. Cheel J., Van Antwerpen P., Tumova L. et al. // Food Chem. 2010. V. 122(3). P. 508.
32. Polyakov N.E., Leshina T.V., Salakhutdinov N.F. et al. // Free Rad. Biol. Med. 2006. V. 40(10). P. 1804.
33. Gandhi N.M., Maurya D.K., Salvi V. et al. // J. Radiat. Res. 2004. V. 45(3). P. 461.
<https://doi.org/10.1269/jrr.45.461>
34. Beskina O.A., Abramov A.Y., Gabdulkhanova A.G. et al. // Biomed. Khim. 2006. V. 52(1). P. 60.
35. Thakur D., Abhilasha, Jain A., Ghoshal G. // J. Sci. Ind. Res. 2016. V. 75(8). P. 487.
36. Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Bryzgalov A.O. // Mini-Rev. Med. Chem. 2009. V. 9. P. 1317.
37. Apanasenko I.E., Selyutina O.Yu., Polyakov N.E. et al. // Arch. Biochem. Biophys. 2015. V. 572. P. 58.
38. Polyakov N.E., Khan V.K., Taraban M.B., Leshina T.V. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 4435.
<https://doi.org/10.1021/jp076850j>
39. Polyakov N.E., Magyar A., Kispert L.D. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. P. 10173.
40. Pashkina E., Evseenko V., Dumchenko N. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 148.
<https://doi.org/10.3390/nano12010148>
41. Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстикова Т.Г., Хвостов М.В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. С. 233.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2019>
42. Сунцова Л.П., Шлотгауэр А.А., Евсеенко В.И. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. С. 193.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2019125>
43. Focsan A.L., Polyakov N.E., Kispert L.D. // Molecules. 2019. V. 24. P. 3947.
<https://doi.org/10.3390/molecules24213947>
44. Толстикова Т.Г., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. // Вестн. РАН. 2007. Т. 77. № 10. С. 867. Tolstikova T.G., Tolstikov A.G., Tolstikov G.A. // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2007. V. 77(5). P. 447.
45. Dushkin A.V., Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Tolstikov G.A. Complexes of polysaccharides and glycyrrhizic acid with drug molecules. Mechanochemical synthesis and pharmacological activity. In: Karunaratne D.N. (Ed.), The Complex World of Polysaccharides. InTech: Rijeka, Croatia. 2012. P. 573.
46. Song J., Kim J.Y., You G. et al. // Biotechnology and Bio-process Engineering. 2022. V. 27(2). P. 163.
<https://doi.org/10.1007/s12257-021-0198-7>
47. Shen C., Shen B., Zhu J. et al. // Drug Dev. Ind. Pharm. 2021. V. 47(2). P. 207.
<https://doi.org/10.1080/03639045.2020.1862178>
48. Kondo M., Minamino H., Okuyama G. et al. // J. Soc. Cosmet. Chem. 1986. V. 37. P. 177.

49. *Matsuoka K., Miyajima R., Ishida Y. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2016. V. 500. P. 112.
50. *Wang Y., Zhao B., Wang S. et al.* // Drug Delivery. 2016. V. 23(5). P. 1623.
<https://doi.org/10.3109/10717544.2015.1135489>
51. *Kornievskaya V.S., Kruppa A.I., Polyakov N.E., Leshina T.V.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 11447.
52. *Petrova S.S., Schlotgauer A.A., Kruppa A.I., Leshina T.V.* // Z. Phys. Chem. 2016. V. 231. P. 1.
<https://doi.org/10.1515/zpch-2016-0845>
53. *Spěváček J.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2009. V. 14. P. 184.
54. *Cosa G.* // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76(2). P. 263.
55. *De Vries H., Beijersbergen van Henegouwen G.M.J.* // Photochem. Photobiol. 1995. V. 62. P. 959.
56. *Polyakov N.E., Taraban M.B., Leshina T.V.* // Photochem. Photobiol. 2004. V. 80. P. 565.
57. *Schleifer K.-J.* // Pharmazie. 1999. V. 54. P. 804.
58. *Selyutina O.Yu., Mastova A.V., Shelepova E.A., Polyakov N.E.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 1270.
<https://doi.org/10.3390/molecules26051270>
59. *Kim A.V., Shelepova E.A., Evseenko V.I. et al.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 344. P. 117759.
60. *Turabekova M.A., Rasulev B.F.* // Molecules. 2004. V. 9. P. 1194.
61. *Wang F.-P., Chen Q.-H., Liu X.-Y.* // Natural Product Reports. 2010. V. 27(4). P. 529.
<https://doi.org/10.1039/b916679c>
62. *Polyakov N.E., Khan V.K., Taraban M.B. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2005. V. 3. P. 881.
63. *Polyakov N.E., Leshina T.V., Tkachev A.V. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2008. V. 197. P. 290.
64. *Polyakov N.E., Simaeva O.A., Taraban M.B. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114(13). P. 4646.
65. *Ageeva A.A., Khramtsova E.A., Plyusnin V.F. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17(2). P. 192.
<https://doi.org/10.1039/c7pp00366h>
66. *Polyakov N.E., Leshina T.V.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2007. V. 56. P. 631.
67. *Polyakov N.E., Khan V.K., Taraban M.B. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109(51). P. 24526. Doi: <https://doi.org/10.1021/jp053434v>
68. *Kornievskaya V.S., Kruppa A.I., Polyakov N.E., Leshina T.V.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 11447.
69. *Kornievskaya V.S., Kruppa A.I., Leshina T.V.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2008. V. 60. P. 123-130.
70. *Lugović-Mihić L., Duvančić T., Ferček I. et al.* // Acta Clin. Croat. 2017. V. 56. P. 277.
71. *Okazaki S., Hirata A., Shogomori Y. et al.* // J. Photochem. Photobiol. B. 2021. V. 214. P. 112090.
<https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOBIO.2020.112090>
72. *Babenko S.V., Kuznetsova P.S., Polyakov N.E., Kruppa A.I., Leshina T.V.* // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2020. V. 392. P. 112383.
73. *Mastova A.V., Selyutina O.Yu., Evseenko V.I., Polyakov N.E.* // Membranes. 2022. V. 12. P. 251.
74. *Selyutina O.Yu., Babenko S.V., Kruppa A.I. et al.* // New J. Chem. 2022. V. 46. P. 17865.
<https://doi.org/10.1039/D2NJ02553A>
75. *van de Sand L., Bormann M., Alt M. et al.* // Viruses. 2021. V. 13(4). P. 609.
<https://doi.org/10.3390/v13040609>
76. *Yu S., Zhu Y., Xu J. et al.* // Phytomedicine. 2020. P. 153364.
<https://doi.org/10.1016/j.phymed.2020.153364>
77. *Kong R., Zhu X., Meteleveva E.S. et al.* // Int. J. Pharm. 2017. V. 534. P. 108.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.10.011>
78. *Glazachev Yu.I., Schlotgauer A.A., Timoshnikov V.A., et al.* // J. Memb. Biol. 2020. V. 253(4).
<https://doi.org/10.1007/s00232-020-00132-3>
79. *Kim A.V., Shelepova E., Selyutina O.Yu. et al.* // Mol. Pharm. 2019. V. 16. P. 3188.
<https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.9b00390>
80. *Selyutina O.Yu., Polyakov N.E., Korneev D.V., Zaitsev B.N.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63(5). P. 1201.
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0573-z>
81. *Selyutina O.Yu., Apanasenko I.E., Shilov A.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66(1). P. 129.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1710-2>
82. *Selyutina O.Yu., Apanasenko I.E., Polyakov N.E.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64 (7). P. 1555.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-1040-1>
83. *Selyutina O.Yu., Apanasenko I.E., Kim A.V. et al.* // Colloids and Surfaces. B. Biointerfaces. 2016. V. 147. P. 459.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.08.037>
84. *Selyutina O.Yu., Polyakov N.E., Korneev D.V., Zaitsev B.N.* // Drug Delivery. 2016. V. 23(3). P. 858.
<https://doi.org/10.3109/10717544.2014.919544>
85. *Sapra B., Jain S., Tiwary A.K.* // Drug Delivery. 2008. V. 15. P. 443.
<https://doi.org/10.1080/10717540802327047>
86. *Harikrishnan R., Devi G., van Doan H. et al.* // Fish & Shellfish Immunology. 2021. V. 119. P. 193.
<https://doi.org/10.1016/j.fsi.2021.09.040>
87. *Li X.-L., Zhou A.-G., Zhang L., Chen W.-J.* // Int. J. Mol. Sci. 2011. V. 12. P. 905.
88. *Takayama F., Egashira T., Yamanaka Y.* // Japan. J. Pharm. 1995. V. 67. P. 104.
[https://doi.org/10.1016/S0021-5198\(19\)46379-8](https://doi.org/10.1016/S0021-5198(19)46379-8)
89. *Li J.Y., Cao H.Y., Liu P. et al.* // Biomed. Res. Int. 2014. P. 872139.
90. *Pastorino G., Cornara L., Soares S. et al.* // Phyther. Res. 2018. V. 32. P. 2323.
91. *Obolentseva G.V., Litvinenko V.I., Ammosov A.S. et al.* // Pharm. Chem. J. 1999. V. 33. P. 427.
92. *Tripathi M., Singh B.K., Kakkar P.* // Food Chem. Toxicol. 2009. V. 47. P. 339.
93. *Lee C.S., Kim Y.J., Lee M.S. et al.* // Life Sci. 2008. V. 83. P. 481.

94. *Hasan S.K., Siddiqi A., Nafees S. et al.* // *Mol. Cell. Biochem.* 2016. V. 416. P. 169.
95. *Ageeva A.A., Kruppa A.I., Magin I.M. et al.* // *Antioxidants*. 2022. V. 11. P. 1591.
<https://doi.org/10.3390/antiox11081591>
96. *Morozova O.B., Ivanov K.L.* // *Chem. Phys. Chem.* 2019. V. 20(2). P. 197.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201800566>
97. *Goez M.* Elucidating Organic Reaction Mechanisms Using Photo-CIDNP Spectroscopy. In: *Kuhn L.T.* (Ed.). *Hyperpolarization Methods in NMR Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013. P. 1–32.
https://doi.org/10.1007/128_2012_348.
98. *Kuhn L.T., Bargon J.* Exploiting Nuclear Spin Polarization to Investigate Free Radical Reactions Via in Situ NMR. In: *Bargon J., Kuhn L.T.* (Ed.) *In situ NMR Methods in Catalysis*. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. 2007. P. 125–154.
https://doi.org/10.1007/128_2007_119

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 544.18;544.723;544.478.32

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ Ag/CeO₂ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ¹

© 2023 г. Е. А. Шор^{а,*}, А. М. Шор^а, В. А. Наслузов^а

^аФедеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

*e-mail: eshor1977@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 22.11.2022 г.

В обзоре обобщены результаты расчетов методом функционала плотности атомов и малых кластеров серебра на поверхностях наноструктурированного оксида церия (IV), а также адсорбции и превращений молекул O₂ и CO на этих системах. При моделировании поверхности оксида церия использована стехиометрическая наночастица Ce₂₁O₄₂, имеющая нанограни {100} и {111} с адсорбционными центрами, содержащими четыре и три атома кислорода. Показано, что O₄-центр является селективным центром адсорбции для атомов металлов. Атом серебра на O₃-центре менее стабилен, однако, он проявляет большую способность в активации молекулы O₂. Приведено сравнение полученных результатов расчетов на гранях {100} и {111} наночастицы Ce₂₁O₄₂ с данными для бесконечных поверхностей CeO₂(100) и CeO₂(111). Показана эффективность атомарных комплексов Ag/Ce₂₁O₄₂ в реакции окисления оксида углерода.

Ключевые слова: оксид церия, серебро, адсорбция, окисление CO, метод функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044453723050242, **EDN:** HMJLRS

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе оксида церия, CeO₂, модифицированные, переходными металлами, находят широкое применение в качестве катализаторов различных химических процессов: от окисления CO и сажи [1–4], восстановления NO [5] и CO₂ [6] до производства синтез-газа [7] и метанола [8]. Являясь химически активным носителем с ионами Ce⁴⁺ восстанавливаемыми до Ce³⁺, оксид церия благоприятствует образованию прочных взаимодействий металл-подложка, препятствует сегрегации металлических частиц в крупные образования и способствует стабилизации металлов в виде атомарных и субнаноразмерных частиц на его поверхности [9]. Кроме того, он предоставляет активный и подвижный решеточный кислород для окисления различных химикатов [10]. Важно отметить, что в системе нанесенный металл-подложка оба компонента взаимно усиливают действие друг друга. Так, например, оксидный носитель способствует более прочному закреплению адсорбированных частиц на границе контакта металл-оксид [11], а металлический компонент влия-

ет на энергию образования кислородных вакансий в решетке оксида [12].

Для понимания механизма процессов, происходящих на активных металлических центрах, нанесенных на оксидный носитель, исключительно важно знать их структуру и электронное состояние. Наряду с экспериментальными методами [1, 2], детальную и надежную информацию можно извлечь из теоретических расчетов [13]. При моделировании поверхности оксида церия общераспространенным является подход с периодическими граничными условиями, в котором поверхность оксида представлена в виде бесконечной в двух направлениях 2D-пластины, имитирующей грани различной индексности. Самая стабильная поверхность оксида церия CeO₂(111) является наиболее часто моделируемой [14]. Расчеты менее стабильных граней, например, (110) и (100) встречаются реже [15, 16].

Носители на основе оксида церия наиболее активны в наноструктурированной форме, т.е. в виде наночастиц или дефектных поверхностей, содержащих низкокоординированные атомы кислорода и церия [17]. Повышение активности связывают как с увеличением подвижности решеточного кислорода, так и с наличием специфических центров адсорбции (ребра, вершины, сту-

¹ Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, “Физика и химия элементарных химических процессов”, Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

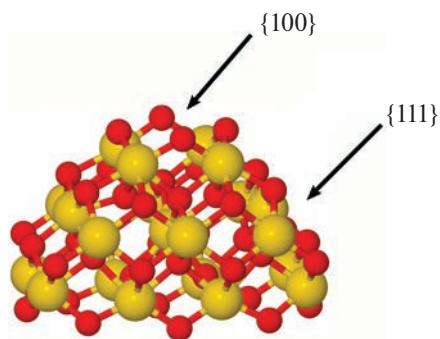


Рис. 1. Модельная наночастица оксида церия $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$. Показаны нанограни $\{100\}$ (сверху) и $\{111\}$ (четыре боковые грани), имеющие O_4 - и O_3 -центры адсорбции соответственно. Атомы Ce и O показаны желтым и красным цветом соответственно.

пеньки, O_4 -“карманы” и др.) [18]. Такие центры образуют особо прочные связи с единичными атомами металлов, что препятствует их спеканию и агрегации в большие металлические частицы [19]. В традиционном 2D-подходе эффекты наноструктурирования учитываются путем моделирования ступенчатых поверхностей CeO_2 [20, 21]. Альтернативным методом учета нанонеровностей является использование наночастиц различной формы размером до 2 нм, “вырезанных” из периодических 3D-структур CeO_2 с последующей оптимизацией положений атомов [22]. Наиболее оптимальными для воспроизведения таких важных свойств CeO_2 , как энергия образования кислородной вакансии и энергии адсорбции молекул и металлических кластеров, были найдены стехиометрические наночастицы серии $(\text{CeO}_2)_n$ ($n = 21, 30, 40, 80$) [23].

В настоящем авторском обзоре систематизированы недавние расчеты с использованием стехиометрической наночастицы $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ в рамках метода функционала плотности (ФП). Данная частица размером около 1 нм является наименьшим представителем в ряду наночастиц $(\text{CeO}_2)_n$ ($n = 21, 30, 40, 80$), способным имитировать свойства наноструктурированного CeO_2 [24], и оптимальна с точки зрения времени расчетов. Возможности модельной частицы продемонстрированы на примере исследования закрепления атомов и кластеров серебра Ag_n ($n = 1, 3, 4$) на оксидном носителе, а также взаимодействия $\text{Ag}_n/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ систем с молекулами кислорода O_2 и оксида углерода CO . Все представленные расчеты выполнены в сотрудничестве группы квантовой химии Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск) и кафедры материаловедения и физической химии Университета Барселоны.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ И МОДЕЛИ

Расчеты методом ФП были выполнены с использованием пакета программ VASP [25, 26]. Неограниченные по спину собственные функции метода PAW (projector-augmented-waves) [27, 28] валентного пространства с одиннадцатью ($5s^1 4d^{10}$) электронами от каждого атома Ag, двенадцатью ($5s^2 5p^6 6s^2 5d^1 4f^1$) электронами от каждого атома Ce и шестью ($2s^2 2p^4$) электронами от каждого атома O генерировались с использованием базиса плоских волн, ограниченных энергиями до 415 эВ. При этом использовалась расчетная схема обобщенного градиентного приближения GGA + U [29] с параметризацией обменно-корреляционного функционала Пердью–Ванга PW91 [30] и добавлением поправок Хаббарда U , равных 4 эВ, для $4f$ -состояний атома Ce в соответствии с обоснованием предыдущих исследований [31, 32].

Поверхность наноструктурированного оксида CeO_2 моделировалась с помощью стехиометрической наночастицы $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ [33], имеющей нанограни $\{100\}$ и $\{111\}$ и предоставляющей различные позиции (в том числе O_4 -центр, т.н. O_4 -“карман”, и O_3 -центр) для закрепления атомов и кластеров металлов (рис. 1). Наночастицы моделировались как повторяющиеся в трех измерениях фрагменты, разделенные вакуумным пробелом в ~ 1 нм, чтобы избежать взаимодействий между частицами из соседних ячеек [20]. Для выявления эффектов наноструктурирования кластеры Ag_n рассчитывались также на регулярной поверхности $\text{CeO}_2(111)$, моделируемой как 2D-пластина, состоящей из шести атомных слоев ячейки $\text{Ce}_{18}\text{O}_{36}$ с поверхностными векторами **a** и **b**, фиксированными по соответствию решеточному параметру a_0 в 0.54 нм [34] и межпластиночными расстояниями равными 1.7 нм. При интегрировании в обратном пространстве использовалась сетка k -точек размером $3 \times 3 \times 1$, построенная по методу Монкхорста–Пака [35]. Металлсодержащие модели $\text{Ag}_n/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ и $\text{Ag}_n/\text{CeO}_2(111)$ ($n = 1, 3, 4$) получены путем добавления металлических Ag_n кластеров к соответствующим граням оксидного носителя.

Гармонические частоты СО-колебаний рассчитывались путем диагонализации матрицы вторых производных энергии, полученной численным дифференцированием. Энергии связи (E_b) кластеров серебра Ag_n на поверхности CeO_2 рассчитывались как:

$$E_b = E(\text{Ag}_n) + E(\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}) - E(\text{Ag}_n/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}).$$

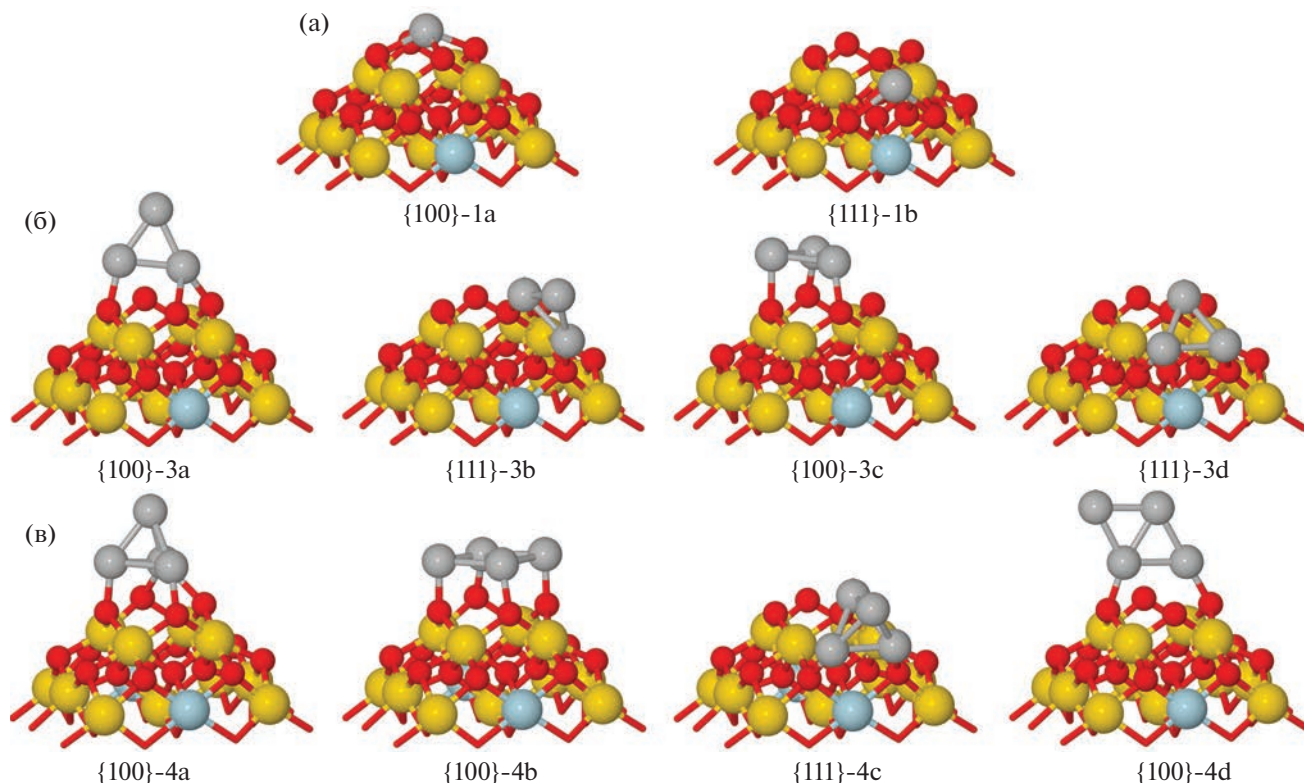


Рис. 2. Равновесные геометрии поверхностных комплексов $\text{Ag}_n/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$: (а) $n = 1$; (б) $n = 3$; (в) $n = 4$. Атомы Ce^{4+} , Ce^{3+} , Ag и O показаны желтым, голубым, серым и красным цветом соответственно. Нижний слой наночастицы оксида церия не показан.

Энергии адсорбции молекул (Mol) кислорода O_2 и оксида углерода CO рассчитывались по формуле (положительные значения соответствуют экзотермическим реакциям):

$$E_{\text{ad}}(\text{Mol}) = E(\text{Mol}) + E(\text{Ag}_n/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}) - E(\text{Mol} \cdot \text{Ag}_n/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}).$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активные металлосодержащие центры

Результаты расчетов структурных и энергетических характеристик атомов, тримеров и тетрамеров серебра, адсорбированных на различных поверхностных центрах наночастицы $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$,

Таблица 1. Параметры нанесенных на оксид церия частиц серебра Ag_n ($n = 1, 3, 4$): энергии связи с оксидом (E_b , эВ), длины связей (r , пм), число восстановленных ионов Ce^{3+} (N). Обозначения комплексов см. на рис. 2.

Комплекс	E_b	$r(\text{Ag}-\text{O})$	$r(\text{Ag}-\text{Ag})$	$N(\text{Ce}^{3+})$
{100}-1a	2.17	4×239		1
{111}-1b	1.22	223; 2×247		1
{100}-3a	2.91	2×217	2×266 ; 271	1
{111}-3b	2.47	212; 215	2×267 ; 270	1
{100}-3c	2.48	2×222 ; 240	3×269	1
{111}-3d	2.13	221; 2×226	3×270	1
{100}-4a	3.12	2×212 , 219, 248	3×273 ; 3×277	2
{100}-4b	2.32	2×217 ; 2×219	5×272 ; 277	2
{111}-4c	2.06	209; 2×211	3×274 ; 3×278	2
{100}-4d	1.96	2×214	4×271 ; 278	1

представлены на рис. 2 и в табл. 1 и подробно описаны в работе [36].

Единичный атом Ag в комплексе $\text{Ag}/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ наиболее прочно закрепляется над центром верхней нанограни {100}, координируясь с четырьмя атомами кислорода (рис. 2а) на расстоянии 239 пм с энергией 2.17 эВ ({100}-**1a** в табл. 1). Для атома серебра в составе комплекса $\text{Ag}_1/\text{CeO}_2(100)$ рассчитано чуть более прочное связывание в 2.44 эВ [37]. Более высокая энергия E_b для системы $\text{Ag}_1/\text{CeO}_2(100)$ может объясняться более короткими связями атома Ag с O центрами поверхности $\text{CeO}_2(100)$ (две Ag—O связи в 207 пм), а также другими параметрами расчета. Энергия связи E_b в 2.87 эВ была рассчитана для одиночного атома на нанограни {100} модельной частицы $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ [19]. На 0.7 эВ более прочное взаимодействие атом-подложка по сравнению с таковым в модели меньшего размера $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ может быть связано со структурными особенностями крупной наночастицы. Так, модель $\text{Ce}_{40}\text{O}_{80}$ содержит 4-координированные Ce^{4+} ионы, которые более легко восстанавливаются до состояния Ce^{3+} , чем пяти- и шестикоординированные Ce^{4+} ионы в модели $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$.

На нанограни {111} Ag атом в наиболее прочной форме {111}-**1b** взаимодействует с тремя атомами кислорода с длинами связи 247 и 223 пм. Как результат, понижение координации атома Ag с атомами носителя отражается на энергии связи E_b , которая уменьшается ~ на 1 эВ, по сравнению с E_b на нанограни {100}. Отметим, что среднее Ag—O расстояние на нанограни {111}, 239 пм, хорошо согласуется с рассчитанными значениями для атома серебра на протяженной поверхности $\text{CeO}_2(111)$, 236–238 пм [38]. Адсорбция Ag атома на $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ в формах {100}-**1a** и {111}-**1b** сопровождается восстановлением одного атома церия до состояния Ce^{3+} (табл. 1), что указывает на окисление адсорбированного атома серебра до Ag^+ . Наименьшее значение E_b в 0.38 эВ имеет комплекс с атомом Ag на {111} нанограни, связанном одной связью Ag—O в 227 пм [36]. В отличие от других структур такой комплекс не имеет восстановленных ионов Ce^{3+} , что свидетельствует об отсутствии окисления атома Ag. Таким образом, также, как и на протяженной поверхности $\text{CeO}_2(111)$ [39] единичный атом Ag на поверхности наночастицы оксида церия занимает преимущественно междоузлия, а не вершинные позиции.

Тримеры серебра Ag_3 (рис. 2б) в наиболее стабильной форме ориентированы перпендикулярно нанограни {100} и {111} с энергиями связи E_b 2.91 и 2.47 эВ соответственно ({100}-**3a** и {111}-**3b** в табл. 1).

Ориентированные параллельно поверхности тримеры {100}-**3c** и {111}-**3d** на ~0.3–0.4 эВ менее стабильны. Отчасти этот выигрыш в энергии для вертикальных структур объясняется выгодной координацией атомов Ag с O центрами оксидной подложки, при которой длина связи Ag—O составляет 212–217 пм, что короче расстояний в 221–226 пм в параллельных структурах. Кроме того, перпендикулярная ориентация кластеров серебра обеспечивает более короткие расстояния между атомами металлов в тримерах. Как и в случае отдельного атома серебра, адсорбция тримеров ведет к восстановлению одного атома церия подложки и соответствующему окислению Ag_3 до Ag_3^+ . Как следствие, среднее Ag—Ag расстояние во всех четырех комплексах $\text{Ag}_3/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ равно 268–270 пм, что соответствует рассчитанному межатомному расстоянию в свободном Ag_3^+ кластере [40].

Нами найдено что на поверхности нанокластера оксида церия **комплексы с тетраэдрической 3D структурой** кластера Ag_4 более стабильны, чем ромбические 2D структуры (рис. 2в). Энергия E_b изомера {100}-**4a** с тетраэдрическим Ag_4 фрагментом на 0.8 и 1.2 эВ выше, чем таковая для изомеров {100}-**4b** и {100}-**4d** с ромбическим Ag_4 фрагментом, координированным параллельно и перпендикулярно к субстрату. Энергия связи тетраэдрического Ag_4 кластера, адсорбированного на нанограни {111} ({111}-**4c**), также на 0.5 эВ прочнее, чем в случае ромбического кластера, но на 1 эВ слабее, чем в изомере {100}-**4a** с 3D фрагментом Ag_4 . В противоположность кластеру Ag_3 , вертикальная ориентация плоского Ag_4 фрагмента на нанограни {100} на 0.4 эВ менее выгодна, чем параллельная. Эта разница в энергиях может быть связана с более глубоким окислением кластера серебра, что выражается в увеличении числа восстановленных ионов Ce^{3+} до двух и росте числа Ag—O-связей. Те же факторы ответственны за более высокую стабильность 3D металлической частицы на {111} нанограни (два иона Ce^{3+} и 3 связи Ag—O) по сравнению с 2D фрагментом (один ион Ce^{3+} и две связи Ag—O). В случае изомеров {100}-**4a** и {100}-**4b**, находящихся в окислительном состоянии 2+, более высокая стабильность первого объясняется его тетраэдрической структурой, соответствующей основному состоянию Ag_4^{2+} кластера [41].

Рассчитанные нами длины связей Ag—O — 212–218 пм для $\text{Ag}_3/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ с вертикальным Ag_3 фрагментом и 211–219 пм для $\text{Ag}_4/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ комплексов (табл. 1) — хорошо согласуются с межатомными расстояниями Ag—O в 211–219 пм, оцененными методом EXAFS для наночастиц серебра на поверхности $\text{CeO}_2(111)$ [42].

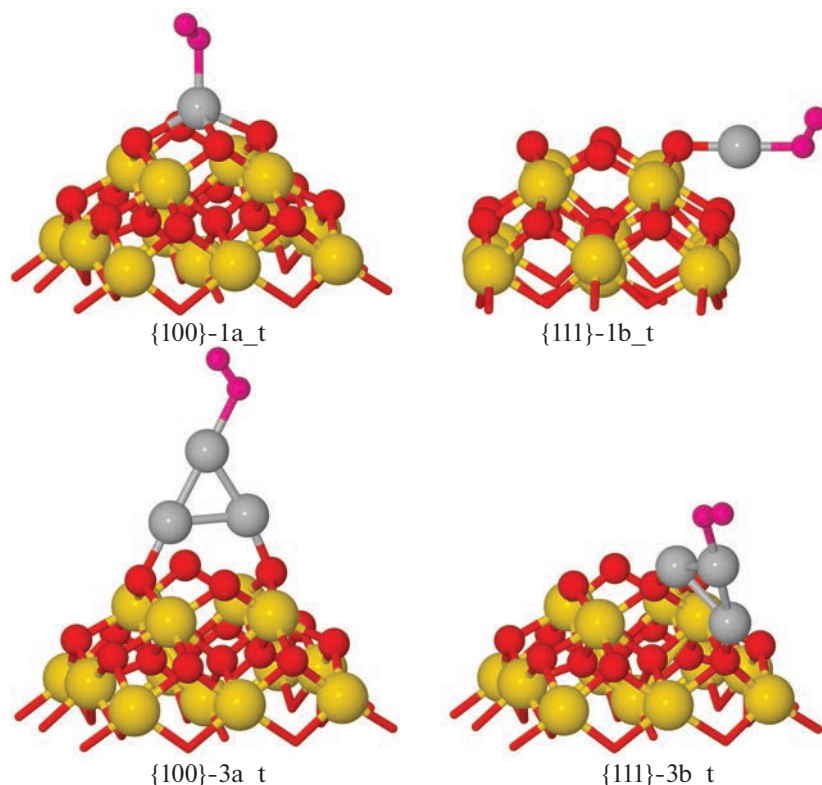


Рис. 3. Структуры комплексов $\text{Ag}/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ и $\text{Ag}_3/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ с адсорбированными молекулами кислорода (показаны розовым цветом) в терминальной моде.

Мы сравнили энергии адсорбции частиц Ag_n ($n = 1, 3, 4$) на нанограни $\{111\}$ и на протяженной поверхности $\text{CeO}_2(111)$. Рассчитанная нами энергия взаимодействия E_b атома Ag с поверхностью $\text{CeO}_2(111)$ лежит в узком интервале 1.01–1.15 эВ [36], тогда как для атома на поверхности $\{111\}$ наночастицы $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ получены граничные с ним значения 0.93–1.22 эВ. В зависимости от параметров расчета системы $\text{Ag}_1/\text{CeO}_2(111)$ в литературных источниках упоминаются энергии связи в 0.7 [39], 1.42 [38] и 1.55 эВ [34]. Энергии связи частиц Ag_3 с поверхностью $\text{CeO}_2(111)$ превышают таковые для тримеров на нанограни $\{111\}$ наночастицы [36]: на ~0.1 эВ для перпендикулярно ориентированных частиц Ag_3 (2.56 эВ против 2.47 эВ для $\{111\}$ -3c) и на 0.25 эВ для параллельно ориентированных частиц (2.38 эВ против 2.13 эВ для $\{111\}$ -3d). Аналогично, энергия связи E_b в комплексе $\text{Ag}_4/\text{CeO}_2(111)$, 2.53 эВ, на 0.47 эВ выше, чем тетраэдрического кластера Ag_4 на нанограни $\{111\}$ (изомер 4c на рис. 2), 2.06 эВ.

Таким образом, энергия связи кластеров серебра на нанограни $\{100\}$ и $\{111\}$ наночастицы $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ сравнима или несколько меньше, чем на поверхностях $\text{CeO}_2(100)$ и $\text{CeO}_2(111)$, что связано с различной координацией частиц серебра в двух моделях оксида церия и ограниченным размером

нанограни $\{100\}$ и $\{111\}$. В то же время, расчеты как на гранях наночастицы, так на поверхностях CeO_2 воспроизводят более высокую активность поверхности (100) по сравнению с (111).

Взаимодействие с молекулярным кислородом

Разработанные модели серебро-содержащих наночастиц оксида церия были использованы для изучения адсорбции молекулы O_2 [43]. Нами рассматривались три способа адсорбции молекулы O_2 на комплексах $\text{Ag}_n/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$: молекулярная терминальная (с координацией O_2 к атому Ag через один атом O, рис. 3), молекулярная мостиковая (с координацией O_2 к атомам серебра и церия, рис. 4) и диссоциативная (с распадом O_2 на отдельные атомы). Энергии адсорбции молекулы кислорода $E_{\text{ad}}(\text{O}_2)$ приведены в табл. 2.

Согласно нашим расчетам молекула O_2 не образует прочной связи с атомом серебра на нанограни $\{100\}$. Структур с мостиковой формой адсорбции на грани $\{100\}$ не найдено, а энергия адсорбции $E_{\text{ad}}(\text{O}_2)$ в комплексах с терминально связанной молекулой O_2 составляет менее 0.18 эВ ($\{100\}$ -1a_t в табл. 2).

Похожая энергия, 0.21 эВ, рассчитана и для терминальной адсорбции O_2 на координиро-

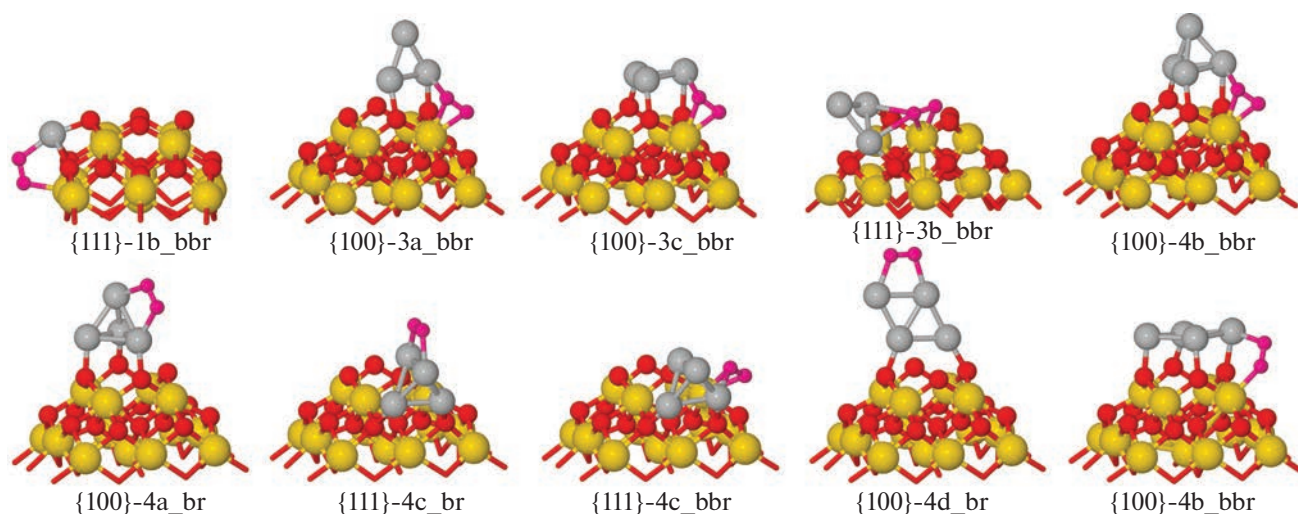


Рис. 4. Структуры комплексов $\text{Ag}_n/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ ($n = 1, 3, 4$) с адсорбированными молекулами кислорода (показаны розовым цветом) в мостиковой моде.

ванном вертикально тримере серебра на грани $\{100\}$ (**{100}-3a_t** в табл. 2 и на рис. 3). Напротив, связывание молекулы O_2 в мостиковой форме рассчитано более прочным в $\{100\}$ -комплексах $\text{Ag}_3/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ для структур с вертикальной и горизонтальной ориентацией металлического кластера, 0.45 и 0.95 эВ, соответственно (**{100}-3a_bbr** и **{100}-3c_bbr** в табл. 2 и на рис. 4). Важно отметить, что в обеих структурах только один из атомов кислорода связан с кластером серебра, при этом оба атома кислорода контактируют с оксидной подложкой. В тетрамерных $\{100\}$ -комплексах типа $\text{Ag}_4/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ не обнаружено стабильных структур с терминально адсорбированной молекулой кислорода. Адсорбция в мостиковой моде на самом энергетически предпочтительном комплексе **{100}-4a** с тетраэдрическим Ag_4 фраг-

ментом составила 0.52 эВ в случае закрепления O_2 исключительно на металлическом кластере (**{100}-4a_br**, табл. 2) и увеличивается до 0.99 эВ при координации O_2 на границе контакта металлической частицы с оксидным субстратом (**{100}-4a_bbr**, табл. 2). Самый прочно связанный O_2 -комплекс **{100}-4d_br** с энергией адсорбции O_2 в 1.15 эВ зафиксирован для наименее устойчивой $\text{Ag}_4/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ $\{100\}$ -структуры с ромбическим вертикально ориентированным Ag_4 фрагментом **{100}-4d**. Горизонтально лежащий 2D кластер Ag_4 координирует O_2 с умеренной энергией в 0.74 эВ (**{100}-4b_bbr**, рис. 4). Таким образом, прослеживается тенденция роста прочности связывания O_2 в $\text{Ag}/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ комплексах с уменьшением стабильности бескислородных форм этих комплексов.

Таблица 2. Рассчитанные энергии адсорбции $E_{\text{ad}}(\text{O}_2)$ (в эВ) и длины $\text{O}-\text{O}$ -связей (в пм) для комплексов $\text{O}_2\cdot\text{Ag}_n/\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ ($n = 1, 3, 4$) с адсорбированными молекулами кислорода в терминальной (t), мостиковой (bridge, br) и мостиковой со взаимодействием на границе металл-оксид (border-bridge, bbr) модах. Обозначения комплексов даны на рис. 3 и 4

Комплекс	{100}-комплекс		Комплекс	{111}-комплекс	
	$E_{\text{ad}}(\text{O}_2)$	$r(\text{O}-\text{O})$		$E_{\text{ad}}(\text{O}_2)$	$r(\text{O}-\text{O})$
{100}-1a_t	0.18	122	{111}-1b_t	0.73	130
{100}-3a_t	0.21	126	{111}-3b_t	0.60	126
{100}-3a_bbr	0.45	134	{111}-1b_bbr	1.29	133
{100}-3c_bbr	0.95	137	{111}-3b_bbr	0.63	134
{100}-4a_br	0.52	131	{111}-4c_br	1.06	134
{100}-4a_bbr	0.99	137	{111}-4c_bbr	1.05	135
{100}-4b_bbr	0.74	132			
{100}-4d_br	1.15	133			

Адсорбция O_2 на атомах, закрепленных на нанограни $\{111\}$ приводит к образованию более прочно связанных комплексов в сравнении с аналогичными комплексами на поверхности нанограни $\{100\}$. Так, адсорбция O_2 в терминальной моде в $\{111\}$ -комплексе $Ag/Ce_{21}O_{42}$ (**{111}-1b_t** на рис. 3) рассчитана умеренно прочной с $E_{ad}(O_2) = 0.73$ эВ. Еще более прочно молекула O_2 связывается в мостиковой моде в комплексе **{111}-1b_bbr** (рис. 4) с энергией $E_{ad}(O_2) = 1.29$ эВ. На тримерных кластерах серебра типа $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$ $\{111\}$ не обнаружено предпочтительности в типе координации кислородной молекулы: одинаково умеренные энергии $E_{ad}(O_2) = 0.60$ эВ рассчитаны для комплекса **{111}-3b_bbr** (рис. 4) с мостиковой и **{111}-3b_t** (рис. 3) терминальной адсорбцией O_2 , которые попадают в интервал значений $E_{ad}(O_2) = 0.45–0.95$ эВ для $\{100\}$ -систем $O_2Ag_3/Ce_{21}O_{42}$. Аналогично, энергии адсорбции $E_{ad}(O_2) = 1.05$ эВ в тетрамерных $\{111\}$ -комплексах $O_2Ag_4/Ce_{21}O_{42}$ **{111}-4c_br** и **{111}-4c_bbr** (рис. 4) с мостиковой формой адсорбции кислорода занимают промежуточное положение между энергиями $0.52–1.15$ эВ для кислородсодержащих $\{100\}$ -систем $O_2Ag_4/Ce_{21}O_{42}$.

Значительные энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ ($0.45–1.29$ эВ), увеличенные на ~ 10 пм длины $O–O$ -связи и близкие к единице магнитные моменты адсорбированных молекул O_2 ($0.82–0.86$ μ_B) в структурах с мостиковой координацией молекулы кислорода свидетельствуют о том, что молекула O_2 в данных комплексах стабилизируется в форме супероксидных групп O_2^- [44]. В частности, похожие характеристики были рассчитаны для супероксидных групп, образующихся на содержащих Ce^{3+} ионы наночастицах оксида церия [45]. Повышенная стабильность таких комплексов согласуется с установленной в экспериментах повышенной генерацией супероксидных групп при нанесении серебра на поверхность наноструктурированного оксида CeO_2 [11].

Представляет интерес сопоставление связывания молекулы O_2 на атомах и кластерах серебра, закрепленных на гранях $\{111\}$ наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ и на протяженных поверхностях $CeO_2(111)$. Энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ для атомов, закрепленных на поверхности $CeO_2(111)$ [39] и нанограни $\{111\}$ наночастицы сравнимы: $0.45–0.67$ и 0.73 эВ соответственно. Энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ для терминальных и мостиковых $O_2Ag_3/CeO_2(111)$ структур были рассчитаны одинаково малыми: 0.15 и 0.20 эВ, соответственно, что в 3–4 раза ниже, чем энергии адсорбции $E_{ad}(O_2)$ на кластерах Ag_3 , закрепленных на наногранях $\{111\}$ частицы $Ce_{21}O_{42}$ [43]. Аналогично, молекулярный O_2 в $\{111\}$ -комплексах тетрамеров

$O_2Ag_4/Ce_{21}O_{42}$ связан более сильно (~ 1 эВ), чем в комплексах $Ag_4/CeO_2(111)$, $E_b(O_2) = 0.77$ эВ [43]. Таким образом, связывание молекулы O_2 на тримерах и тетрамерах серебра критическим образом зависит от морфологии подложки оксида церия и оказывается более сильным для комплексов на наногранях $\{111\}$ частицы $Ce_{21}O_{42}$.

Ранее в расчетах методом ФП [41] было установлено, что диссоциативная адсорбция O_2 на газофазных кластерах Ag_n начинает преобладать над молекулярной адсорбцией при $n > 5$. Однако, для привитых к поверхности оксида кремния кластеров серебра диссоциативная форма становится предпочтительной уже для тетраядерных частиц Ag_4 [46]. По данным наших расчетов подложка из оксида церия способствует образованию диссоциированных форм кислорода даже на тримерных кластерах серебра [43]. Диссоциативные формы оказываются более стабильными, чем молекулярные на ~ 0.45 эВ для $\{111\}$ -комплексов $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$, на ~ 0.6 эВ для $\{100\}$ - и $\{111\}$ -систем $Ag_4/Ce_{21}O_{42}$ и на ~ 0.9 эВ для $\{100\}$ -комплексов типа $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$. Рассчитанные барьеры активации, $1.47–1.70$ и $1.95–2.07$ эВ для $\{111\}$ - и $\{100\}$ -систем, оказываются заметно меньшими, чем барьеры для диссоциации O_2 , координированной к комплексам Ag_3/SiO_2 и Ag_4/SiO_2 с тетраэдрическим кластером Ag_4 , 3.28 и 2.67 эВ [46] соответственно. Такое понижение активационных энергий можно связать с тем, что атомы кислорода адсорбата O_2 , как в молекулярной, так и в диссоциированной форме, находятся в контакте с атомами церия подложки, что приводит к дополнительной активации $O–O$ -связи. Тем не менее, полученные для кислородных $O_2Ag_n/Ce_{21}O_{42}$ комплексов барьеры диссоциации свидетельствуют о более низких скоростях реакций диссоциации O_2 по сравнению с металлической поверхностью $Ag(111)$ и газофазным кластером Ag_8 , рассчитанные барьеры диссоциации для которых составили 1.0 и 1.3 эВ [41]. Поэтому следует ожидать, что супероксидные группы будут оказываться доминирующей формой активированного кислорода для каждого из рассмотренных субстратов $Ag_n/Ce_{21}O_{42}$. Данное предположение, справедливое для предельно дисперсированных форм серебра, соответствует экспериментальным данным о быстром превращении Ag_2O -покрытий на поверхности оксида CeO_2 в элементы фазы металлического серебра в ходе реакций каталитического дожигания сажи [47] и с выводами [11] о том, что использование оксида CeO_2 с закрепленными на поверхности наноструктурированными частицами серебра приводит к повышению каталитической активности в реакциях окисления в связи с усиленным образованием супероксидных групп.

Таблица 3. Вычисленные параметры поверхностных комплексов, образованных при взаимодействии CO со стехиометрическими Ag/Ce₂₁O₄₂-системами и восстановленными Ag/Ce₂₁O₄₁-системами с кислородной вакансией

Комплексы ^a	$r(\text{Ag}-\text{C})$	$r(\text{C}-\text{O})^b$	$\nu(\text{CO})$	N
Ag1a	201	115	2081	1
Ag1aV	198	115	2070	3
Ag2a	234	122; 121	1950	3
Ag2aV	207	2 × 132	1332	3
Ag3a	277	130; 135; 127	1511; 1233	3
Ag3aV	273	130; 132; 130	1434; 1337	5

Примечание. Системы с кислородной вакансией (в название комплексов добавлена буква **V**): межатомные расстояния r (в пм), частоты колебаний $\nu(\text{CO})$ (в см⁻¹), N – число ионов Ce³⁺. ^a Обозначение комплексов см. на рис. 5. Цифра в названии комплексов означает количество атомов кислорода x в CO _{x} фрагменте. ^b Длины связей внутри CO _{x} фрагмента.

Взаимодействие с монооксидом углерода

Модели Ag/Ce₂₁O₄₂ с закрепленными на грани {100} атомами серебра были использованы для изучения адсорбции и окисления молекулы CO. Кроме того, окисление CO моделировалось и на восстановленных формах этой наночастицы с кислородной вакансией – Ag/Ce₂₁O₄₁. Нами рассматривалось образование связанных с поверхностью фрагментов [CO₂] и [CO₃] с участием атома кислорода решетки оксида церия, т.е. по механизму Марса-ван-Кревелена [48].

Молекула CO адсорбируется на атомах серебра, закрепленных на стехиометрической частице Ce₂₁O₄₂, своим углеродным концом. Умеренно большие энергии адсорбции в случае атома серебра на стехиометрической **Ag1a** и восстановленной **Ag1aV** частицах, 0.80 и 0.78 эВ соответственно объяснимы с точки зрения низкой прочности связи Ag–O, оцениваемой в 0.2 эВ [48]. Энергии адсорбции хорошо согласуются с рассчитанными значениями 0.85 эВ и 0.94 эВ для CO-связывания на 2-координированных атомах Ag в системе Ag₁/Fe₃O₄(001) и на поверхности AgO₂(111) [49]. Образующиеся Ag–C-контакты имеют длины около 200 пм (табл. 3).

Адсорбция молекулы CO на металлических центрах приводит к растяжению связи C–O на 1–2 пм (табл. 3) и не вызывает изменения заряда на металлическом центре. Образовавшиеся карбонильные [AgCO]⁺ фрагменты легко идентифицировать по сдвигу частот CO-колебаний на 50–61 см⁻¹ в длинноволновую область спектра (табл. 3) по сравнению с рассчитанной частотой молекулы CO в газовой фазе (2131 см⁻¹), в противоположность коротковолновому сдвигу в ~30 см⁻¹ для

CO-молекул на чистой поверхности CeO₂ [48, 50, 51].

Образование фрагмента CO₂ из CO происходит с захватом атома кислорода оксидного субстрата и энергетически предпочтительно на 0.42 эВ (рис. 5). В случае [AgCO₂]/Ce₂₁O₄₁ систем образуется плоскоквадратный карбоксилатный комплекс **Ag2a** с η¹-C типом координации CO₂ к атому металла и расстоянием Ag–C = 234 пм. Длины C–O-связей в карбоксилатном фрагменте увеличены по сравнению с таковыми в свободной молекуле CO₂ (116 пм) и составляют 121–122 пм; угол O–C–O уменьшен до 145° по сравнению с линейной конфигурацией молекулы CO₂ в газовой фазе. Сдвиг CO-частот (по сравнению с рассчитанным значением 2363 см⁻¹ для газовой молекулы CO₂) в низкочастотную область для таких карбоксилатных AgCO₂-фрагментов составил 413 см⁻¹. CO₂-фрагмент в дефицитном по кислороду комплексе **Ag2aV** искажен сильнее, чем в системе **Ag2a**: C–O-связи увеличены до 132 пм, угол O–C–O уменьшен до 114°, расстояние Ag–CO₂ равно 207 пм. Отсутствие дополнительных восстановленных ионов Ce³⁺ при окислении CO до CO₂ в **Ag2aV** говорит об образовании карбонитного лиганда CO₃²⁻. Частоты колебаний CO для карбонитного комплекса сдвинуты более чем на 1000 см⁻¹, что объясняется увеличенными на 14 пм длинами связей CO и сопоставимо с измеренными сдвигами в 1020–1079 см⁻¹ для карбонит-ионов на CeO₂ [52] и в комплексе Cs₂CO₂ [53].

Образование карбонатных фрагментов сопровождается значительным увеличением длины связи металла с CO₂-фрагментом и образованием дополнительного O–CO₂-взаимодействия с атомом кислорода оксида. Образующиеся карбонатные CO₃-фрагменты ориентированы перпендикулярно, наклонно и параллельно поверхности. Наибольшей стабильностью характеризуются структуры **Ag3a** и **Ag3aV** с CO₃-фрагментами, лежащими наклонно и параллельно к поверхности и координированными тридентатно с образованием одной Ag–O- и двух Ce–O-связей. Такие тридентатные структуры характеризуются узкой вариацией значений длин CO-связей в интервале 130 ± 5 пм (табл. 3).

В менее стабильных бидентатных карбонатных структурах расстояния C–O попадают в более широкий интервал значений в 121–146 пм [48]. Ориентированный перпендикулярно поверхности карбонатный фрагмент координирован с двумя атомами церия через два атома кислорода.

Би- и тридентатно связанные CO₃-фрагменты можно различить между собой по интервалам для двух наибольших частот валентных CO-колеба-

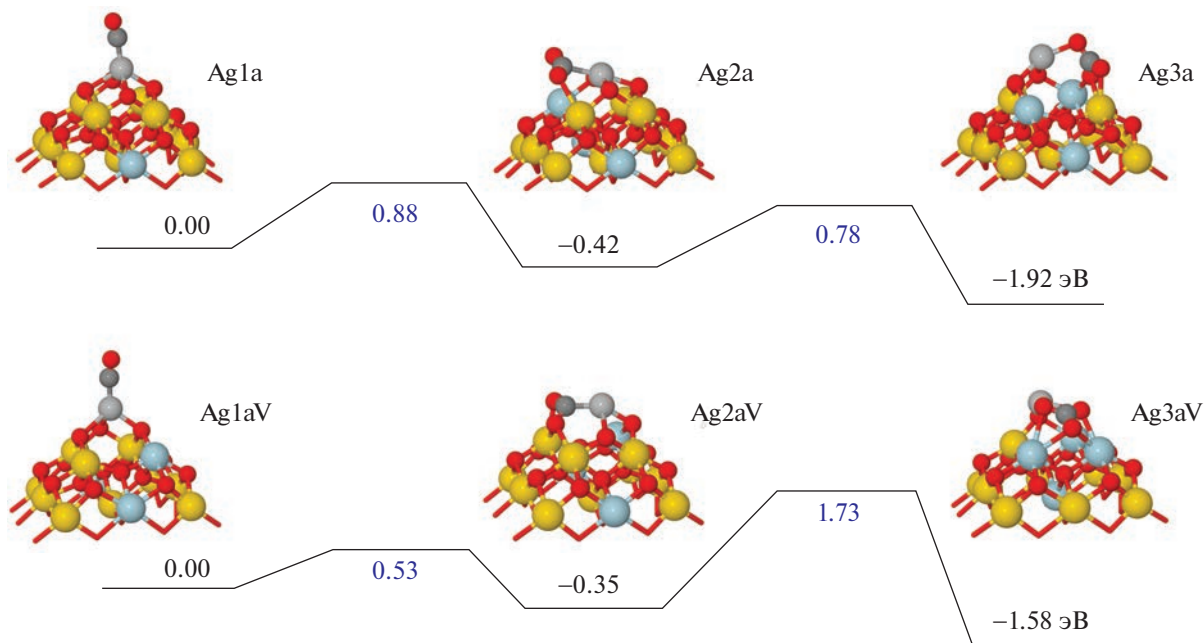


Рис. 5. Профили реакции окисления СО и образования карбонатов на стехиометрических $\text{Ag/Ce}_{21}\text{O}_{42}$ (верхний профиль) и О-дефектных $\text{Ag/Ce}_{21}\text{O}_{41}$ (нижний профиль) комплексах. Энергии реакции и барьеры активации даны черным и синим цветом соответственно.

ний: $1755\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ и $1170\text{--}1120\text{ см}^{-1}$ для бидентатных [48] и $1575\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ и $1340\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ для тридентатно связанных CO_3 -группировок (табл. 3). Таким образом, расщепление СО-частот меньше для более симметричных CO_3 -групп. Это наблюдение согласуется с тем, что отличия в длинах С–О-связей в карбонатной CO_3^{2-} -группировке считаются одним из основных факторов, определяющих разницу двух наибольших по величине частот валентных СО-колебаний ν_1 и ν_2 в карбонатных комплексах [54].

Для того, чтобы установить, какая из форм — AgCO , AgCO_2 или AgCO_3 — наиболее предпочтительна на закрепленных на наночастице оксида церия атомарных частицах серебра, мы оценили энергии окисления СО в CO_2 и трансформации CO_2 в CO_3 , а также вычислили активационные барьеры для этих реакций (рис. 5).

Адсорбция СО как в бездефектных, так и в дефектных по кислороду комплексах проходит с умеренным выигрышем в энергии в 0.8 эВ. Образованные O_4AgCO - и O_3AgCO -фрагменты окисляются в соответствующие O_3AgCO_2 и O_2AgCO_2 центры с одинаковой экзотермичностью около 0.3–0.4 эВ, однако, активационный барьер в 0.9 эВ для координационно-насыщенного центра O_4AgCO на 0.4 эВ выше, чем таковой для О-дефектного фрагмента O_3AgCO (рис. 5). Несмотря на высокую экзотермичность в 1.2–1.5 эВ, преобразование в карбонаты затруднено из-за барьеров

в $\sim 0.8\text{--}1.7$ эВ. В то же время альтернативная реакция десорбции CO_2 протекает практически безбарьерно [48]. Таким образом, термодинамически стабильные карбонильные комплексы **Ag1a** и **Ag1aV** — наиболее вероятные кандидаты для обнаружения в реакционной среде. Экспериментальная фиксация карбоксилатных комплексов **Ag2a** и **Ag2aV** проблематична из-за их быстрого разложения с выделением CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре продемонстрировано применение наночастицы $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ размером около 1 нм, имитирующей наноструктурированную поверхность оксида церия (IV), для моделирования структуры и реакционной способности Ag_n/CeO_2 катализаторов, содержащих субнаноразмерные кластеры серебра размером от одного до четырех атомов. Наночастица $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ сконструирована таким образом, что содержит одну наногрань $\{100\}$, состоящую из четырех атомов кислорода, лежащих в одной плоскости, и четыре нанограни $\{111\}$. Найдено, что грань $\{100\}$ обладает в 1.2–2 раза большей адсорбционной способностью в отношении атомов и кластеров серебра, чем грань $\{111\}$ — так же, как и для бесконечных поверхностей $\text{CeO}_2(100)$ и $\text{CeO}_2(111)$. В то же время, несмотря на сравнимые энергии адсорбции, координация частиц серебра в двух моделях оксида церия — наночастицы и бесконечной поверхности — различна

из-за наличия низкокоординированных атомов на границах нанограни {100} и {111}. Результаты по адсорбции молекулы O_2 на кластерах серебра, закрепленных нанограни {111} наночастицы $Ce_{21}O_{42}$, свидетельствуют о более сильной ее активации на наноструктурированных системах, чем на комплексах $Ag_n/CeO_2(111)$. Расчеты молекулы СО на атомарных комплексах $Ag/Ce_{21}O_{42}$ показали достаточно высокую их активность в окислении оксида углерода и малую вероятность отравления катализатора карбонатными соединениями. Наличие кислородных вакансий вблизи атома Ag благоприятствует процессу окисления СО, снижая барьер трансформации в CO_2 и повышая барьер перехода в карбонатный комплекс.

Авторы выражают свою признательность профессору Университета Барселоны Константину Нейману за предоставленную модель наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ и вклад в обсуждение полученных результатов. Расчеты проводились на оборудовании Сибирского суперкомпьютерного центра (г. Новосибирск) и компьютерного центра Института вычислительного моделирования СО РАН (г. Красноярск). Работа финансировалась в рамках проекта государственного задания ИХХТ СО РАН № 0287-2021-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muravev V., Simons J.F.M., Parastaev A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. e202200434.
2. Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A. et al. // *Appl. Catal. B Env.* 2021. V. 286. 119931.
3. Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I. et al. // *Ibid.* 2020. V. 260. 118148.
4. Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Kardash T.Yu. et al. // *Appl. Cat. A: Gen.* 2019. V. 570. P. 51.
5. Bera P., Patil K.C., Hegde M.S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, V. 2. P. 3715.
6. Guo C., Wei S., Zhou S. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017. V. 9. P. 26107.
7. Carraro F., Fapohunda A., Paganini M.C. et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. V. 1. P. 1492.
8. Fan L., Fujimoto K. // *J. Catal.* 1997. V. 172. P. 238.
9. Farmer J.A., Campbell C.T. // *Science.* 2010. V. 329. P. 933.
10. Spezzati G., Su Y., Hofmann J.P. et al. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 6887.
11. Machida M., Murata Y., Kishikawa K. et al. // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 4489.
12. Pentyala P., Deshpande P.A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 7964.
13. Liberto G., Tosoni S., Cipriano L.A. et al. // *Acc. Mater. Res.* 2022. V. 3. P. 986.
14. Paier J., Penschke C., Sauer J. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 3949.
15. Spezzati G., Benavidez A.D., DeLaRiva A.T. et al. // *Appl. Catal. B* 2019. V. 243. P. 36.
16. Branda M.M., Ferrulo R.M., Causà M. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 3716.
17. Sun C., Li H., Chen L. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 8475.
18. Bruix A., Lykhach Y., Matolínová I. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 10525.
19. Figueroba A., Kovács G., Bruix A. et al. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 6806.
20. Sk M.A., Kozlov S.M., Lim K.H. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 18329.
21. Kozlov S.M., Neyman K.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 7823.
22. Bruix A., Neyman K.M. How to design models for ceria nanoparticles: challenges and strategies for describing nanostructured reducible oxides. In: *Computational Modelling of Nanoparticles*. Eds. S.T. Bromley, S.M. Woodley, Series: V. 12: *Frontiers of Nanoscience*, Oxford: Elsevier. 2019. P. 55–99.
23. Migani A., Vayssilov G.N., Bromley S.T. et al. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 20. P. 10535.
24. Boronat M., López-Ausens T., Corma A. // *Surf. Sci.* 2016. V. 648. P. 212.
25. Kresse G. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 558.
26. Kresse G. // *Ibid.* 1996. V. 54. P. 11169.
27. Blöchl P.E. // *Ibid.* B. 1994. V. 50. P. 17953.
28. Kresse G., Joubert D. // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1758.
29. Rohrbach A., Hafner J., Kresse G. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. V. 15. P. 979.
30. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H. et al. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 6671; Erratum. *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 4978.
31. Vayssilov G.N., Migani A., Neyman K. // *J. Phys. Chem. C.* V. 2011. V. 115 P. 16081.
32. Bruix A., Migani A., Vayssilov G.N. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 11384.
33. Migani A., Vayssilov G.N., Bromley S.T. // *Chem. Comm.* 2010. V. 46. P. 5936.
34. Branda M.M., Hernández N.C., Sanz J.F. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 1934.
35. Monkhorst H.J., Pack J.D. // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 13. P. 5188.
36. Nasluzov V.A., Ivanova-Shor E.A., Shor A.M. et al. // *Surf. Sci.* 2019. V. 681. P. 38.
37. Chen L.-J., Tang Y., Cui L. et al. // *J. Power Sources.* 2013. V. 234. P. 69.
38. Tang Y., Zhang H., Cui L. et al. // *Ibid.* 2012. V. 197. P. 28.
39. Preda G., Pacchioni G. // *Catal. Today.* 2011. V. 177 P. 31.
40. Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova-Shor E.A. et al. // *Comp. Theor. Chem.* 2018. V. 1144. P. 56.
41. Klacar S., Hellman A., Panas I. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 12610.
42. Benedetti F., Luches P., Spadaro M.C. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 6024.
43. Наслuzов В.А., Нейман К., Шор А.М. и др. // *Ж. СФУ. Сер. Химия.* 2016. Т. 9. С. 281.

44. Zhao Y., Teng B.-T., Wen X.-D. *et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 15986.
45. Preda G., Migani A., Neyman K.M. *et al.* // Ibid. 2011. V. 115. P. 5817.
46. Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova-Shor E.A. *et al.* // Surf. Sci. 2014. V. 630. P. 265.
47. Shimizu K., Kawachi H., Satsuma A. // Appl. Catal. B. 2010. V. 96. P. 169.
48. Nasluzov V.A., Ivanova-Shor E.A., Shor A.M. *et al.* // Materials. 2021. V. 14. 6888.
49. Hulva J., Meier M., Bliem R. *et al.* // Science. 2021. V. 371. P. 375.
50. Wu Z., Li M., Overbury S.H. // J. Catal. 2012. V. 285. P. 61.
51. Chen S., Cao T., Gao Y. *et al.* // J. Phys. Chem. C 2016. V. 120. P. 21472.
52. Binet C., Badri A., Boutonnet-Kizling M. *et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 1023.
53. Kafafi Z.H., Hauge R.H., Billups W.E. *et al.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 177.
54. Vayssilov G.N., Mihaylov M., Petkov P.S. *et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 23435.

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 547.759;547.883;544.169

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛО[3,2-*b*]КАРБАЗОЛА С ДЫРОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДАХ¹

© 2023 г. А. С. Степарук^{а,*}, Н. А. Казин^а, С. Г. Толщина^а, Р. А. Иргашев^{а,б}, Е. Ф. Жилина^а,
А. Е. Александров^с, Д. А. Лыпенко^с, И. Р. Саяров^д, А. Р. Тамеев^{а,с}, Г. Л. Русинов^{а,б}

^аИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук,
620137 Екатеринбург, Россия

^бУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^сИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071 Москва, Россия

^дНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

*e-mail: assteparuk@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 21.11.2022 г.

В ранее синтезированных соединениях на основе индоло[3,2-*b*]карбазола исследованы фотофизические свойства, определены подвижность носителей заряда в режиме тока, ограниченного пространственным зарядом, уровни энергии высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей. Показана применимость производных индоло[3,2-*b*]карбазола в качестве дырочного транспортного слоя в органических светоизлучающих диодах.

Ключевые слова: индоло[3,2-*b*]карбазол, подвижность носителей заряда, органические светоизлучающие диоды

DOI: 10.31857/S0044453723050266, **EDN:** HMNABW

Донорная π -система индоло[3,2-*b*]карбазола в последние годы активно используется как строительный блок для новых органических соединений, синтез которых направлен на создание функциональных материалов для органической электроники. В настоящее время, значительное количество публикаций материаловедческой направленности в журналах, посвящены исследованию физико-химических свойств материалов на основе индоло[3,2-*b*]карбазола. Было показано применение производных индоло[3,2-*b*]карбазола в качестве фото- и электроактивных материалов различных электронных устройств [1–3].

В частности, системы на основе индоло[3,2-*b*]карбазола, содержащие различные (гетеро)ароматические заместители, были использованы в качестве транспортных и светоизлучающих слоев в органических светоизлучающих диодах (ОСИД) [4–7], органических полевых транзисторов [8–10], красителей для сенсibiliзирующих солнечных батарей [11, 12]. Широкому использованию

производных индоло[3,2-*b*]карбазола в ОСИД способствует высокая подвижность носителей заряда, а также расположение уровней высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбитали за счет расширенной π -системы в некотором интервале, определяемом граничащими с ним слоями дырочного инжекционного слоя и/или эмиттера [13].

Проведенные нами ранее исследования фотофизических и зарядо-транспортных свойств производных индоло[3,2-*b*]карбазола показали перспективность работ по поиску новых функциональных материалов в данном классе соединений [14–16].

В данной работе для ранее синтезированных соединений на основе индоло[3,2-*b*]карбазола [17, 18], были изучены фотофизические свойства, подвижность носителей заряда, а также их применение в качестве дырочного транспортного слоя в органическом светоизлучающем диоде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры электронного поглощения растворов регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 в стандартных кварцевых

¹ Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, “Физика и химия элементарных химических процессов”, Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

куветах с длиной оптического пути 1 см, в интервале 200–600 нм. Для тонких пленок в видимой области спектра использовали двухлучевой спектрофотометр Shimadzu UV-3101PC. Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрофлуориметре FS5 Edinburgh Instruments. Абсолютный квантовый выход измеряли с помощью интегрирующей сферы SC-30. Время жизни флуоресценции было измерено с помощью опции TCSPC спектрофлуориметра FS5 Edinburgh Instruments с использованием пикосекундных импульсных диодных лазеров EPL-375, EPL-450 с максимумом возбуждения 375 и 450 нм соответственно. Функция отклика прибора была зарегистрирована в описанных условиях с диффузором из SiO₂. Данные временного затухания были проанализированы с помощью программного пакета Fluoracle.

Определение энергии уровня высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) осуществляли методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK).

Рентгенограммы тонких пленок были получены на дифрактометре EMPYREAN (PANalytical B.V.) на воздухе при комнатной температуре (излучение CuK_α) в интервале углов 3° ≤ 2Θ ≤ 15°.

Подвижность носителей заряда была исследована в образцах диодной структуры без слоя изолятора в режиме тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). Расчет подвижности производили по модели инжекционных токов, ограниченных пространственным зарядом, в случае транспорта заряда в условиях моноэнергетических ловушек. В рамках модели, когда ловушки заполнены, вольт-амперная характеристика описывается “безловушечным” квадратичным законом:

$$J_{\text{ТОПЗ}} = \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3}, \quad (1)$$

где μ – эффективная подвижность инжектированных носителей заряда, d – толщина исследуемого слоя, ϵ – диэлектрическая постоянная материала (принимали равную 3), ϵ_0 – электрическая постоянная.

Спектры электролюминесценции изготовленных органических светоизлучающих диодов (ОСИД) регистрировали при помощи оптоволоконного спектрофлуориметра Avantes 2048. Вольт-амперные и яркостные характеристики ОСИД измеряли с использованием универсального источника/измерителя Keithley 2601 SourceMeter, пикоамперметра Keithley 6485 и люксметра-яркомера ТКА-04/3. Изготовление образцов ОСИД, а также измерения их спектральных и оптоэлектронных характеристик проводили при комнатной температуре в атмо-

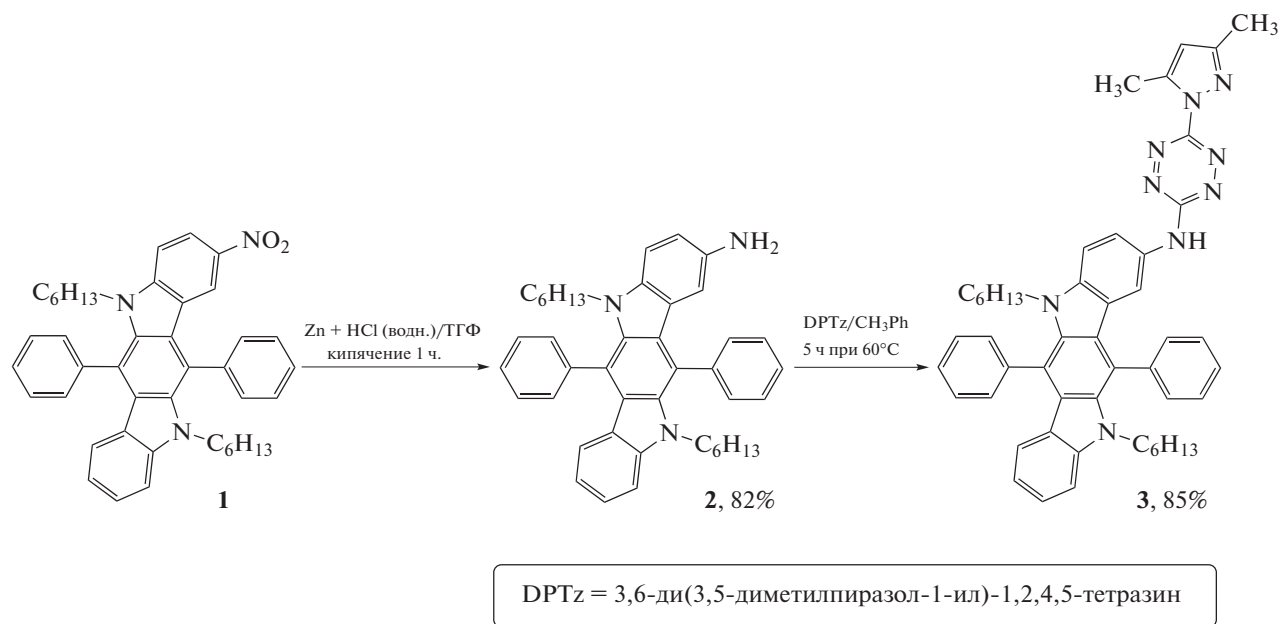
сфере аргона при содержании кислорода и воды не больше 10 ppm. Толщины слоев измеряли при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4М.

При изготовлении образцов органических светоизлучающих диодов на тщательно очищенную в ультразвуковой ванне и обработанную кислородной плазмой стеклянную пластинку, покрытую слоем ИТО (смешанный оксид индия-олова) был нанесен методом центрифугирования подложки с угловой скоростью 2000 об/мин дырочный инжекционный слой водный раствор PEDOT : PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен) : полистиролсульфонат) с концентрацией 25 г/л. Дырочный транспортный слой на основе индивидуальных соединений **3** и **6**, а также полимера *p*-TPD (поли(*N,N'*-бис-4-бутилфенил-*N,N'*-бисфенил)бензидин), обладающего высокой дырочной подвижностью (как образец сравнения) был нанесен из хлорбензола с концентрацией 10 и 20 г/л соответственно, при угловой скорости 2000 об/мин сверху слоя PEDOT : PSS. После процесса сушки в течение 1 ч при температуре 80°C наносился светоизлучающий слой Super Yellow (SY, PDY-132, поли(*n*-пара-фениленвинил), Merck), из растворителя, не разрушающего предыдущий слой – *n*-ксилола с концентрацией 4 г/л при угловой скорости 1500 об/мин. Затем производилась сушка в течение 2 ч при температуре 80°C. Заключительной стадией формирования ОСИД было нанесение слоя инжекции электронов LiF (фторид лития) и катода Al (алюминий) при помощи термического вакуумного испарения при остаточном давлении не выше 5×10^{-6} мбар в вакуумной установке MB Evap (CreaPhys, Германия), встроенной в систему перчаточных боксов (MBraun, Германия) с инертной атмосферой аргона. Установка оснащена системой контроля толщины и скорости наносимых слоев (максимальный вакуум $\sim 2 \times 10^{-6}$ мбар, разрешение по скорости напыления – 0.05 Å/с).

Образцы ОСИД представляли собой следующую структуру (в скобках указана толщина слоя): ИТО/PEDOT: PSS(35 нм)/ДТС(25–30 нм)/SY(75–80 нм)/LiF(1 нм)/Al(80 нм).

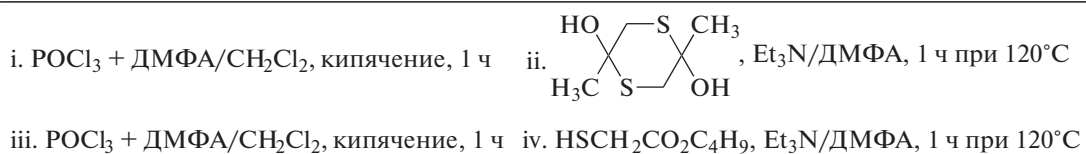
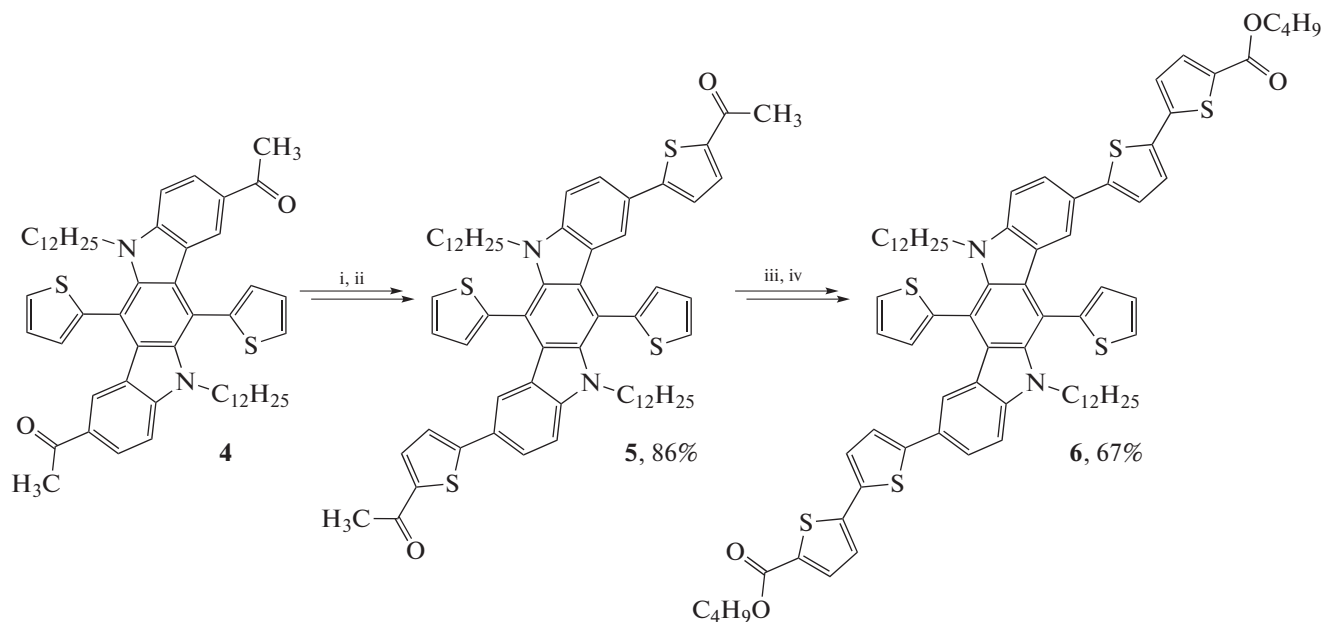
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучаемые соединения были получены ранее [17, 18]. Синтез соединения **3** основан на реакции нуклеофильного замещения гетероциклических уходящих групп в 1,2,4,5-тетразиновом цикле под действием аминопроизводного индоло[3,2-*b*]карбазола [17].



Исходя из легкодоступного 2,8-диацетилзамещенного индоло[3,2-*b*]карбазола, с применением комбинаций реакций, а именно формилирования по Вильсмейеру–Хааку и реакции замыкания

кольца по Фиссельману, которые успешно использовались для образования тиюфеновых звеньев в архитектуре целевой структуры индоло[3,2-*b*]карбазола, было получено соединение **6** [18].



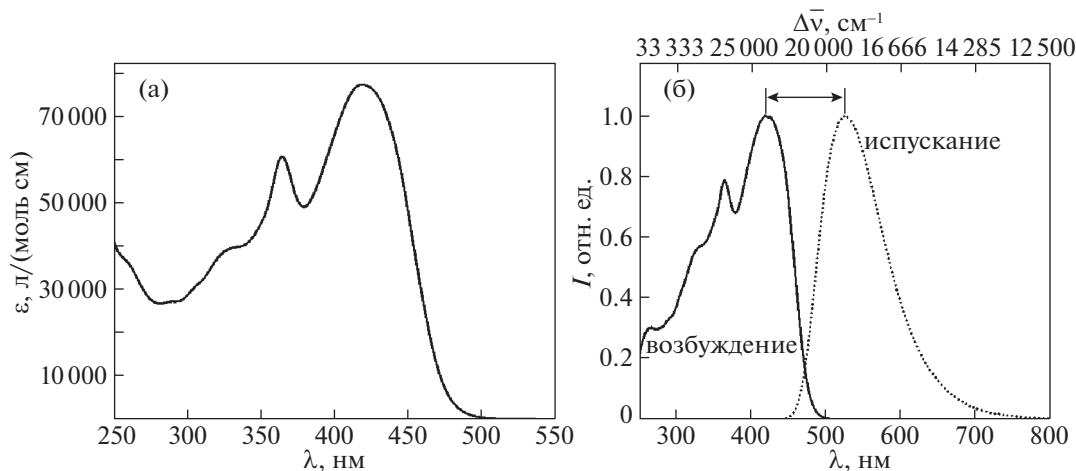


Рис. 1. Спектр поглощения (а), спектры возбуждения и испускания (б) раствора соединения **6** в CHCl_3 .

Спектры поглощения, возбуждения и испускания соединения **6** в растворе CHCl_3 , записанные при комнатной температуре, представлены на рис. 1а и 1б соответственно. Основное электронное поглощение происходит при 380–500 нм, что, скорее всего, может быть отнесено к внутримолекулярному $\pi\text{D}-\pi^*\text{A}$ -переносу электрона с донорного фрагмента индоло[3,2-*b*]карбазола на акцепторную часть [19]. А вторая полоса поглощения с максимумом 364 нм, мы полагаем относится к $\pi-\pi^*$ -переходам ароматических систем. Рассчитанные молярные коэффициенты экстинкции ϵ при 364 и 418 нм, приведены в табл. 1. Максимум испускания для соединения **6** находится при 525 нм. При этом соединение **3** не обладает флуоресценцией, что может быть связано с безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения с донорной части индоло[3,2-*b*]карбазола на акцепторную часть 1,2,4,5-тетразина.

Электронный спектр поглощения тонкой пленки представлен на рис. 2. На спектре наблю-

дается bathochromный сдвиг максимума поглощения на 10 нм по сравнению со спектром в растворе. По длинноволновому краю полосы поглощения оценили оптическую ширину запрещенной зоны E_g (табл. 1).

Значения уровней энергии высшей занятой молекулярной орбитали были определены из спектра (рис. 3), полученного с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). Энергию уровня ВЗМО (E_{HOMO}) рассчитывали согласно [20]:

$$E_{\text{HOMO}} = 21.21 - E_{\text{SEK}} + E_V, \quad (2)$$

где E_{SEK} — энергия отсечки (или края эмиссии) вторичных электронов, E_V — энергия края валентной зоны.

Как видно из рис. 4, рефлексы рентгеновской дифракции в тонкой пленке соединения **6** отсутствуют, что указывает на аморфное состояние по-

Таблица 1. Оптические и электронные характеристики соединений **3** и **6**

Соединение	λ , нм/ ϵ , л/(моль см)	Фотолюминесценция					$\lambda_{\text{макс}}$, нм	E_g , эВ	$-E_{\text{HOMO}}$, эВ	$-E_{\text{LUMO}}$, эВ
		$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{исп}}$, нм	$\Delta\bar{\nu}$, см^{-1}	Φ_F	τ , нс				
3 [17]	345/67 200	—	—	—	—	—	346	2.76	5.32	2.56
6	418/76 500 364/60 300	418, 364	525	93 458	0.78	1.82	428	2.48	5.27	2.79

Обозначения: λ и ϵ — максимум поглощения и коэффициент экстинкции, измеренные в растворе CHCl_3 ; $\lambda_{\text{возб}}$ и $\lambda_{\text{исп}}$ — максимум возбуждения и испускания, измеренные в растворе CHCl_3 ; $\Delta\bar{\nu}$ — Stokes сдвиг; Φ_F — абсолютный квантовый выход; τ — время жизни люминесценции; $\lambda_{\text{макс}}$ — максимум поглощения в тонкой пленке; E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитана из края поглощения спектра по уравнению $E_g = 1240/\lambda(\text{нм})$; E_{HOMO} — энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО или HOMO), определенная из спектров УФЭС; E_{LUMO} — энергия низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО или LUMO), равная $E_{\text{LUMO}} = E_g + E_{\text{HOMO}}$.

лученной пленки после центрифугирования подложки и процесса сушки в течение 1 ч при температуре 80°C.

Для оценки зарядо-транспортных свойств новых соединений были измерены ВАХ образцов структуры ИТО/исследуемый материал/Al. ВАХ описывается в виде степенной зависимости $I \sim U^n$ (рис. 5). Эффективная подвижность дырок μ была рассчитана из участка ВАХ, соответствующему режиму ТОПЗ с $n = 2$, где выполняется соотношение (1).

Установлено, что в пленках производных индола[3,2-*b*]карбазола подвижность носителей заряда в режиме ТОПЗ имеет значения порядка $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Этот режим тока соответствует условиям долговременной работы органических светоизлучающих диодов. Подвижность соединения **3** немного меньше, чем у соединения **6** (табл. 2). Мы полагаем, что это связано с тем, что соединение **6** имеет более длинную систему π -сопряжения за счет своей архитектуры акцептор– π -линкер–донор– π -линкер–акцептор.

На основании данных об уровнях энергии ВЗМО и НСМО, подвижности носителей заряда, а также в силу хорошей растворимости в хлорорганических растворителях и способности формировать тонкие пленки, соединения **3** и **6** были исследованы в составе дырочных транспортных слоев органических светоизлучающих диодов. В качестве светоизлучающего слоя был использован полимер SY (Super Yellow, поли(*пара*-фениленвинилена) — эффективный электролюминесцентный материал, излучающий в желто-зеленой области спектра [21]. На рис. 6 представлена энергетическая диаграмма компонентов органического светоизлучающего диода.

Максимальная яркость образца с дырочным транспортным слоем на основе соединения **3** составляла 3070 кд/м², а световая эффективность 0.96 лм/Вт, что существенно ниже этих показателей для образца сравнения на основе p-TPD (4.84 лм/Вт, 36300 кд/м²). Это, по-видимому, связано с тем, что поступление носителей заряда в светоизлучающий слой происходит не эффективно. Кроме того, соединение **3** склонно к кристаллизации, возможно тонкая пленка на основе **3** получается не полностью однородной, что приводит к неоптимальной морфологии пленки и качеству устройства.

Соединение **6** дает равномерные по толщине, однородные пленки при поливе из раствора. Основные электролюминесцентные характеристики исследованных органических светоизлучающих диодов представлены в табл. 3 и на рис. 7–9. На рис. 8 (а) видно, что органический светоизлучающий диод на основе **6** толщиной 25 нм имеет сходные по величине вольт-амперные и яркостные характеристики. Следует отметить, что величина

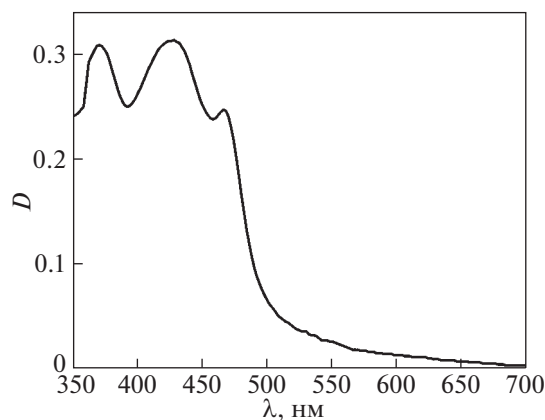


Рис. 2. Спектр поглощения тонкой пленки, полученной методом центрифугирования подложки из раствора в CHCl_3 .

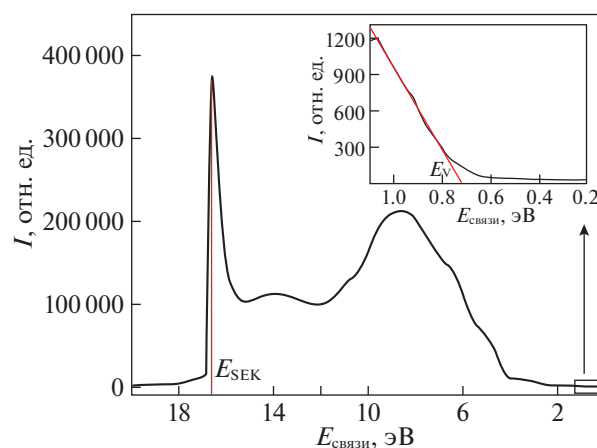


Рис. 3. УФЭС-спектры тонкой пленки соединения **6**. Край эмиссии вторичных электронов $E_{\text{сек}}$. На вставке представлен участок спектра, на котором рассчитывали значение E_V .

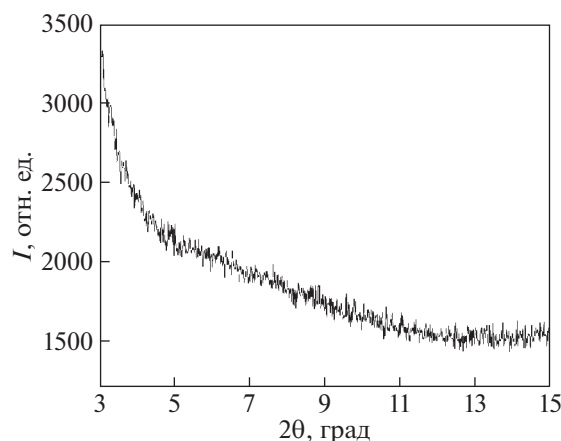


Рис. 4. Дифрактограмма тонкой пленки соединения **6**.

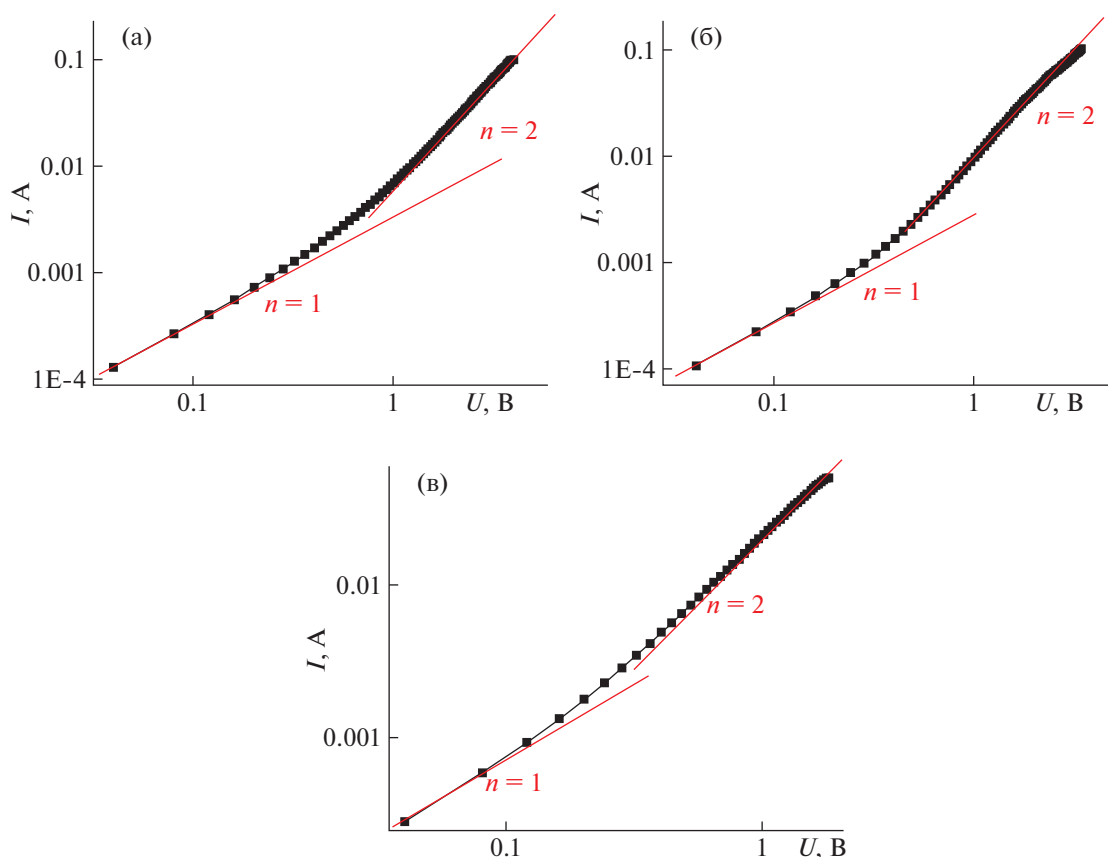


Рис. 5. Вольтамперные характеристики а) p-TPD, б) **3**, в) **6** в структуре ITO/исследуемый материал (100–120 нм)/Al. Красные линии приведены для удобства восприятия обработки экспериментальных данных.

максимальной эффективности ОСИД (4.53 лм/Вт), а также максимальная яркость (31 200 кд/м²) незначительно уступает соответствующей величине образца сравнения (4.84 лм/Вт, 36 300 кд/м²) с дырочным транспортным слоем на основе широко используемого материала для изготовления высокоэффективных ОСИД — p-TPD.

В результате работы были исследованы оптические, электронные, зарядо-транспортные характеристики соединений на основе индоло[3,2-*b*]карбазола. Подвижность дырок в их слоях не

менее $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Характеристики светодиода с дырочным транспортным слоем на основе соединения **6** сравнимы с характеристиками устройства на основе широко используемого коммерческого материала поли-TPD. Таким образом, данное производное индоло[3,2-*b*]карбазола перспективно для применения в разработке органического светоизлучающего диода.

Работа в части наработки соединений и изучения их фотофизических свойств выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 19-13-

Таблица 2. Подвижность носителей заряда, измеренная методом тока, ограниченного пространственным зарядом

Материал	Подвижность дырок, $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$
p-TPD	5.4×10^{-5}
3	3.7×10^{-5}
6	4.9×10^{-5}

Таблица 3. Основные рабочие характеристики структуры ОСИД: ITO/PEDOT:PSS (35 нм)/ДТС (25–30 нм)/SY (75–80 нм)/LiF(1 нм)/Al(80 нм)

Образец	$U_{\text{п}}, \text{ В}$	Макс. свет. эфф., лм/Вт	Макс. яркость, кд/м ²	$\lambda_{\text{max}} \text{ ЭЛ, нм}$
Образец сравнения (p-TPD)	2.2	4.84	36 300	548
3	4.2	0.96	3070	548
6	2.5	4.53	31 200	548

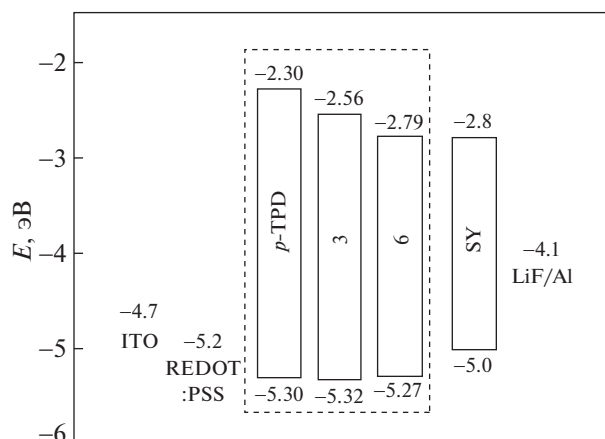


Рис. 6. Энергетическая диаграмма компонентов органического светоизлучающего диода.

00234, в части исследования подвижности носителей заряда — при поддержке РФФ № 18-13-00409П, в части изучения электронных свойств полимеров p-TPD и Super Yellow — выполнена в рамках государственного задания по теме № 122011300052-1 ИФХЭ РАН.

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП САОС).

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. К.И. Маслакову за экспериментальные исследования УФЭС, проведенные с использованием оборудования ЦКП “Нанохимия и наноматериалы” химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

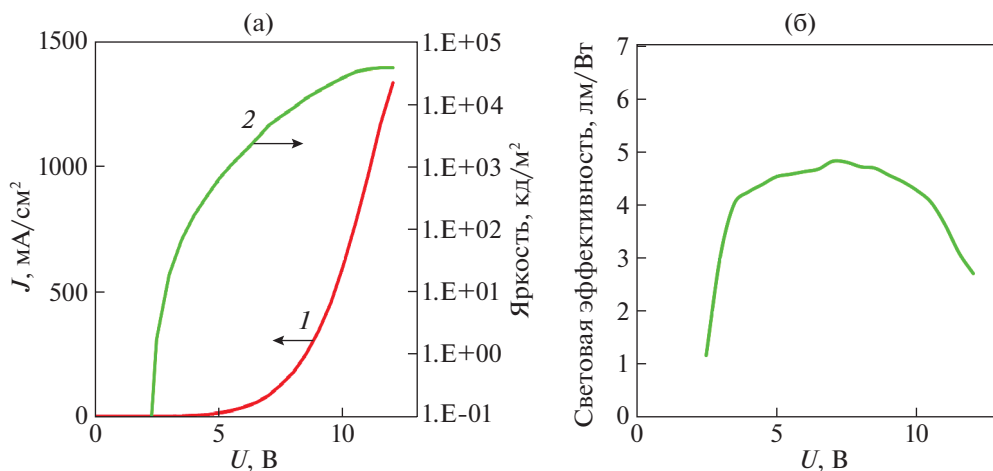


Рис. 7. (а) Вольтамперная I , яркостная 2 характеристика устройства сравнения с ДТС p-TPD, (б) зависимость световой эффективности от напряжения.

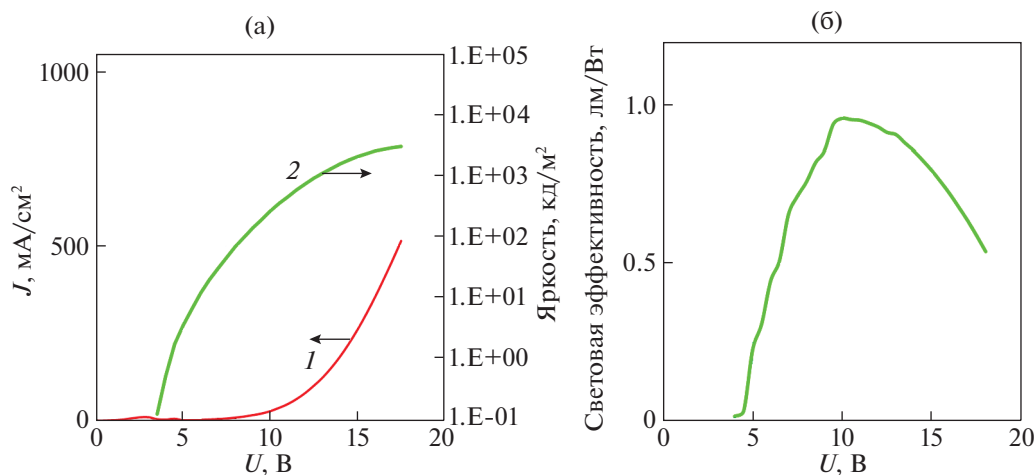


Рис. 8. (а) Вольтамперная I , яркостная 2 характеристика устройства сравнения с ДТС 3, (б) зависимость световой эффективности от напряжения.

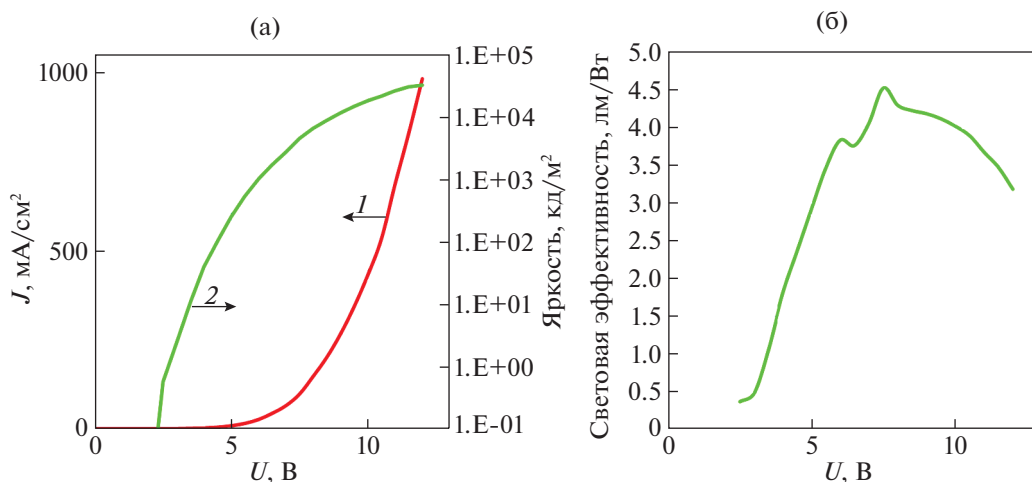


Рис. 9. (а) Вольтамперная 1, яркостная 2 характеристика устройства сравнения с ДТС 6, (б) зависимость световой эффективности от напряжения.

Авторы благодарны к.х.н. А.И. Звягиной за рентгеновскую дифрактометрию, выполненную на оборудовании ЦКП при ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lengvinaite S., Grazulevicius J.V., Grigalevicius S. et al. // *Dyes Pigm.* 2010. V. 85. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.10.022>
- Simokaitiene J., Stanislovaityte E., Grazulevicius J.V. et al. // *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. P. 4924. <https://doi.org/10.1021/jo202677j>
- Stanislovaityte E., Simokaitiene J., Jankauskas V., Grazulevicius J.V. // *Tetrahedron.* 2014. V. 70. P. 6303. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.04.056>
- Nan-Xing H., Shuang X., Zoran P. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. V. 121. P. 5097. <https://doi.org/10.1021/ja9906554>
- Zhao H.-P., Tao X.-T., Wang P. et al. // *Org. Electron.* 2007. V. 8. P. 673. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2007.05.001>
- Ting H.-C., Chen Y.-M., You H.-W. et al. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 8399. <https://doi.org/10.1039/C2JM30207A>
- Shi H., Yuan J., Wu X. et al. // *New J. Chem.* 2014. V. 38. P. 2368. <https://doi.org/10.1039/C4NJ00140K>
- Li Y., Wu Y., Ong B.S. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 6521. <https://doi.org/10.1021/ma0612069>
- Boudreault P.-L.T., Wakim S., Blouin N. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 9125. <https://doi.org/10.1021/ja071923y>
- Boudreault P.-L.T., Wakim S., Tang M.L. et al. // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 2921. <https://doi.org/10.1039/B900271E>
- Cai S.Y., Tian G.J., Li X. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 11295. <https://doi.org/10.1039/C3TA11748K>
- Qian X., Shao L., Li H. et al. // *J. Power Sources.* 2016. V. 319. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.043>
- Yang H., Li Y., Yuling Z., Shupey Y. et al. // *Dyes Pigm.* 2021. V. 187. 109096. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.109096>
- Светличный В.М., Александрова Е.Л., Мягова Л.А. и др. // *Физ. и техн. полупроводников.* 2010. Т. 44. № 12. С. 1629. <https://doi.org/10.1134/S1063782610120080>
- Светличный В.М., Александрова Е.Л., Мягова Л.А. и др. // *Там же.* 2011. Т. 45. № 10. С. 1392. <https://doi.org/10.1134/S1063782611100204>
- Dmitriyev A.V., Yusupov A.R., Irgashev R.A. et al. // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2017. V. 8. P. 172. <https://doi.org/10.1134/S2075113317010105>
- Степарук А.С., Толицина С.Г., Казин Н.А. и др. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2021. № 6. С. 1109. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3191-6>
- Irgashev R.A., Kazin N.A., Rusinov G.L. et al. // *Tet. Lett.* 2017. V. 58. P. 3139. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.06.085>
- Zhang Y., Ma Y., Kong L. et al. // *Dyes Pigm.* 2018. V. 159. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.040>
- Kühn M., Pflumm C., Glaser T. et al. // *Org. Electron.* 2017. V. 47. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.11.018>
- Youn J.H., Baek S.J., Kim H.P. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 3250. <https://doi.org/10.1039/C3TC00855J>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 535.379,534.6

СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ CaCl_2 И NaCl : ЭФФЕКТ КОНЦЕНТРАЦИИ

© 2023 г. Т. В. Гордейчук^{а,*}, М. В. Казачек^а

^аТихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева, Владивосток, Россия

*e-mail: tanya@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 27.08.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Подробно рассмотрена структура спектров сонолюминесценции насыщенных Ag водных растворов CaCl_2 и NaCl различных концентраций. Частота ультразвука 20 кГц, отдаваемая мощность 18 Вт. При увеличении концентрации спектры раствора CaCl_2 существенно изменялись: интенсивность континуума проходила через максимум вблизи концентрации насыщения; атомные, ионные, молекулярные линии металла наблюдались для средних значений и исчезали при высоких концентрациях. Аналогичное поведение демонстрировали спектры растворов NaCl . Различия в спектрах объяснены изменением парогазового содержимого пузырьков и характера их популяции: от крупных неинерционных к мелким инерционно пульсирующим пузырькам.

Ключевые слова: ультразвуковая кавитация, спектры сонолюминесценции, водные растворы CaCl_2 и NaCl

DOI: 10.31857/S0044453723050102, **EDN:** MQNNQL

Действие ультразвука (УЗ) на жидкости сопровождается нелинейными пульсациями парогазовых пузырьков – кавитацией, одним из ярких эффектов которой является свечение в диапазоне от УФ- до ИК-области, названное сонолюминесценцией (СЛ). Ультразвуковая кавитация – многофакторное явление, объединяющее низкоэнергетические (энергия УЗ за период, приходящаяся на атом, $\sim 10^{-11}$ эВ) и высокоэнергетические (излучение квантов света, единицы эВ на атом) процессы [1]. Явление охватывает относительно длительные (диффузия, теплопередача), относительно короткие (период УЗ, пульсации пузырьков) и сверхкороткие (вспышки СЛ) временные отрезки. СЛ можно наблюдать в многопузырьковом облаке и в режиме стабильно пульсирующего одиночного пузырька. Спектры многопузырьковой СЛ представляют широкий континуум, дополненный молекулярными и атомными линиями частиц, присутствующих в жидкости и образованных звукохимическими реакциями [2, 3]. Детали спектров СЛ позволяют определять условия, при которых происходит излучение: температуру (по амплитудам линий), плотность (по уширению линий), давление, времена процессов. Эти условия весьма неординарны. Экспериментально определено, что в зависимости от внешних параметров (частота и мощность УЗ, температура, гидростатическое давление, состав рас-

твора) температура на финальных стадиях стремительного сжатия (коллапса) кавитационного пузырька, которую для краткости называют “температура кавитации” или “пиковая температура”, достигает 2000–15000 К [3], давление 200–500 атм [4], длительность всплеск порядка 10^2 – 10^3 пс [5, 6].

Большинство исследований механизмов излучения многопузырьковой СЛ растворов, содержащих металлы, связано с Na, меньше рассматривались линии других щелочных металлов (K, Li), редко линии щелочноземельных и прочих элементов. При этом спектры растворов солей Ca, например, дают большее разнообразие линий, связанных с самим металлом и его соединениями, в то время как в спектрах соединений Na наблюдается только дублет Na при 590 нм. Богатая структура спектра способствует исследованию многогранных процессов кавитации и СЛ. Каждая атомная и молекулярная линия излучается в своем собственном, оптимальном для нее, интервале условий. Каждая деталь спектра – еще один индикатор условий в пузырьках, которые неизбежно различаются на различных стадиях кавитационного коллапса и в различных популяциях пузырьков. Мы ищем экспериментальные способы наблюдения многоструктурных спектров СЛ, что позволит глубже понять динамику условий в пузырьках и затем, возможно, научить-

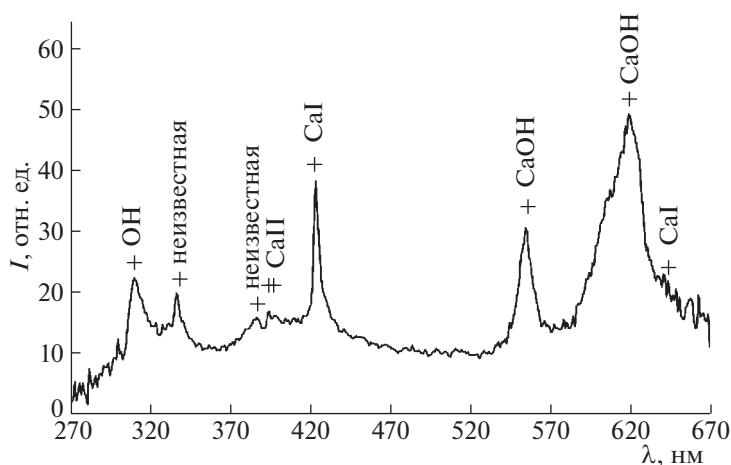


Рис. 1. Спектр СЛ водного раствора 2 М CaCl_2 со спектральной коррекцией, разрешение 1.3 нм.

ся исследовать или даже влиять на интересующие нас моменты кавитационного коллапса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка для исследования спектров многопузырьковой СЛ описана многократно [6, 7]. Растворы CaCl_2 (“Нева-реактив”, 95%) и NaCl (“Лабтех”, класс “х.ч.”) готовили в дистиллированной воде, фильтровали, затем насыщались аргоном 2 ч до и в течение эксперимента в 0.5 л склянке Дрекселя, помещенной в охлаждающий термостат Julabo F12. Концентрация солей в работе приводится в молях на литр получаемого раствора. Растворы непрерывно прокачивали через цилиндрическую термостатируемую ячейку из нержавеющей стали (внутренний диаметр 20 мм, объем 50 мл) с помощью перистальтического насоса (скорость потока ~ 1 мл/с). Температуру растворов поддерживали равной $10 \pm 1^\circ\text{C}$. Частота УЗ 20 кГц, отдаваемую мощность 18 Вт определяли по показаниям генератора VC-750 (“Sonics&Materials”). Расстояние между титановым наконечником излучателя (диаметр 13 мм) и кварцевым окном ячейки составляло 100 мм. Режим сканирования спектров монохроматором ЛОМО МДР-23 задавали компьютером, снабженным авторской программой. Входную и выходную щели монохроматора устанавливали на 2.2 мм, что соответствует разрешению 2.9 нм. Спектры более высокого разрешения снимали при установке щелей на 1 мм (1.3 нм), 0.5 мм (0.65 нм) и 0.2 мм (0.26 нм). Для получения спектра Солнца входная щель освещалась рассеянным светом неба. В эксперименте использовали решетку 1200 штр/мм с областью максимальной концентрации энергии 500 нм. В качестве детектора использовали ФЭУ-100, область спектральной чувствительности 200–800 нм. Нагруз-

кой ФЭУ служило высокоомное сопротивление. Сигнал поступал на усилитель постоянного тока с коэффициентом усиления 50, далее на цифровой вольтметр Щ1516 и в компьютер. Спектральная коррекция на чувствительность ФЭУ и отражение дифракционной решетки была получена с использованием калиброванных ламп ОП-33-0.3 и ДДС-30.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура спектра CaCl_2 . В таблице 1 показаны характеристики атомных и молекулярных линий, которые могут наблюдаться в спектрах водных растворов CaCl_2 и NaCl . На рис. 1 представлен спектр СЛ водного 2 М раствора CaCl_2 , измеренный с разрешением 1.3 нм. Спектр демонстрирует богатую структуру. Основу спектра составляет типичный для водных растворов широкополосный континуум от УФ- до ИК-области, на который накладывается полоса с максимумом при 310 нм. Аналогичные наблюдения многократно приведены [2, 8–10]. Предлагаемые сейчас механизмы для континуума: излучение черного тела, тормозное излучение плазмы, излучение химически возбужденных частиц, образующихся в горячей плотной среде коллапсирующего пузырька. Полосу при 310 нм приписывают $0 \rightarrow 0$ -переходу радикала OH^* ($^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi$) [6].

Линия Ca при 423 нм — наиболее яркая атомная линия в спектре рис. 1. Группы линий нейтрального кальция при 430, 445, 615, 645 нм в спектре не видны, вероятно, по двум причинам: относительно высокий потенциал возбуждения и относительно низкая собственная интенсивность. Отметим, что яркость линий в таблице 1 дана для электрической дуги [11], т.е. в условиях, совершенно отличных от условий СЛ. Низкая энергия возбуждения линии CaI (423 нм) способ-

Таблица 1. Атомные и молекулярные линии

Линия	λ , нм	E , эВ	Яркость*	Переход	$\Delta\nu$, см ⁻¹ (FWHM)***
ОН	310			$\tilde{A}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi$	960
?	338				1100
?	388				870
Ca II	393	3.15	4200	$4p^2P_{3/2}^\circ - 4s^2S_{1/2}$	610
Ca II	397	3.12	2200	$4p^2P_{1/2}^\circ - 4s^2S_{1/2}$	
Ca I	423	2.93	1100	$4s4p^1P_1^\circ - 4s^2^1S_0$	350
Ca I	430 (6 линий)	4.78	242**	$4p^2 - 4s4p$	
Ca I	445 (6 линий)	4.68	272**	$4s4d - 4s4p$	
CaOH	556			$\tilde{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$	340
Ca I	615 (8 линий)	4.3	302**	$4s5s - 4s4p, 4s5p - 3d4s$	
CaOH	620			$\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$	780
Ca I	645 (7 линий)	4.4	210**	$3d4p - 3d4s$	
Na I	589 (2 линии)	2.1	3000**	$3p^2P - 3s^2S$	220

Обозначения: λ – длина волны, E – энергия возбуждения, $\Delta\nu$ – ширина линии.

* По данным [11].

** Суммарная яркость.

*** Получена методом гауссова заполнения.

ствуется ее наблюдению, так же как и D-линии Na (589 нм) при СЛ водных растворов NaCl.

В спектре рис. 1 также наблюдаются слабые линии иона CaII при 393 и 397 нм. Впервые эти линии были зарегистрированы для водного раствора хлорида кальция в [10] для частоты УЗ 500 кГц. Отсутствие данных линий в спектре для частоты 16 кГц авторы связали с их низкой яркостью при СЛ и близостью к максимуму континуума СЛ. Также слабые линии CaI наблюдали авторы [12] для CaSO₄ в серной кислоте, которая дает яркую СЛ благодаря низкому давлению насыщенного пара. На рис. 2 показаны фрагмент спектра СЛ того же раствора, измеренный с разрешением 0.6 нм, и спектр излучения Солнца (неба), измеренный с разрешением 0.3 нм на том же спектрометре. Спектр СЛ на рис. 2 нормирован на длину волны 423 нм. Спектр Солнца для наглядности модифицирован по формуле $J = \log(J_0/2) + 1.5$, где J , J_0 – расчетная и измеренная интенсивность, соответственно. В спектре Солнца наблюдаются яркие линии CaII и слабая линия CaI. Редуцированная ширина (яркость) линий в спектре Солнца, согласно [13], составляет для CaI при 422.7 нм 342, CaII при 393.4 нм 4874, CaII при 396.8 нм 3435. Очевидно, условия излучения в случае Солнца существенно отличаются от СЛ: в частности, давление в фотосфере ~0.1 атм, тогда как в сжимающемся пузыре достигает сотен атм. Линии в спектре СЛ сдвинуты в красную область и уширены относительно солнечных вследствие высокой плотности излучаю-

щей среды при СЛ. Отметим, что энергия возбуждения ионных линий сравнима с величиной для CaI при 423 нм (таблица 1).

Наблюдение ионных линий в спектрах СЛ подтверждает наличие низкотемпературной плазмы в пузырьках. Степень ионизации Ca в пузырьках (долю ионов) X_b можно грубо оценить, сравнивая яркости атомных и ионных линий в спектрах СЛ и Солнца (рис. 2). К сожалению, мы не нашли данных для Ca, но, если учесть степень ионизации для водорода в фотосфере Солнца 10^{-4} ,

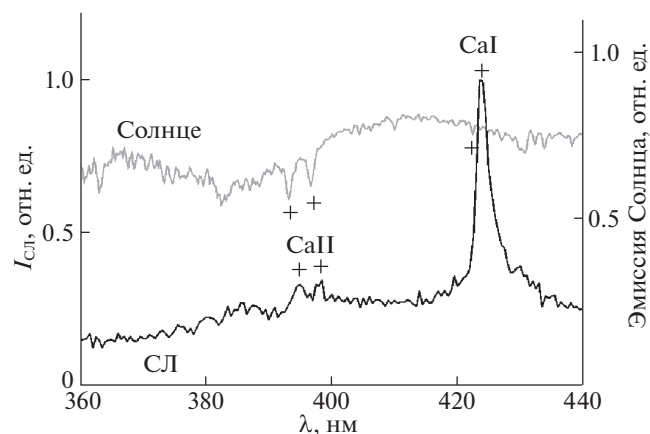


Рис. 2. Нормированный спектр СЛ водного раствора 2 М CaCl₂, разрешение 0.6 нм, и модифицированный спектр излучения Солнца, разрешение 0.3 нм.

а также энергии ионизации атомов Са 6.1 эВ и Н 13.6 эВ, очевидно, что степень ионизации Са в фотосфере X_s будет многократно больше. Положим, что $X_s = 10\%$. Из соотношения $X_b/X_s = (I_{bi}/I_{bn})/(I_{si}/I_{sn}) \approx 1/200$, где I – яркость спектральных линий, индексы b, s, i, n относятся к пузырькам, Солнцу, ионам, нейтральным атомам, соответственно. Получаем $X_b = 0.05\%$.

В спектре рис. 1 наблюдаются две яркие полосы при 556 и 620 нм, принадлежащие радикалу СаОН (таблица 1) [14–16]. В спектрах СЛ эти молекулярные полосы наблюдались в [10, 12]. В [10] дан предполагаемый механизм излучения. В широкую полосу при 620 нм вероятно вносят вклад группы линий нейтрального атома Са при 615 и 645 нм.

Кроме перечисленных в спектре рис. 1 есть две линии неизвестного происхождения при 338 и 388 нм, в других источниках положение этих линий может отличаться на несколько нм. Линии очевидно не связаны с кальцием, поскольку мы наблюдали их, к примеру, в концентрированных растворах солей Li, Na, Mg. Линии были отмечены в спектрах многопузырьковой СЛ [9, 17] и в режиме стабильной СЛ одиночного пузырька [18]. В [17] они наблюдались в спектрах воды в аргоне на высокой частоте УЗ и при низкой температуре раствора, что авторы связали с низким давлением насыщенных паров в пузырьках при данных условиях. В [18] для воды в атмосфере He, Ag, Xe пик при 337 нм авторы отнесли, предположительно, к $0 \rightarrow 1$ переходу радикала $\text{OH}^*(^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi)$, отметив, что этот пик демонстрирует иное, чем $0 \rightarrow 0$ переход (~ 310 нм), поведение. А именно, наблюдается не всегда, не растет с атомным весом насыщающего инертного газа и максимален в He. Оба пика, при 337 и 310 нм, вырастали при снижении температуры раствора. Также на низкой температуре в спектрах [18] появлялся пик в области 386 нм, источник которого авторы называли “неизвестным”. В [9], в спектрах СЛ одиночного пузырька в воде и в 0.5 М NaCl в атмосфере Ag, авторы, кроме полос $\text{OH}^*(^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi)$ при 280 нм ($1 \rightarrow 0$ переход) и 310 нм, наблюдали пики при 336 и 385 нм, последний только в растворе NaCl. Происхождение пиков авторы называли непонятным, отметив, что их положение совпадает с наблюдениями в [18]. Пик 336 нм исчезал при тщательной дегазации перед введением в раствор Ag, из-за чего авторы предположили, что эта полоса – влияние следов воздуха. В работе [19] по спектрам СЛ водного раствора NH_3 пик 337 нм был связан с переходом $\text{NH}^*(^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-)$.

Влияние концентрации соли на спектр СЛ водного раствора CaCl_2 . Яркость и структура спектра СЛ водного раствора CaCl_2 изменялись с концентрацией соли (рис. 3, 4). Спектры на рис. 3 нор-

мированы на интенсивность вблизи 400 нм (максимум континуума СЛ) и сдвинуты по шкале интенсивности относительно друг друга для наглядности. Зависимость яркости континуума и отдельных линий спектра от концентрации показана на рис. 4. Яркость линий вычисляли по экспериментальным спектрам, скорректированным на спектральную чувствительность системы ФЭУ-решетка. Для этого из среднего по четырем точкам сигнала (охватывают отрезок 6 нм, шаг сканирования 2 нм) вычитали средний фон по четырем точкам, взятым за краями данной линии. Яркость континуума рассчитывали как среднее значение сигнала по восьми точкам в диапазоне 394–408 нм.

Во всем диапазоне концентраций (кроме последней точки 5 М) континуум растет. В районе 4.5 М яркость СЛ проходит через максимум и резко спадает. Растворимость соли при 10°C порядка 5 молей на литр раствора (или 5.8 молей на литр воды, при 0°C 5.36 молей на литр воды), т.е. точка “поворота” кривой находится вблизи концентрации насыщения. Такой вид зависимости можно объяснить следующими процессами.

Рост интенсивности континуума, очевидно, связан с увеличением температуры кавитации, т.е. с более эффективным коллапсом и/или увеличением количества кавитационных пузырьков. Первый фактор существенен для состава спектрального распределения, второй – для общей яркости свечения. Из множества параметров, влияющих на динамику кавитации, а, следовательно, на оптические спектры СЛ, мы выделяем три, которые, по нашему мнению, объясняют наблюдаемые изменения в спектрах при увеличении концентрации соли. Снижение давления насыщенного пара – линейная зависимость от концентрации, примерно вдвое по сравнению с водой для концентрации насыщения (при 0°C 6.05 мбар – вода, 3.03 мбар – 2 М CaCl_2 , перерасчет по данным [20]). Вода является эффективным тушителем многих возбужденных состояний, особенно молекул воды (“резонансное” тушение [17]). Однако более существенным фактором, похоже, является снижение растворимости газа, которая спадает по экспоненциальному закону при росте концентрации (закон Сеченова), т.е. более стремительно, чем давление насыщенных паров. Третий, на наш взгляд, очень важный фактор – резкое уменьшение размеров кавитационных пузырьков одновременно с сужением диапазона их размеров. К примеру, для водных растворов NaCl в аргоне и частоты УЗ 335 кГц, размеры пузырьков изменялись как: 0 М – 2.5–4.5 мкм, “плоское” распределение; 2 М – 1.8–2.2 мкм, выраженный пик на 2 мкм; 5 М – ~ 0.2 мкм, острый пик [21].

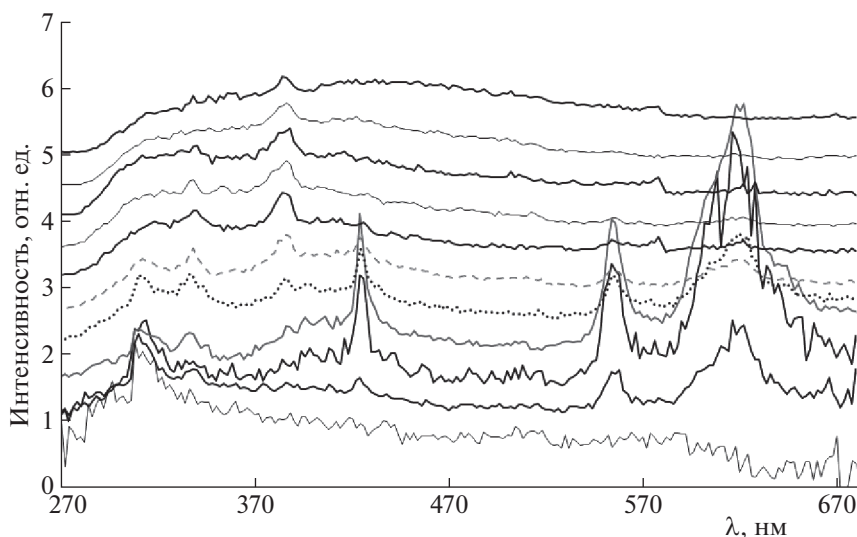


Рис. 3. Спектры СЛ водного раствора CaCl_2 различных концентраций со спектральной коррекцией, нормированные на интенсивность континуума около 400 нм, сдвинутые относительно друг друга по шкале интенсивности для наглядности. Концентрации растворов 0–5 М, шаг 0.5 М, снизу вверх.

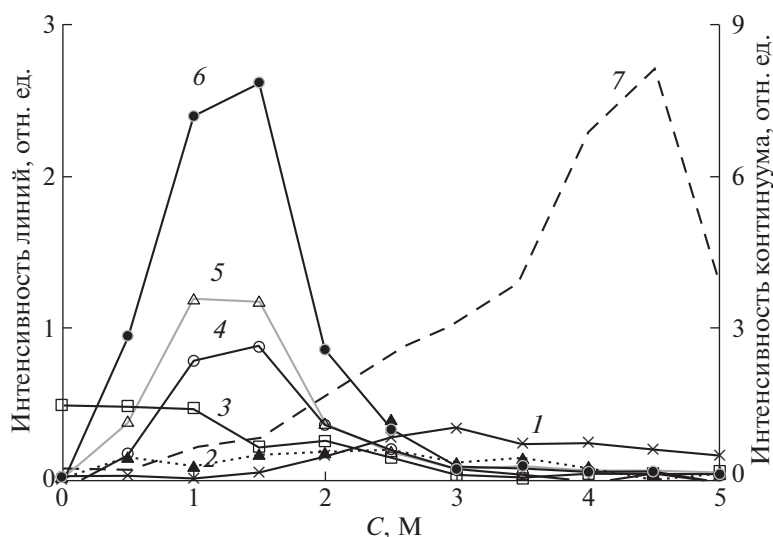


Рис. 4. Интенсивность линий относительно континуума в спектрах СЛ водного раствора CaCl_2 в зависимости от концентрации соли: 388 нм (1), 338 нм (2), ОН, 310 нм (3); CaI, 423 нм (4); CaI, 556 нм (5); CaI, 620 нм (6). Интенсивность континуума СЛ (7).

Таким образом, повышение концентрации соли в растворе приводит к снижению давления пара p_n в пузырьке и к еще более стремительному уменьшению давления газа p_r , т.е. соотношение p_n/p_r повышается. Увеличение p_n/p_r тем более очевидно, если учесть, что при изотермическом расширении диффузией газа обычно пренебрегают (при инерционном взрывном коллапсе) и p_r уменьшается, как куб радиуса, а давление пара остается примерно равным давлению насыщенных паров (~ 0.012 атм при 10°C). Т.е. при низкой

концентрации соли пузырьки относительно крупные, относительно “паровые”, с развитой поверхностной нестабильностью, подверженные нестабильным пульсациям и взрывному коллапсу. Повышение отношения p_n/p_r обеспечивает большую температуру кавитации за счет интенсивного коллапса, и, соответственно, рост интенсивности и СЛ в целом, и отдельных линий и полос. Такие пузырьки сейчас называют “сонохимическими”. Таким образом, независимо от механизма попадания металла в зону излучения (излучение из пузырька при попадании внутрь с

нанокаплями в результате развития поверхностной неустойчивости и/или излучение из приграничного слоя [3, 7]), увеличение концентрации соли приводит к росту линий металла в спектре.

Однако резкое уменьшение размеров пузырьков на высоких концентрациях изменит ситуацию: пузырьки из более “паровых” станут более “газовыми”. При малых радиусах R давление газа внутри пузырька определяется лапласовым давлением, что следует из условия равновесия пузырька в жидкости: $p_0 + 2\sigma/R = p_n + p_r$. Здесь p_0 — статическое давление, σ — поверхностное натяжение. Для воды при 10°C $\sigma \approx 0.074$ Н/м (для солевых растворов незначительно выше, к примеру, для 6 М NaCl при 20°C ~ 0.083 Н/м против ~ 0.073 Н/м для воды [22]). Простые расчеты дают, что для R пузырька 4, 2, 0.2 мкм p_r составит примерно 1.4, 1.7, 8.4 атм соответственно. Таким образом, в концентрированных растворах кавитационное облако состоит из мелких пузырьков примерно одного размера, относительно “газовых”, со стабильной поверхностью, подверженных длительным пульсациям. Такие пузырьки будут излучать в основном континуум (“сонолюминесцентные” пузырьки). Общий объем пузырьков снижается [21], однако, если учитывать, что объем каждого уменьшается как куб радиуса, их количество будет расти. На концентрациях, близких к насыщению, перечисленные процессы приведут уже к снижению количества пузырьков и подавлению СЛ.

Снижение яркости СЛ после определенных концентраций соли связывают с вязкостью. Вязкость 4 М раствора хлорида кальция превышает примерно втрое вязкость воды (0.62 мПа с против 2.1 мПа с для 10°C [22]). На наш взгляд, вязкость является менее существенным фактором, чем уменьшение размеров пузырьков и снижение растворимости газа. В [23] для водных растворов ряда солей, в том числе NaCl, KCl, MgCl₂, хоть и в отличных от наших условий (импульсный УЗ высокой частоты, насыщение воздухом), экспериментально показана хорошая корреляция между кривыми “интенсивность СЛ—концентрация соли” и “интенсивность СЛ—растворимость кислогода”.

И, наконец, падение интенсивности СЛ на пределе растворимости соли может быть связано с локальной кристаллизацией соли, что также будет подавлять кавитацию.

Поведение отдельных линий в спектрах СЛ растворов различной концентрации. Как видно из рис. 4, при повышении концентрации соли в растворе континуум и линии демонстрируют различное поведение.

Атомарные и молекулярные линии Са появляются на низких концентрациях, растут примерно до 1.5 М, спадают и практически не наблюдаются

при $[\text{CaCl}_2] > 3.5$ М, в то время как континуум СЛ продолжает свой рост. Наиболее интенсивно растет линия при 423 нм с наименьшей энергией возбуждения. Примерно в том же диапазоне наблюдаются слабые ионные линии Са. Вероятной причиной исчезновения линий является уменьшение количества Са в зоне излучения, что поддерживает “нанокапельный” механизм попадания соли в пузырек [3]. Мелкие стабильно пульсирующие пузырьки не способствуют такому механизму. Соответственно, хотя континуум будет расти, линии металла будут исчезать. Эффективный симметричный коллапс рассматривают как вероятную причину яркого свечения стабильной СЛ одиночного пузырька и отсутствия в его спектре линий или полос [24].

Линия радикала OH^* при 310 нм спадает после концентрации 1 М и не видна на фоне континуума после ~ 3 М. Ее спад, вероятно, связан с первоначальным увеличением p_n/p_r в пузырьке, т.к. молекулы воды являются эффективным тушителем возбужденного $\text{OH}^*(^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi)$ [17]. Есть также мнение, что пузырьки, дающие континуум, не излучают линий в результате гашения возбужденных состояний горячими частицами плазмы [9].

Линии неизвестной природы при 338 и 388 нм широкие, вероятно молекулярные (таблица 1, отмечены знаком “?”). Линия 338 нм, как уже отмечено, возможно, возникает вследствие $0 \rightarrow 1$ -перехода радикала $\text{OH}^*(^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi)$. Как видно из рис. 4, линия заметна, начиная с концентрации ~ 1.5 М, имеет меньшую интенсивность по сравнению с линией при 310 нм и исчезает после 4 М вместе со спадом континуума. Если предположить, что соотношение интенсивности полос $\text{OH}^*(^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi)$ в спектрах СЛ при 280 (здесь не наблюдалась), 310, 340 нм ($1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1$ -переходы [8]) характеризует температуру в пузырьке, то появление линии при 338 нм, возможно, связано с ростом температуры, а ее исчезновение на концентрации, когда начинается спад интенсивности континуума, с ее уменьшением. Отметим, что яркость $0 \rightarrow 1$ -перехода радикала $\text{OH}^*(^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi)$ в десятки раз меньше яркости $0 \rightarrow 0$ перехода. Также, при высоких плотностях внутри пузырька возможно образование эксимерных молекул типа $\text{Ar}\cdot\text{HO}^*$, который дает излучение при ~ 340 нм [2].

Линия при 388 нм, как видно из рис. 4, становится наблюдаемой позже всех, при концентрации ~ 2 М, показывает незначительный рост и незначительный спад, оставаясь хорошо заметной в спектре до 5 М, когда наблюдается заметный спад континуума. Как отмечалось, в [17] полоса в районе 380 нм наблюдалась для воды в аргоне на высоких частотах УЗ и при низких температурах раствора, т.е. в пузырьках с относительно низким содержанием пара — “эффективного” тушителя возбужденных состояний воды. Поскольку повы-

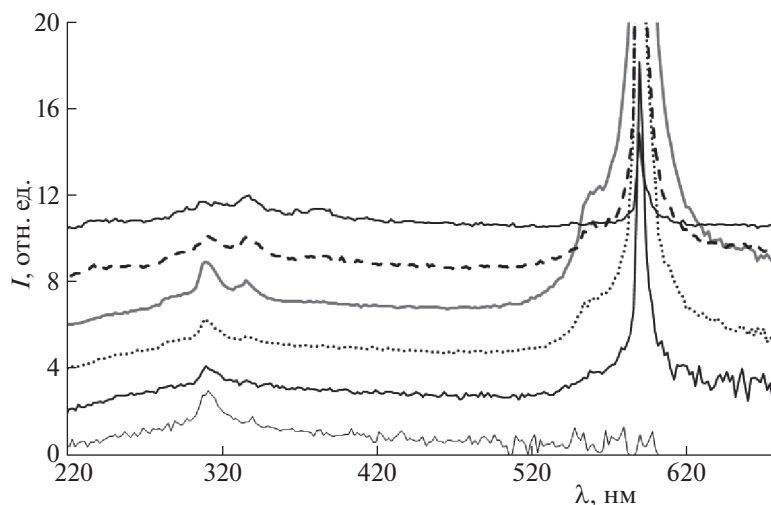


Рис. 5. Спектры СЛ водного раствора NaCl различных концентраций со спектральной коррекцией, нормированные на интенсивность континуума около 400 нм, сдвинутые относительно друг друга по шкале интенсивности для наглядности. Концентрации растворов 0–5 М, шаг 1 М, снизу вверх.

шение концентрации также снижает содержание пара в пузырьке, линия, возможно, связана с водой и/или продуктами ее диссоциации, возможно, является рекомбинационным свечением, однако ее природа, как и природа линии при 338 нм, остается непонятной.

В конце заметим, как известно из спектроскопии, каждая атомная и молекулярная линия излучается в своем собственном, оптимальном для нее, интервале условий. Это также может объяснить появление и исчезновение линий в спектре.

СЛ водного раствора NaCl. При повышении концентрации соли спектры СЛ водного раствора NaCl претерпевают изменения, аналогичные описанным для водных растворов CaCl_2 (рис. 5). В спектре присутствует одна линия металла — дублет Na при 590 нм, которая, подобно линии Ca при 423 нм, демонстрирует интенсивный рост с концентрацией, переходящий в спад после концентрации 3 М (рис. 6). Линия Na имеет более низкую энергию возбуждения и большую табличную яркость по сравнению с линиями Ca (таблица 1). На рис. 5 шкала интенсивности ограничена, чтобы показать другие линии. На рис. 6 интенсивность линии Na уменьшена в 200 раз. Линии при 338 и 388 нм неизвестной природы проявляют те же тенденции, что и в спектрах Ca. Линия при 338 нм появляется при значениях концентрации ~2 М, испытывает незначительный рост и незначительный спад после 4 М. Линия при 388 нм появляется и растет при концентрациях выше 3 М.

Континуум растет во всем исследуемом диапазоне концентраций (рис. 6). Растворимость NaCl при 10°C ~6 М. Вероятно, мы не достигли концентрации насыщения для данного раствора.

Кроме перечисленных результатов, с целью оценить температуру в кавитационном пузырьке мы использовали заполнение экспериментальных спектров кривой излучения черного тела. Из спектров удалялись отдельные линии, оценка производилась по форме континуума. Мы получили температуру 8000 ± 1500 К, не коррелирующую с концентрацией и типом соли. Это подтверждает принятое мнение, что модель черного тела не применима к СЛ, так как механизмы излучения иные. При определенных экспериментальных условиях в спектрах СЛ CaCl_2 мы наблюдали слабые атомные линии 430 и 445 нм, что позволило методом Орнштейна грубо оценить температуру ~1200 К, которая относится к высвечиванию Ca.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом работы является то, что в спектрах СЛ водных растворов CaCl_2 и NaCl линии, связанные с металлами, наблюдаются для средних концентраций соли, достигая максимальной интенсивности в 2–3 М растворах. Появление и рост линий, очевидно, связан с увеличением количества соли и ростом температуры кавитации. Причиной исчезновения линий, на наш взгляд, является изменение характера популяции кавитационных пузырьков. На низких концентрациях пузырьки относительно крупные, относительно “паровые”, с развитой поверхностной нестабильностью, что способствует попаданию металла в пузырек с нанокаплями раствора. Это пузырьки инерционные, подверженные взрывному коллапсу, излучающие и континуум и линии. На высоких концентрациях облако состоит из мелких пузырьков примерно одного разме-

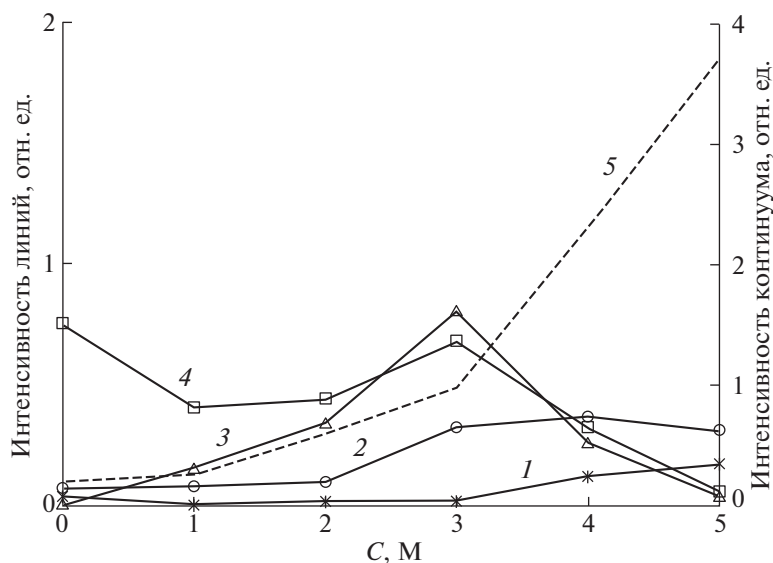


Рис. 6. Интенсивность линий относительно континуума в спектрах СЛ водного раствора NaCl в зависимости от концентрации соли: 388 нм (1); 338 нм (2); NaI, 589 нм (3); ОН, 310 нм (4). Интенсивность континуума (5).

ра со стабильной поверхностью, подверженных многократным пульсациям. Это пузырьки неинерционные, излучающие континуум. Основным фактором здесь является снижение растворимости газа, что приводит, в конце концов, к подавлению СЛ в целом. Приведенное объяснение поддерживает нанок капельный механизм попадания металлов в пузырек с последующим возбуждением и излучением. Если допустить излучение из перегретого пограничного слоя раствор/пузырек, исчезновение линий возможно связано с усиленным гашением горячими частицами плазмы. Этим можно объяснить и спад в интенсивности других линий в спектрах.

Работа выполнена в рамках госзадания, регистрационный номер: АААА-А20-120021990003-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young F.R. Sonoluminescence / CRC Press: New York. 2005. 250 p.
2. Диденко Ю.Т., Пугач С.П., Гордейчук Т.В. // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 6. С. 913.
3. Suslick K.S., Eddingsaas N.C., Flannigan D.J. et al. // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. P. 842. <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2010.12.012>
4. McNamara III W.B., Didenko Y.T., Suslick K.S. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 30. P. 7303 <https://doi.org/10.1021/jp034236b>
5. Gompf B., Gunther R., Nick G., Pecha R., Eisenmenger W. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1405>
6. Гордейчук Т.В., Казачек М.В. // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. № 10. С. 1492. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.10.50020.169-20>
7. Гордейчук Т.В., Казачек М.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 793. <https://doi.org/10.1134/S004445371905011X>
8. Sehgal C., Sutherland R.G., Verrall R.E. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 388. <https://doi.org/10.1021/j100441a009>
9. Schneider J., Pflieger R., Nikitenko et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 136. <https://doi.org/10.1021/jp1083339>
10. Taylor K.J., Jarman P.D. // Aust. J. Phys. 1970. V. 23. P. 319.
11. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. и др. Таблицы спектральных линий. Изд. 4. М.: Наука, 1977. 798 с.
12. Hatanaka Sh., Suslick K.S. // in Proc. Mtgs. Acoust. 2019. V. 38. P. 045029. Publ. by ASA. <https://doi.org/10.1121/2.0001173>
13. Moore Ch.E., Minnaert M.G.J., Houtgast J. The solar spectrum 2935 Å to 8770 Å : second revision of rowland's preliminary table of solar spectrum wavelength. National Bureau of Standards. Washington. 1966. 388 p. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc13249/m1/4/>.
14. Gaydon A.G. / Proceedins of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1955. V. 231. № 1187. P. 437. <https://www.jstor.org/stable/99798>.
15. Taylor C.M., Chaudhuri R.K., Freed K.F. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 044317. <https://doi.org/10.1063/1.1834511>

16. *Theodorakopoulos G., Petsalakis I.D.* // Ibid. 2002. V. 117. P. 4810.
<https://doi.org/10.1063/1.1497680>
17. *Диденко Ю.Т., Настич Д.Н., Пугач С.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 2080.
18. *Young J.B., Nelson J.A., Kang W.* // PRL. 2001. V. 86. № 12. P. 2673.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2673>
19. *Pflieger R., Ouerhani T., Belmonte Th., Nikitenko S.I.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 26272.
<https://doi.org/10.1039/c7cp04813k>
20. *Washburn E.W.* (Ed.). International Critical Tables of Numerical Data. Physics, Chemistry and Technology. McGraw-Hill, New York. 1928.
21. *Pflieger R., Lee J., Nikitenko S.I., Ashokkumar M.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 12682.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08723>
22. *Чубик И.А., Маслов А.М.* Справочник по теплофизическим характеристикам пищевых продуктов и полуфабрикатов. М.: Пищевая промышленность, 1970. 261 с.
23. *Wall M., Ashokkumar M., Tronson R., Grieser F.* // Ultrason. Sonochem. 1999. V. 6. P. 7.
[https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(98\)00037-6](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(98)00037-6)
24. *Didenko Y.T., Gordeychuk T.V.* // PRL. 2000. V. 84. № 24. P. 5640. .
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5640>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.3

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА АРГОНА В ВОДЕ

© 2023 г. А. А. Новиков^{a,*}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: novikov.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 19.11.2022 г.

После доработки 19.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Предложено новое уравнение состояния раствора газа при бесконечном разбавлении, основанное на рассмотрении взаимодействия газа с растворителем на микроскопическом уровне. С его помощью описаны свойства бесконечно разбавленного водного раствора аргона в широком диапазоне температур и давлений, включая сверхкритическую область воды. Показано, что полученное уравнение способно с высокой точностью предсказывать свойства водного раствора инертного газа на основе ограниченного набора данных при умеренных температурах.

Ключевые слова: уравнение состояния, термодинамическая модель, уровень отсчета, раствор при бесконечном разбавлении, аргон, вода

DOI: 10.31857/S0044453723050205, EDN: HLUKRS

Важная часть термодинамического моделирования — описание уровня отсчета. Термодинамические свойства растворов отсчитываются от свойств компонентов, которые находятся в выбранных референтных состояниях. В симметричной системе сравнения референтным состоянием компонентов служит состояние чистого вещества, а асимметричной — состояние чистого вещества для растворителя и гипотетическое состояние бесконечно разбавленного раствора для растворенных веществ. Такая нормировка удобна при рассмотрении ряда систем, в частности, малорастворимых соединений и газов, а также электролитов.

В согласии с устоявшейся терминологией, принятой в международных изданиях, состояния, соответствующие уровню отсчета, принято называть *стандартными*. Свойства же веществ, находящихся в стандартном состоянии, принято называть *свойствами стандартного состояния* или *стандартными свойствами*. Пример такого свойства — стандартный химический потенциал. Стандартными свойствами также могут быть любые термодинамические свойства вещества в референтном состоянии, включая энтальпию, энтропию, объем, теплоемкость и т.п.

В контексте теории растворов свойства вещества при бесконечном разбавлении часто называются стандартными. В связи с этим в настоящей работе для описания состояния вещества при бесконечном разбавлении и его соответствующих

свойств мы будем использовать термины *стандартное состояние* и *стандартное свойство* и символ ∞ , принятые в международных изданиях.

Стандартные свойства веществ используются при вычислении термодинамических свойств его растворов, например, теплоемкости (C_p) и объема (V). Для газов наиболее значимой величиной, связанной со стандартными, является константа Генри (k_H). Хотя термодинамический аппарат в данном случае может использоваться для любого растворителя, наибольший практический интерес представляют водные растворы. Большое внимание в последние годы уделяется описанию стандартных свойств в сверхкритической области температур и давлений [1–3].

Свойства как чистых веществ, так и компонентов при бесконечном разбавлении описываются при помощи уравнений состояния. В настоящий момент широкое распространение получили полуэмпирические уравнения состояния, которые позволяют эффективно интерполировать экспериментальные данные и в ряде случаев успешно предсказывать термодинамические свойства [4]. Они позволили совершить прорыв в моделировании стандартных свойств веществ в широких диапазонах температур и давлений, включая области, где вода находится в сверхкритическом состоянии. Наиболее удачны уравнения состояния SOCW [5], AD [6] и POCW [7–9]. Тем не менее, следует заметить, что большинство популярных уравнений построены на обобщении

ряда эмпирических уравнений и приближений, которые не всегда имеют строгое теоретическое обоснование. Хотя современные модели строятся с учетом предельных законов, их использование потенциально может привести к грубым ошибкам при интерполяции плохо согласующихся данных или при экстраполяции свойств.

Мы считаем, что более рационален подход, при котором уравнение состояния строится на основе уравнений, полученных теоретически. Примерами могут быть уравнения состояния семейства SAFT. Впрочем, они редко используются для описания стандартных свойств ввиду математической сложности процедуры перехода от уравнений SAFT к энергии компонента в бесконечно разбавленном растворе. В связи с этим для практических реализаций целесообразно искать более простые модели.

Построение модели стандартных свойств частиц в водных растворах напрямую связано с теорией жидкого состояния и является нетривиальной задачей. Даже упрощенное вычисление свойств реальных жидких растворов в настоящее время производится посредством молекулярной динамики или численного решения систем дифференциальных уравнений. Хотя данные методы позволяют получить ряд важных теоретических результатов, их сложность и потребность в большом объеме вычислений делает их непригодными для решения более практических задач (геохимических или промышленных).

В некоторых случаях молекулярная динамика позволяет заменить эксперимент и произвести оценку стандартных свойств в условиях, недоступных в эксперименте, однако сами по себе они не используются для термодинамического моделирования (например, [10]).

Для решения задач практического моделирования необходимы модельные аналитические уравнения состояния. При построении такой модели неизбежны теоретические упрощения, что обуславливает введение эффективных параметров, значение которых определяется эмпирически. Тем не менее, в основе таких моделей все равно лежат выражения, приближенные к физически обоснованным. На наш взгляд, ближе всего к решению задачи построения теоретического уравнения состояния подошли Hu et al. [11, 12]. Им удалось описать температурную зависимость константы Генри (k_H) ряда веществ в широком диапазоне температур и давлений. Однако их модель непригодна для предсказания свойств, более чувствительных к модели, таких как стандартный объем (V^∞) или стандартная теплоемкость (C_p^∞).

Таким образом, задача построения теоретически обоснованного, аналитического уравнения состояния, способного описать стандартные

свойства различных веществ в широком диапазоне температур и давлений, остается актуальной. Решение такой задачи можно искать через последовательное рассмотрение разных систем, от простых к сложным. Простейшая модельная система для построения уравнения состояния — бесконечно разбавленный раствор инертного газа. Его атом слабо взаимодействует с водой и лишен внутренних степеней свободы (колебательных, вращательных), что позволяет исключить данные факторы из рассмотрения. В настоящей работе была выбрана система $H_2O - Ar$, как наиболее исследованная среди систем с инертными газами.

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА

Большинство моделей бесконечно разбавленного раствора основаны на рассмотрении процесса сольватации газа изучаемого вещества. За основу берется описание идеального газа вещества в стандартном состоянии, т.е. при давлении, равном $p^\circ = 0.1$ МПа. Затем рассматривается погружение частицы газа в бесконечный объем растворителя. В этом случае любое стандартное свойство (Z^∞) может быть представлено как сумма свойства идеального газа при $p = p^\circ$ (Z_{id}°) и изменения свойства в процессе сольватации (ΔZ_h):

$$Z^\infty = Z_{id}^\circ + \Delta Z_h.$$

Поскольку расчет свойств идеального газа — простая задача, модели различаются способом описания процесса сольватации. Некоторые уравнения состояния пренебрегают вкладом от идеального газа (Z_{id}°). Энергия Гиббса сольватации же состоит из двух вкладов [4]:

$$\Delta G_h = \Delta G_{in} + \Delta G_{ss}.$$

Первый вклад (ΔG_{in}) описывает собственно сольватацию и определяется взаимодействием растворенного вещества с растворителем. Второй вклад (ΔG_{ss}) связан со сменой уровня отсчета при переходе из состояния идеального газа в бесконечно разбавленный раствор. Он может быть строго выведен в рамках статистической термодинамики [13]:

$$\frac{\Delta G_{ss}}{RT} = \ln \frac{RT}{p^\circ V_1},$$

где V_1 — мольный объем растворителя.

Современные уравнения состояния, как правило, рассматривают энергетический вклад взаимодействий (ΔG_{in}) на макроскопическом уровне. Заслуживает внимание уравнение состояния РОСВ, так как оно содержит вклады, в той или иной степени дублируемые в других уравнениях (SOCW [5], AD [6]). В рамках РОСВ производится “сшивание” трех модельных подходов для опи-

сания стандартного объема (V^∞). Другие термодинамические функции сольватации (ΔZ_h) выводятся из V^∞ путем стандартных термодинамических преобразований. В связи с этим большинство из них оказывается определенными с точностью до константы. В оригинальной форме модель также была не способна адекватно описывать данные в докритической области, в связи с чем Plyasunov et al. ввели эмпирическое уравнение для $\Delta C_{p,h}$ [9] при $T < 658$ К.

Для описания стандартного объема (V^∞) при высоких плотностях ($\rho \rightarrow 1000$ кг/м³) используется приближение о подобии прямых корреляционных функций растворитель–растворитель и растворитель–растворенное вещество [7] и эмпирическое уравнение Cooney–O’Connell [14, 15]. Хотя при выборе вида уравнения Cooney and O’Connell изначально ориентировались на выражения, получаемые в рамках теории флуктуации плотности [14], ни оно само, ни его последующие модификации не получили теоретического обоснования.

Вклад РОСВ низких плотностей ($\rho \rightarrow 0$ кг/м³) выводится строго из рассмотрения вириального уравнения состояния газовой смеси изучаемых веществ. Как правило, рассматривается выражение до первого смешанного вириального коэффициента (B_{12}). С одной стороны, введение вклада с B_{12} в модель является ее достоинством, поскольку оно гарантирует правильное предельное поведение при $\rho \rightarrow 0$ кг/м³. С другой стороны, оно предполагает знание температурной зависимости $B_{12}(T)$, независимо определяемой на основе литературных данных.

В рамках настоящей работы мы получили единое описание для любых плотностей в рамках статистической термодинамики, моделируя вклад ΔG_{in} на микроскопическом уровне.

Структура жидкости определяется, в первую очередь, силами отталкивания. Поэтому при моделировании сольватации, особенно сольвофобной, целесообразно основываться на описании сил отталкивания, а силы притяжения учитывать как поправку.

Энергия Гиббса кавитации

Наиболее простой модельный потенциал отталкивания — потенциал жестких сфер. Таким образом, базовой моделью сольватации может быть модель погружения жесткой сферы (диаметром σ_2) в жидкость жестких сфер (диаметром σ_1). Данная модель достаточно проста, чтобы на ее основе получить, по крайней мере, приближенные аналитические уравнения для энергии Гиббса. Хоть сколько-нибудь более сложные модельные

структуры жидкости обычно требуют численных расчетов.

Модель сольватации жесткой сферы в растворителе описывает кавитацию, т.е. образование полости и реорганизацию структуры растворителя вокруг нее в результате действия сил отталкивания [16, 17]. В связи с этим изменение энергии Гиббса (ΔG_{cav}) в соответствующем процессе называют *энергией Гиббса кавитации* или даже *химическим потенциалом полости*. Мы будем придерживаться первого термина.

В рамках настоящей работы в качестве модели энергии Гиббса кавитации мы использовали уравнение, предложенное в [18] и описывающее сольватацию жесткой сферы диаметром σ_2 в бесконечном количестве жидкости жестких сфер диаметром σ_1 . В отличие от других уравнений оно обладает правильным предельным поведением при росте размера полости, что позволяет применять его для частиц, много превосходящих молекулы воды по размеру:

$$\frac{\Delta G_{cav}}{RT} = \frac{3\eta d}{(1-\eta)} + \frac{3\eta(2-\eta)(1+\eta)d^2}{(1-\eta)^2} + \frac{\eta(1+\eta+\eta^2-\eta^3)d^3}{(1-\eta)^3} + \ln(1-\eta),$$

где $d = \sigma_2/\sigma_1$ — отношение эффективных диаметров частиц, $\eta = (\pi/6)\rho_1\sigma_1^3$ — плотность упаковки частиц растворителя, ρ_1 — концентрация частиц растворителя (м⁻³).

Отдельный вопрос — выбор адекватных значений σ_i при построении модели. Ранее в литературе предлагалось множество оценок σ_i ; поправленные кристаллические диаметры [12], экспериментальные эффективные диаметры жестких сфер [16], оценки на основе потенциала Леннарда-Джонса [19] и т.д. При этом особую сложность представляет оценка σ_1 .

Вода — структурированная жидкость с выраженными ориентационными взаимодействиями и склонностью к ассоциации. В связи с этим модель жестких сфер плохо пригодна для ее описания. Молекулярно-динамические расчеты [20] показывают, что вне зависимости от выбранного значения σ_1 , модель жестких сфер не способна количественно воспроизвести $\Delta G_{cav} = f(p, T, \sigma_2)$ (рис. 1). В лучшем случае она способна воспроизвести качественные закономерности.

Тем не менее, на наш взгляд, приемлемая точность описания ΔG_{cav} может быть достигнута путем подбора диаметра σ_1 под конкретный размер растворенной частицы. Таким образом, в рамках предложенного уравнения состояния величина σ_1 служит оптимизируемым параметром. Сопоставление модели жестких сфер с молекулярно-дина-

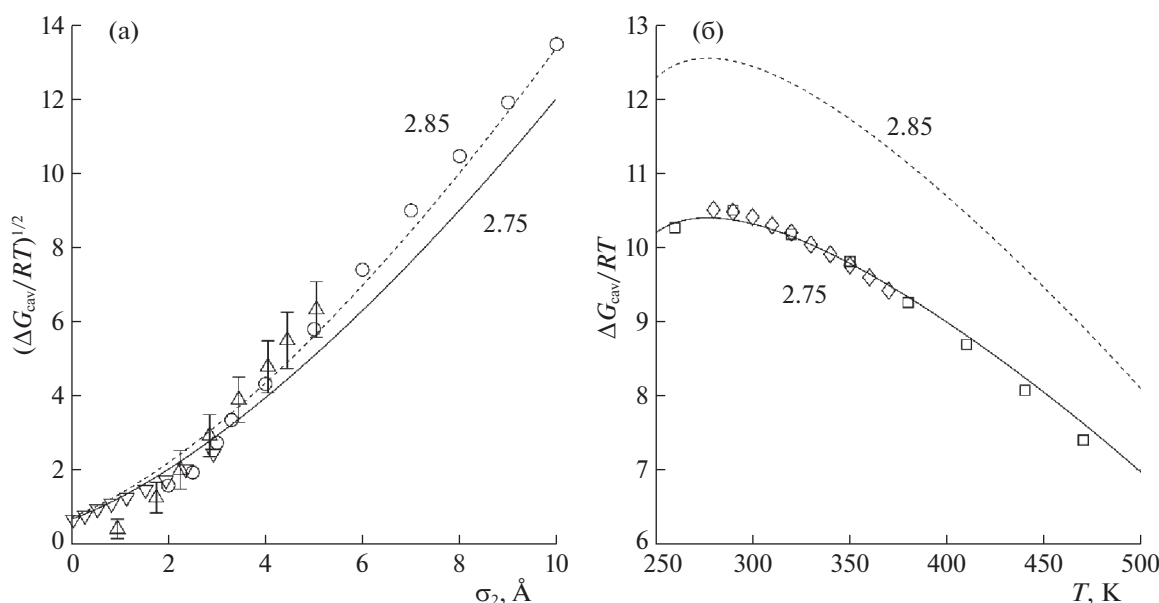


Рис. 1. Приведенная энергия Гиббса кавитации жесткой сферы в воде: а — при $T = 298.15$ К, б — для $\sigma_2 = 3.3$ Å. Символы — результаты молекулярно-динамических расчетов с потенциалом TIP4P (∇ — [21], Δ — [22], $\circ$ — [20]; $\diamond$ — [23], $\square$ — [20]), линии — расчеты по уравнению Matyushov и Ladanyi [18]: сплошная для $\sigma_1 = 2.75$ Å, пунктир для $\sigma_1 = 2.85$ Å.

мическими расчетами для воды показывает, что оптимальное значение диаметра σ_1 как правило составляет $\sim 2.9\text{--}3$ Å [16, 22]. С другой стороны, также нет однозначного метода для оценки диаметра растворенной частицы (σ_2). В связи с этим мы считаем, что величину σ_2 также рационально использовать как оптимизируемый параметр.

Энергия Гиббса притяжения

Энергия Гиббса притяжения (ΔG_{att}) в общем виде описывается интегралом следующего вида:

$$\Delta G_{\text{att}} = 4\pi\rho_1 \int_{\sigma_{12}}^{\infty} u_{12}(r)g_{12}(r, p, T)r^2 dr, \quad (1)$$

где $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, $u_{12}(r)$ и $g_{12}(r, p, T)$ — потенциал взаимодействия и парная радиальная функция распределения частиц растворенного вещества и растворителя, соответственно.

Поскольку расчет реального интеграла затруднителен, в литературе предлагаются различные модельные упрощения. В настоящей работе мы предлагаем рассмотреть уравнение (1) в рамках модели прямоугольной потенциальной ямы, задаваемой уравнением:

$$u_{12}(r) = \begin{cases} +\infty, & 0 \leq r < \sigma_{12}, \\ -\epsilon_{12}, & \sigma_{12} \leq r < \lambda\sigma_{12}, \\ 0, & \lambda\sigma_{12} \leq r < +\infty, \end{cases} \quad (2)$$

где ϵ_{12} — глубина потенциальной ямы, λ — параметр ширины ямы.

При наличии только короткодействующих сил, модель прямоугольной потенциальной ямы способна удовлетворительно описать основные свойства раствора (рис. 2). Переход к модельному потенциалу упрощает уравнение для ΔG_{att} :

$$\Delta G_{\text{att}} = -\epsilon_{12}N_c, \quad N_c = 4\pi\rho_1 \int_{\sigma_{12}}^{\lambda\sigma_{12}} g_{12}(r, p, T)r^2 dr. \quad (3)$$

По смыслу, N_c — это среднее координационное число растворенной частицы. К сожалению, даже в рамках такой простой модели, для интеграла (3) невозможно получить строгого аналитического решения, однако в литературе было предложено много полуэмпирических аналитических уравнений [25], полученных на основе статистической теории жидкости и молекулярной динамики. При описании свойств сверхкритических флюидов в широком диапазоне температур и давлений, особенно полезны уравнения, показавшие свою пригодность как при низких, так и при высоких плотностях.

Поскольку стандартные свойства определяются первыми и вторыми производными энергии Гиббса (ΔG_{att}) по температуре и давлению, необходимо, чтобы выражение для N_c с высокой точностью описывало не только само координационное число при бесконечном разбавлении, но и

его первые и вторые производные. Мы опробовали несколько аналитических уравнений и заключили, что наилучший результат продемонстрировало уравнение, полученное на основе подхода Lee and Chao [26]:

$$N_c = \frac{4\pi}{3}(\lambda^3 - 1)\rho_1\sigma_{12}^3 \frac{(1 + 0.57\rho_1\sigma_1^3)\exp\left(\frac{\alpha\varepsilon_{12}}{RT}\right)}{1 + \rho_1\sigma_{12}^3\left[\exp\left(\frac{\alpha\varepsilon_{11}}{RT}\right) - 1\right]}, \quad (4)$$

$$\alpha = 1 + 0.1044\eta - 2.8469\eta^2 + 2.3785\eta^3,$$

где ε_{11} — энергия взаимодействия частиц растворителя в приближении потенциала прямоугольной ямы. В рамках настоящей работы мы приняли $\varepsilon_{11} = 250R$ [27].

Поправка в энергию Гиббса

В рамках теории возмущения Neff and McQuarrie показали [28], что при введении сил притяжения между частицами как поправки к модели жестких сфер, помимо ΔG_{att} возникает поправочный вклад ΔG_{corr} . В приближении аддитивности размеров частиц, поправочный вклад сводится к уравнению:

$$\Delta G_{\text{in}} = \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{att}} + \Delta G_{\text{corr}},$$

$$\Delta G_{\text{corr}} = \rho_1 N_1 \int_{\sigma_{11}}^{\infty} u_{11}(\vec{r}) \left[\frac{\partial g_{11}(\vec{r}, p, T)}{\partial N_2} \right]_{V, T, N_1} dV, \quad (5)$$

где N_i — числа атомов растворителя и растворенного вещества, $u_{12}(\vec{r})$ и $g_{12}(\vec{r}, p, T)$ — потенциал взаимодействия и парная радиальная функция распределения между частицами растворителя, соответственно.

Как видно из уравнения (5), поправочный вклад учитывает изменение энергии взаимодействия между частицами растворителя вследствие изменения структуры вокруг растворенной частицы. При сольвофобной гидратации небольших частиц можно считать, что структура растворителя претерпевает незначительные возмущения, в связи с чем поправкой ΔG_{corr} можно пренебречь. Поэтому в настоящей работе данный вклад не учитывался.

Методика расчетов

Параметры гидратации (ΔZ_h) вычислялись путем стандартных термодинамических преобразований энергии Гиббса гидратации (ΔG_h). Константа Генри (k_H) пересчитывалась в энергию Гиббса при помощи следующего соотношения:

$$\Delta G_h = RT \ln(k_H/p^\circ),$$

$$k_H = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{p_2}{x_2}.$$

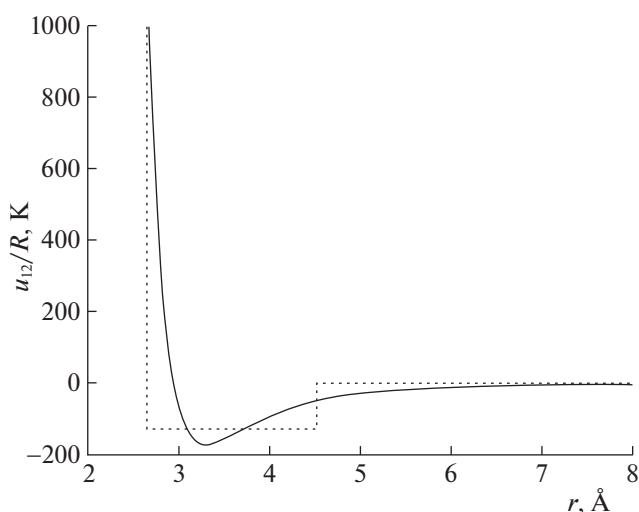


Рис. 2. Модельный потенциал взаимодействия H_2O — Ar. Сплошная линия — потенциал Леннарда-Джонса (параметры из [24]), пунктир — потенциал прямоугольной ямы (параметры получены в настоящей работе, табл. 1).

Стандартные свойства аргона рассчитывались путем суммирования соответствующих стандартных свойств идеального газа и параметров гидратации. Отдельно обратим внимание на расчет стандартного объема. Вклад V_{id}° рассчитывается как производная по давлению от энергии Гиббса идеального газа в стандартном состоянии (G_{id}°). Поскольку G_{id}° зафиксирована при 1 бар, производная равна нулю [4]. Таким образом, стандартный объем при бесконечном разбавлении строго равен объему гидратации:

$$V_{\text{id}}^\circ = \frac{\partial}{\partial p} [G_{\text{id}}]_{p=p^\circ} = 0,$$

$$V^\infty = \Delta V_h.$$

Вычисления производились в программной среде MATLAB® R2021b. Оптимизация параметров модели осуществлялась минимизацией целевой функции (τ) методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга—Марквардта [29]:

$$\tau = \sum_Z w_Z \sum_{i=1}^{N_Z} \left(\frac{Z_i^{\text{exp}} - Z_i^{\text{calc}}}{Z_i^{\text{exp}}} \right)^2,$$

где Z_i — значения свойства Z ($= V^\infty, C_p^\infty, \Delta G_h, \Delta H_h, N_c$), N_Z — число значений, w_Z — статистический вес данных по свойству Z , верхние индексы *calc* и *exp* соответствуют расчетным и экспериментальным значениям свойства Z .

При оптимизации модели на всем наборе данных, данным по параметрам гидратации (ΔG_h ,

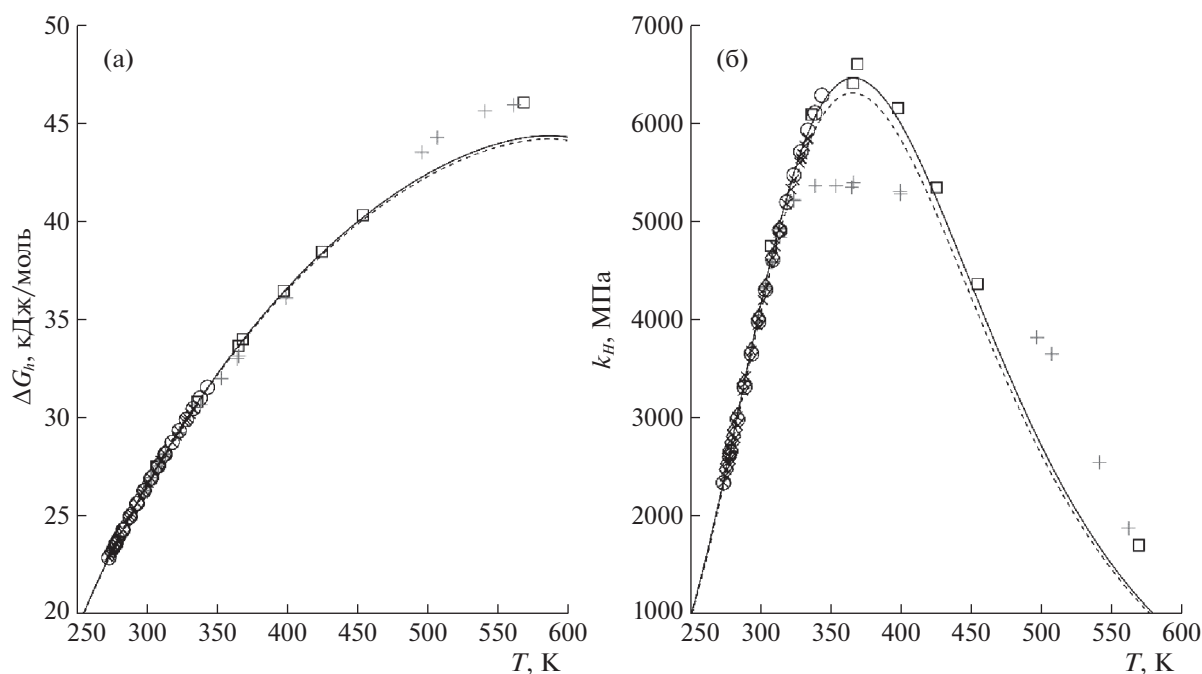


Рис. 3. а – Энергия Гиббса гидратации, б – константа Генри Ar в H₂O при $p = 0.1$ МПа ($T < 373.15$ К) и при $p = p_{\text{sat}}$ ($T > 373.15$ К). Сплошная линия – расчет по параметрам, полученным оптимизацией по всем данным, пунктирная линия – предсказание модели на основе данных при 298.15 К, символы – экспериментальные данные ($\square$ – [34], $\circ$ – [15], $\diamond$ – [36], $\times$ – [37], $+$ – [33]).

ΔH_h) был дан статистический вес, равный $w_Z = 3$, в то время как данным по стандартным свойствам (V^∞ , C_p^∞) приписывался вес, равный $w_Z = 1$. Значимость первых данных было решено повысить, так как они собраны из различных источников, в то время как данные по V^∞ и C_p^∞ приводятся в одной и двух статьях коллектива Biggerstaff et al., соответственно. В литературе также высказывалось мнение [8], что высокотемпературные данные Biggerstaff et al. могут быть неточны, в связи с чем данные при $T > 650$ К не учитывались при оптимизации. Также не учитывались сведения о координатных числах.

При определении значений параметров экстраполяционной модели по данным о ΔG_h , ΔH_h , V^∞ и N_c все статистические веса были приняты равными.

В качестве начального приближения для параметров модели жестких сфер использовались литературные данные: $\sigma_1 = 3.0$ [22, 27], $\sigma_2 = 3.2$ [16], а для энергетических параметров: $\lambda = 1.5$, $\epsilon_{12} = 1000$ Дж/моль.

Вычисление свойств воды производилось на основе уравнения состояния IAPWS [30, 31], реализованного А.Л. Восковым для среды MATLAB в работе [32].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость Ar

Предложенное уравнение состояния находится в прекрасном согласии с литературными данными о константах Генри (k_H) при умеренных температурах. Существенные отклонения наблюдаются только в области высоких температур ($T > 450$ К), для которых приведены сведения всего в двух работах. При этом только одна из этих работ может рассматриваться как достоверная, так как данные авторов [33] не согласуются с другими работами. Некоторые причины их ошибочных результатов приведены в [34].

Отклонения расчета от эксперимента при высоких температурах могут быть объяснены низкой точностью определения k_H . В пользу правильности модели также свидетельствует то, что она демонстрирует превосходное согласие с данными о C_p^∞ в этой области температур. Косвенно это подтверждается тем, что другие уравнения состояния (AD [6], POCW [8]) демонстрируют аналогичное поведение k_H для тех же данных (рис. 3).

Модель также адекватно описывает данные по энтальпии гидратации (ΔH_h) в пределах экспериментальной погрешности (рис. 4). Впрочем, данные о ΔH_h при различных температурах немногочисленны.

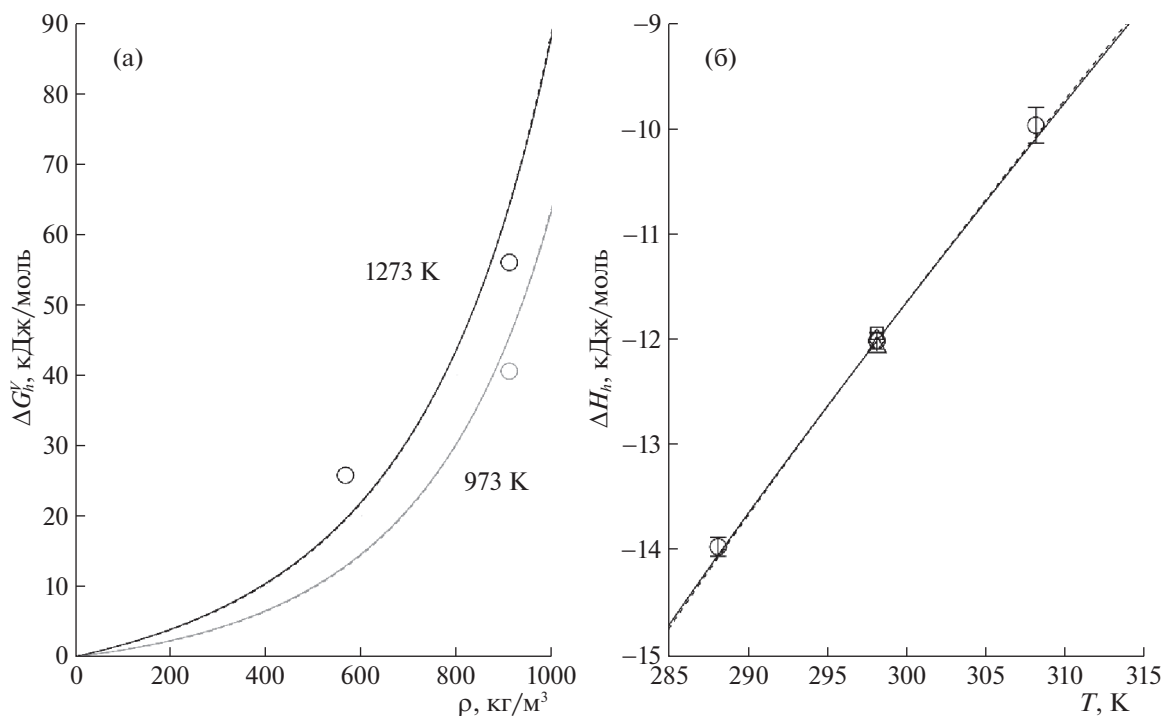


Рис. 4. а – Энергия Гиббса переноса Ar из газовой фазы в равный объем H_2O при $T = 973$ и 1273 K; б – энтальпия гидратации при $p = 0.1$ МПа. Сплошная линия – расчет по параметрам, полученным оптимизацией по всем данным, пунктир – предсказание модели на основе данных при 298.15 K, символы: а – результаты расчета ($\circ$ – [8, 38, 39]), б – экспериментальные данные ($\circ$ – [40], $\square$ – [41], $\triangle$ – [42], $\diamond$ – [43]).

Как и авторы [8], мы проверили способность модели к предсказанию энергетических свойств системы в сверхкритической области ($T > T_c$). Для этого мы сопоставили предсказанную энергию Гиббса переноса Ar из газовой фазы в равный объем воды (ΔG_h^V) с расчетами по уравнению состояния “SUPERFLUID” [38, 39]:

$$\Delta G_h^V = \Delta G_h - \Delta G_{ss}.$$

Уравнение состояния “SUPERFLUID” было построено на основе результатов описания смесей сверхкритических флюидов, полученных методом молекулярной динамики, а потому может использоваться для независимой проверки модели. С учетом погрешности молекулярно-динамических расчетов предложенное нами уравнение состояния удовлетворительно предсказывает ΔG_h^V вплоть до 1273 K.

Стандартные свойства Ar

Помимо ограниченных измерений при 0.1 МПа [44, 45], стандартные свойства Ar (V^∞ , C_p^∞) были подробно исследованы только коллективом авторов [46–48] в широком диапазоне температур и давлений. К сожалению, независимые проверки

их результатов отсутствуют. При этом в [8] отмечалось, что реальная погрешность измерений в [46–48] в сверхкритической области, вероятно, существенно выше заявленной.

Предложенная нами модель с высокой точностью описывает данные [46–48], вплоть до температур около ~ 660 K, как по V^∞ , так и по C_p^∞ (рис. 5, 6). Она также в целом правильно воспроизводит ход кривых при более высоких температурах. Наблюдаемые отклонения расчета от эксперимента по знаку такие же, как и для уравнений состояния AD [6] и PCW [8]. Учитывая высокую погрешность экспериментов в [46–48] при $T > T_c$, можно заключить, что модель удовлетворительно описывает имеющиеся данные.

Параметры уравнения состояния

Оптимизированные значения параметров модели приведены в табл. 1. Эффективный диаметр молекулы H_2O как жесткой сферы хорошо согласуется с другими оценками из литературы, в то время как эффективный диаметр атома Ar оказался заниженным на 30–40%. Вероятно, это обусловлено тем, что оценки производились по свойствам чистого Ar. Эффективный размер атома в растворителе может отличаться от него.

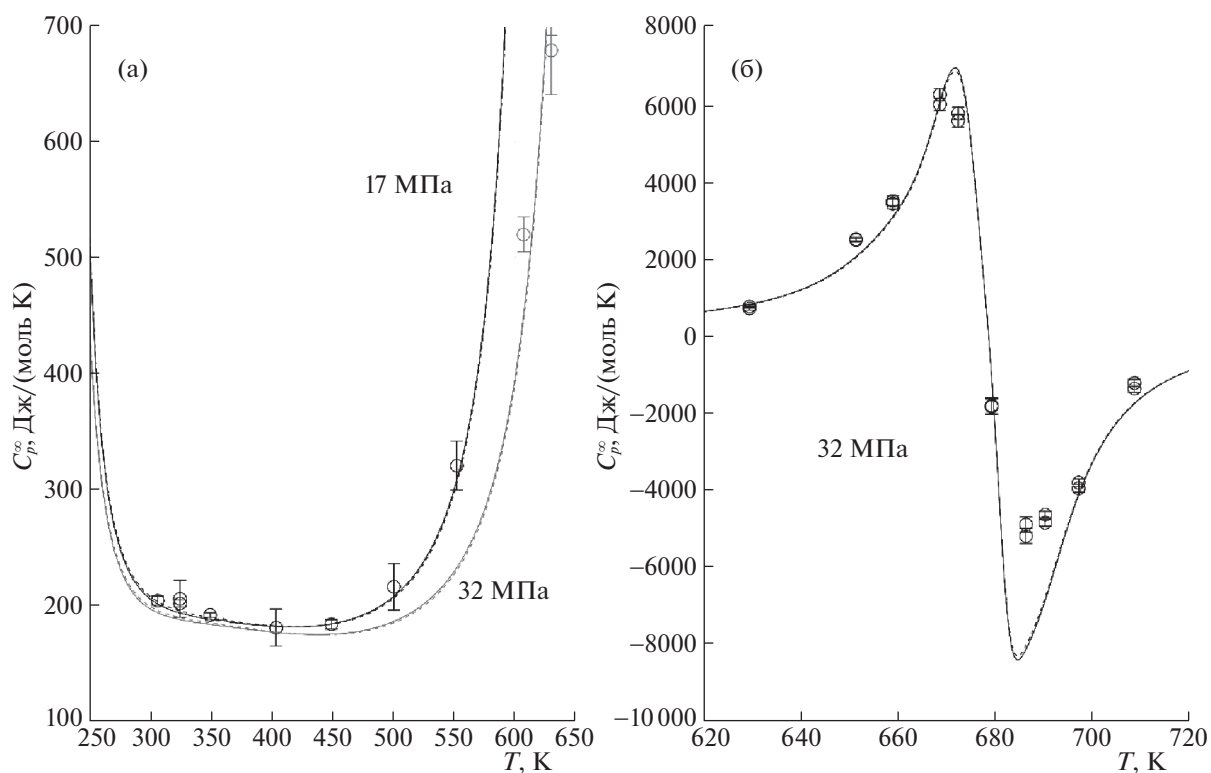


Рис. 5. Стандартная теплоемкость Ag в H_2O при $p = 17$ и 32 МПа. Сплошная линия – расчет по параметрам, полученным оптимизацией по всем данным, пунктир – предсказание модели на основе данных при 298.15 К, символы – экспериментальные данные ($\circ$ – [46, 47]).

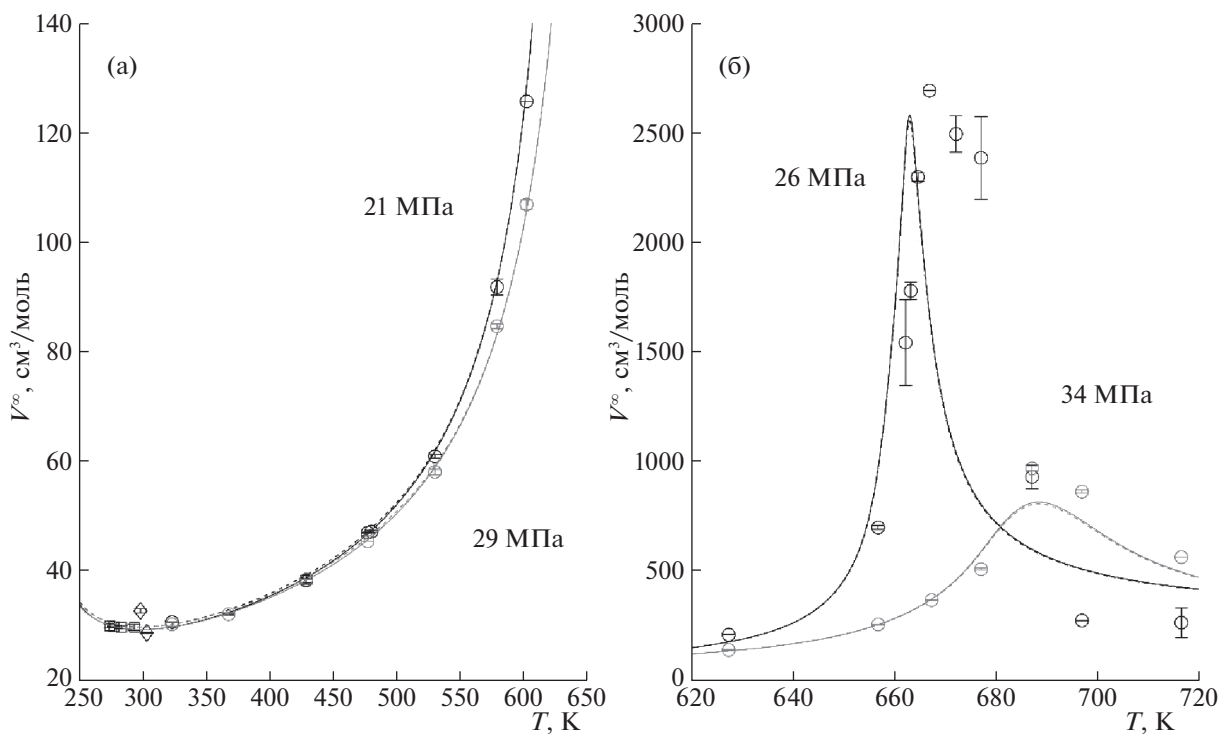


Рис. 6. Стандартный объем Ag в H_2O при $p = 21$ и 29 (а), 26 и 32 МПа (б). Сплошная линия – расчет по параметрам, полученным оптимизацией по всем данным, пунктир – предсказание модели на основе данных при 298.15 К, символы – экспериментальные данные ($\square$ – [44], $\diamond$ – [45], $\circ$ – [48]).

Косвенным подтверждением высокой точности модели и, в частности, параметров притяжения (λ , ϵ_{12}) служит прекрасное соответствие между расчетными и экспериментальными значениями вириального коэффициента B_{12} газовой смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{Ar}$. Модель прямоугольной потенциальной ямы позволяет получить для него выражение в явном виде:

$$B_{12} = \frac{2\pi}{3} N_A \sigma_{12}^3 \left[1 - (\lambda^3 - 1) \left(\exp\left(\frac{\epsilon_{12}}{RT}\right) - 1 \right) \right],$$

где N_A — число Авогадро.

Как видно из рис. 7, с учетом высоких погрешностей измерения, модель также удовлетворительно предсказывает значения координационного числа N_c .

Напомним, что сведения о коэффициенте B_{12} и координационном числе N_c не использовались при оптимизации модели, однако полученное описание хорошо согласуется с экспериментальными данными и квантово-химическим расчетом. Способность модели предсказывать B_{12} можно рассматривать как еще одно подтверждение корректности и прогнозирующей способности предложенной модели.

Таблица 1. Параметры уравнения состояния бесконечно разбавленного раствора Ar в H_2O (I и II — оптимизация по всему набору и по ограниченному набору данных, III — рекомендованные значения из литературы)

Параметр	I	II	III
$\sigma_1, \text{\AA}$	3.119	3.126	2.922 [16] 2.90–3.00 [22] 3.03 [27]
$\sigma_2, \text{\AA}$	2.181	2.173	3.400 [12] 3.241 [16] 3.47 [49]
λ	1.710	1.744	
$\epsilon_{12}, \text{Дж/моль}$	1078	1028	1106 [12]

Экстраполирующая способность модели

Данные о стандартных свойствах и параметрах гидратации различных веществ порой весьма ограничены. В связи с этим важным показателем качества уравнения состояния бесконечно разбавленного раствора является его способность к предсказанию свойств на основе небольшого набора данных.

Для проверки модели мы оптимизировали ее параметры на ограниченном наборе данных по ΔG_h , ΔH_h , V^∞ и N_c при низких температурах (табл. 2).

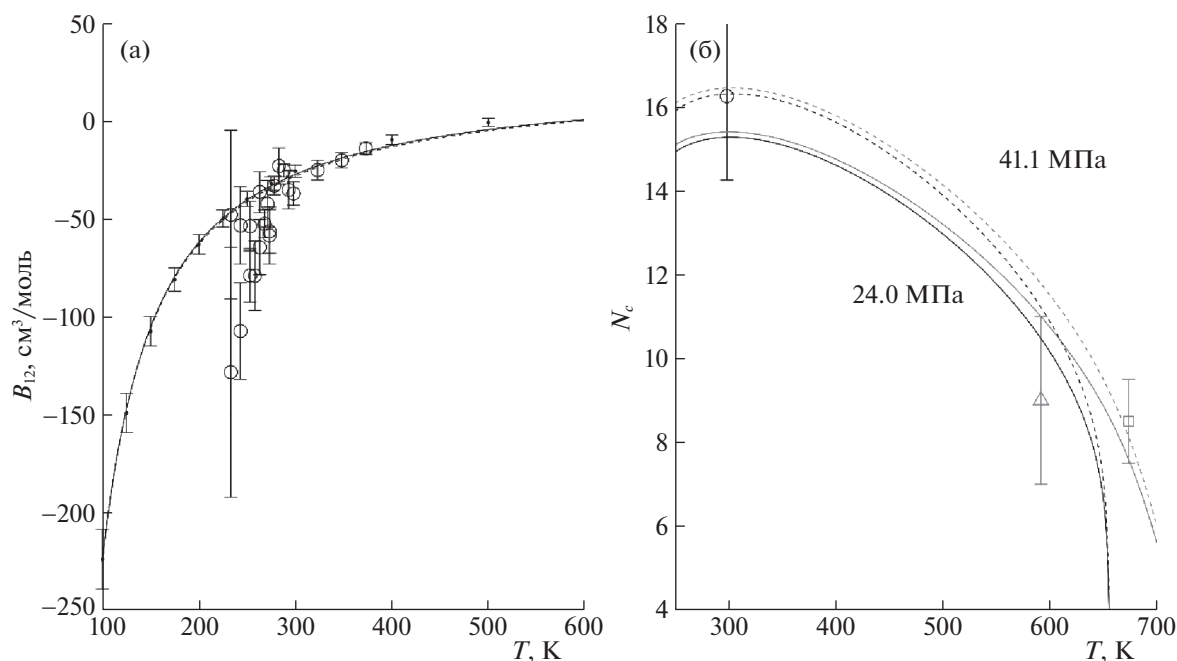


Рис. 7. а — Вириальный коэффициент B_{12} газовой смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{Ar}$; б — среднее координационное число Ar в H_2O . Сплошная линия — расчет по параметрам, полученным оптимизацией по всем данным, пунктирная линия — предсказание модели на основе данных при 298.15 К, символы — экспериментальные данные ((а) $\circ$ — обзор [50]; (б) $\circ$ — [51], $\triangle$ — [52], $\square$ — [53]) и квантово-химический расчет ((а) $\bullet$ — [50]).

Таблица 2. Набор данных, использованных для проверки предсказательной способности модели

Свойство		Условия, источник
ΔG_h , кДж/моль	26.25	298.15 К, 0.1 МПа [35]
ΔH_h , кДж/моль	12.01	298.15 К, 0.1 МПа [40]
V^∞ , см ³ /моль	29.69	293.15 К, 0.1 МПа [44]
N_c	16.3	298.15 К, 24 МПа [51]

Полученные значения параметров приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 3–7, модель, параметризованная при помощи сокращенного набора данных, практически не отличается от основной модели. Относительное расхождение между свойствами, предсказанными двумя моделями, не превышает 1.5% в исследованной области температур и давлений. Из этого можно сделать вывод, что предложенное уравнение состояния обладает высокой экстраполирующей способностью и может корректно предсказывать поведение системы в широком диапазоне температур и давлений, включая сверхкритическую область воды с использованием только данных при 298.15 К и 0.1 МПа.

Таким образом, несмотря на теоретическую простоту модели и малое количество параметров, предложенное уравнение состояния бесконечно разбавленного раствора способно удовлетворительно описать параметры растворения (гидратации) и стандартные свойства инертного газа в воде. Оно пригодно для описания стандартных свойств в сверхкритической области как при низких, так и высоких плотностях флюида. Предложенное уравнение состояния также может использоваться для предсказания стандартных свойств в широком диапазоне температур и давлений на основе ограниченного набора данных.

Для доказательства универсальности предложенного подхода планируется рассмотреть в будущем возможные улучшения модели на примере более сложных систем.

Приложение А

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ИНЕРТНОГО ГАЗА

Свойства компонента при бесконечном разбавлении обозначаются символом ∞ (Z^∞).

$$G^\infty = G_{id}^\circ + \Delta G_h,$$

$$G_{id}^\circ = G_{id}|_{p=p^\circ},$$

$$\frac{\Delta G_h}{RT} = \frac{\Delta G_{ss}}{RT} + \frac{\Delta G_{cav}}{RT} + \frac{\Delta G_{att}}{RT},$$

$$\frac{\Delta G_{ss}}{RT} = \ln \frac{RT}{p^\circ V_1},$$

$$\frac{\Delta G_{cav}}{RT} = \frac{3\eta d}{(1-\eta)} + \frac{3\eta(2-\eta)(1+\eta)d^2}{(1-\eta)^2} + \frac{\eta(1+\eta+\eta^2-\eta^3)d^3}{(1-\eta)^3} + \ln(1-\eta),$$

$$\frac{\Delta G_{att}}{RT} = -\frac{\varepsilon_{12}N_c}{RT},$$

$$N_c = \frac{4\pi}{3}(\lambda^3 - 1)\rho_1\sigma_{12}^3 \frac{(1 + 0.57\rho_1\sigma_1^3)\exp\left(\frac{\alpha\varepsilon_{12}}{RT}\right)}{1 + \rho_1\sigma_{12}^3 \left[\exp\left(\frac{\alpha\varepsilon_{11}}{RT}\right) - 1\right]},$$

$$\alpha = 1 + 0.1044\eta - 2.8469\eta^2 + 2.3785\eta^3,$$

где $d = \sigma_2/\sigma_1$, $\eta = (\pi/6)\rho_1\sigma_1^3$; σ_1 , σ_2 , ε_{12} , λ – варьируемые параметры модели;

$$\varepsilon_{11} = 250R.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plyasunov A.V., Korzhinskaya V.S., O'Connell J.P. // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 498. P. 9.
2. Plyasunov A.V., Korzhinskaya V.S. // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 521. P. 112690.
3. Plyasunov A.V., Korzhinskaya V.S. // Fluid Phase Equilib. 2021. V. 529. P. 112872.
4. Majer V., Sedlbauer J., Wood R.H. // Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures / Ed. by D.A. Palmer. N.Y.: Elsevier Ltd., 2004. P. 99.
5. Sedlbauer J., O'Connell J.P., Wood R.H. // Chem. Geol. 2000. V. 163. № 1–4. P. 43.
6. Akinfiev N.N., Diamond L.W. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 4. P. 613.
7. Plyasunov A.V., O'Connell J.P., Wood R.H. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64, № 3. P. 495.
8. Plyasunov A.V., O'Connell J.P., Wood R.H. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 16. P. 2779.
9. Plyasunov A.V., O'Connell J.P., Wood R.H. et al. // Fluid Phase Equilib. 2001. V. 183–184. P. 133.
10. Mei Y., Liu W., Brugger J. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 226. P. 84.
11. Hu Y., Lüdecke D., Prausnitz J. // Fluid Phase Equilib. 1984. V. 17. № 2. P. 217.
12. Hu Y., Xu Y.-N., Prausnitz J. // Fluid Phase Equilib. 1985. V. 23. № 1. P. 15.
13. Ben-Naim A., Marcus Y. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 4. P. 2016.
14. Cooney W.R., Connell J.P. // Chem. Eng. Commun. 1987. V. 56. № 1–6. P. 341.
15. O'Connell J.P., Sharygin A.V., Wood R.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 8. P. 2808.

16. *de Souza L.E.S., Ben-Amotz D.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 11. P. 9858.
17. *Ben-Amotz D., Omelyan I.P.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 20. P. 9401.
18. *Matyushov D.V., Ladanyi B.M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 15. P. 5815.
19. *Pierotti R.A.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 717.
20. *Ben-Amotz D.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 18. P. 184504.
21. *Pohorille A., Pratt L.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 13. P. 5066.
22. *Floris F.M., Selmi M., Tani A. et al.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 16. P. 6353.
23. *Ashbaugh H.S., Pratt L.R.* // Rev. Mod. Phys. 2006. V. 78. № 1. P. 159.
24. *Bickes R.W., Duquette G., van den Meijdenberg C.J.N. et al.* // J. Phys. B At. Mol. Phys. 1975. V. 8. № 18. P. 3034.
25. *Cao D., Wang W.* // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. № 11. P. 2099.
26. *Lee R.J., Chao K.C.* // Mol. Phys. 1987. V. 61. № 6. P. 1431.
27. *Trejos V.M., Pizio O., Sokolowski S.* // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 473. P. 145.
28. *Neff R.O., McQuarrie D.A.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 3. P. 413.
29. *More J.J.* // Numerical analysis. 1978. P. 105.
30. *Wagner W., Prueß A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 2. P. 387.
31. *Fernández D.P., Goodwin A.R.H., Lemmon E.W. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. № 4. P. 1125.
32. *Voskov A.L., Kovalenko N.A.* // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 507. P. 112419.
33. *Potter R.W., Clynné M.A.* // J. Solution Chem. 1978. V. 7. № 11. P. 837.
34. *Crovetto R., Fernández-Prini R., Japas M.L.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 2. P. 1077.
35. *Solubility Data Series. Volume 4. Argon* / Ed. by H.L. Clever. N.Y.: Pergamon Press, 1980. 331 p.
36. *Rettich T.R., Battino R., Wilhelm E.* // J. Solution Chem. 1992. V. 21. № 9. P. 987.
37. *Krause D., Benson B.B.* // J. Solution Chem. 1989. V. 18. № 9. P. 823.
38. *Belonoshko A., Saxena S.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. № 10. P. 3611.
39. *Belonoshko A.B., Shi P., Saxena S.K.* // Comput. Geosci. 1992. V. 18. № 9. P. 1267.
40. *Olofsson G., Oshodj A.A., Qvarnström E. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. № 11. P. 1041.
41. *Dec S.F., Gill S.J.* // J. Solution Chem. 1985. V. 14. № 6. P. 417.
42. *Крестов Г.А., Пророков В.Н., Долотов В.В.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 238.
43. *Alexander D.M.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 6. P. 994.
44. *Watanabe H., Iizuka K.* // Metrologia. 1985. V. 21. № 1. P. 19.
45. *Zhou T., Battino R.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. № 2. P. 331.
46. *Biggerstaff D.R., White D.E., Wood R.H.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 20. P. 4378.
47. *Biggerstaff D.R., Wood R.H.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 7. P. 1994.
48. *Biggerstaff D.R., Wood R.H.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 7. P. 1988.
49. *Nezbeda I., Aim K.* // Fluid Phase Equilib. 1984. V. 17. № 1. P. 1.
50. *Hodges M.P., Wheatley R.J., Harvey A.H.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 15. P. 7169.
51. *Broadbent R.D., Neilson G.W.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100, № 10. P. 7543.
52. *Sullivan D.M., Neilson G.W., Fischer H.E.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 1. P. 339.
53. *Botti A., Bruni F., Isopo A. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 1. P. 235.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК: 543.552

ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ ПЕРВЫХ
АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОСПИРТОВ© 2023 г. Р. В. Архипов^a, М. Н. Родникова^{b,*}, И. А. Солонина^b, А. Б. Разумова^c^aКазанский федеральный университет, Казань, Россия^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия^cФГБОУ Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, Ярославль, Россия

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

Поступила в редакцию 13.06.2022 г.

После доработки 23.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

Методом ^1H ЯМР с использованием импульсного градиента магнитного поля и применением последовательности стимулированного эха измерены коэффициенты самодиффузии (КСД) молекул 3-амино-1-пропанола (ЗАП), моноэтаноламина (МЭА) и воды во всем интервале концентраций и диапазоне температур от 293 до 333 К. Установлено, что исследуемые аминоспирты и вода создают трехмерную, близкую к тетраэдричности, сетку водородных связей между молекулами системы. Показано, что эта сетка обладает устойчивостью в жидкой фазе, несмотря на подвижность молекул, образующих эту сетку. Исследован механизм подвижности молекул. Показано, что зависимость КСД-молекул указанных аминоспиртов и их водных растворов линейно зависит от температуры. Сделан вывод, что механизм подвижности молекул имеет активационный характер. Для проверки данной гипотезы и расшифровки механизма рассчитаны энергии активации процесса самодиффузии для всех исследуемых молекул в системах вода–аминоспирт. Полученные величины энергий активации подвижности молекул аминоспиртов в водных системах близки по значению, что позволяет сделать вывод о взаимодействиях, приводящих либо к смешанным пространственным сеткам вода–аминоспирт, либо к ассоциациям молекул аминоспирт–вода в жидкой фазе.

Ключевые слова: метод ^1H ЯМР, коэффициент самодиффузии, аминоспирты, водные растворы

DOI: 10.31857/S0044453723050047, EDN: MQCITA

Алифатические аминоспирты — жизненно важные соединения. Благодаря наличию в их молекулах гидроксильной и аминной групп, они образуют, как и вода, пространственные сетки водородных связей и входят в состав белков. Наличие сеток Н-связей обуславливает плохую кристаллизацию и сильное переохлаждение жидкой фазы, что широко применяется в криобиологии для длительного хранения живых клеток, тканей и органов [1].

На рис. 1 представлены наиболее вероятные конформации молекул МЭА (моноэтаноламин) и ЗАП (3-амино-1-пропанол) в газовой и жидкой фазах [2]. Вместе с тем, в твердой фазе для данных соединений реализуются только транс-конформации молекул [3].

Физико-химические свойства МЭА, ЗАП и воды приведены в табл. 1 [2, 4].

Анализ физико-химических характеристик из табл. 1 показал, что молекула ЗАП обладает наибольшими дипольным моментом и электродонорным числом (DN_{SbCl_5}).

ЗАП в жидкой фазе имеет наименьшую плотность, наибольшую вязкость и высокую температуру переохлаждения жидкой фазы из представленных в таблице веществ. Величины изотерми-

Таблица 1. Физико-химические свойства МЭА, ЗАП и H_2O [2, 4]

Параметр	МЭА	ЗАП	H_2O
M , г/моль	61	75	18
$T_{\text{пл}}$, °С	10.3	11	0
$T_{\text{кип}}$, °С	170	187	100
$T_{\text{переохл}}$, °С	38	43	40
$\Delta_{\text{вар}}H$, кДж/моль	49.83	49.59	40.66
$\mu^{(25^\circ\text{C})}$, D	2.27	2.67	1.83
DN_{SbCl_5}	41	43	18
$\rho^{(25^\circ\text{C})} \times 10^{-3}$, кг/м ³	1.012	0.982	0.997
$\eta^{(25^\circ\text{C})} \times 10^3$, Па с	18.95	27.70	0.89
$\beta_{\text{T}} \times 10^{11}$, Па ⁻¹	39.6	38.9	45.28

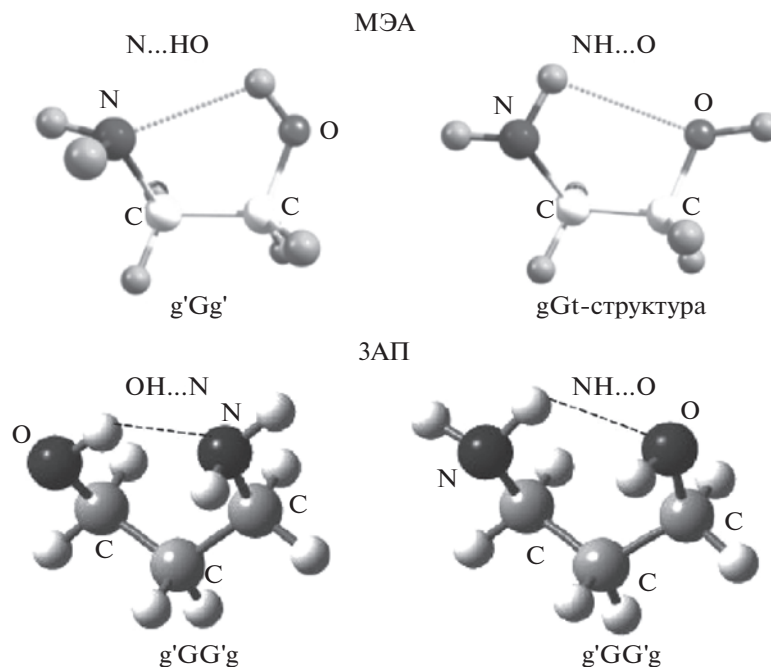


Рис. 1. Конформации молекул МЭА и 3АП в газовой и жидкой фазах [2].

ческой сжимаемости 3АП и МЭА практически одинаковы и отличаются на $0.7 \times 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

Наличие в структурах исследуемых веществ больше двух доноров и двух акцепторов протонов позволяет образовывать трехмерные пространственные сетки Н-связей. Структуры сеток показывают высокую степень тетраэдричности, так как в их реакционных группах у атомов N и O электронные оболочки обладают sp^3 -гибридизацией. Можно выделить основные свойства данных сеток: устойчивость, лабильность, упругость и связь всех видов движений молекул, образующих сетку [4].

Свойство сеток, связанное с подвижностью молекул, вызывает наибольший интерес исследователей, так как растворители, обладающие такой же подвижностью и структурой сетки, как у воды, как правило, полностью смешиваются с водой, образуя смешанные сетки водородных связей с V-структурами [5–8].

В рамках настоящей работы исследовалась трансляционная подвижность молекул первых алифатических аминоспиртов – МЭА и 3АП путем анализа коэффициентов самодиффузии рассматриваемых систем. Стоит отметить тот факт, что как поступательная, так и вращательная подвижности молекул воды имеют френкелевский активационный характер по типу: скачок–ожидание [9, 10]. Такой же характер подвижности показан и для первых представителей диолов, что связано с особенностью характеристик пространственной сетки Н-связей в жидкой фазе [11].

Для расчета энергии активации и определения состояния молекул в водных системах 3АП и МЭА были измерены коэффициенты самодиффузии молекул растворов во всей области концентраций аминоспиртов и в широком интервале температур. Стоит отметить, что именно водные системы аминоспиртов широко применяются в криобиологии [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы МЭА и 3АП были приготовлены гравиметрическим методом. Для приготовления образцов использовались МЭА марки “Acros” 99%, 3АП марки “Acros” 99% без дополнительной очистки и H_2O – Milli-Q.

Исследование трансляционной подвижности молекул в водных растворах аминоспиртов различной концентрации проводилось методом ЯМР при помощи последовательности стимулированного эха с градиентом магнитного поля на спектрометре AVANCE 400 IIITM фирмы Bruker. Используемый диффузионный датчик ЯМР позволяет проводить эксперименты с импульсным градиентом магнитного поля с максимальной величиной 28 Тл/м. Регистрация спектров проводилась на ядрах ^1H с частотой резонанса 400 МГц. Температурный диапазон датчика составляет от -40 до $+80^\circ\text{C}$ с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Задание и контроль температуры образца обеспечивались блоком термостатирования.

Таблица 2. Коэффициенты самодиффузии образца ЗАП в зависимости от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$\text{КСД} \times 10^{11} \text{ м}^2/\text{с}$	4.73	6.43	8.54	11.12	14.29	17.93	22.30	27.20	33.02

Таблица 3. Значения коэффициента самодиффузии образца МЭА в зависимости от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$\text{КСД} \times 10^{11} \text{ м}^2/\text{с}$		7.96	9.70	11.71	13.92	16.46	19.39	22.86	26.26

Таблица 4. Значения коэффициента самодиффузии молекул воды от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$\text{КСД} \times 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$	2.03	2.31	2.66	3.03	3.40	3.74	4.25	4.67	5.02

Последовательность измерений — стимулированное эхо, время диффузии 21 мс, максимальная амплитуда импульсного градиента варьировалась от 5 Тл/м до 10 Тл/м в зависимости от температуры, длительность импульсного градиента 0.7 мс, число точек на диффузионном затухании (ДЗ) 25, число сканирований восемь, период перезапуска последовательности 10 с. Погрешность измерения коэффициента самодиффузии (КСД) не превышала 10%.

На первом этапе были исследованы чистые аминокислоты — ЗАП и МЭА

Известно, что первичной информацией, получаемой в ходе ЯМР-эксперимента с импульсным градиентом магнитного поля, является зависимость амплитуды сигнала стимулированного эха от квадрата величины импульсного градиента — диффузионное затухание. В связи с тем, что при регистрации диффузионного затухания в системах водных растворов аминокислот вклад в амплитуду эха также дает сигнал от молекул воды, применялась селективная регистрация диффузионного затухания только для молекул аминокислот и воды, основываясь на аппаратной возможности измерения диффузионного затухания в спектрально-разрешенном режиме.

Сначала были проведены измерения чистых аминокислот и воды. В табл. 2 приведены результаты измерений КСД для чистого ЗАП, на рис. 2 представлены коэффициенты самодиффузии образца ЗАП в зависимости от температуры. Все расчеты проводились при помощи программного обеспечения Bruker TopSpin 3.1.

Представленные температурные зависимости КСД молекул ЗАП в объеме в измеренном температурном интервале оказываются практически линейными, что свидетельствует о механизме подвижности как активационном процессе скачок—

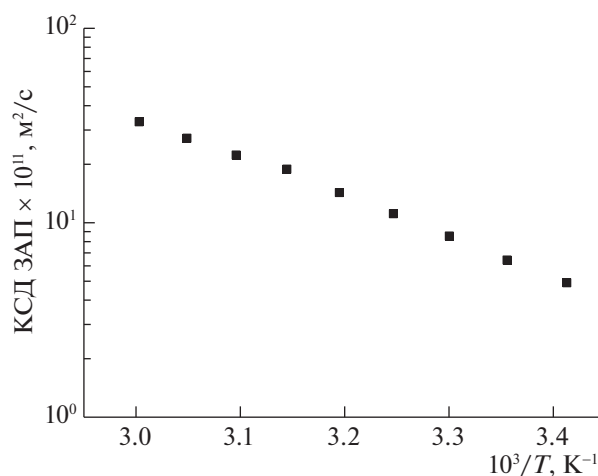
ожидание и позволяет аналитически описать их с помощью уравнения Аррениуса:

$$\text{КСД} \propto \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

и определить энергии активации исследуемого процесса E_a из величины тангенса угла наклона зависимости КСД от температуры, которые составили для ЗАП $E_a = 40$ кДж/моль.

В табл. 3 и на рис. 3 показана зависимость коэффициента самодиффузии молекул МЭА от температуры. А в табл. 4 и на рис. 4 — коэффициент самодиффузии молекул воды в интервале температур 20–60°С.

Представленные температурные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул ЗАП, МЭА и воды в измеренном температурном интервале практически линейны, что позволяет описать их формулой Аррениуса и определить энер-

**Рис. 2.** Температурная зависимость КСД молекул ЗАП в объеме.

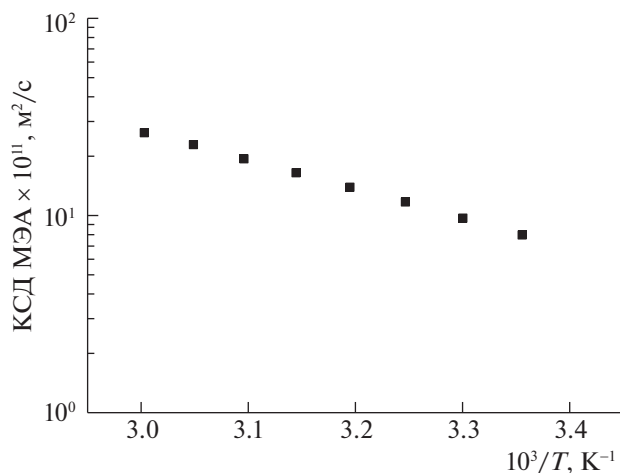


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии молекул МЭА в объеме.

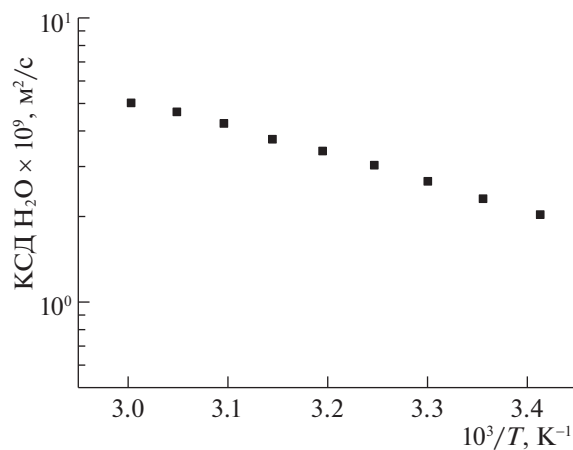


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии молекул воды.

гии активации исследуемых процессов E_a из наклона зависимости КСД от температуры. Они составили: для ЗАП $E_a = 40$ кДж/моль, для МЭА $E_a = 28.1$ кДж/моль, для H_2O $E_a = 19.2$ кДж/моль.

Температурные зависимости всех КСД линейные, что значит механизм подвижности молекул исследованных веществ — активационный: скачок-ожидание. Подчеркнем разницу коэффициентов самодиффузии в подвижно-

стях молекул аминспиртов и воды почти на два порядка (10^{-11} м²/с и 10^{-9} м²/с).

Далее рассмотрены подвижности молекул аминспиртов и воды в водных системах H_2O –ЗАП и H_2O –МЭА

Система H_2O –ЗАП. В табл. 5 и на рис. 5 приведены значения коэффициентов самодиффузии

Таблица 5. Значения коэффициента самодиффузии молекул ЗАП в зависимости от концентрации ЗАП в растворе и температуры

C , мол. %	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
	КСД $\times 10^{11}$ м²/с								
2.80	57.91	67.82	77.44	90.72	109.90	124.50	132.50	153.80	176.50
10.06	26.09	33.32	40.40	48.86	59.20	68.64	78.59	89.45	105.10
33.39	6.45	8.71	11.68	15.23	19.19	24.22	29.84	36.72	44.17
50.28	4.57	6.22	8.49	11.27	14.57	18.69	23.34	29.17	36.03
67.36	4.27	5.76	7.79	10.82	13.59	18.31	23.07	28.54	35.28
100	4.91	6.43	8.54	11.12	14.29	18.85	22.30	27.20	33.02

Таблица 6. Значения коэффициента самодиффузии молекул воды при различных концентрациях ЗАП в растворе в зависимости от температуры

C , мол. %	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
	КСД $\times 10^9$ м²/с								
0	2.03	2.31	2.66	3.03	3.40	3.74	4.25	4.67	5.02
2.80	1.62	1.91	2.20	2.49	2.88	3.25	3.60	3.98	4.41
10.06	0.76	0.92	1.11	1.30	1.56	1.81	2.09	2.38	2.70
33.39	0.15	0.20	0.26	0.33	0.41	0.51	0.62	0.75	0.90
50.28	0.11	0.12	0.16	0.21	0.26	0.33	0.40	0.50	0.61
67.36	0.09	0.10	0.13	0.15	0.18	0.21	0.26	0.31	0.39

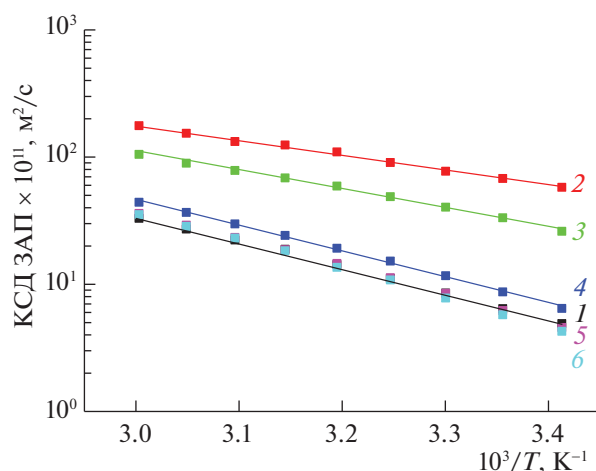


Рис. 5. Температурные зависимости КСД молекул ЗАП при различных концентрациях ЗАП в растворе (мол. %): 1 – 100, 2 – 2.80, 3 – 10.06, 4 – 33.39, 5 – 50.28, 6 – 67.36%.

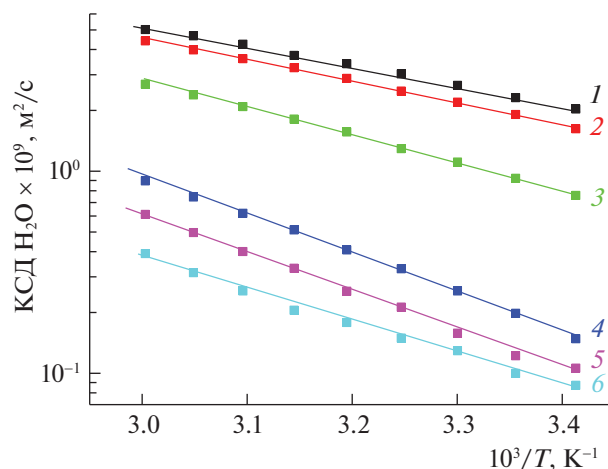


Рис. 6. Температурные зависимости КСД молекул воды при различных концентрациях ЗАП в растворе (мол. %): 1 – 0, 2 – 2.80, 3 – 10.06, 4 – 33.39, 5 – 50.28, 6 – 67.36%.

молекул ЗАП в зависимости от температуры и концентрации ЗАП в образце.

Также отмечается колоссальное увеличение КСД ЗАП при его относительно малой добавке к воде ($57.91 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$) по сравнению с чистым ЗАП ($4.91 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$). Это связано с тем, что молекула ЗАП освободилась от сетки и вошла во взаимодействие с водой.

В табл. 6 и на рис. 6 приведены значения коэффициентов самодиффузии молекул воды в зависимости от температуры и концентрации ЗАП в образце.

При относительно высоких концентрациях и температурах ЗАП в образце происходит перекрывание спектральных линий воды и H_2N -аминоспирта и разделить их вклады становится трудно.

Все температурные зависимости линейны. Следует отметить, что коэффициенты самодиффузии

молекул воды уменьшаются с увеличением добавления ЗАП вплоть до высоких концентраций.

В табл. 7 представлены энергии активации процессов самодиффузии частиц в системе H_2O –ЗАП.

Интересно, что при большой разнице в энергиях активации чистых ЗАП и воды, значения энергии активации их молекул в растворе довольно близки, вплоть до соотношения ЗАП:2 H_2O . При таком стехиометрическом соотношении компонентов была замечена наибольшая плотность водного раствора ЗАП [10]. С увеличением концентрации ЗАП после 33.39 мол. % энергия активации ЗАП увеличивается до 67.36 мол. %. При этом, энергия активации молекул воды постоянна до значений 50.28 мол. % ЗАП и уменьшается при 67.36 мол. % ЗАП. Данные факты, вероятно, связаны с изменением характера ассоциации аминокислота-вода на $2(\text{ЗАП}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Система H_2O –МЭА. В табл. 8 и на рис. 7 приведены значения коэффициента самодиффузии молекул МЭА в зависимости от температуры и концентрации МЭА в образце.

В табл. 9 и на рис. 8 приведены значения коэффициента самодиффузии молекул воды в зависимости от температуры и концентрации МЭА в образце.

В водных растворах МЭА температурная и концентрационная зависимости коэффициентов самодиффузии частиц такие же, как и в водной системе ЗАП. При относительно малой концентрации МЭА в воде подвижность молекул МЭА резко возрастает, а потом снижается до значения чистого МЭА, проходя через минимум при концентрации 65.14 мол. % МЭА. Коэффициенты самодиффузии молекул воды при добавлении МЭА уменьшаются, при этом, наименьшее значение

Таблица 7. Значения энергии активации в системе H_2O –ЗАП

C, мол. %	E_a , кДж/моль	
	ЗАП	H_2O
0	—	19.2
2.80	22.5	20.2
10.06	27.7	25.8
33.39	38.9	36.3
50.28	41.9	36.6
67.36	43.2	30.1
100	40.0	—

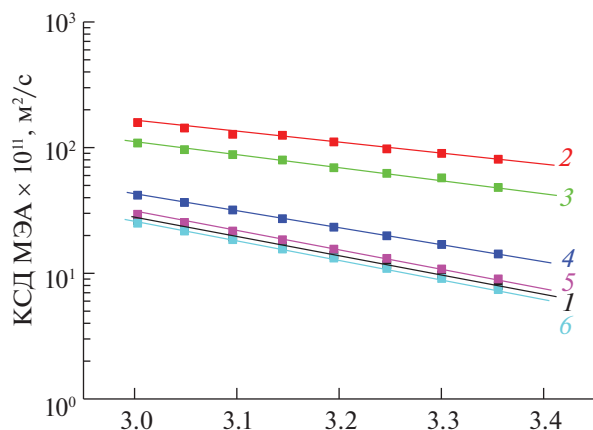


Рис. 7. Температурные зависимости КСД молекул МЭА при различных концентрациях МЭА в растворе (мол. %): 1 – 100, 2 – 2.31, 3 – 8.89, 4 – 31.54, 5 – 48.30, 6 – 65.14%.

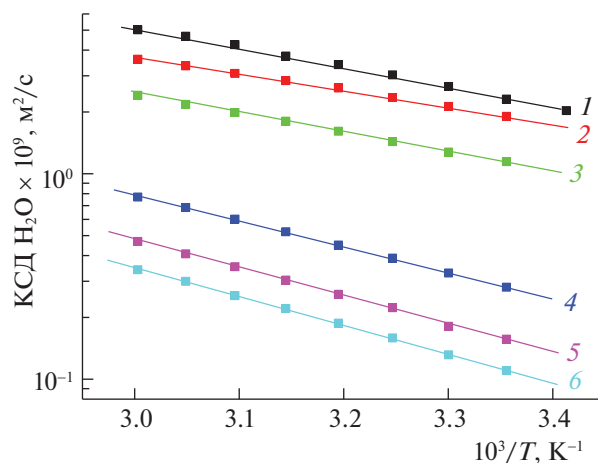


Рис. 8. Температурные зависимости КСД молекул воды при различных концентрациях МЭА в растворе (мол. %): 1 – 0%; 2 – 2.31, 3 – 8.89, 4 – 31.54, 5 – 48.30, 6 – 65.14%.

наблюдается при 65.14 мол. % МЭА. Наименьшее значение КСД воды наблюдалось при ~33 мол. % МЭА. Данный факт, вероятно, связан с образованием ассоциатов с долгим, в масштабах времени ЯМР, временем жизни. Логично, что с увеличением температуры все коэффициенты самодиффузии несколько увеличиваются.

В табл. 10 представлены энергии активации процессов самодиффузии частиц в системе H_2O –МЭА и H_2O –ЗАП (для сравнения).

Аминоспирты реагируют с водой, о чем свидетельствует большая отрицательная энтальпия смешения [12], увеличение коэффициента самодиффузии молекул аминоспирта при малых кон-

Таблица 8. Значения коэффициента самодиффузии молекул МЭА в зависимости от концентрации МЭА в растворе и температуры

C, мол. %	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
	КСД × 10 ¹¹ м ² /с								
2.31	—	80.81	89.94	97.72	111.00	125.20	127.60	143.10	158.20
8.89	—	48.11	57.43	62.32	69.07	79.57	87.96	96.22	108.80
31.54	—	14.22	16.92	19.86	23.26	27.20	31.88	36.57	41.79
48.30	—	9.01	10.81	13.14	15.57	18.48	21.66	25.39	29.49
65.14	—	7.41	9.09	10.92	13.21	15.60	18.50	21.66	25.01
100	—	7.96	9.70	11.71	13.92	16.46	19.39	22.86	26.26

Таблица 9. Значения коэффициента самодиффузии молекул воды при различной концентрации МЭА в растворе в зависимости от температуры

C, мол. %	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
	КСД × 10 ⁹ м ² /с								
0	2.03	2.31	2.66	3.03	3.40	3.74	4.25	4.67	5.02
2.31	—	1.90	2.13	2.35	2.61	2.84	3.08	3.35	3.61
8.89	—	1.15	1.28	1.44	1.61	1.80	1.99	2.18	2.40
31.54	—	0.28	0.33	0.39	0.45	0.52	0.60	0.69	0.77
48.30	—	0.16	0.18	0.22	0.26	0.30	0.35	0.40	0.47
65.14	—	0.11	0.13	0.16	0.19	0.22	0.26	0.30	0.34

Таблица 10. Значения энергии активации в системе H_2O –МЭА и в системе H_2O –ЗАП

МЭА, мол. %	E_a , кДж/моль		ЗАП, мол. %	E_a , кДж/моль	
	МЭА	H_2O		ЗАП	H_2O
0	—	19.2	0	—	19.2
2.31	15.6	15.1	2.8	22.5	20.2
8.89	18.6	17.6	10.06	27.7	25.8
31.54	25.5	24.0	33.39	38.9	36.3
48.30	28.0	26.1	50.28	41.9	36.6
65.14	28.7	26.8	67.36	43.2	30.1
100	28.1	—	100	40.0	—

центрациях (разрыв сетки аминспирта) и уменьшение коэффициента самодиффузии молекул воды. Образуются ли при этом ассоциаты – аминспирт- $2\text{H}_2\text{O}$ и аминспирт- H_2O или смешанные сетки водородных связей или и то и другое, сказать трудно. Это жидкость, в которой кроме пространственных координат, необходимо учитывать координату времени. В случае V-структур, т.е. в пикосекундном интервале времени, это смешанные сетки: в разбавленных растворах преобладает сетка воды, в концентрированных – сетка аминспирта, в средних концентрациях от ~ 30 до ~ 70 мол. % аминспирта – смешанные пространственные сетки водородных связей аминспирт – вода [4, 6, 13].

При увеличенном временном интервале смешанные сетки могут распадаться на кластеры, что требует отдельного исследования.

Самый важный вывод данной работы – трансляционная подвижность молекул, образующих

трехмерные сетки водородных связей в жидкой фазе, имеет активационный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и по программе развития Казанского федерального университета “Приоритет 2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baudor A., Cacela C., Gaurte R., Fausto R. // Cryobiology 2002. V. 44. P. 150
2. Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н. // РЭНСИТ 2020. Т. 12. № 1. С. 61.
3. Cacela C., Baudot A., Daurte M.L. et al. // J. Mol. Structure 2003. V. 649. P. 143.
4. Родникова М.Н., Агаян Г.М., Балабаев Н.К. и др. // Журн. физ. химии 2021. Т. 95. № 5 С. 770.
5. Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K. // J. Mol. Liquids 2019. V. 283. P. 374.
6. Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии 2022. Т. 96. № 5. С. 668.
7. Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н., Солонина И.А. // РЭНСИТ 2022. Т. 13. № 2. С. 157.
8. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
9. Маломуж Н.П., Фишер И.З. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 6. С. 1105.
10. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н., Сироткин Д.А. // Журн. неорганич. химии Т. 50. № 4. С. 699.
11. Родникова М.Н., Самигуллин Ф.М., Солонина И.А., Сироткин Д.А. // Журн. структур. химии 2014. Т. 55. № 2. С. 276.
12. Разумова А.Б. “Особенности физико-химических свойств аминспиртов и их водных растворов” канд диссерт. Ярославль 1994 г.
13. Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2023 в печати.

СИНТЕЗ η -КАРБИДА НИОБИЯ $Nb_3(Fe,Al)_3C$ МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЕМ В ЖИДКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. М. А. Еремина^{а,*}, С. Ф. Ломаева^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

*e-mail: mrere@mail.ru

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 22.08.2022 г.

Принята к публикации 01.11.2022 г.

Впервые методом механического сплавления Nb, Al, Fe в петролейном эфире с последующим отжигом синтезирована фаза η -карбида $Nb_3(Fe,Al)_3C$. Синтез карбида идет за счет углерода, аккумулированного из среды измельчения. Показано, что в случае использования для механосплавления стальных контейнеров и шаров возможно получение композитов на основе η -карбида без дополнительного введения железа, в формировании $Nb_3(Fe,Al)_3C$ участвует намототое железо.

Ключевые слова: η -карбид $Nb_3(Fe,Al)_3C$, механосплавление, петролейный эфир

DOI: 10.31857/S0044453723050084, **EDN:** MQNBMP

Включения η -карбидов с кубической решеткой типа M_6C группы $Fd\bar{3}m$ обнаруживается в сталях и сплавах на основе железа, а также в покрытиях, содержащих вольфрам, ниобий и молибден [1–3]. В монофазном состоянии η -карбиды со стехиометрией $(M,M')_6C$ получают карбо-термическим восстановлением порошков солей металлов в присутствии углерода (графита, сажи, нанотрубок) (например, [4]). Кроме того, η -карбиды можно получить механосплавлением (МС) порошков металлов в присутствии графита или углеводородной среды [5, 6]. Методы механосплавления, механохимического синтеза имеют большие перспективы для создания многокомпонентных фаз со структурами различной сложности и композитов на их основе [7, 8].

Тугоплавкие η -карбиды с ниобием могут быть перспективны в качестве материалов с высокой твердостью и износостойкостью, но они практически не изучены. Формирование фаз Nb_3Fe_3C наблюдали в [1–4]. Фазы η -карбидов $Nb_3(Fe,Al)_3C$ с различным соотношением железа и алюминия были синтезированы спеканием исходных компонентов при 1350°C [9]. Методом МС их не получали, хотя известно, что при использовании МС в углеводороде η -карбиды систем W–Fe и Nb–Fe формируются при более низких температурах — при 900°C [10, 11].

Формирующиеся в процессе МС карбиды, карбогидриды, гидриды и интерметаллиды способствуют интенсивному изнашиванию поверхности измельчающих тел [11]. Загрязнение мате-

риалами измельчающих тел и среды измельчения чаще всего снижает уровень свойств синтезируемого сплава. Однако в случае синтеза железосодержащих η -карбидов намот с измельчающих шаров и контейнеров из закаленной стали может быть использован на формирование η -фазы.

Цель работы — синтез фазы $Nb_3(Fe,Al)_3C$ методом механического сплавления в жидком углеводороде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза фазы $Nb_3(Fe,Al)_3C$ были взяты порошки ниобия (чистота 99.6 мас. %, ~50 мкм), алюминия (99.0 мас. %, ~60 мкм), железа (98.0 мас. %, 3–20 мкм) и графита (99.9 мас. %, ~1000 мкм). МС порошков проводили с использованием шаровой планетарной мельницы Fritsch P7 (~700 об./мин). Контейнеры (объем 45 см³) и шары (20 шт. диаметром 8 мм) сделаны из закаленной стали ШХ15. Контейнеры с порошками были заполнены петролейным эфиром доверху. Для определения оптимального варианта синтеза фазы МС проводили различными способами. Составы исходных смесей порошков и время МС показаны в табл. 1. Состав порошка NbAlFeC близок к стехиометрии Nb_3FeAl_2C . В состав порошка NbAlC не вводили железо в расчете на то, что оно может появиться в результате намота. В состав порошков NbAlFe и NbAl не вводили графит для того, чтобы выяснить роль углерода, который получают системы из петролейного эфира. Порошки отжигали 1 ч при 900°C в атмосфере Ar.

Таблица 1. Состав исходных смесей порошков и время МС (τ)

Название образца	Nb	Al	Fe	C _{графит}	Nb : Al	Nb : Fe	τ, ч
	мас. %/ат. %				мас. %		
NbAlFeC-2 и NbAlFeC-3	70/43	13/29	14/14	3/14	84 : 16	83 : 17	2 и 3
NbAlC-2 и NbAlC-3	83/50	12/25	—	5/25	87 : 13	—	2 и 3
NbAlFe-2, NbAlFe-3 и NbAlFe-5	72/50	14/33	14/17	—	84 : 16	83 : 17	2, 3 и 5
NbAl-2, NbAl-3 и NbAl-5	85/66	15/34	—	—	85 : 15	—	2, 3 и 5

Исследования фазового состава проведены на дифрактометре Rigaku MiniFlex (Rigaku Co, Япония) в CoK_α -излучении. Количественный анализ фазового состава проводился с использованием программы PHAN% [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–4 показаны дифрактограммы порошков после МС и последующего отжига. После МС в фазовом составе порошков NbAlFeC-2 и NbAlFeC-3 (рис. 1, 1 и 1, 2) присутствуют исходные компоненты (Nb, Fe, Al, графит). После 3 ч МС формируется фаза гидроксида $\text{NbH}_{0.7-0.9}$ (рис. 1, 2) за счет водорода, появившегося в результате термокаталитического разложения петролейного эфира на поверхности частиц порошка, измельчающих тел и контейнеров [13, 14].

После отжига порошков NbAlFeC-2 и NbAlFeC-3 (рис. 1, 3 и 4, табл. 2) помимо η -карбида $\text{Nb}_3(\text{Fe,Al})_3\text{C}$ образуется смесь фаз – карбиды ни-

обия и интерметаллиды Nb–Al, при этом сохраняются Nb, Fe и графит, то есть взаимодействие компонентов прошло лишь частично. В составе порошка NbAlFeC-3 увеличивается количество карбидных фаз – $\text{Nb}_3(\text{Fe,Al})_3\text{C}$, Nb_2C . Нужно отметить, что почти все исходное железо остается в виде ОЦК-фазы, то есть на данном этапе МС в формировании $\text{Nb}_3(\text{Fe,Al})_3\text{C}$ участвует в основном железо, попадающее в систему в результате намала.

На рис. 2, 1 и 2, 2 приведены дифрактограммы порошков NbAlC-2 и NbAlC-3 после МС. Сохраняются Nb, Al и графит. После 3 ч МС появляется набор линий фазы гидроксида ниобия $\text{NbH}_{0.7-0.9}$ и наблюдается значительное уширение основания первого пика ниобия, что может указывать на процесс формирования фазы сильно пересыщенного твердого раствора компонентов в ниобии. Кроме того, становится интенсивнее и шире линия вблизи угла 52–53 град. Помимо алюминия в этой области располагается первая линия ОЦК

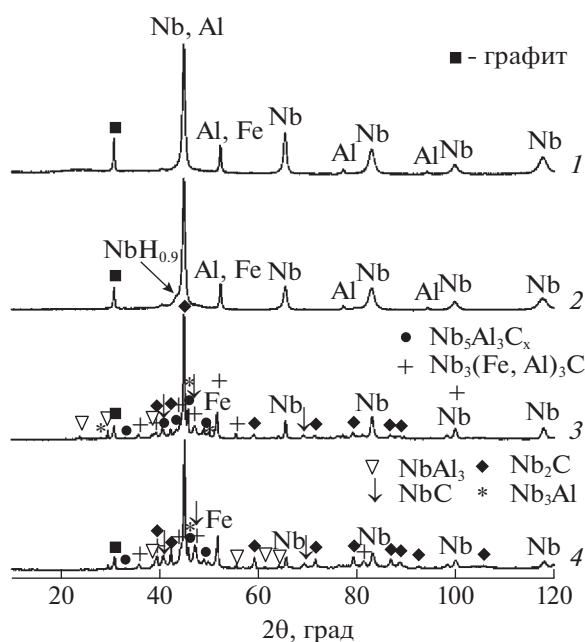


Рис. 1. Дифрактограммы порошков после (1, 2) МС и (3, 4) отжига: (1, 3) NbAlFeC-2 и (2, 4) NbAlFeC-3.

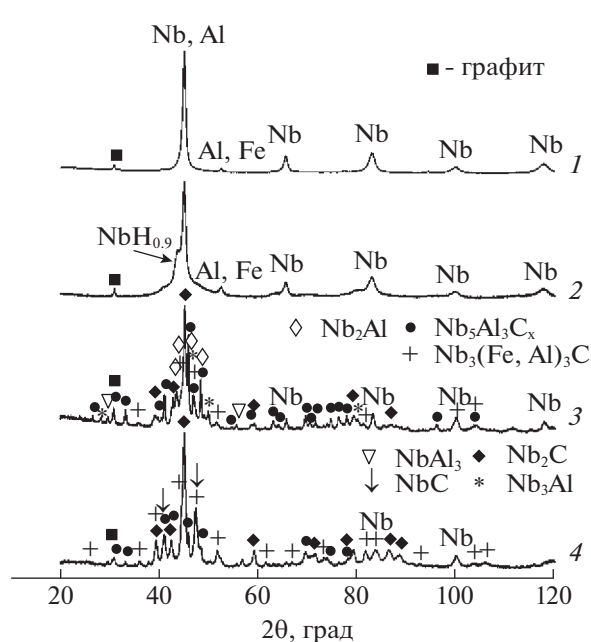


Рис. 2. Дифрактограммы порошков после (1, 2) МС и (3, 4) отжига: (1, 3) NbAlC-2 и (2, 4) NbAlC-3.

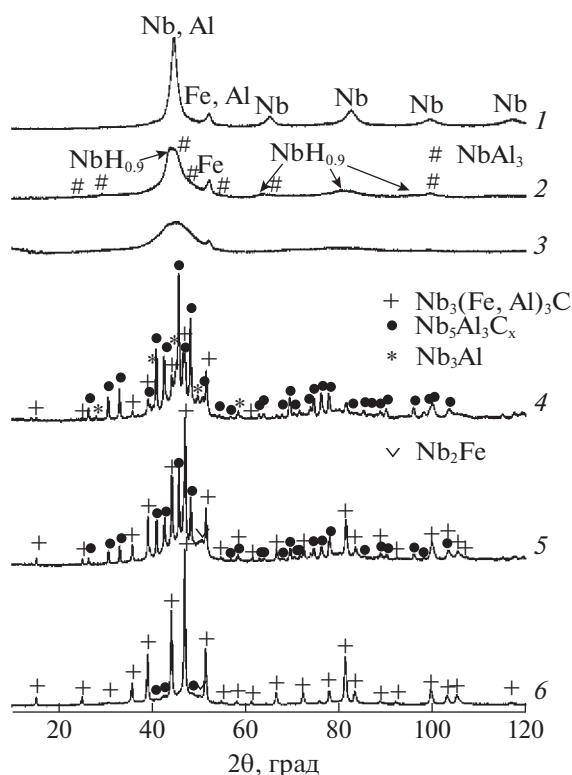


Рис. 3. Дифрактограммы порошков после (1–3) МС и (4–6) отжига: (1, 4) NbAlFe-2, (2, 5) NbAlFe-3, (3, 6) NbAlFe-5.

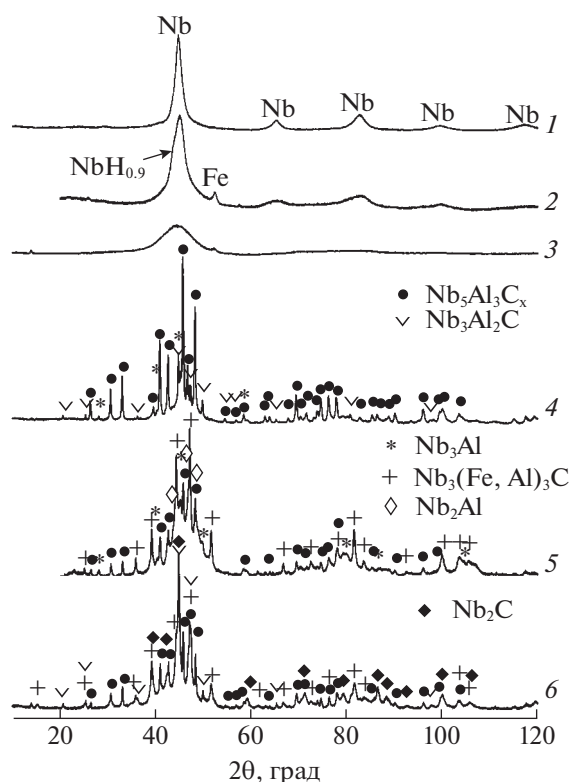


Рис. 4. Дифрактограммы порошков после (1–3) МС и (4–6) отжига: (1, 4) NbAl-2, (2, 5) NbAl-3, (3, 6) NbAl-5.

железа. Очевидно, рост ширины и интенсивности линии вызван появлением намотого железа.

Отжиг порошков NbAlC-2 и NbAlC-3 (рис. 2, 3 и 2, 4, табл. 2) приводит к формированию фаз $\text{Nb}_3(\text{Fe, Al})_3\text{C}$, карбидов ниобия и интерметаллидов Nb–Al. При этом Nb и графит частично сохраняются, как и в порошках NbAlFeC. С увеличением времени МС до 3 ч доля фазы $\text{Nb}_3(\text{Fe, Al})_3\text{C}$ возрастает в 4 раза, карбида Nb_2C – в 3 раза.

На дифрактограммах порошков NbAlFe-2 и NbAlFe-3 после МС (рис. 3, 1 и 3, 2) присутствуют линии исходных компонентов. После 3 ч МС существенная доля ниобия переходит в состав гидроксида ниобия $\text{NbH}_{0.7-0.9}$ и интерметаллида NbAl_3 . Уширение линий ниобия указывает на сильную степень разупорядочения кристаллической структуры и на возможное формирование рентгеноаморфного состояния. В составе порошка NbAlFe-5 (рис. 3, 3) присутствуют гидрид ниобия

Таблица 2. Массовые доли фаз без учета графита ($\pm 3\%$)

Порошок	$\text{Nb}_3(\text{Fe, Al})_3\text{C}$	$\text{Nb}_5\text{Al}_3\text{C}_x$	$\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$	Nb_2C	NbC	NbAl ₃	Nb_3Al	Nb_2Al	Nb	Fe	Nb_2Fe
NbAlFeC-2	17	12	—	15	5	7	4	—	24	16	—
NbAlFeC-3	26	8	—	29	7	4	—	—	15	11	—
NbAlC-2	10	34	—	10	—	3	10	20	13	—	—
NbAlC-3	40	12	—	30	12	—	—	—	6	—	—
NbAlFe-2	25	55	—	5	—	—	7	—	—	8	—
NbAlFe-3	53	28	—	—	—	—	—	—	—	—	19
NbAlFe-5	95	2	—	—	—	—	—	—	—	—	3
NbAl-2	—	73	20	—	—	—	7	—	—	—	—
NbAl-3	35	22	10	—	—	—	6	27	—	—	—
NbAl-5	41	24	16	19	—	—	—	—	—	—	—

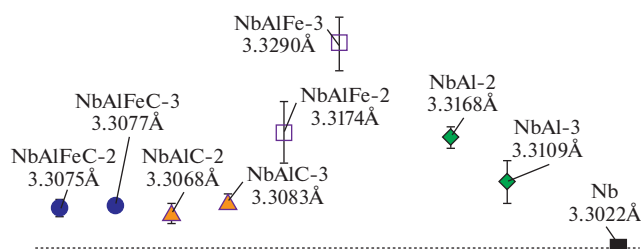


Рис. 5. Параметр решетки ниобия для МС порошков. Пунктиром показано значение для исходного ниобия. В случае NbAlFe-5 и NbAl-5 параметры определить не удалось.

$\text{NbH}_{0.7-0.9}$, рентгеноаморфная фаза и железо. Линии фазы NbAl_3 не видны, интенсивность линии железа снижается по сравнению с порошком NbAlFe-3.

После отжига порошка NbAlFe-2 (рис. 3, 4, табл. 2) формируется состав с преобладанием фазы $\text{Nb}_5\text{Al}_3\text{C}_x$. В отожженном порошке NbAlFe-3 (рис. 3, 5) доля $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ составляет около 53 мас. % (табл. 2). Расчет концентрации железа с учетом состава фазы $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$, определенного по параметру ее решетки [9], показал, что на формирование такого количества $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ расходуется около 9 мас. % железа. Остальное железо находится в составе другой фазы. На дифрактограмме (рис. 3, 5) вблизи угла 50° видна широкая линия, положение которой вероятнее всего соответствует дисперсной или сильно разупорядоченной фазе Nb_2Fe . Отжиг порошка NbAlFe-5 приводит к формированию 95 мас. % $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ с сохранением небольшой доли фаз $\text{Nb}_5\text{Al}_3\text{C}_x$ и Nb_2Fe (рис. 3, 5, табл. 2).

На дифрактограмме порошка NbAl-2 после МС (рис. 4, 1) видны только уширенные линии ниобия, что свидетельствует о растворении алюминия и формировании твердого раствора на основе ниобия. В составе порошка NbAl-3 (рис. 4, 2) появляется железо, есть признаки формирования гидрида ниобия, наблюдается уширение основания первого пика ниобия, связанное с появлением рентгеноаморфной фазы. Подобное наблюдалось при МС $\text{Nb}_{50}\text{Al}_{50}$ [15]. С ростом времени МС доля ниобия снижется, увеличивается доля гидрида и рентгеноаморфной фазы (рис. 4, 3).

После отжига NbAl-2 (рис. 4, 4, табл. 2) в составе порошка преобладает фаза $\text{Nb}_5\text{Al}_3\text{C}_x$. Увеличение длительности МС (порошки NbAl-3 и NbAl-5) приводит к появлению фазы $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ вместо $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$ (рис. 4, 5 и 4, 6). В составе отожженного NbAl-5 доля $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ несколько увеличивается и появляется заметная доля карбида ниобия Nb_2C . В данном случае доля

$\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ определяется количеством намолотого железа.

Из сравнения фазовых составов полученных порошков (табл. 2) видно, что наибольшая доля (~95 мас. %) η -карбида $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ получается в порошке NbAlFe-5. Формирование около 40 мас. % карбида в порошках NbAlC-3 и NbAl-5 определяется долей намолотого железа. С учетом состава η -карбида [9] расчетная доля намолотого железа в порошке NbAl-5 — 10 мас. %, в NbAlC-3 и NbAlFeC-3 — 5 мас. %, в NbAlFe-5 — около 1 мас. %.

Об эффективности сплавления компонентов можно судить по исчезновению линий алюминия и железа и изменению параметра решетки ниобия. На рис. 5 показаны параметры ОЦК решетки исходного ниобия и МС порошков. Литературные данные [16, 17] свидетельствуют о том, что растворение алюминия и железа в ниобии приводит к снижению параметра его решетки. При предельной растворимости железа или алюминия в ниобии его параметр составляет 3.282 или 3.276 Å соответственно. Растворение водорода, углерода, азота значительно увеличивает параметр решетки ОЦК Nb. Так, для состава ОЦК фазы $\text{NbH}_{0.68}$ получен параметр решетки 3.41 Å [18].

Полученные нами параметры решетки заметно выше, чем у исходного ниобия (рис. 5), т.е. во всех случаях речь идет о растворении в ниобии больших количеств водорода и углерода. Наиболее высокие значения параметра решетки получены для порошка NbAlFe-3. Поскольку железо активно катализирует процесс разложения углеводорода, то введение его в исходный состав сплава приводит к большей скорости насыщения порошка водородом и углеродом. Наименьшие значения параметра решетки характерны для составов с графитом. Графит, будучи лубрикантом, затрудняет измельчение и сплавление металлических частиц, экранируя их поверхность.

Интересно отметить, что для фазы намолотого железа в порошках NbAl и NbAlC, а также железа, введенного в состав порошков NbAlFe, характерна большая ширина и небольшая интенсивность, при этом параметр ОЦК решетки не отличается от исходного железа — 2.865(1) Å, т.е. железо находится в наноструктурном или сильно разупорядоченном состоянии. Наноструктурное железо быстрее взаимодействует с другими компонентами в процессе МС и участвует в образовании рентгеноаморфной фазы (см. порошки NbAl-5 и NbAlFe-5). Железо в составе порошка NbAlFeC не успевает перейти в наноструктурное состояние за 2–3 ч МС, очевидно, из-за влияния графита.

Для отожженных порошков NbAl-2, NbAl-3 и NbAl-5 расчет доли углерода в фазах показал, что в процессе МС из петролейного эфира аккумулируется около 1.4, 2 и 3 мас. % углерода, соответственно. Расчет количества углерода в фазах (без

учета графита) отожженного порошка NbAlC-3 дает порядка 3 мас. %. Это означает, что на начальных этапах МС в жидких углеводородах графит не является основным источником углерода и практически не участвует в процессах карбидообразования при последующей термообработке.

При термообработке формирование η -карбида $Nb_3(Fe,Al)_3C$ происходит как на базе рентгеноаморфной фазы, так и на базе ОЦК твердого раствора. Однако в последнем случае доля карбидов будет меньше, как это наблюдается для порошков, механосплавленных в течение 2 и 3 ч.

Таким образом, в работе показана возможность синтеза фазы η -карбида $Nb_3(Fe,Al)_3C$ и композитов на его основе методом механического сплавления порошков Nb, Al, Fe в жидком углеводороде с последующей термообработкой. Основным источником углерода для образования η -карбида служит среда измельчения (петролейный эфир). В случае использования для МС стальных контейнеров и шаров возможно получение композитов с различным содержанием фазы $Nb_3(Fe,Al)_3C$ без введения железа в исходную смесь, поскольку синтез фазы идет за счет намотного железа.

Работа выполнена в рамках ГЗ Минобрнауки РФ (№ ВВ_2021_121030100003-7) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chaus A.S., Braëik M., Sahul M., Tittel V.* // Metal Sci. Heat Treatment 2020. V. 62. № 7–8. P. 489. <https://doi.org/10.1007/s11041-020-00590-5>
2. *Zhan J.M., Bi H.Y., Li M.C.* // Sci. China Tech. Sci. 2022. V. 65. P. 169. <https://doi.org/10.1007/s11431-021-1865-7>
3. *Malfliet A., Momprou F., Chassagne F. et al.* // Met. Mater. Trans. A. 2011. V. 42. № 3333. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0745-5>
4. *Shengda G., Tao S., Rui B. et al.* // Rare Metal Mater. Eng. 2018. V. 47. № 7. P. 1986. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(18\)30169-3](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(18)30169-3)
5. *Kwon Y.J., Yoo J.S., Park S.K. et al.* // J. Korean Soc. Heat Treat. 2018. V. 31. № 4. P. 165. <https://doi.org/10.12656/jksht.2018.31.4.165>
6. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Kharanzhevsky E.V. et al.* // Proc. Struct. Integrity. 2021. V. 32. P. 284. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2021.09.040>
7. *Michalchuk A.A.L., Boldyreva E.V., Belenguer A.M. et al.* // Frontiers in Chemistry. 2021. V. 9. № 685789. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789>
8. *Konstanchuk I.G., Boldyrev V.V., Bokhonov B.B., Ivanov E.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 75. № 10. P. 1723.
9. *Reiffenstein E., Nowotny H., Benesovsky F.* // Mh. Chem. 1965. V. 96. № 5. P. 1543. <https://doi.org/10.1007/bf00902087>
10. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Lyalina N.V. et al.* // Mater. Tod.: Proc. 2020. V. 25. P. 356. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.089>
11. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Kharanzhevsky E.V. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2022. V. 105. P. 105837. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105837>
12. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. P. 309. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
13. *Kaneyoshi T., Takahashi T., Motoyama M.* // Scr. Metall. Mater. 1993. V. 29. P. 1547.
14. *Lomayeva S.F.* // Phys. Met. Metallogr. 2007. V. 104. № 4. P. 388. <https://doi.org/10.1134/S0031918X07100092>
15. *Hellstern E., Schultz L., Bormann R., Lee D.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. P. 1399. <https://doi.org/10.1063/1.99989>
16. *Paul E., Swartzendruber L.J.* // Bull. Alloy Phase Diagr. 1986. V. 7. P. 248.
17. *Jorda J.L., Flükiger R., Muller J.* // J. Less-common Met. 1980. V. 75. P. 227. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90120-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90120-4)
18. *Komjathy S.* // J. Less-Common Met. 1960. V. 2. P. 466.

РЕЗОНАНСНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ 5-МЕТИЛ-УРИДИНА И 3'-ДЕЗОКСИТИМИДИНА

© 2023 г. М. В. Муфтахов^{а,*}, Р. Ф. Туктаров^а

^аИнститут физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, 450075, Уфа, Россия

*e-mail: LMSNI@anrb.ru

Поступила в редакцию 30.09.2022 г.

После доработки 24.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов исследованы процессы резонансного присоединения электронов молекулами нуклеозидов 5-метил-уридина и 3'-дезокситимидина в диапазоне энергии электронов 0–14 эВ. Установлено, что они подобны таковым в ранее исследованных нуклеозидах — урине, дезоксиурине, тимидине. Выявлены основные каналы фрагментации молекулярных ионов и определены абсолютные сечения образования осколочных ионов. Обнаружено, что интенсивность процесса разрыва гликозидной связи в 3'-дезокситимидине в области низких энергий на два с половиной порядка меньше такового в ставудине. Это указывает на перспективность замены антиретровирусного препарата ставудина на 3'-дезокситимидин при необходимости лучевой терапии онкозаболеваний, возникающих как осложнения ВИЧ.

Ключевые слова: резонансный захват электронов, отрицательные ионы, нуклеозиды, 5-метил-уридин, 3'-дезокситимидин, антиретровирусные препараты

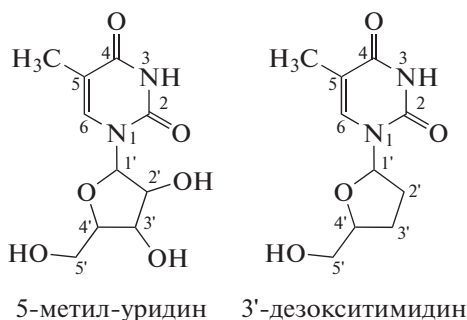
DOI: 10.31857/S0044453723050187, EDN: MSUPHF

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается значительный интерес к исследованию процессов резонансного захвата низкоэнергетических электронов (0–15 эВ) молекулами биологически значимых соединений [1]. Эти процессы могут играть решающую роль в различных биохимических реакциях, протекающих в живых организмах. Одной из особенностей таких реакций является то, что они способны инициировать разрушение молекул даже при очень низких энергиях захватываемых электронов, вплоть до нулевых, т.е. фактически без привнесения дополнительной энергии в молекулярную систему. Источником низкоэнергетических электронов может быть как внешнее воздействие, например ионизирующее излучение генерирующее 10^4 электронов на 1 MeV [2], так и внутренние биохимические процессы — дыхательная цепь митохондрий [3]. Основу исследований в этой области положила работа [4], где была продемонстрирована резонансная природа одно- и двуцепочечного разрушения молекул ДНК под воздействием радиационного облучения и показана решающая роль в этом процессов диссоциативного захвата вто-

ричных электронов с преионизационными энергиями. Это открытие инициировало проведение работ по исследованию резонансного захвата электронов различными молекулами составных частей ДНК — азотистыми основаниями [5–11], сахарами [12–14] и фосфатами [15]. К настоящему времени установлены основные механизмы присоединения электронов, а также характерные каналы фрагментации молекулярных отрицательных ионов в этих объектах и сейчас работы в этой области направлены на решение прикладных задач. Среди них исследование взаимодействия низкоэнергетических электронов с молекулами лекарственных соединений с целью объяснения их терапевтических свойств.

В наших предшествующих работах мы исследовали процессы резонансного захвата электронов молекулами нуклеозидов уридина и дезоксиуридина [16, 17], а также тимидина и ставудина [18]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению нуклеозидов 5-метил-уридина и 3'-дезокситимидина:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент выполнен на магнитном масс-спектрометре МИ–1201В (СССР, 1987 г.), модифицированном для исследования процессов образования и распада отрицательных ионов. Детально прибор описан в работе [19]. Коротко, электронный пучок эмитируемый торий-вольфрамовым катодом пронизывает камеру ионизации, где взаимодействует с парами исследуемого образца. Образующиеся в результате процессов резонансного захвата электронов отрицательные ионы извлекаются из ионизационной камеры слабым электрическим полем, ускоряются, селектируются по массам магнитным масс-анализатором и регистрируются вторично-электронным умножителем. Детектируемый ионный сигнал записывается в компьютер, который синхронно задает энергию электронного пучка в диапазоне 0–14 эВ. Шкала электронной энергии калибровалась по максимумам резонансных пиков $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$ (~0 эВ) и $[\text{M}-\text{H}]^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ (~1.55 эВ [20]). Методика оценки сечений образования фрагментных отрицательных ионов основана на их сопоставлении с сечениями формирования положительных ионов и детально описана в работе [21].

Особенностью прибора является возможность исследования процессов автонейтрализации ионов. Методика определения среднего времени жизни ионов относительно автоотщепления электрона (τ_a) в масс-спектрометрическом эксперименте описана в литературе [22]. В области приемника ионов установлен дополнительный электрод, подачей большого потенциала на который осуществляется отклонение заряженной компоненты ионного пучка (I^-) в поперечном электрическом поле и регистрация нейтралей (I^0), образующихся автоотщеплением электрона при пролете ионами бесполовой области после анализирующего магнита. Величина τ_a вычисляется из выражения $\tau_a = t/\ln(1 + I^0/I^-)$, где t – время дрейфа ионов в бесполовой области прибора после анализирующего магнита, которое определяется длиной этой области, массой и кинетической энергией иона. Прибор позволяет регистри-

ровать либо полный ток ионного пучка ($I^- + I^0$), либо ток нейтралей I^0 .

Образцы 5-метил-уридина (чистота 97%) и 3'-дезокситимидина (чистота 98%) приобретены в Sigma/Aldrich Chemical Co и исследовались без дополнительной очистки. Исследуемый образец помещался на дно камеры ионизации, откуда происходило его испарение в результате нагрева. Эта методика, в отличие от использования трубки прямого ввода твердых образцов, позволяет получать необходимое давление паров в камере при сравнительно низких температурах нагрева, что очень важно при работе с нуклеозидами. При исследовании тимидина в работе [23] было обнаружено разложение нуклеозида на азотистое основание и сахар при нагреве в присутствии воды. Поэтому исследуемые объекты мы предварительно высушивали в вакууме при пониженной температуре. Эксперименты проводились при температурах: 133°C (5-метил-уридин), 95°C (3'-дезокситимидин) и энергетическом распределении электронного пучка на полувысоте $\Delta E_{1/2} \sim 0.58$ эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Масс-спектры нуклеозидов. Резонансный захват электронов молекулами 5-метил-уридина и 3'-дезокситимидина происходит в диапазоне энергии электронов (E_e) 0–12 эВ и приводит к образованию различных ионов, кривые эффективного выхода которых в функции от электронной энергии представлены на рис. 1 и 2.

На рисунках не показаны ионы с m/z 26, 16 и 1, поскольку источником ионов CN^- , интенсивно образующихся в районе 1.8 эВ, по-видимому, являются азотсодержащие примеси, а основными источниками ионов NH_2^- , $\text{O}^{\bullet-}$ и H^- являются вода и аммиак, присутствующие в образцах. В масс-спектрах нуклеозидов обнаружены пики и других посторонних ионов, кривые выхода которых не приведены на рисунках. Вывод о примесном происхождении был сделан на основе антибатного изменения интенсивности пиков данных ионов по отношению ко всему масс-спектру. Так же, для некоторых ионов была обнаружена зависимость интенсивности пика в области энергий электронов <1 эВ от температуры (например, ионы с m/z 130, 71, 58, 17 и др.), что свидетельствовало об их примесном происхождении или частичном терморазложении нуклеозидов. Кроме того, в эксперименте не регистрировались ионы с относительной интенсивностью менее 0.5%.

Масс-спектры отрицательных ионов 5-метил-уридина и 3'-дезокситимидина во многом подобны спектру ранее исследованного нами тимидина, от которого они отличаются фрагментом углевода, и спектрам уридина и дезоксиуридина, от которых они отличаются наличием метильной

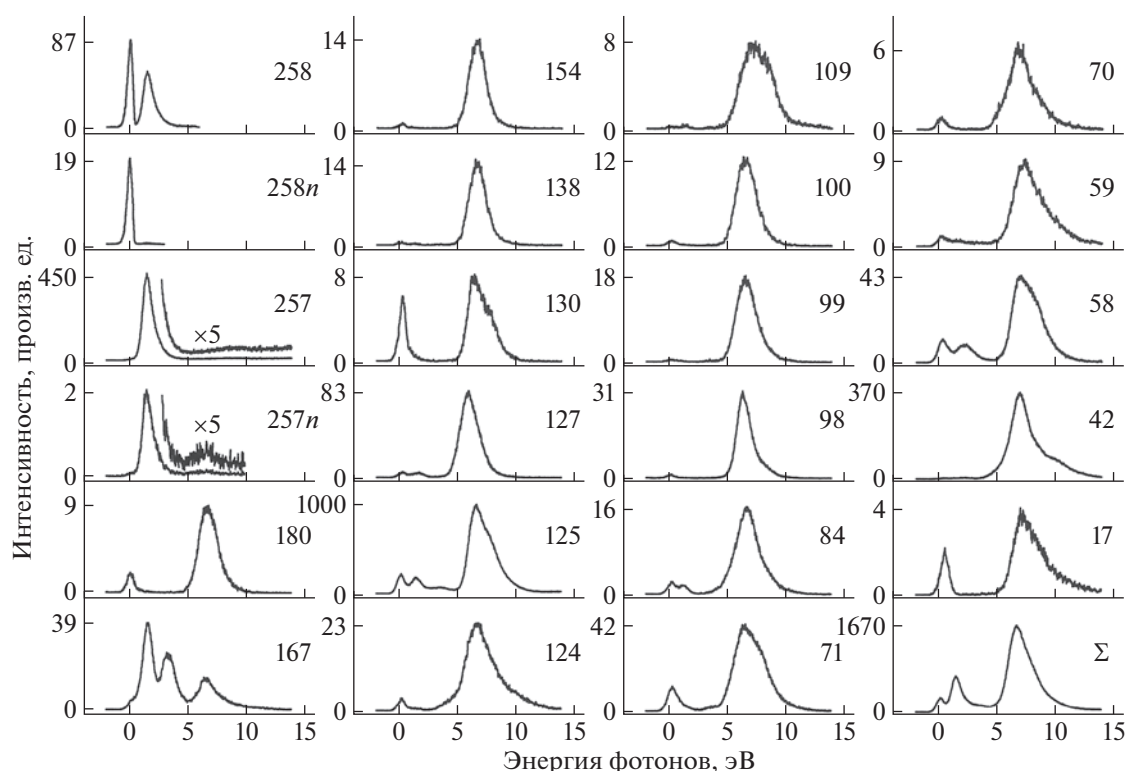


Рис. 1. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из 5-метил-уридина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов (кривые выхода нейтралей, обусловленные потерей ионами с m/z 258 и 257 электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечены как 258n и 257n). Интенсивность всех ионов отнормированы к интенсивности ионов с m/z 125 при 6.6 эВ принятой за 1000 единиц и соответствующей сечению образования $8.7 \times 10^{-19} \text{ см}^2$.

группы во фрагменте основания. Сходство наблюдается как в резонансных областях энергии, так и в ионном составе. Поэтому интерпретация электронно-индуцированных реакций осуществлялась нами исходя из сравнения масс-спектров этих двух объектов и масс-спектров ранее исследованных нуклеозидов, тимина [7] и сахаров [24]. В приведенных ниже обсуждениях схем реакций фрагмент азотистого основания тимина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2^\bullet$ обозначен как “Т”, фрагмент азотистого основания урацила $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2^\bullet$ — как “U”, фрагменты углеводов $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4^\bullet$ и $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^\bullet$ — как “R”.

В масс-спектрах 5-метил-уридина и 3'-дезокситимидина доминируют пики ионов $[\text{M}-\text{H}]^-$, $[\text{M}-\text{R}]^-$ и OCN^- , как и в ранее исследованных объектах. Ионы $[\text{M}-\text{H}]^-$ (m/z 257 в 5-метил-уридине и m/z 225 в 3'-дезокситимидине) зарегистрированы в основном в низкоэнергетической области ($E_e < 5$ эВ) и, в отличие от ионов $[\text{M}-\text{H}]^-$ в тимине, их кривые выхода показывают бесструктурную колоколообразную форму. Вероятно, они образуются отщеплением H-атома из N—H-группы фрагмента основания. Ионы $[\text{M}-\text{R}]^-$ (m/z 125)

зарегистрированы во всем исследованном диапазоне электронной энергии, а в области высоких энергий ($E_e > 5$ эВ) им соответствует максимальная интенсивность. Здесь сечение этих ионов составляет $8.7 \times 10^{-19} \text{ см}^2$ в 5-метил-уридине и $4.4 \times 10^{-19} \text{ см}^2$ в 3'-дезокситимидине, что ненамного отличается от такового для тимидина — $9.0 \times 10^{-19} \text{ см}^2$. Ионы OCN^- (m/z 42) образуются только в высокоэнергетической области. Здесь суммарный вклад ионов $[\text{M}-\text{R}]^-$ и OCN^- в полный ионный ток составляет 80% в 5-метил-уридине и 90% в 3'-дезокситимидине (аналогичный показатель для уридина и тимидина составляет 85%) из-за малой интенсивности остальных фрагментных ионов. Последние образуются диссоциацией связей как в молекулах в целом, так и отдельно во фрагментах оснований и сахаров. Для большинства ионов однозначное определение их элементного состава и структуры затруднительно ввиду существования нескольких возможных вариантов их генерации.

Ионы с m/z 124 в тиминовых нуклеозидах (и с m/z 110 в урациловых нуклеозидах) ассоциируют с элементарным составом $[\text{M}-\text{RH}]^{\bullet-}$ и представ-

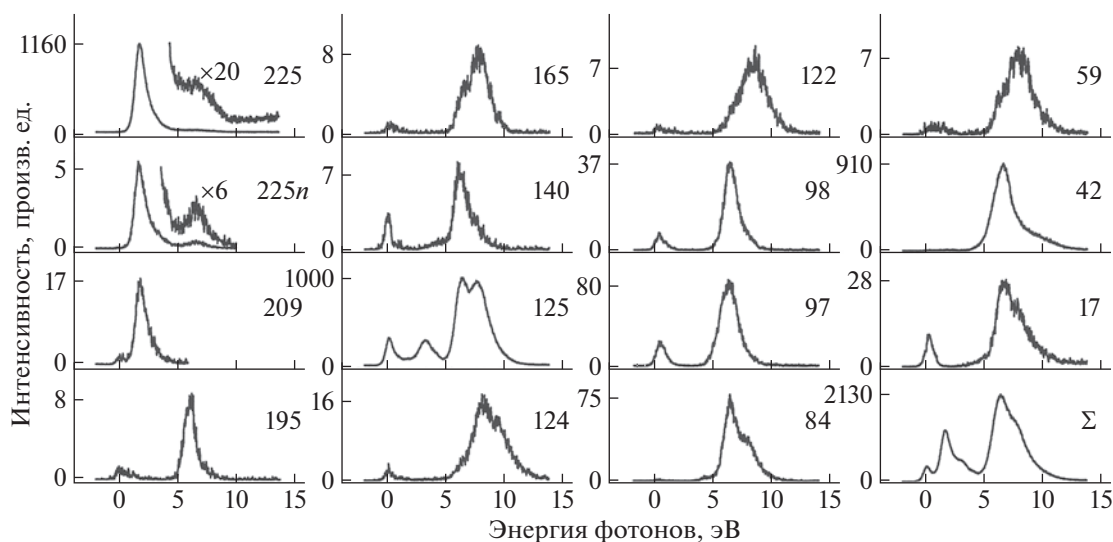


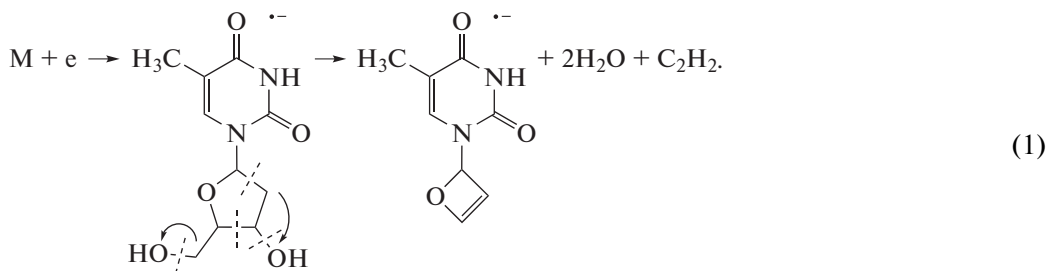
Рис. 2. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из 3'-дезокситимидина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов (кривые выхода нейтралей, обусловленные потерей ионами с m/z 225 электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечены как 225n). Интенсивность всех ионов отнормирована к интенсивности ионов с m/z 125 при 6.5 эВ принятой за 1000 единиц и соответствующей сечению образования $4.4 \times 10^{-19} \text{ см}^2$.

ляют аналог ионов $[M-H_2]^{\bullet-}$ в основаниях. Они образуются разрывом гликозидной связи с миграцией одного из атомов водорода пиримидинового кольца к элиминируемому фрагменту сахара.

Ионы с m/z 167 в 5-метил-уридине зарегистрированы во всем исследованном диапазоне энергии и имеют структуру $TCH=CHO^{\bullet-}$. Кривая выхода этих ионов имеет характерную коронобразную форму и очень похожа на таковую ионов $UCH=CHO^{\bullet-}$ (m/z 153) в урдине, из чего и был сделан вывод об их структуре. Эти ионы могут образоваться только в рибозидах оснований, благодаря наличию OH-группы в положении 2' углевода.

Вероятно, такую же пару аналогов представляют ионы с m/z 154 ($TCHO^{\bullet-}$) в 5-метил-уридине и m/z 140 ($UCHO^{\bullet-}$) в урдине. Отсутствие аналогов этих ионов с m/z 154 в тимидине и 3'-дезокситимидине может быть обусловлено выделением в реакции молекулы воды, содержащей в своем составе OH-группу в положении 2' углевода.

Ионы с m/z 180 в спектре 5-метил-уридина предположительно имеют элементный состав $[M-HOC_2H-2H_2O]^{\bullet-}$ по аналогии с ионами $[M-C_2H_2-2H_2O]^{\bullet-}$ (m/z 180) в спектре тимидина, реакция:

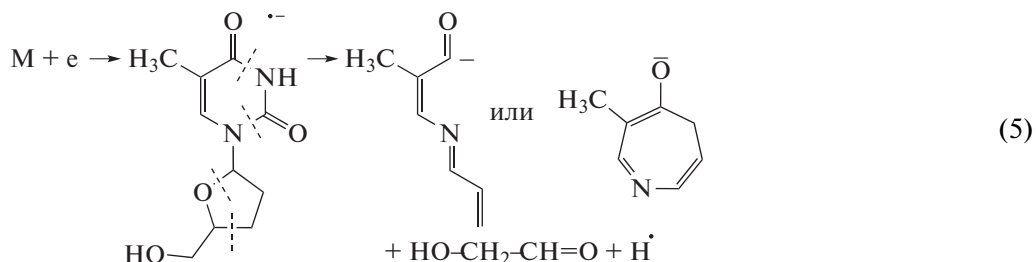


Аналог этих ионов с m/z 166 в спектре дезоксиуридина образуется с повышенной интенсивностью, а в спектре уридина ионы с m/z 166 имеют интенсивность $<0.5\%$. Поскольку процесс выделения обсуждаемых ионов сопровождается вы-

бросом двух молекул воды, в 3'-дезокситимидине он не реализуется. В масс-спектре 5-метил-уридина зарегистрированы ионы с m/z 127 с повышенной интенсивностью. Предположительно они образуются в реакции:

Если во фрагменте основания Н-сдвиг происходит от C(6)-атома к N(1)-атому то для иона реализуется структура $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—NH—CH}(\text{CH}_2)\text{—O}^{\bullet-}$, а вместо фрагмента O=C=N—CHO могут выделиться две частицы — HNCO и CO . Этот же сценарий подходит и для ионов с m/z 83 из дезокси-уридина. Для ионов с m/z 138 в 5-метил-уридине

может реализоваться структура $\text{TCH}^{\bullet-}$, но более вероятно, что они имеют элементный состав $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^-$ и представляют продукты фрагментации всей молекулы. Возможно, что их аналогами в 3'-дезокситимидине являются ионы с m/z 122 ($\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}^-$), которые могут образоваться в реакции:



Здесь предполагается, что Н-атом отрывается из положения 2' углевода, хотя при реализации циклической структуры иона Н-атом может отрываться и из 3'-положения. Не исключено, что этот атом водорода может присоединиться к ОН-группе в положении 5' с выделением молекулы воды. В похожей реакции в 5-метил-уридине из положений 2' или 3' вместо Н-атома отрывается ОН-группа в виде радикала или в составе молекулы воды. В 5-метил-уридине ионы малых масс с m/z 71, 70, 59, 58, вероятно, представляют каналы распада фрагмента сахара, поскольку пики этих ионов присутствуют в спектрах рибозы и дезоксирибозы. Некоторые из них обнаружены также в спектрах ранее исследованных нуклеозидов.

В 3'-дезокситимидине для ионов с m/z 209, 195, 165, 140 нет аналогов в других нуклеозидах или их интенсивности в спектрах малы. Ионы с m/z 209 образуются в низкоэнергетической области выбросом ОН-группы из фрагмента углевода с одновременной диссоциацией связи $\text{O—C}(4')$. По аналогичной схеме выделяются ионы с m/z 195 — выброс ОНCH_2 -группы сопровождается раскрытием углеводного цикла. Возможно, что для снижения энергозатрат процесса дополнительно происходит Н-сдвиг от атома C(3') к атому C(4'). Ионы с m/z 165, 140 образуются распадом всей молекулы и, вероятно, имеют оксид-ионную структуру с элементным составом $[\text{M—CO—ОНCH}_2\text{—H}_2]^-$ и $[\text{M—CO—ОНCH}_2\text{CHCH}_2]^{\bullet-}$ соответственно. Для ионов с m/z 165 возможна альтернативная структура с элементным составом $[\text{M—HNCO—H}_2\text{O}]^{\bullet-}$.

В масс-спектре 5-метил-уридина в области тепловых энергий электронов (~ 0 эВ) зарегистрирован пик с m/z 258, соответствующий молекулярным ионам. На рис. 1 приводится их кривая эффективного выхода, на которой широкий резо-

нансный пик с максимумом при ~ 1.5 эВ представляет изотопный массовый пик с m/z (257+1) от ионов $[\text{M—H}]^-$. Здесь же показана кривая выхода нейтралей молекулярных ионов, которые свидетельствуют о том, что ионы образуются в автоотрывном состоянии. Для ионов $[\text{M—H}]^-$ также регистрировались нейтралы, но поскольку эти ионы образуются вблизи порога, потеря электрона возможна лишь в результате их столкновения с молекулами остаточного атмосферного газа при пролете во второй бесполовой области прибора. Интенсивности ионов $[\text{M—H}]^-$ и их нейтралей отличаются в ~ 230 раз, в то время как таковые для молекулярных ионов и их нейтралей отличаются лишь в ~ 4.5 раза. Из последней величины было вычислено время жизни ионов относительно автоотщепления электрона, $\tau_a \sim 33$ мкс.

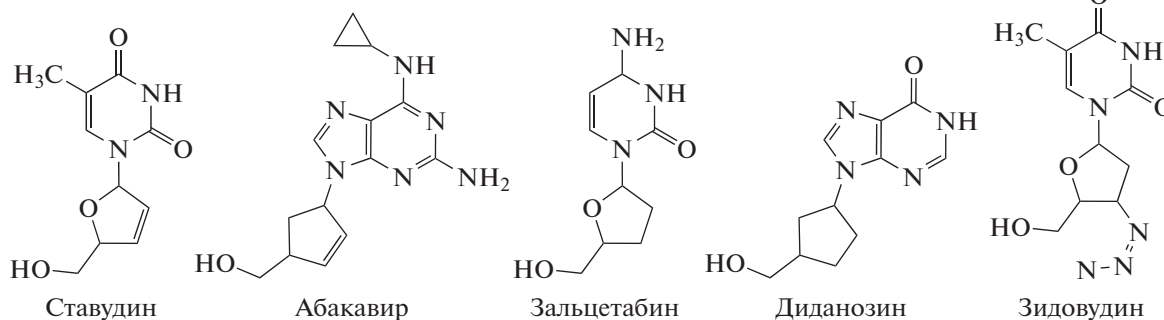
Ранее при исследовании других нуклеозидов долгоживущие (регистрируемые в масс-спектрометрическом эксперименте) молекулярные ионы наблюдались только в уридине с $\tau_a \sim 29$ мкс и их возможное происхождение обсуждалось в [17]. Предполагалось, что посредством колебательно-возбужденного резонанса реализуется долгоживущее валентное состояние ионов с одним электроном на низшей вакантной молекулярной орбитали π_1^* , локализованной на фрагменте основания. Согласно первому варианту, молекулярные ионы образуются лишь в одном из многочисленных конформеров, в котором возникает $\pi^*-\sigma^*$ -сопряжение со стабилизацией низшей вакантной смешанной орбитали. А в остальных конформерах электронная конфигурация $^2[\pi_1^*]$ -состояния является результатом одночастичного резонанса формы. Вторым вариантом предполагает наличие примеси с линейным изомером рибозы, содержащей карбонильную группу. Возможность существования долгоживущего валентного состояния

анионов уридина при электронном захвате поддерживается результатами работы [25], в которой было определено электронное сродство молекулы 0.7 эВ. Близкие по величине τ_a молекулярных ионов из двух похожих объектов свидетельствуют об их одинаковом происхождении. Небольшое различие во времени жизни может быть обусловлено неодинаковым числом колебательных степеней свободы в ионах и отличием их масс из-за метильной группы.

Электронно-индуцированные реакции в 5-метил-уридине и 3'-дезокситимидине во многом схожи с таковыми в ранее исследованных нуклеозидах. Как показывает предыдущий анализ, сходство наблюдается в резонансных областях энергии, в ионном составе спектров, сечениях образования ионов. Отличия в основном обусловлены гидроксо-группами в положениях 2' и 3' фрагмента углевода и, в меньшей степени, — метильной группой во фрагменте основания. Генерация долгоживущих молекулярных ионов происходит только в рибозидах, а их времена жизни в уридине и 5-метил-уридине почти одинаковы. В области высоких энергий ионы $[M-R]^-$ в 5-метил-уридине и тимидине образуются с одинаковым сечением. В 3'-дезокситимидине сечение вдвое меньше, чем в предыдущих объектах, а в уридине, наоборот — вчетверо больше. Большинство ионов имеют оксид-ионные структуры, обладающие высокой термодинамической стабильностью из-за по-

вышенного электронного сродства оксид-радикалов. В качестве нейтральных продуктов некоторых реакций выделяются частицы с низкой энтальпией образования, например, H_2O . Возможно, поэтому масс-спектр 5-метил-уридина более разнообразен по ионному составу, чем масс-спектр 3'-дезокситимидина, в котором наблюдается дефицит ОН-групп. Наличие или отсутствие ОН-групп влияет и на условия проведения экспериментов. Приемлемое для работы давление паров вещества в камере ионизации для 3'-дезокситимидина достигается при меньшей температуре нагрева, что обусловлено меньшим числом разрываемых при сублимации межмолекулярных водородных связей, чем в случае 5-метил-уридина.

Ряд нуклеозидов и их модифицированных форм являются антиретровирусными препаратами и используются для лечения и профилактики ВИЧ. В структуре этих молекул отсутствует ОН-группа в положении 3' во фрагменте углевода (ставудин, абакавир, зальцетабин, диданозин) или она заменена на какую-либо другую группу (зидовудин). Из-за этого становится невозможным образование связи фосфат-сахар по атому C(3') в процессе полимеризации. Принцип действия этих препаратов заключается в том, что они встраиваются в синтезирующуюся ДНК вируса вместо канонических нуклеозидов и препятствуют дальнейшей репликации ДНК с этого участка



Между структурой молекулы 3'-дезокситимидина и структурами перечисленных выше антиретровирусных препаратов наблюдается определенное сходство либо по фрагменту углевода, либо по фрагменту основания. Поэтому он должен обладать похожими антиретровирусными свойствами при замещении тимидина в цепочке ДНК. Наибольшее сходство наблюдается между строением молекул 3'-дезокситимидина и ставудина. Небольшое отличие заключается лишь в типе связи между атомами C(2') и C(3') во фрагменте углевода — одинарная и двойная. Но это существенно влияет на интенсивность ионов $[M-R]^-$ в области низких энергий — их сечение в ставуди-

не составляет $3.6 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ ([18]), что на два с половиной порядка превышает таковое для 3'-дезокситимидина. Это различие приводит к интересным последствиям. Дело в том, что зачастую осложнениями ВИЧ являются онкозаболевания. Поэтому обнаруженная нестабильность ставудина в реакции с низкоэнергетическими электронами ставит вопрос о его совместимости с лучевой терапией, являющейся источником вторичных низкоэнергетических электронов. Так, процессы диссоциативного захвата образующихся под действием радиации вторичных электронов будут приводить к интенсивному разрушению молекул ставудина, а значит препятствовать его лечебно-

му эффекту как антиретровирусного препарата. В этом контексте 3'-дезокситимидин может стать заменителем ставудина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gorfinkel J.D., Ptasińska S.* // J. Phys. B. 2017. V. 50. P. 182001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6455/aa8572>
2. *Cobut V., Frongillo Y., Patau J.P. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 1998. V. 51. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(97\)00096-0](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(97)00096-0)
3. *Jian-Xing X.* // JSM Cell Dev Biol. 2015. V. 3. P. 1014.
4. *Boudaïffa B., Cloutier P., Hunting D. et al.* // Science. 2000. V. 287. P. 1658.
<https://doi.org/10.1126/science.287.5458.1658>
5. *Aflatooni K., Gallup G.A., Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 6205.
<https://doi.org/10.1021/jp980865n>
6. *Denifl S., Ptasińska S., Hanel G. et al.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 6557.
<https://doi.org/10.1063/1.1649724>
7. *Denifl S., Ptasińska S., Probst M. et al.* // J. Phys. Chem A. 2004. V. 108. P. 6562.
<https://doi.org/10.1021/jp049394x>
8. *Gohlke S., Abdoul-Carime H., Illenberger E.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. P. 595.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.013>
9. *Ptasińska S., Denifl S., Mróz B. et al.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 124302.
<https://doi.org/10.1063/1.2035592>
10. *Huber D., Beikircher M., Denifl S. et al.* // Ibid. 2006. V. 125. P. 084304.
<https://doi.org/10.1063/1.2336775>
11. *Hanel G., Gstir B., Denifl S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003 V. 90. P. 188104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.188104>
12. *Ptasińska S., Denifl S., Scheier P., Märk T.D.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 8505.
<https://doi.org/10.1063/1.1690231>
13. *Bald I., Kopyra J., Illenberger E.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 4851.
<https://doi.org/10.1002/anie.200600303>
14. *Sulzer P., Ptasińska S., Zappa F. et al.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 044304.
<https://doi.org/10.1063/1.2222370>
15. *König C., Kopyra J., Bald I., Illenberger E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 018105.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.018105>
16. *Муфтахов М.В., Шукин П.В.* // Масс-спектрометрия. 2013. Т. 10. № 1. С. 39.
<https://doi.org/10.1134/S1061934813140086>
17. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2019. V. 33. P. 482.
<https://doi.org/10.1002/rcm.8354>
18. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V., Khatymov R.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2021. V. 184. P. 109464.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109464>
19. *Мазунов В.А., Шукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.* // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 1. С. 11.
20. *Muftakhov M.V., Vasil'ev Yu.V., Mazunov V.A.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. V. 13. P. 1104
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19990630\)13:123.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19990630)13:123.0.CO;2-C)
21. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Mazunov V.A.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2003. V. 17. P. 2327.
<https://doi.org/10.1002/rcm.1197>
22. *Edelson D., Griffiths J. E., McAfee K.B.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 73. P. 919.
23. *Ptasińska S., Denifl S., Gohlke S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 1893.
<https://doi.org/10.1002/anie.200503930>
24. *Шукин П.В., Хатымов Р.В.* // Масс-спектрометрия. 2013. Т. 10. № 3. С. 158.
25. *Stokes S.T., Li X., Grubisic A. et al.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 084321.
<https://doi.org/10.1063/1.2774985>

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ФЛЮИДА ВНУТРИ БИНОДАЛИ
В РАМКАХ КЛАСТЕРНОГО ВАРИАЦИОННОГО МЕТОДА© 2023 г. Е. В. Вотяков^{a,*}, Ю. К. Товбин^b^aThe Cyprus Institute, Energy Environment and Water Research Center, 20 Kavafi Str, Nicosia 2121, Cyprus^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: karaul@gmail.com

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Проведен анализ поведения хода изотермы и молекулярных распределений внутри бинадали в рамках решения модели Изинга полученного на основе кластерного вариационного метода для плоских решеток с координационными числами 3, 4, 6. Получено, что микроскопический подход дает вероятностную интерпретацию макроскопического правила Максвелла и объясняет, как на изотерме возникает секущая между областями сосуществования двух фаз. Внутри бинадали обнаружена область отсутствия решений (область вырождения) и для этой области рассчитаны критические температуры вырождения при которых исчезает нетривиальное решение уравнений. При уменьшении температуры область вырождения внутри бинадали расширяется и сближается с кривой бинадали так что кривая вырождения и бинадаль становятся неразличимы. Численными итерационными расчетами исследована зависимость области отсутствия решения внутри бинадали с увеличением размера кластера. Критическая температура вырождения асимптотически приближается к критической температуре бинадали с увеличением размера кластера. Обсуждаются существующие способы интерпретации метастабильных состояний, а также соответствие новых полученных результатов с ранее известными и полученными в приближениях среднего поля (без учета корреляций) и в квазихимическом (при учете только прямых корреляций), а также с точным результатом теории конденсации Янга–Ли.

Ключевые слова: эффекты корреляции, модель Изинга, кластерный вариационный метод, критическая температура, фазовые переходы, молекулярные распределения

DOI: 10.31857/S004445372305028X, EDN: HMPVBV

ВВЕДЕНИЕ

Поведение физико-химической системы зависит от межмолекулярного взаимодействия частиц входящих в систему. В отсутствие взаимодействия поведение частиц является идеальным, а при наличии взаимодействия возникают отклонения от идеальности [1–4]. Точность описания роли межмолекулярных взаимодействий в отклонении от идеальности зависит от точности учета корреляции между взаимодействующими молекулами. Эффекты корреляции особенно важны при обсуждении систем с фазовыми переходами, так как фазовые переходы по своей сути обусловлены кооперативными свойствами взаимодействующих молекул [5–9]. Простейшей моделью для описания фазовых переходов неидеальных систем является так называемая модель Изинга [10–15]. Полная энергия данной модели H записывается в виде взаимодействия спина, обладаю-

щего магнитным моментом μ , с внешним полем h и спин-спиновое взаимодействие J :

$$H = -\mu h \sum_f \sigma_f - J \sum_{fg} \sigma_f \sigma_g,$$

где σ_f — переменная, описывающая состояние спина вдоль или против внешнего поля h , индекс f нумерует узлы решетки, J — параметр спин-спинового взаимодействия. В модели Изинга учитываются взаимодействия между ближайшими соседями f и g , которые формируют кооперативное поведение всей системы в целом. При $J > 0$ спины имеют тенденцию расположиться параллельно, а при $J < 0$ — антипараллельно.

В работе [15] был предложен универсальный подход для расчета молекулярных распределений, который позволяет получить точное решение модели Изинга путем систематического улучшения учета корреляций в рамках кластерного вариационного метода (КВМ) [16–23]. Общее КВМ-решение [15] для модели Изинга является

численным и итерационным. В работе [24] выведено алгебраическое решение для КВМ-модели для плоских граней с числом ближайших соседей $z = 3$ (треугольная), 4 (квадратная), 6 (гексагональная решетка) с минимальным базисным кластером. Новая алгебраическая КВМ-модель позволила получить критические температуры фазового перехода типа расслаивания гораздо более точные, чем известные ранее и полученные в приближениях среднего поля (ПСП, без учета корреляций), и квазихимическое (КХП, учет только прямых корреляций).

В данной работе продолжено исследование новых аналитических выражений [24] и показано, что при низких температурах они автоматически приводят к тривиальному решению для молекулярного распределения. Это тривиальное решение также следует из правила рычага основанного на секущей, построенной по правилу Максвелла [1, 13, 14]. До сих пор правило Максвелла вводилось априори из термодинамического рассмотрения, в то время как сама изотерма во всех аналитических моделях (Ван-дер-Ваальса, ПСП, КХП) всегда была непрерывной. В новом решении секущая на изотерме получается при пониженных температурах естественным образом из микроскопического анализа молекулярных распределений, и, таким образом, правило Максвелла получает микроскопическое обоснование.

При численном решении КВМ уравнений секущая проявляется через исчезновение сходимости в системе нелинейных уравнений, и становится невозможным получить нетривиальное решение для молекулярного распределения частиц. Причина исчезновения сходимости в численном алгоритме может скрываться как в несовершенстве численного алгоритма для сложной нелинейной системы большой размерности выведенной из КВМ, так и в принципиальном отсутствии решения. Чтобы это понять, необходимо точное аналитическое доказательство того, что решение отсутствует. Аналитическое доказательство рассматривается в данном сообщении для КВМ-моделей с минимальными замкнутыми кластерами для $z = 3, 4, 6$ с помощью алгебраического решения [24]. Для этих систем получены точные аналитические выражения описывающие области отсутствия нетривиального физического решения внутри бинодалей, т.н. области вырождения.

Области вырождения являются новыми областями термодинамических параметров внутри бинодали, и естественный вопрос как эти области изменяются при увеличении размера кластера, или, иными словами, как влияет точность описания корреляций взаимодействующих частиц на область вырождения. Для кластера 2×2 ($z = 4$) численное итерационное решение [15] совпадает с аналитическим решением [24]. Для больших

кластеров $2 \times n$, $3 < n < 8$, области вырождения исследованы численным образом и получена критическая температура вырождения — максимальная температура области вырождения когда исчезает физическое решение в итерационном методе. С увеличением размера кластера $2 \times n$ критическая температура вырождения монотонно асимптотически приближается к критической температуре бинодали. Таким образом, последовательное увеличение точности учета эффектов корреляции приводит к точному результату теории конденсации Янг–Ли [13, 14, 25, 26].

В заключение работы обсуждается соответствие полученных результатов в КВМ с использованием приближенных методов расчета изотерм в приближениях среднего поля (без учета корреляций) и в квазихимическом (при учете только прямых корреляций), и с теорией конденсации Янга–Ли. Также обсуждаются существующие представления о способах интерпретации метастабильных состояний [27].

БИНОДАЛЬ ДВУХФАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

В работе [24] получено точное алгебраическое КВМ-решение в модели Изинга для описания фазовых переходов на плоских гранях с числом ближайших соседей $z = 3, 4, 6$ путем выбора минимального базисного кластера соразмерного элементарной ячейке грани. Полученные решения представляют собой параметрические уравнения (связи) между корреляторами и эффективными независимыми переменными КВМ-модели специфичными для каждой грани, поэтому в полном виде ниже эти уравнения не повторяются. Для цели данной статьи ключевыми являются связи между намагниченностью m и внешним полем h , которые определяют молекулярные распределения и термодинамические функции. Изложение нового материала удобно начать с уравнения, связывающего намагниченность и внешнее поле в следующем виде [24]

$$\gamma^z = \frac{\hat{\theta}_A}{\hat{\theta}_B} = \frac{1+m}{1-m}, \quad \hat{\theta}_i = \theta_i \exp\{-\beta(h - z\varepsilon_{ii}/2)\}, \quad (1)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$ и θ_i — числовая плотность частиц А (или спин вверх) и В (спин вниз), $\theta_f^i = 1/2 + \sigma_f^i$ для каждого узла f системы, $\theta_A + \theta_B = 1$, в модели Изинга $J = \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = -\varepsilon_{AB}$.

При $h = 0$ получим из (1) уравнение бинодали

$$m = (\gamma^z - 1)/(\gamma^z + 1). \quad (2)$$

Параметр γ определяется из решения алгебраического уравнения

$$\gamma^z = \frac{av\gamma u + 1}{av/\gamma u + 1}, \quad (3)$$

где $a = \exp[-2\beta J]$, и величины u и v есть новые переменные, через которые решается задача для каждой из структуры. Дальнейшее решение зависит от типа решетки.

Решетка $z = 4$. В уравнение (3) надо подставить значения u , v для $z = 4$ — формулы (7) работы [11] как функции γ . Такая подстановка после алгебраических манипуляций приводит к уравнению, которое факторизуется следующим образом

$$\gamma^z = \frac{av\gamma u + 1}{av/\gamma u + 1} \Leftrightarrow F_1(\gamma)F_2(\gamma)F_3(\gamma) = 0, \quad (4)$$

$$F_1(\gamma) = (1 - \gamma)(\gamma + 1), \quad (5)$$

$$F_2(\gamma) = (a\gamma^2 - a\gamma + a - \gamma)(a\gamma^2 + a\gamma + a - \gamma), \quad (6)$$

$$F_3(\gamma) = (a^3\gamma^2 - 3a^2\gamma^3 - 3a^2\gamma + a\gamma^4 + 5a\gamma^2 + a - \gamma^3 - \gamma). \quad (7)$$

Корни легко находятся из уравнений (5)–(7) приравняв нулю соответствующие сомножители $F_k(\gamma) = 0$, для $k = 1, 2, 3$. При этом возникают несколько решений. Ниже обсуждаются только физические решения. Решение $F_1(\gamma) = 0$ есть тривиальный центрально-симметричный корень, $\gamma_1 = 1$ и $m = 0$.

Уравнение $F_2(\gamma) = 0$ есть квадратное уравнение с физическим корнем

$$\gamma_2 = ((-3a^2 - 2a + 1)^{1/2} - a + 1)/2a. \quad (8)$$

Чтобы понять смысл этого корня, подставим γ_2 в уравнение для v (это уравнение (7) работы [24]) и получим $v(\gamma_2) = \sim 1/\theta_{AB} = \infty$. Таким образом, γ_2 есть граница существования физического решения внутри бинадали на которой $\theta_{AB} = 0$, и за этой границей находится область тривиального решения $\theta_A = \theta_{AA} = \theta_{AAAA}$, $\theta_B = \theta_{BB} = \theta_{BBBB}$ и все смешанные вероятности AB равны 0. Формально, это тривиальное решение удовлетворяет всем условиям на экстремум числа состояний, и представляет собой границу области определения вероятностей. Физически это решение представляет собой секущую, соединяющую две сосуществующие фазы, на изотерме при $h = 0$.

Чтобы найти корни $F_3(\gamma) = 0$ подставим, согласно [24], $\gamma = \rho + (\rho^2 + 1)^{1/2}$, и после преобразований факторизуем $F_3(\gamma) = 0$ в виде

$$(2\rho(\rho^2 - 1)^{1/2} - 1)(a(a^2 - 6a\rho + 4\rho^2 + 3) - 2\rho) = 0. \quad (9)$$

Второй множитель представляет собой квадратное уравнение относительно ρ , которое легко решить и получить

$$\rho_3 = (3a^2 + (6a^4 - 6a^2 + 1)^{1/2} + 1)/4a, \quad (10)$$

$$\gamma_3 = \rho_3 + (\rho_3^2 + 1)^{1/2}.$$

Корень γ_3 соответствует бинадали, которая представлена ниже на рисунках.

Решетка $z = 6$. Для решетки $z = 6$ надо подставить формулы (12) работы [24]. Дальнейшие преобразования подобны описанным выше для $z = 4$. Для первого корня получается то же самое тривиальное решение. Другие два корня имеют вид (их смысл сохраняется как указано выше)

$$\gamma_2 = ((1 - 4a^2)^{1/2} + 1)/2a, \quad (11)$$

$$\rho_3 = \frac{1}{12a} \left\{ \frac{2^{5/2}(2a^2 + 1)}{D^{1/3}} + 4a^2 + 2^{2/3}D^{1/3} + 2 \right\}, \quad (12)$$

$$D = 16a^6 - 57a^4 - 15a^2 + 3\sqrt{3} \times \\ \times ((-96a^8 - 67a^6 + 42a^4 - 9a^2 - 4)^{1/2}a + 2) = 0, \quad (13)$$

$$\gamma_3 = \rho_3 + (\rho_3^2 + 1)^{1/2}. \quad (14)$$

Решетка $z = 3$. Для решетки $z = 3$ переменной является v и используется замена u на решение $u = r + (r^2 - 1)^{1/2}$ с переменной r из (18) и γ из (16) из работы [24]. Для $z = 3$ уравнение (3) может быть решено алгебраически только для границы существования решения, путем наложения условия $1/v = 0$. Это дает для второго корня

$$\gamma_2 = \left(\frac{-2r^2 - 2(r^2 - 1)^{1/2}r + 1}{-2r^2 + 2(r^2 - 1)^{1/2}r + 1} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

$$r = \frac{1}{4} \left(\left(\frac{4}{a} \right)^{1/2} + 5 - 1 \right).$$

Выражение для r следует из ур. (18) [24]. Граница бинадали γ_3 определяется численно, т.к. для нее получаем полином высокого порядка (решение не выражается через радикалы).

ОБЛАСТЬ ПОТЕРИ ФИЗИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ

Новая модель [24] позволила получить аналитические выражения для критической температуры фазового перехода типа расслаивания. Критическими параметрами являются намагнитченность m_c и обратная температура β_c в критической точке. Они определяются выражениями:

$$\left. \frac{dh}{dm} \right|_{\beta_c, m_c} = 0, \quad \left. \frac{d^2h}{dm^2} \right|_{\beta_c, m_c} = 0. \quad (16)$$

Величины критических параметров были исследованы в работе [24] и получено, что новая модель дает отклонения от точных решений в три раза точнее по сравнению с аналогичными величинами в КХП. В ходе этого исследования получаются новые решения на критические температуры, которые по своему смыслу относятся к внутренней области бинадали (эти решения от-

сутствуют как у Кикучи [16–18] и во всех других работах по КВМ [20–23, 28, 29]).

Решетка $z = 4$. Третий корень уравнения (13) из [24] для $z = 4$ отвечает $a_{c,3} = 1/3$, есть критическая температура для исчезновения нетривиального решения (данное решение отвечает плотности фазы θ или $\theta_A = 1/2$, которое присутствует в силу симметрии в расслаивающейся системе в модели Изинга). По физическому смыслу исчезновение данного корня означает нарушение свойств симметрии внутри области бинодали, или начало исчезновения свойств двухфазной системы — появляется область вырожденной фазы. Вырожденная фаза начинает проявлять себя при

$$\beta_g = -(1/2) \ln a_{c,3} = -(1/2) \ln(1/3) = 0.549306, \quad (17)$$

$$\tau_g = \beta_g / \beta_c = 0.750507. \quad (18)$$

Решетка $z = 6$. Вырожденная фаза начинает проявлять себя при значениях параметров

$$\beta_g = -(1/2) \ln(1/2) = 0.346574, \quad (19)$$

$$\tau_g = \beta_g / \beta_c = 0.736966. \quad (20)$$

Отметим, что вырожденные критические значения в единицах τ для $z = 4, 6$ близки.

Решетка $z = 3$. Температура вырождения физического решения получается при $a_g = 1/5$, или

$$\beta_g = -(1/2) \ln a_g = 0.804719, \quad \tau_g = 0.77222. \quad (21)$$

АНАЛИЗ ОБЛАСТИ ВЫРОЖДЕННЫХ РЕШЕНИЙ

На рис. 1 демонстрируется ход изотерм вблизи области вырождения фазы. Здесь представлены три рассматриваемых решетки $z = 3, 4$ и 6 . Расчет проведен для всех решеток при фиксированном значении приведенной температуры $\tau = T/T_{cr} = 0.80, 0.75, 0.70$ где значение T_{cr} зависит от числа z (см. [24]).

Для решетки $z = 4$ значение $\tau = 0.75$ близко к величине максимума области внутри бинодали, ниже которой наблюдается отсутствие физических решений для макроскопической изотермы (точное значение равно 0.750507). Для кривой 1 на поле (в) наблюдается традиционная петля типа Максвелла, которая хорошо известна из расчетов в приближениях ПСП и КХП. Кривая 2 на поле (в) близка к τ_g (18) — на ней наблюдается плоский участок в окрестности точки $\theta_A = 1/2$ по плотности. Кривая 3 на поле (в) имеет разрывный вид: плоский участок идет при $h = 0$ от $\theta_A = 0.13$ до $\theta_A = 0.87$, а вне этого плоского участка наблюдаются пик вверх от линии $h = 0$ на участке от нуля до $\theta_A = 0.13$ и пик вниз от линии $h = 0$ от $\theta_A = 0.87$ до единицы. Пунктирная кривая 4 отвечает продолжению кривой 3 в диапазоне плотности от $\theta_A =$

$= 0.13$ до $\theta_A = 0.87$, если использовать нефизические решения с отрицательными величинами парной функции θ_{AB} , представленной на поле (г) — это участок пунктирной кривой 4. Все другие перечисленные кривые 1, 2 и 3, на поле (г) находятся при положительных значениях функции θ_{AB} .

Таким образом, при понижении температуры ниже критической точки τ_g (18) молекулярные распределения внутри области бинодали формируют плоские отрезки кривых, которые соответствуют тривиальному решению, где все смешанные вероятности с разными сортами частиц АВ равны 0 ($\theta_{AB} = 0$), а все многочастичные вероятности, составленные из одинаковых сортов частиц, равны соответствующей унарной вероятности $\theta_A = \theta_{AA} = \theta_{AAA}$, $\theta_B = \theta_{BB} = \theta_{BBB}$. Это тривиальное решение отвечает двухфазной смеси, состоящей из двух макроскопических частей А и В и разделенных границей, вклад которой равен нулю (так как появляются смешанные вероятности с разными сортами частиц АВ). Данный участок изотермы представляет собой естественную частичную реализацию правила Максвелла на плоском участке кривой 3.

Точно такая же ситуация по физическому смыслу реализуется для решетки $z = 3$ на полях (а) и (б). В этом случае кривая 1 соответствует обычной петле по правилу Максвелла, секущая к которой не наносится, чтобы не загромождать рисунок. Для кривой 2 величина $\tau = 0.75$ относится к области отсутствия физических решений и плоский участок занимает центральную область от $\theta_A = 0.21$ до $\theta_A = 0.79$ — для нее отсутствует пунктирная кривая, связывающая эти плотности. Для кривой 3 плоский участок занимает область по плотности от $\theta_A = 0.08$ до $\theta_A = 0.92$, концы которой соединяет пунктирная кривая с номером 4. Кривой 4 соответствуют отрицательные значения θ_{AB} .

Для решетки $z = 6$ величина $\tau = 0.75$ аналогично, как для решетки $z = 4$, наличию двух обычных петель Максвелла на кривых 1 и 2, а для кривой 3 область нефизических решений меньше, чем для $z = 4$: она занимает участок от $\theta_A = 0.17$ до $\theta_A = 0.83$.

Таким образом, на всех трех типах решеток реализуется подобное изменение хода изотерм внутри области бинодали. Для каждой из них при своих значениях критических температур появляются области отсутствия физических решений, связанные с отрицательными значениями парной функции θ_{AB} .

Эти новые виды решений при учете непрямых корреляций в аналитической модели КВМ [24] следует сопоставить с традиционными видами изотерм, известными по уравнению Ван-дер-Ваальса, ПСП и КХП [1, 13, 14, 30], которые обладают секущей, соединяющие паровую и жидкостную

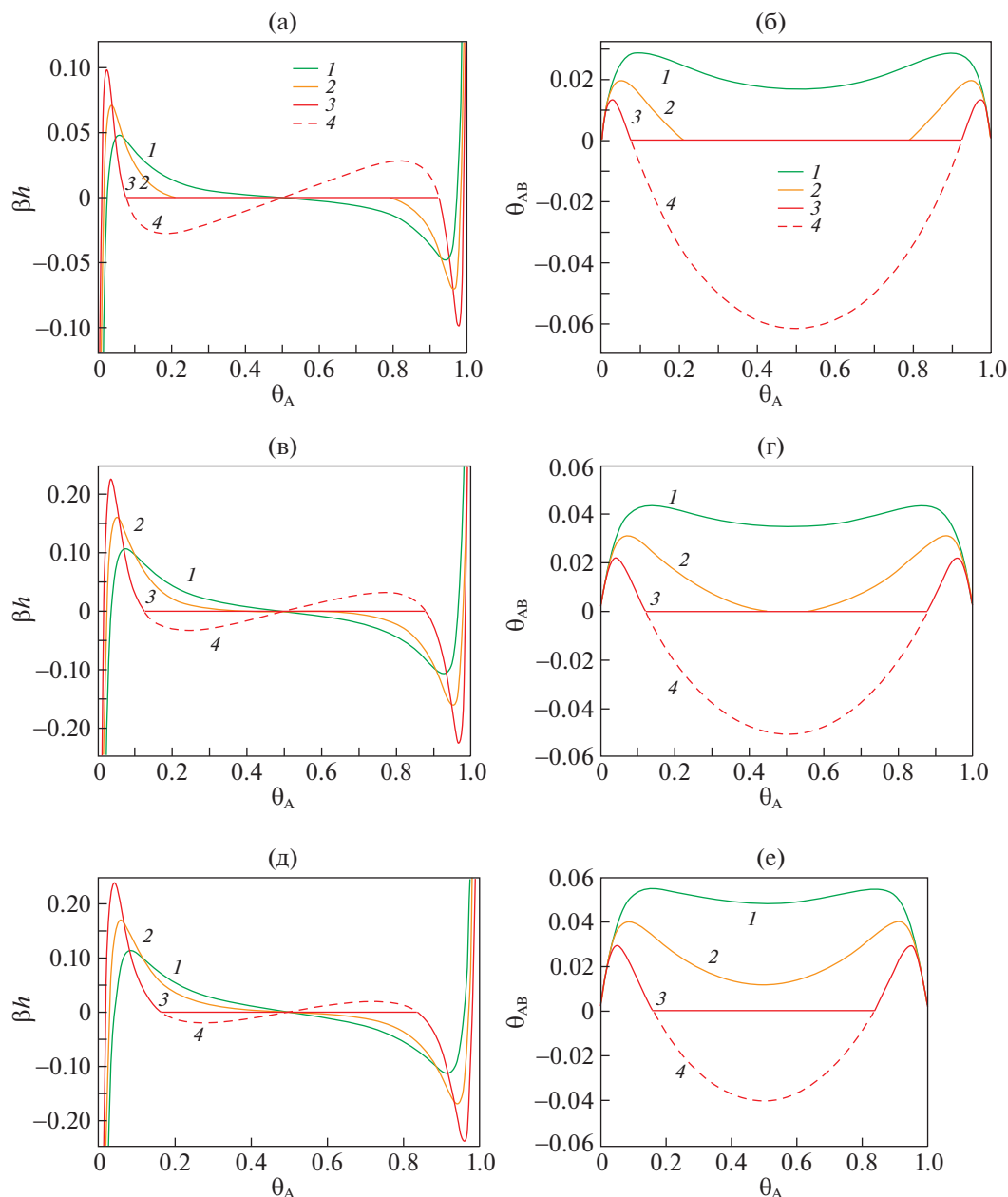


Рис. 1. Демонстрация появления области отсутствия решений (а–е) на изотермах (а, в, д) и на парной функции θ_{AB} (б, г, е) для минимальных кластеров на решетках $z = 3$ (а, б), 4 (в, г) и 6 (д, е) при $\tau = 0.80$ (1), 0.75 (2), 0.70 (3 и 4).

ветви бинадали. Рисунок 1 построен для модели Изинга, в которой рассматривается спонтанная намагниченность при отсутствии внешнего поля $h = 0$. Изотермам в сопоставляемых приближениях квазихимическом и КВМ выше и ниже области появления нефизических решений для $z = 4$ отвечает рис. 2а. Для высоких температур оба приближения дают традиционные петли — кривые 1 и 3 (с непоказанными на рис. 2а секущими, чтобы не затемнять рисунок). Тогда как для низких температур кривая 2 в КХП имеет традиционную петлю, а кривая 4 в КВМ имеет плоский участок изо-

термы, получающийся из микроскопического решения и без дополнительных построений секущей по правилу Максвелла.

В МРГ это же сравнение имеет другой вид, который показан по рис. 2б. В данном случае кривой бинадали отвечает изменение плотности двух ветвей для пара и жидкости как функции температуры. Двум приближениям соответствуют свои бинадали 5 (КХП) и 6 (КВМ) — ось ординат справа, вместо их вырождения для переменных магнитной задачи в модели Изинга. Ось ординат слева, относящая к величине поля h имеет условный

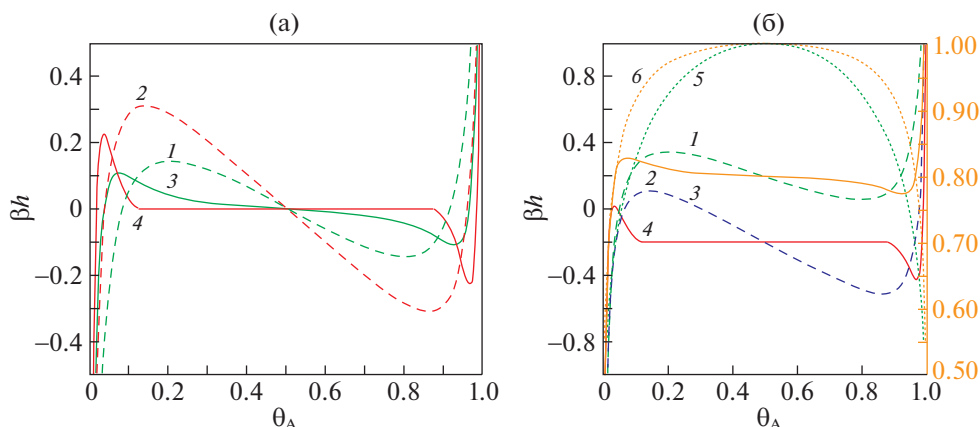


Рис. 2. Сравнение изотерм (а) внутри области бинадали в модели Изинга в КХП (кривые 1 и 2) и КВМ (кривые 3 и 4) для высоких $\tau = 0.80$ (1 и 3) и низких $\tau = 0.70$ (2 и 4) температур. Сравнение тех же изотерм в МРГ(б), $z = 4$.

смысл, соответствующий внешнему давлению в системе. Кривые 1 и 2, относящиеся к высоким температурам в МРГ смещены вверх по сравнению с кривыми 3 и 4 для низких температур. В остальном ход изотерм подобен и самый главный результат расчета — появление аналога секущей Максвелла из микроскопического распределения остается неизменным (именно поэтому на всех изотермах отсутствуют секущие, чтобы подчеркнуть появление плоских участков на макроизотермах внутри бинадалей, как результат молекулярного решения, а не термодинамической интерпретации Максвелла).

На рис. 3 показаны кривые бинадали для трех обсуждаемых решеток $z = 3, 4, 6$ вместе с соответствующими границами областей существования физических корней. При уменьшении температуры кривые, ограничивающие область отсутствия

решений, сближаются с бинадалью с касанием, и они становятся неразличимыми.

Построенные на рис. 3 области отсутствия физических решений показывают, что они занимают всю область параметра “плотности” θ_A и ограничены сверху по температуре. Это разбивает всю область параметров внутри бинадали на две части. В области высоких температур реализуются петли типа — Ван-дер-Ваальса, как в менее точных грубых методах ПСП и КХП, а при пониженных температурах система ведет себя согласно теории конденсации Янга—Ли: внутри бинадали отсутствуют физические решения, и пунктирные кривые на рис. 1 не соответствуют реальным равновесным распределениям двухфазных систем. Таким образом, проводимые секущие между сосуществующими фазами при $T = \text{const}$ связывают между собой ветви бинадали при любом значении плотности θ_A только по правилу рычага через плотности сосуществующих пара θ_{vap} и жидкости θ_{liq} . Все остальные построения (термодинамические или молекулярно-статистические) с участием внутренних точек бинадали $\theta_{\text{vap}} < \theta_A < \theta_{\text{liq}}$ являются некорректными — их изменения не могут быть описаны равновесными алгебраическими или интегральными уравнениями без временного аргумента.

БОЛЬШИЕ КЛАСТЕРЫ

Естественным является вопрос о том, как будут вести себя области нефизических решений для кластеров большего размера. С этой целью использовался общий алгоритм КВМ, описанный в работе [15]. Его расчеты были протестированы с помощью аналитических уравнений работы [24] и данной работы, и для кластера 2×2 была получена полная идентичность результатов. На рис. 4а приведены примеры кривых для областей

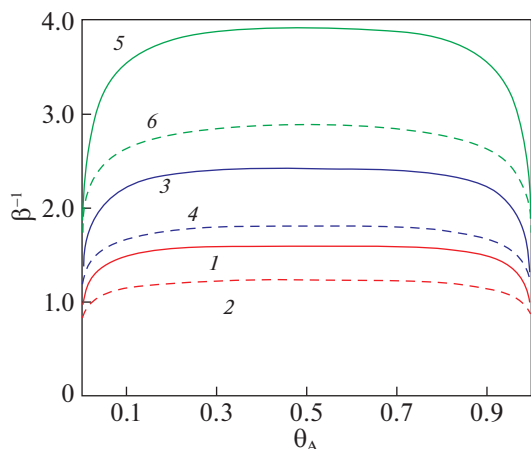


Рис. 3. Кривые бинадали (1–6); нечетные кривые 1, 3, 5 — кривые бинадали для решеток $z = 3, 4, 6$; четные кривые 2, 4, 6 — соответствующие кривые областей отсутствия физических решений.

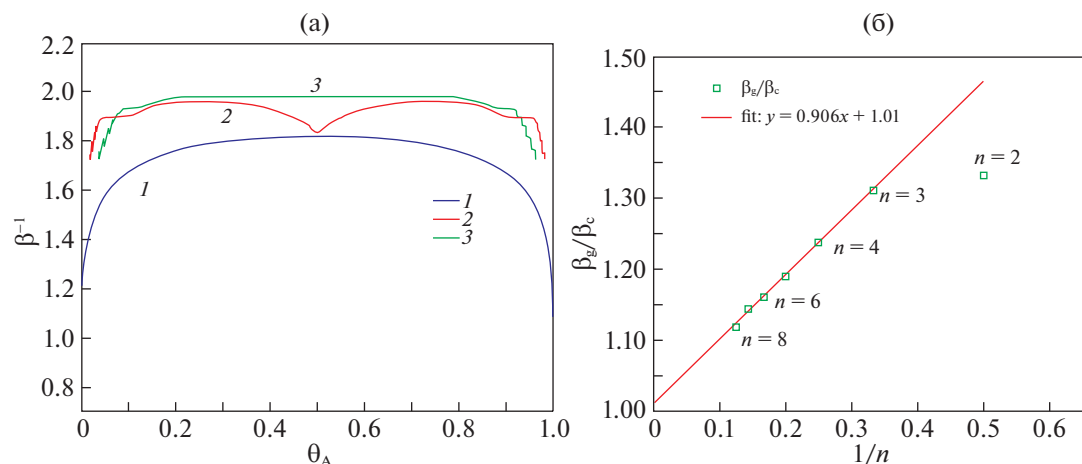


Рис. 4. Области отсутствия физических решений для решетке $z = 4$ для кластеров $2 \times n$, $n = 2$ (1), 5 (2) и 6 (3) (а). Асимптотическое поведение критических точек отсутствия решений для кластеров разного размера (б).

отсутствия решений на решетке $z = 4$ для больших кластеров $2 \times n$, $n = 5$ и 6, для сравнения также показана область для кластера 2×2 с рис. 3. Видно, что характер кривой, ограничивающей область физических решений является сложным и зависящим от величины n : для четных n имеет максимум в центральной части бинадали, а для нечетных n единая кривая может расщепляться на два купола, максимумы которых расположены симметрично относительно макроплотности $\theta_A = 1/2$. Эти максимумы кривых, ограничивающих область физических решений, отложены на поле 4б (нормированные на критическую температуру для данного размера кластера $2 \times n$), как функции числа n .

Общим для этих кривых является увеличение величины критической температур вырождения решений с ростом размера кластеров. Критические точки, отвечающие максимальной температуре указанных областей, монотонно приближаются с увеличением размера кластера к критической температуре на бинадали. Отклонение предельного отношения значения β_g/β_c от единицы характеризует точность итерационных процедур, использованных для построения β_g численным способом (здесь это величина менее 2%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные новые результаты о сложном внутреннем поведении изотерм внутри области бинадали, ставят вопрос о их соответствии с существующими представлениями о состояниях флюида внутри метастабильной области и о том, как корректно описывать эту область термодинамических параметров.

До настоящего времени все сведения об этой области были основаны на двух взаимоисключа-

ющих представлениях. Первым представлением о метастабильных состояниях являются традиционные представления в духе расчетов по уравнениям среднего поля (уравнения Ван-дер-Ваальса, ПСП и КХП). Эти представления получили широкое распространение — см. обзор [27], в котором достаточно полно отражены, как процессы, к которым привлекаются эти представления, так и основы теоретических подходов описания этих процессов.

Вторым представлением о метастабильных состояниях является теория конденсации Янга–Ли [25, 26], которая утверждает, что внутри области бинадали отсутствуют равновесные состояния, так как для любой точки (с ее термодинамическими параметрами) внутри бинадали не существует статистической суммы системы (как самого математического объекта), что исключает какую-либо возможность строить любые равновесные связи, в том числе и уравнения для изотерм, парных функций распределения и т.д. Последнее утверждение не запрещает использование кинетических уравнений для описания процессов, меняющих состояния термодинамических параметров внутри области бинадали. В известном смысле большинство реальных ситуаций для процессов в метастабильной области относится к неравновесным кинетическим процессам [27], однако суть противоречия заключается в том, что эти процессы стараются описывать через равновесные связи для термодинамических параметров внутри бинадали.

Это наглядно видно на схеме из обзора [27], рис. 5, которая дает классификацию областей с разными термодинамическими параметрами внутри бинадали. Область разбита шестью симметрично расположенными областями относительно линии с плотностью $\theta_A = 1/2$, которые от-

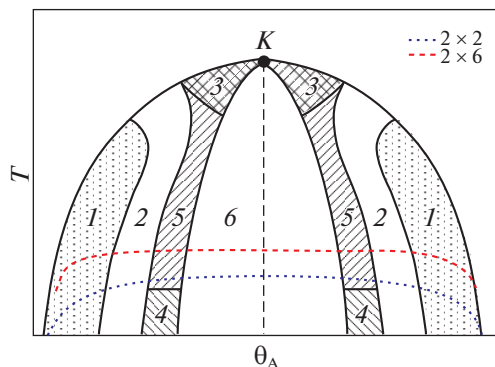


Рис. 5. Соответствие областей отсутствия физических решений (пунктирные кривые) с существующими представлениями об областях метастабильных состояний по [27]. Обозначения, см. текст.

личаются по флуктуационному признаку: критическая область температур с критическими флуктуациями (область 3), псевдокритические гомофазные флуктуации, связанные с близостью границы устойчивости (область 4), и нефлуктуационная область 1. Между этими областями введены переходные области 2 (между нефлуктуационной к флуктуационной) и 5 (от псевдокритической к критической). Шестая область — это область спинодального распада с абсолютной неустойчивостью состояния системы. Напомним, что любой анализ флуктуаций предполагает наличие точки отсчета, в которой обязательно существует статистическая сумма системы, тогда разложения по параметрам дают нужные флуктуации. Если не существует сама точка отсчета, как утверждается в теории Янга—Ли, то нельзя говорить и о флуктуациях.

Результаты расчетов данной работы для кластеров 2×2 и 2×6 схематически нанесены в виде пунктирных линий (кривые с рис. 4а). Кривые относятся к диапазону температур от $\tau = 0.70$ до 0.80 — они находятся вдали от критической области, к которой только приближается значение τ для $n = 8$ на рис. 4б. Они демонстрируют совершенно иной характер распределения областей для термодинамических параметров внутри бинодали. Ниже пунктирных кривых на рис. 5 отсутствуют физические решения (в том смысле, что все вероятности кластеров любого размера обязательно не отрицательные — отрицательные вероятности запрещены) и эта область простирается вдоль оси абсцисс по всей ширине бинодали. То есть традиционное деление бинодали на нефлуктуационную часть (область 1) и область с абсолютной неустойчивостью внутри области спинодали (область 6), не соответствует строгим методам статистики с учетом непрямых корреляций. Автоматически это перечеркивает и специфику псевдокритической области 4. Общая природа

отсутствия физических решений связана, как указано выше, с исчезновением самого понятия двухфазного состояния, поэтому реализуется общая область без возможности каких-либо конкретных детализаций внутри нее в рамках равновесных связей. Это полностью соответствует результату теории Янга—Ли.

Соответственно этот вывод распространяется на более высокие температуры, согласно кривым для кластеров с размерами от 2×6 до 2×8 на рис. 4б. В пределе получается четкая тенденция выхода отсутствия возможности использования равновесных связей на полную область бинодали, согласно теории Янга—Ли. Результаты данной работы подтверждают данную теорию, и демонстрируют, что нужно быть осторожными с использованием различных приближенных уравнений, которые могут давать физические решения и оценки для флуктуаций разных параметров в силу грубости этих приближений. На практике всегда используются приближенные решения, поэтому требуется контроль за достоверностью получаемых выводов. В частности, при относительно низких температурах и даже для средних температур практически всегда запрещено использование областей бинодали для модельных разработок с равновесными связями в большинстве подходов в КВМ, и тем более для грубых приближений типа ПСП и КХП. Для них требуется переход на кинетические модели с учетом взаимного влияния компонентов друг на друга [30]. Здесь также возможны вопросы по соответствию между методами расчета локальных состояний и состояний для полной области внутри бинодали, но они до настоящего времени не обсуждались.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: Изд-во. иностр. лит., 1949.
2. Гиришфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
3. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. М.: изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с.
4. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
5. Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973. 400 с.
7. Хачарутян А.Г. Теория фазовых превращений и структуры твердых растворов. М.: Наука, 1974. 265 с.
8. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
9. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.

10. *Onsager L.* // *Phys. Rev.* 1944. V. 65. P. 117.
11. *Domb C.* // *Proc. Roy. Soc.*, 1949. V. A196. P. 36.
12. *Domb C.* // *Adv. Phys.*, 1960. V. 9. P. 149.
13. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
14. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
15. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // *ЖФХ.* 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
16. *Kikuchi R.* // *Phys. Rev.* 1951. V. 81. P. 988.
17. *Kikuchi R.* // *J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. P. 1230.
18. *Kikuchi R., Brush S.G.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. P. 195.
19. *Barker J.A.* // *Proc. Royal Soc. London. A.* 1953. V. 216. P. 45.
20. *Hijmans J., de Bour J.* // *Physica.* 1955. V. 21. P. 471.
21. *Sanchez J.M., de Fontaine D.* // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 17. 2926.
22. *Sanchez F., Ducastelle F., Gratias D.* // *Physica A.* 1984. V. 128. P. 334.
23. *Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods* / Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez / New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
24. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. В печати.
25. *Yang C.N., Lee T.D.* // *Phys. Rev.* 1952. V. 87. P. 404.
26. *Lee T.D., Yang C.N.* // *Ibid.* 1952. V. 87. P. 410.
27. Бойко В.Г., Могель Х.-Й., Сысоев В.М., Чалый А.В. // *УФН* 1991. Т. 161. № 2. С. 77.
28. *Rosengren A., Lapinskas* // *Phys. Rev.* 1993. V. 47. P. 2643.
29. *Vinograd V.L., Putnis A.* // *Physics and Chemistry of Minerals.* 1998. V. 26. P. 135.
30. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с. (*Tovbin Yu.K.*, *Theory of physical chemistry processes at a gas-solid surface processes*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991).

УДК: 541.571.9

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНА ПРИ АТОМЕ ДВУХВАЛЕНТНОЙ СЕРЫ НА СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ С ХАЛЬКОГЕННОЙ И ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

© 2023 г. А. Н. Исаев^{а,*}

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: isaevan@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 10.04.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Квантово-химическим методом MP2/aug-cc-pVTZ проведены расчеты бинарных комплексов с халькогенной связью (А-комплексы) и водородной связью (Б-комплексы), образованных молекулами SHX (X = F, Cl, Br, OH) двухвалентной серы и молекулой воды. Проведены NBO-анализ, топологический анализ электронной плотности и разложение энергии связи на компоненты для комплексов обоих типов. Квантово-химические расчеты показали, что энергии связи, энергии межорбитального взаимодействия мономеров, а также величины электронной плотности в критической точке (3, –1) межмолекулярного контакта в А- и Б-комплексах имеют близкие значения. Основной вклад в стабилизацию комплексов вносит электростатическое взаимодействие, однако в Б-комплексах значителен также вклад компоненты с переносом заряда. Заметную роль в связывании мономеров в комплексах обоих типов играет дисперсионная энергия. Согласно проведенным расчетам взаимопревращение А- и Б-комплексов происходит с очень низким активационным барьером.

Ключевые слова: нековалентные взаимодействия, халькогенная и водородная связь, структура переходного состояния, MP2/aug-cc-pVTZ -расчеты

DOI: 10.31857/S0044453723050114, EDN: MQVDHT

Межмолекулярные (нековалентные) взаимодействия лежат в основе различных физико-химических процессов и биохимических реакций. В исследованиях в последние десятилетия были получены доказательства того, что ключевую роль в межмолекулярных взаимодействиях играет электростатика. Так, еще в 1977 году было высказано мнение, что водородное связывание в молекулярных комплексах определяется существованием области положительного электростатического потенциала (ESP) на атоме водорода [1]. Последующие исследования показали, что появление областей положительного и отрицательного ESP является результатом перераспределения электронной плотности при образовании молекулы из атомов. Положительный электростатический потенциал связан с областью пониженной электронной плотности, которая может появляться на продолжении ковалентной σ -связи. Такая область пониженной электронной плотности получила в литературе название σ -дырки (σ -hole) [2].

Взаимодействие положительного ESP-потенциала электронодефицитной σ -дырочной области с донором неподеленной пары приводит к электростатической стабилизации молекулярного комплекса. К настоящему времени способность к межмолекулярному σ -дырочному связыванию выявлена у элементов IV–VII групп периодической таблицы, на ковалентно-связанных атомах которых найдены области положительного электростатического потенциала [3–6]. Межмолекулярное связывание с участием атомов этих элементов получило в литературе название тетрельной, пниктогенной, халькогенной и галогенной связей.

Величина связанного с σ -дыркой ESP-потенциала, которая в значительной степени определяется электронной плотностью на σ -дырке, зависит от поляризуемости атома и его электронодонорных свойств. Дефицит электронной плотности увеличивается при переходе от легкого к тяжелому атому в данной группе периодической таблицы [7]. Большие тяжелые атомы имеют более высокую поляризуемость и менее электроотрицательны, что приводит к большим положительным значе-

ниям ESP. Электростатический потенциал в области σ -дырки растет с увеличением электроноакцепторных свойств других частей молекулы и весьма чувствителен к распределению заряда во всей молекуле [8]. Помимо электростатического взаимодействия в молекулярных комплексах при σ -дырочном связывании заметную роль могут играть дисперсионные силы [9–12], а также межорбитальное взаимодействие с переносом заряда [13–16].

Хотя в настоящее время нековалентные взаимодействия активно изучаются теоретической химией, работ, в которых проводится прямое сравнение σ -комплексов разного типа, по-прежнему немного, и ряд важных вопросов остается малоизученным. Например, можно ли говорить, что природа межмолекулярного взаимодействия в σ -комплексах с водородной и халькогенной связью одинакова, если рассматривать электростатическую, донорно-акцепторную и дисперсионную компоненты энергии связи? С целью получить ответ на этот вопрос в настоящей работе с использованием квантово-химических методов выполнен сравнительный анализ свойств водородной связи $S-H\cdots O$ и халькогенной связи $X-S\cdots O$ в комплексах, образованных молекулами SHX ($X = F, Cl, Br, OH$) двухвалентной серы с молекулой воды.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Рассмотрены простые бинарные комплексы, в которых роль донора электронной пары (основания Льюиса) играла молекула воды, а функцию акцептора—кислоты Льюиса выполняли молекулы SHX ($X = F, Cl, Br, OH$), содержащие атом двухвалентной серы S(II). Проводился сравнительный анализ σ -дырочного связывания для двух вариантов ориентации мономеров. В соответствии с локализацией областей пониженной электронной плотности и положительного электростатического потенциала (ESP) (см. рис. 1), в σ -дырочном связывании может участвовать как атом серы, так и атом водорода молекулы SHX. В комплексах первого типа (комплексы А) молекула SHX образует с молекулой воды халькогенную связь $S\cdots O$, а в комплексах второго типа (комплексы Б) — водородную связь $S-H\cdots O$.

Квантово-химические расчеты молекулярных комплексов типов А и Б проведены по программе Gaussian 09 [17] методом MP2/aug-cc-pVTZ, который в последние годы широко используется при исследовании нековалентных взаимодействий. В исследовании [18] межмолекулярных взаимодействий различной природы было показано, что метод MP2 [19] теории возмущений Меллера—Плессета второго порядка дает корректное описа-

ние свойств молекулярных комплексов при проведении расчетов в корреляционно-согласованных базисах Даннинга aug-cc-pVxZ ($x = T, Q$), дополненных диффузными функциями [20].

Структуры, найденные в расчетах с полной оптимизацией геометрии, были проверены на отсутствие мнимых частот в матрице силовых констант. Энергии связи в молекулярных комплексах были определены как разность между полной энергией комплекса и суммой полных энергий изолированных мономеров и далее скорректированы с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE) согласно схеме Бойса—Бернарди [21]. Анализ орбиталей натуральных связей (NBO) [22, 23] и расчеты химических сдвигов ЯМР по методу GIAO [24, 25] проводились с использованием процедур, включенных в программный пакет Gaussian 09.

Молекулярные графы построены на основе данных квантово-химических расчетов с помощью программы Multiwfn [26]. Для анализа топологии электронной плотности в комплексах по теории Бейдера [27, 28] использован метод AIM программы Gaussian 09 и программа Multiwfn. Разложение энергии взаимодействия мономеров на компоненты выполнено с использованием программного пакета GAMESS [29, 30].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрия и энергия связи. Бинарные комплексы с халькогенной и водородной связью (А- и Б-комплексы, соответственно), которые рассматриваются в настоящей статье, показаны на рис. 2. Расчетные геометрические параметры комплексов приведены на рисунке и в табл. 1. Из таблицы видно, что хотя межмолекулярное расстояние в Н-связанных комплексах заметно меньше, чем в комплексах с халькогенной связью, энергии связи в комплексах обоих типов оказываются близки, ~4–6 ккал/моль. По данным расчетов наиболее прочную халькогенную связь $S\cdots O$ с молекулой воды образует молекула SHF. Этот вывод согласуется с результатами квантово-химических расчетов [31] на уровне MP2/aug-cc-pVDZ комплексов, образованных галогензамещенными производными молекулы SH_2 с молекулой аммиака. Согласно [31] энергия халькогенной связи в комплексе $H_3N\cdots SHF$ превышает 10 ккал/моль, тогда как в комплексе $H_3N\cdots SHBr$ она менее 5 ккал/моль.

С уменьшением электроотрицательности заместителя-галогена X при атоме S в молекулах SHX на атоме серы уменьшается значение положительного ESP-потенциала, что приводит к увеличению расстояния между мономерами в А-комплексах и уменьшению энергии халькогенной связи. В Б-комплексах с Н-связью мы видим

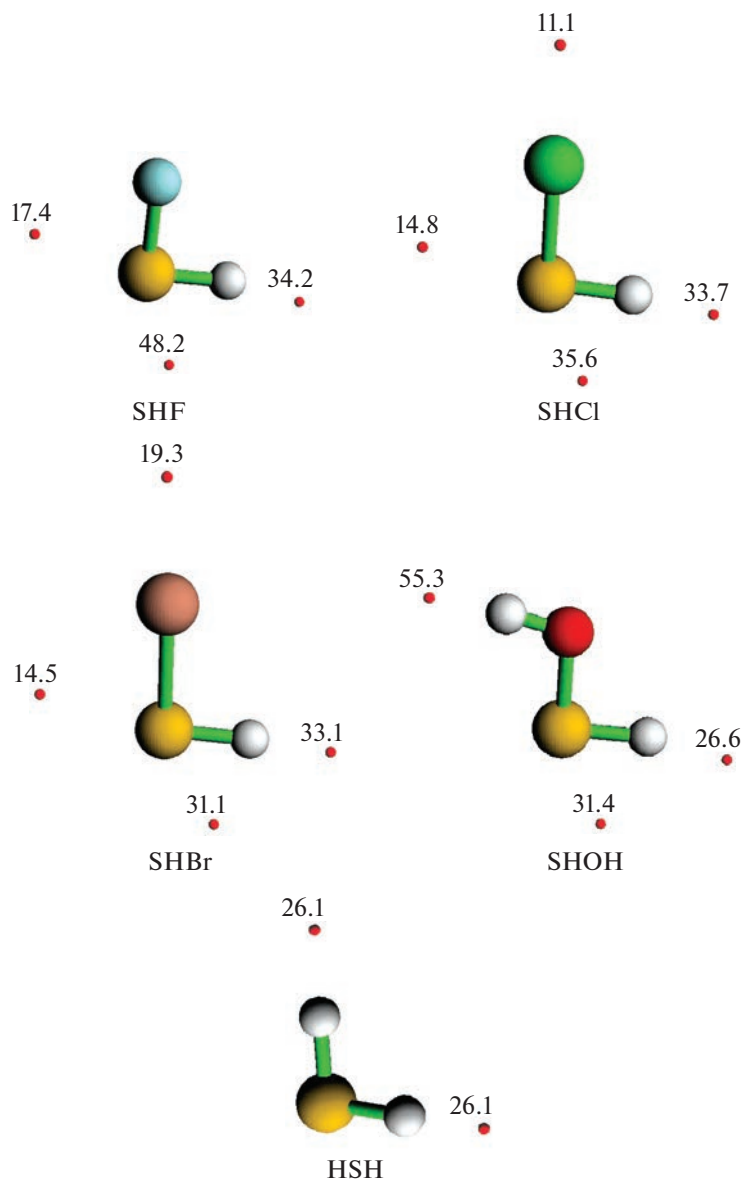


Рис. 1. Положение максимумов положительного электростатического потенциала ESP на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул двухвалентной серы, образующих бимолекулярные комплексы с халькогенной и водородной связью. Значения максимумов ESP (ккал/моль) найдены с использованием программы Multiwfn.

обратную картину: энергия H-связи S—H...O возрастает с уменьшением электроотрицательности галогена в ряду $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HSF} < \text{H}_2\text{O}\cdots\text{HSCl} < \text{H}_2\text{O}\cdots\text{HSBr}$. Интересно, что при этом энергия H-связи в комплексах галогензамещенных производных заметно выше, чем в комплексе $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HSH}$. Энергия как халькогенной, так и водородной связи найдена наименьшей в комплексах, образованных молекулой SHOH.

Как показывает табл. 1, значения углов θ_{XSO} и θ_{SHO} координации мономеров в комплексах с халькогенной и водородной связью заметно отклоняются от 180° ; при этом не выявляется ка-

кой-либо тенденции для этих углов с изменением электроотрицательности соседнего с серой атома галогена. В то же время наблюдается линейная корреляция между углами θ и углом α , определяющим положение максимума положительного ESP на атомах серы и водорода в молекулах, которые образуют соответствующие комплексы А- и Б-типа (рис. 3).

Ковалентные связи S—X и S—H молекул SHX при образовании ими халькогенной и водородной связи с молекулой воды удлиняются; при этом наблюдается следующее отличие для А- и Б-комплексов. С уменьшением электроотрицательности заместителя X удлинение ковалентной свя-

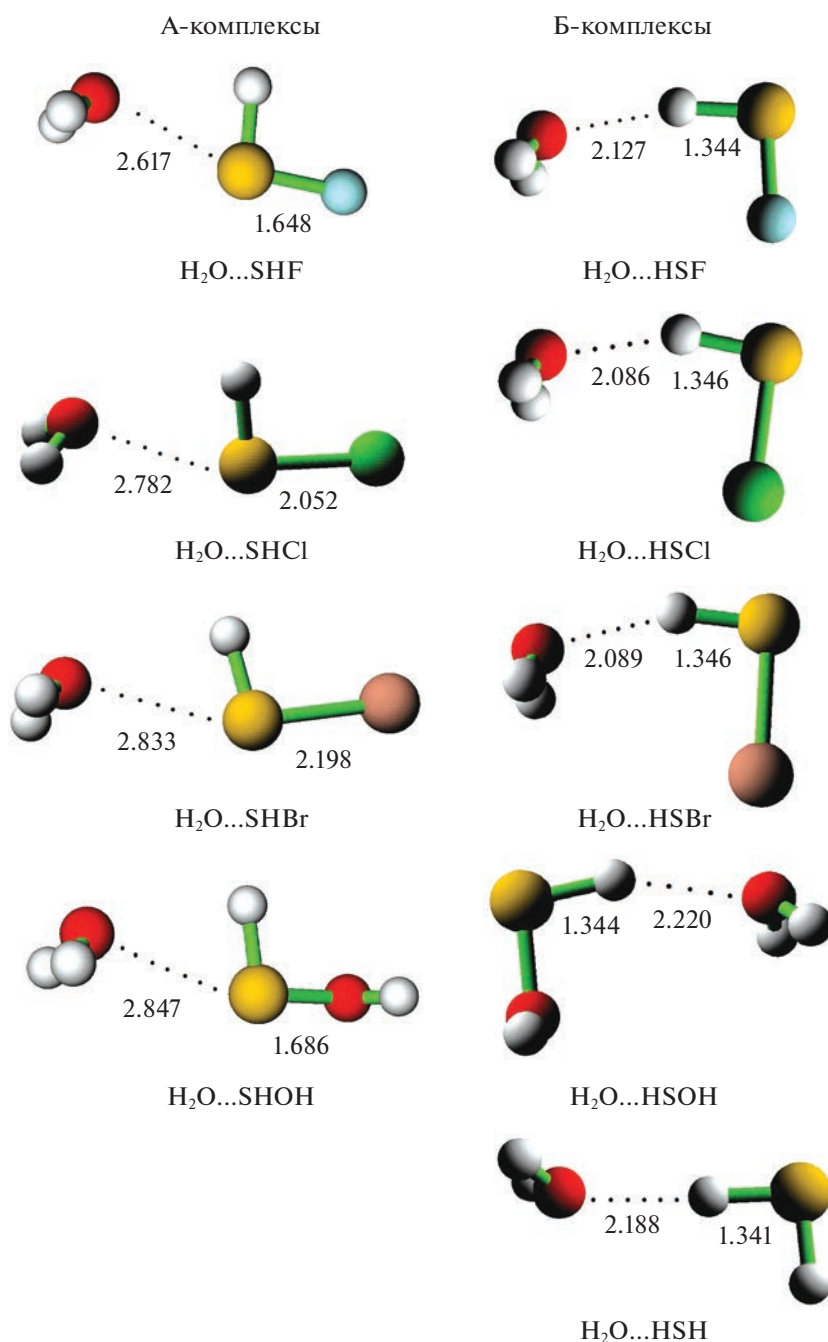


Рис. 2. Молекулярные комплексы с халькогенной связью $\text{S}\cdots\text{O}$ (А-комплексы) и с водородной связью $\text{S}-\text{H}\cdots\text{O}$ (Б-комплексы), образованные соединениями двухвалентной серы и молекулой воды. Числа указывают межатомные расстояния в Å.

зи $\text{S}-\text{X}$ мономера в комплексе А уменьшается, тогда как удлинение связи $\text{S}-\text{H}$ при образовании комплекса Б становится больше. Соответствующие изменения длины ковалентной связи при комплексообразовании отражает частотный сдвиг $\Delta\nu_{\text{SX}}$ и $\Delta\nu_{\text{SH}}$ в ИК-спектрах; в обоих случаях наблюдается красное смещение SX - и SH -полос валентного колебания.

Несколько неожиданным оказался результат NMR-анализа экранирования ядра атома серы, представленный в табл. 1. Расчеты методом GIAO показали усиление экранирования в комплексах с халькогенной связью. Химический сдвиг в высокочастотную область особенно велик в комплексе $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{SHF}$, образованном молекулами воды и SHF.

Таблица 1. Межмолекулярное расстояние $R(S\cdots O)$ и $R(H\cdots O)$, максимальное значение положительного электростатического потенциала ESP на атомах серы и водорода в молекулах SHX, угол α , определяющий положение максимума ESP, угол θ_{XSO} (θ_{SHO}) халькогенной и водородной связи, изменение длины ΔR_{SX} (ΔR_{SH}) ковалентных связей S—X и S—H, частотный сдвиг $\Delta \nu_{SX}$ ($\Delta \nu_{SH}$) полосы в ИК-спектре, химический сдвиг δ_S (δ_H) на атомах серы и водорода и энергия связи E_{bind} в комплексах с халькогенной и водородной связью

Молеку-лярный комплекс	$R(S\cdots O)/R(H\cdots O)$, Å	ESP, ккал/моль	α , град	$\theta_{XSO}/\theta_{SHO}$, град	$\Delta R_{SX}/\Delta R_{SH}$, мÅ	$\Delta \nu_{SX}/\Delta \nu_{SH}$, см ^{−1}	δ_S/δ_H , ppm	E_{bind} , ккал/моль	
								без BSSE	с BSSE
А-комплекс халькогенная связь									
H ₂ O⋯SHF	2.617	48.2	162.6	166.6	14.4	−34.4	103.7	5.96	5.47
H ₂ O⋯SHCl	2.782	35.6	158.4	163.6	12.7	−18.0	6.5	4.45	4.00
H ₂ O⋯SHBr	2.833	31.1	157.2	161.9	10.4	−9.7	3.9	4.18	3.58
H ₂ O⋯SHOH	2.847	31.4	156.7	164.3	7.2	−13.5	15.0	3.72	3.32
Б-комплекс водородная связь									
H ₂ O⋯HSF	2.127	34.2	161.3	165.0	4.2	−48.2	−2.3	3.88	3.49
H ₂ O⋯HSCl	2.086	33.7	153.8	159.4	7.0	−79.2	−2.9	4.41	3.96
H ₂ O⋯HSBr	2.089	33.1	150.2	157.9	7.2	−81.3	−3.1	4.64	3.98
H ₂ O⋯HSOH	2.220	26.6	155.7	160.1	1.5	−24.4	−1.9	2.93	2.53
H ₂ O⋯HSH	2.188	26.1	174.1	176.1	5.2	−45.8	−2.3	2.98	2.65

Анализ натуральных орбиталей (NBO-анализ). Особенности координации мономеров относительно друг друга при халькогенном и водородном связывании обуславливают различия в межорбитальном взаимодействии. Образованию σ -комплекса с халькогенной связью отвечает перекрывание n_O -орбитали неподеленной электронной пары кислорода молекулы воды и анти- σ -орбитали σ_{SX}^* ковалентной связи S—X-молекулы SHX. В H-связанном комплексе в межорбитальное взаимодействие мономеров вовлечены неподеленная пара кислорода и анти- σ -орбиталь σ_{SH}^* ковалентной связи S—H.

Межорбитальное перекрывание определяет донорно-акцепторное взаимодействие мономеров с переносом заряда с молекулы воды. Количественной оценкой донорно-акцепторного взаимодействия является энергия $E(2)$ возмущения второго порядка. В табл. 2 приведены значения $E(2)$, отвечающие межорбитальному взаимодействию $n_O \rightarrow \sigma_{SX}^*$ и $n_O \rightarrow \sigma_{SH}^*$ в А- и Б-комплексах соответственно. Из данных таблицы можно видеть, что значения $E(2)$ для случаев халькогенной и водородной связи в рассматриваемых комплексах очень близки, 5–8 ккал/моль. Для сравнения, рассчитанные методом MP2/aug-cc-pVTZ энергии $E(2)$ межорбитального взаимодействия мономеров в комплексах Cl[−] $\cdots$ SCO и Cl[−] $\cdots$ SCS с халькогенной связью S $\cdots$ Cl составляют 8.56 и

7.91 ккал/моль [4]. Величина электронного заряда Q_{tr} , который переходит с молекулы воды, в комплексах обоих типов хорошо коррелирует с заселенностью η n_O -орбитали неподеленной пары кислорода воды.

При образовании σ -комплексов с халькогенной связью изменение NPA-заряда Δq_S на атоме серы заметно меньше, чем изменение NPA-заряда Δq_H на атоме водорода в H-связанных комплексах. В А-комплексах наблюдается контринтуитивная тенденция увеличения положительных значений Δq_S с уменьшением электроотрицательности атома галогена, ковалентно связанного с серой. Расчетные величины Δq_O на атоме кислорода молекулы воды в А- и Б-комплексах близки и отрицательны, что ожидаемо из соображений электростатической стабилизации комплексов.

Топологический анализ. Анализ топологии электронной плотности в комплексах с халькогенной и водородной связью методом AIM-теории Бейдера [27, 28] показывает существование связевого пути, соединяющего атом кислорода с серой в А-комплексах и с водородом в Б-комплексах. На рис. 4 представлены молекулярные графы комплексов H₂O $\cdots$ SHF и H₂O $\cdots$ HSF, а значения топологических параметров критической точки связи ВСП (3, −1) для межмолекулярных контактов S $\cdots$ O и H $\cdots$ O даны в табл. 3. Второй столбец таблицы показывает электронную плот-

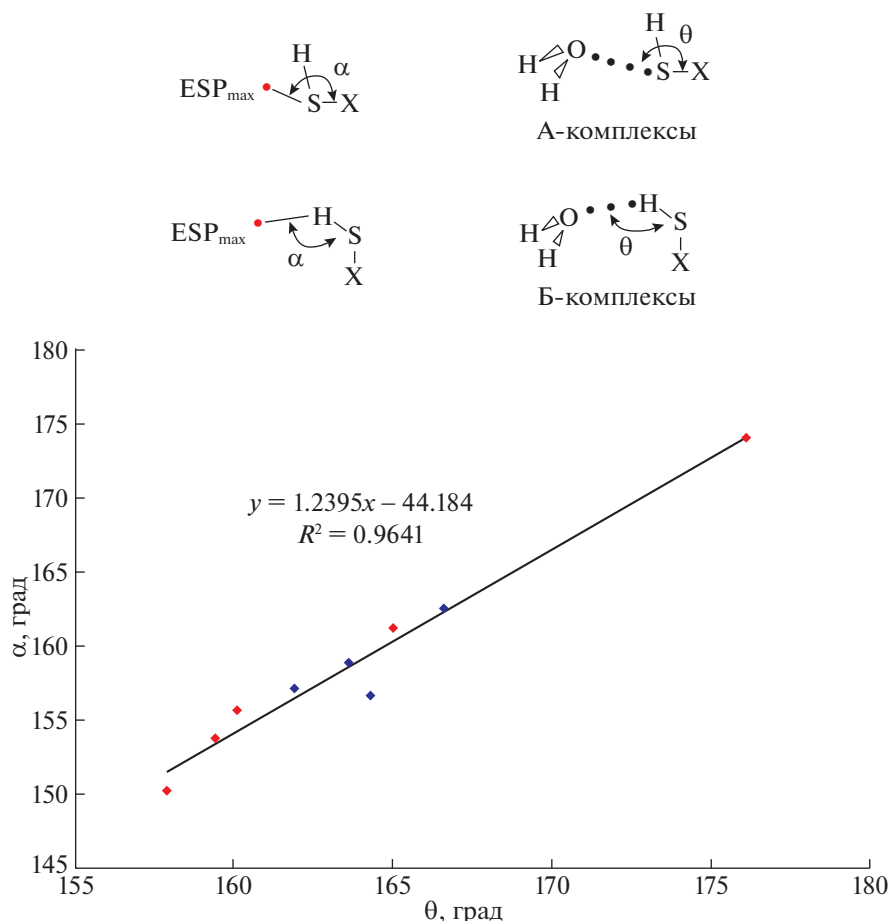


Рис. 3. Линейная корреляция между значениями угла α , определяющего положение максимума положительного электростатического потенциала вблизи атомов серы и водорода в молекулах двухвалентной серы, и угла θ ориентации мономеров в комплексах с халькогенной связью $\text{S} \cdots \text{O}$ (синие значки) и комплексах с водородной связью $\text{S}-\text{H} \cdots \text{O}$ (красные значки).

ность ρ_{BCP} в критической точке, которая считается показателем прочности межмолекулярной связи [32, 33]. В А- и Б-комплексах значения ρ_{BCP} близки и варьируют от 0.013 а.е. до 0.020 а.е., попадая в интервал значений, характерный для комплексов с водородной связью, $0.002 \text{ а.е.} < \rho_{\text{BCP}} < 0.035 \text{ а.е.}$ [34].

Из табл. 3 видно, что лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ в критической точке связи (3, -1) во всех комплексах имеет положительное значение, что характерно для систем с закрытыми оболочками. В комплексах обоих типов отмечаются близкие значения плотности потенциальной энергии V_{BCP} и плотности полной энергии H_{BCP} в критической точке межмолекулярных контактов. Во всех комплексах значения H_{BCP} положительные, что позволяет исключить заметную роль ковалентной составляющей как в водородном, так и в халькогенном связывании [35]. Несколько большие значения LOL- и ELF-параметров указывают на более выраженную локализацию орби-

талей и электронов в критической точке водородной связи по сравнению с халькогенной связью. Меньшие значения эллиптичности лапласиана ϵ в Б-комплексах также свидетельствуют о том, что структурная стабильность комплексов с Н-связью несколько выше, чем у комплексов с халькогенным σ -связыванием. Отметим, что электростатический потенциал ESP в критической точке межмолекулярных контактов $\text{S} \cdots \text{O}$ и $\text{H} \cdots \text{O}$ в рассматриваемых нейтральных комплексах имеет положительное значение в отличие от анионных комплексов, в которых ESP, как правило, отрицателен [36, 37].

Разложение энергии связи на составляющие. Полезную информацию о природе межмолекулярного взаимодействия дает анализ составляющих энергии связи в молекулярном комплексе. В табл. 4 представлены значения компонент энергии взаимодействия мономеров в А- и Б-комплексах, рассчитанные по схеме Китауры–Морокумы [38]. Из данных таблицы видно, что

Таблица 2. Процентный вклад p -орбитали $\% p$ в гибридные орбитали, НРА-заселенность η -орбитали, изменение НРА-заряда Δq на атомах при образовании комплекса, перенесенный с молекулы воды заряд Q_{tr} и энергия возмущения $E(2)$ второго порядка в комплексах с халькогенной и водородной связью

Молекулярный комплекс	n_O -орбиталь		$\sigma_{SX}^*/\sigma_{SH}^*$		Δq , me		Q_{tr} , me	$E(2)$, ккал/моль
	% p	η	% p	η	$\Delta q_S/\Delta q_H$	Δq_O		
А-комплекс халькогенная связь								
H ₂ O...SHF	79.81 $sp^{3.97}$	1.9743	90.01 $sp^{11.65}$	0.0290	−6.1	−10.0	19.5	9.05
H ₂ O...SHCl	79.32 $sp^{3.86}$	1.9829	89.65 $sp^{12.03}$	0.0167	14.3	−9.7	11.9	5.79
H ₂ O...SHBr	79.72 $sp^{3.95}$	1.9848	90.04 $sp^{12.25}$	0.0142	19.5	−9.1	10.5	4.93
H ₂ O...SHOH	87.07 $sp^{6.80}$	1.9864	88.32 $sp^{8.37}$	0.0167	−2.9	−7.7	8.7	4.40
Б-комплекс водородная связь								
H ₂ O...HSF	73.26 $sp^{2.75}$	1.9881	83.42 $sp^{5.36}$	0.0188	48.2	−13.1	7.5	6.28
H ₂ O...HSCl	78.14 $sp^{3.59}$	1.9858	81.91 $sp^{4.99}$	0.0201	50.7	−11.3	9.4	7.57
H ₂ O...HSBr	81.30 $sp^{4.38}$	1.9853	81.81 $sp^{4.94}$	0.0190	49.6	−10.3	10.0	7.65
H ₂ O...HSOH	72.34 $sp^{2.62}$	1.9914	83.72 $sp^{5.45}$	0.0203	43.7	−10.6	4.5	4.05
H ₂ O...HSH	62.64 $sp^{4.89}$	1.9914	82.34 $sp^{4.89}$	0.0072	42.1	−10.8	5.3	4.18

Таблица 3. Электронная плотность ρ , лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho$, эллиптичность лапласиана ϵ , плотность потенциальной энергии V_{BCP} , плотность полной энергии H_{BCP} , параметры локализации электронов ELF и орбиталей LOL и электростатический потенциал ESP в критической точке межмолекулярных контактов $S \cdots O$ и $H \cdots O$ в комплексах с халькогенной и водородной связью

Молекулярный комплекс	Топологические параметры					ELF	LOL	ESP
	ρ	$\nabla^2\rho$	ϵ	V_{BCP}	H_{BCP}			
А-комплекс халькогенная связь								
H ₂ O...SHF	0.0203	0.0882	0.0952	−0.0179	0.0021	0.0451	0.1786	0.1492
H ₂ O...SHCl	0.0150	0.0669	0.2315	−0.0119	0.0024	0.0323	0.1545	0.0869
H ₂ O...SHBr	0.0138	0.0615	0.3929	−0.0106	0.0024	0.0296	0.1488	0.0697
H ₂ O...SHOH	0.0129	0.0595	0.3519	−0.0109	0.0023	0.0257	0.1399	0.0674
Б-комплекс водородная связь								
H ₂ O...HSF	0.0172	0.0676	0.0361	−0.0121	0.0024	0.0489	0.1850	0.0804
H ₂ O...HSCl	0.0193	0.0738	0.0332	−0.0140	0.0022	0.0568	0.1972	0.0929
H ₂ O...HSBr	0.0194	0.0737	0.0357	−0.0140	0.0022	0.0576	0.1983	0.0941
H ₂ O...HSOH	0.0140	0.0561	0.0359	−0.0093	0.0024	0.0382	0.1663	0.0474
H ₂ O...HSH	0.0144	0.0587	0.0581	−0.0098	0.0024	0.0382	0.1662	0.0525

Примечание. Все величины кроме ϵ даны в а.е.

процентное соотношение вкладов в халькогенное и водородное связывание заметно отличается. В А-комплексах с халькогенной связью вклад электростатического взаимодействия (ES-компонента) заметно превышает компоненту с обменным отталкиванием (EX), которая составляет около 60% от ES-компоненты. В Б-комплексах с Н-связью электростатическое взаимодействие

также доминирует, но величины ES- и EX-компонент отличаются не столь существенно. В стабилизации Б-комплексов заметную роль играет также компонента с переносом заряда (СТ), вклад которой в энергию водородной связи достигает 40% от вклада электростатического взаимодействия.

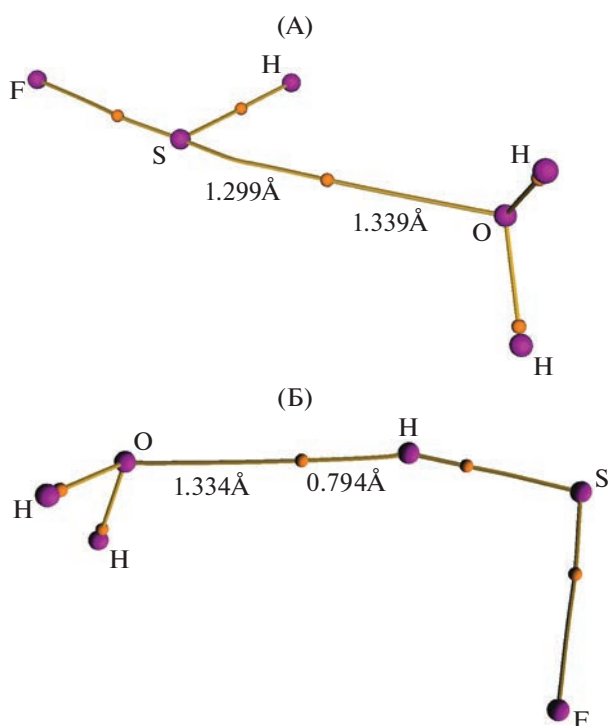


Рис. 4. Молекулярные графы электронной плотности, построенные для комплекса $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{SHF}$ с халькогенной связью $\text{S}\cdots\text{O}$ (А) и комплекса $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HSF}$ с водородной связью $\text{O}\cdots\text{H}-\text{S}$ (Б). Пурпурные и оранжевые сферы отвечают критическим точкам (3, -3) и (3, -1) соответственно; коричневые линии обозначают связевые пути. Числа указывают расстояние от ядра атома до критической точки (3, -1) межмолекулярного контакта.

Значения дисперсионной энергии, которую можно определить как энергию электронной корреляции $E_{\text{согг}}$, приведены в последнем столбце табл. 4 и дополняют разложение Китауры–Морокумы. Величины $E_{\text{согг}}$ найдены как разность полных энергий комплексов, рассчитанных на post-SCF- и SCF-уровнях теории, и составляют 1.5–2.5 ккал/моль в комплексах обоих типов. Поскольку энергии связи в рассматриваемых комплексах невелики (~4 ккал/моль), дисперсионные взаимодействия играют довольно важную роль в их стабилизации.

Взаимопревращение комплексов. Расчеты показывают, что в рассматриваемых комплексах мономеров могут легко менять взаимную ориентацию; при этом комплекс А переходит в комплекс Б и наоборот. Структура переходного состояния (ПС) подобного взаимодействия комплексов была найдена с использованием процедуры QST3 программы Gaussian 09. Расчетная геометрия переходных состояний для реакции $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ взаимодействия комплексов показана на рис. 5. Из рисунка мы видим, что с уменьшением электроотрицательности заместителя-галогена при атоме

серы в ПС наблюдается уменьшение угла OHS со 141.2° в комплексе, образованном молекулой HSF , до 118.4° при образовании комплекса молекулой HSBr , а расстояние $\text{S}\cdots\text{O}$ уменьшается соответственно с 3.363 до 3.193 Å.

Наблюдаемая тенденция для атомов галогенов находится в согласии с расчетной энергией связи в А- и Б-комплексах. Как видно из данных табл. 1, молекула HSF образует намного более прочную халькогенную связь по сравнению с водородной, т.е. А-комплексу $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{SHF}$ на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) отвечает глобальный минимум, а Б-комплексу $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HSF}$ – локальный. Поэтому переход $\text{B} \rightarrow \text{A}$ происходит с образованием раннего переходного состояния, когда атом водорода молекулы HSF в ПС не очень сильно смещается с линии H -связи $\text{S}-\text{H}\cdots\text{O}$. В случае с молекулой HSBr ситуация обратная: H -связь с молекулой воды оказывается прочнее, чем халькогенная, и глобальный минимум на ППЭ отвечает Б-комплексу $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HSBr}$. Поэтому в ПС при превращении $\text{B} \rightarrow \text{A}$ мы видим заметное отклонение угла OHS от линейного и сближение атомов серы и кислорода мономеров.

На рис. 5 приведены также величины активационных барьеров взаимопревращений $\text{A} \rightarrow \text{B}$ (E_1) и $\text{B} \rightarrow \text{A}$ (E_2). Для всех комплексов расчетные барьеры не превышают 2 ккал/моль, что определяет легкость взаимопревращения $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ комплексов. Отметим, что топологический анализ показывает для всех комплексов существование в переходном состоянии только одного межмолекулярного связывающего пути $\text{H}\cdots\text{O}$, соединяющего атом кислорода молекулы воды и водород молекулы HSX . Таким образом, доминирующим взаимодействием между мономерами при образовании ПС является водородное связывание. Из литературных данных известно, что в H -связанных молекулярных комплексах угол водородной связи $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ может отклоняться от линейного до значений в 110° [39].

Таким образом, квантово-химические расчеты бинарных комплексов $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{SHX}$ с халькогенной связью (А-комплексы) и комплексов $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HSX}$ с водородной связью (Б-комплексы) показали, что пространственная ориентация мономеров определяется положением максимумов положительного электростатического ESP-потенциала на атомах серы и водорода молекулы SHX . По данным расчетов энергии халькогенной связи в комплексах А и водородной связи в комплексах Б имеют близкие значения. В комплексах обоих типов наблюдается удлинение ковалентной связи, вовлеченной в межмолекулярное связывание, т.е. $\text{S}-\text{X}$ - и $\text{S}-\text{H}$ -связей, и смещение полосы соответствующего валентного колебания в ИК-спектре в длинноволновую область.

Таблица 4. Компоненты энергии связи (ккал/моль) в комплексах с халькогенной и водородной связью, полученные с использованием схемы Китауры–Морокумы и данных MP2/aug-cc-pVTZ расчетов

Молекулярный комплекс	Компонента энергии связи				
	ES	EX	POL	CT	DISP
А-комплекс					
халькогенная связь					
H ₂ O...SHF	-12.24	7.46	-0.92	-2.80	-2.47
H ₂ O...SHCl	-9.72	6.71	-0.93	-2.87	-1.87
H ₂ O...SHBr	-4.37	2.72	-0.34	-0.93	-1.93
H ₂ O...SHOH	-6.69	3.75	-0.58	-1.59	-1.81
Б-комплекс					
водородная связь					
H ₂ O...HSF	-10.60	8.56	-0.98	-3.51	-1.42
H ₂ O...HSCl	-12.88	11.63	-1.21	-4.71	-1.85
H ₂ O...HSBr	-14.65	14.70	-1.33	-5.81	-2.13
H ₂ O...HSOH	-8.36	5.89	-0.51	-3.16	-1.43
H ₂ O...HSH	-5.37	5.08	-0.62	-2.23	-1.32

Примечание. Обозначения ES, EX, POL и CT относятся к компонентам электростатического взаимодействия, обменного отталкивания, поляризации и переноса заряда соответственно. Компоненты с отрицательным знаком являются связывающими. Компонента MIX в разложении Китауры–Морокумы в таблицу не включена. DISP – энергия дисперсии, которая определена как расчетное значение энергии электронной корреляции.

Энергии $E(2)$ межорбитального взаимодействия в А- и Б-комплексах также близки, а величина переноса заряда с молекулы воды хорошо

коррелирует с заселенностью орбитали неподеленной пары кислорода. Расчетные значения топологических параметров типичны для систем с закрытой электронной оболочкой и указывают на немного более высокую структурную стабильность комплексов с Н-связью. В рассмотренных комплексах доминирующей компонентой энергии межмолекулярного взаимодействия является электростатика; однако в комплексах с Н-связью величины электростатического вклада и энергии обменного отталкивания близки. В Б-комплексах значительный вклад в стабилизацию комплексов вносит компонента с переносом заряда, которая приближается к 40% от электростатической компоненты. Для комплексов обоих типов существенными оказываются дисперсионные взаимодействия; в комплексах с халькогенной связью энергия дисперсии сопоставима с компонентой с переносом заряда.

С уменьшением электроотрицательности галогена при атоме серы отмечается уменьшение стабильности А-комплекса и увеличение стабильности Б-комплекса, при этом глобальный минимум на ППЭ для комплекса А превращается в локальный. По данным расчетов имеет место легкое взаимопревращение комплексов; активационный барьер перехода $A \leftrightarrow B$ не превышает 2 ккал/моль. Межмолекулярное связывание мономеров в переходном состоянии определяется водородной связью $S-H\cdots O$, угол которой варьирует от 118 до 141°.

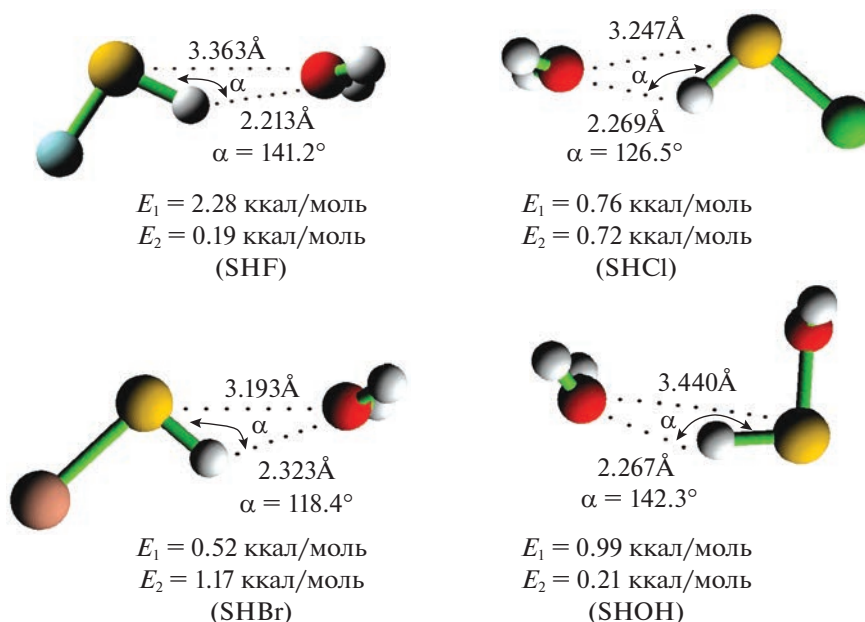


Рис. 5. Структура переходного состояния для взаимопревращения комплексов $A \leftrightarrow B$. E_1 и E_2 показывают величину активационного барьера перехода $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ соответственно. В скобках указана молекула SHX, образующая комплекс с водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kollman P.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4875.
2. *Clark T., Hennemann M., Murray J.S., Politzer P.* // J. Mol. Model. 2007. V. 1. P. 291.
3. *Auffinger P., Hays F.A., Westhof E., Ho P.S.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2004. V. 101. P. 16789.
4. *Wang W., Ji B., Zhang Y.* // J. Phys. Chem. A 2009. V. 113. P. 8132.
5. *Murray J.S., Lane P., Politzer P.* // Int. J. Quantum Chem. 2007. V. 107. P. 2286.
6. *Murray J.S., Lane P., Politzer P.* // J. Mol. Model. 2009. V. 15. P. 723.
7. *Murray J.S., Lane P., Clark T. et al.* // Ibid. 2012. V. 18. P. 541.
8. *Wheeler S.E., Houk K.N.* // J. Chem. Theory Comput. 2009. V. 5. P. 2301.
9. *Riley K.E., Hobza P.* // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 232.
10. *Riley K.E., Murray J.S., Politzer P. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2009. V. 5. P. 155.
11. *Riley K.E., Hobza P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 17742.
12. *Deepa P., Pandiyan B.V., Kolandaivel P., Hobza P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 2038.
13. *Rosokha S.V., Stern C.L., Ritzert J.T.* // Chem. — Eur. J. 2013. V. 19. P. 8774.
14. *Rosokha S.V., Vinakos M.K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 1809.
15. *Wolters L.P., Bickelhaupt F.M.* // Chemistry Open 2012. V. 1. P. 96.
16. *Zhang X.Y., Zeng Y.L., Li X.Y. et al.* // Struct. Chem. 2011. V. 22. P. 567.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
18. *Quiñonero D., Estarellas C., Frontera A., Deyà P.M.* // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 508. P. 144.
19. *Moller C., Plesset M.S.* // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
20. *Kendall R.A., Dunning T.H. Jr., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796.
21. *Boys S.F., Bernardi F.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 553.
22. *Reed A.E., Weinhold F., Curtiss L.A., Pochatko D.J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5687.
23. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 899.
24. *Ditchfield R.* // Mol. Phys. 1974, V. 27. P. 789.
25. *Wolinski K., Hilton J.F., Pulay P.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 8251.
26. *Lu T., Chen F.* // J. Comp. Chem. 2012. V. 33. P. 580.
27. *Bader R.F.W.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893.
28. *Bader R.F.W.* Atoms in molecules, a quantum theory. Oxford: Clarendon Press. 1993.
29. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
30. *Gordon M.S., Schmidt M.W.* // Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years. Eds. C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria. Amsterdam: Elsevier, 2005. 1167 p.
31. *Nepal B., Scheiner S.* // Chemical Physics 2015. V. 456. P. 34.
32. *Mó O., Yáñez M., Elguero J.* // J. Mol. Struct. (Theorchem) 1994. V. 314. P. 73.
33. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
34. *Popelier P.L.A.* // J. Phys. Chem. A 1998. V. 102. P. 1873.
35. *Cremer D., Kraka E.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1984. V. 23. P. 627.
36. *Isaev A.N.* // Comput. Theoret. Chem. 2017. V. 1117. P. 141.
37. *Isaev A.N.* // Chem. Phys. Lett. 2021. V. 763. 138195.
38. *Morokuma K., Kitaura K.* Molecular Interactions. York: WileyNew, 1980. P. 21.
39. *Steiner T.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2002. V. 41. P. 48.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$

© 2023 г. Г. М. Калева^{а,*}, Е. Д. Политова^а, А. В. Мосунов^б, Т. С. Ильина^с, Д. А. Киселев^с

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^сНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 29.09.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3\text{--}y(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0\text{--}0.15$), модифицированные добавками оксидов ZnO и GeO_2 , и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой во всех синтезированных образцах и увеличение объема ячейки в результате частичного комплексного замещения катионов структуры перовскита. Фазовые переходы подтверждены методом диэлектрической спектроскопии. Для синтезированных образцов в режиме спектроскопии переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение сегнетоэлектрической поляризации.

Ключевые слова: керамика, структура перовскита, микроструктура, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044453723050126, **EDN:** MRAZWZ

Высокие темпы научно-технического прогресса в последние десятилетия обусловили значительный рост производства диэлектрических и пьезоэлектрических материалов в электронной керамической индустрии, основную часть которых до сих пор составляют свинецсодержащие составы на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (ЦТС), а также $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$, представляющие реальную угрозу окружающей среде ввиду высокой токсичности свинца. Глобальные проблемы экологии инициировали поиск и создание экологически безопасных не содержащих свинец пьезоэлектриков с функциональными параметрами, сравнимыми с характеристиками применяемых свинецсодержащих материалов. Для того чтобы составить конкуренцию свинецсодержащей керамике в ее многочисленных применениях в авиа- и космической технике, в атомной и автомобильной промышленности, медицине и индустриальной сфере деятельности пьезоэлектрики нового поколения должны характеризоваться высокими значениями температуры Кюри ($T_C > 650$ К), остаточной поляризации и пьезоэлектрических характеристик, а также высокой стабильностью функциональных параметров [1–5].

В настоящее время к числу активно исследуемых бессвинцовых керамик относятся составы на основе титаната натрия-висмута $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, ниобата калия-натрия $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$, ниобата стронция-бария $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и твердые растворы $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{--}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ [6–12].

Одним из наиболее перспективных кандидатов, способных заменить свинецсодержащую пьезоэлектрическую керамику, является титанат натрия-висмута $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT). Этот сложный оксид был открыт Смоленским еще в 1960 году [13]. Соединение NBT является сегнетоэлектриком с высокой спонтанной поляризацией при комнатной температуре с относительно большим значением остаточной поляризации ($P_r \sim 38$ мкС/см²) и высоким значением температуры Кюри $T_C \sim 600$ К. Титанат натрия-висмута характеризуется ромбоэдрической кристаллической структурой типа перовскита. При температуре 493 К сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая кристаллическая структура трансформируется в антисегнетоэлектрическую тетрагональную и при $T_C = 593$ К — в параэлектрическую тетрагональную фазу и затем при температуре 793 К — в кубическую фазу. Однако практическое применение такой керами-

ки затруднено ввиду больших величин коэрцитивного поля ($E_C \sim 73$ кВ/см) и электропроводности. Керамика состава NBT трудно поляризуется и характеризуется худшими пьезоэлектрическими свойствами в сравнении с ЦТС керамикой [14–16].

С целью улучшения функциональных свойств керамики титаната натрия-висмута изучали твердые растворы NBT с BaTiO_3 , $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) и NaNbO_3 [17–22]. Возможность улучшения пьезоэлектрических свойств бессвинцовых твердых растворов обусловлена наличием морфотропных фазовых границ (МФГ) ввиду того, что превосходные пьезоэлектрические свойства, выражающиеся в наиболее высоких значениях пьезоэлектрического коэффициента d_{33} и коэффициента электромеханической связи k , присущи составам из области МФГ. В этом плане работы [20–22] были посвящены изучению твердых растворов в системе NBT–KNN. В результате исследований указанной системы установлено, что существует МФГ между ромбоэдрической и тетрагональной фазами в этой системе на основе NBT при содержании $\sim 6\text{--}7.5$ моль. % KNN, и составы из области МФГ демонстрируют лучшие функциональные свойства в сравнении с таковыми составами крайних компонентов указанных твердых растворов. Результаты изучения твердых растворов в системе $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3$ (BT) также показали значительное улучшение пьезоэлектрических характеристик образцов составов из области морфотропной фазовой границы вблизи значения $x = 0.06$, значения которых достигли величин, сопоставимых с таковыми образцов свинецсодержащих составов [17].

Учитывая наличие морфотропных фазовых границ в системах NBT–KNN и NBT–BT, представляется целесообразным изучение тройной системы NBT–BT–KNN в областях концентраций перовскитных компонентов, близких к морфотропным фазовым границам между рассматриваемыми бинарными системами. Таким образом, получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых перспективных составов $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3\text{--}y(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0\text{--}0.15$), модифицированных добавками оксидов ZnO и GeO_2 , и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и локальных пьезоэлектрических свойств составляли цели данной работы.

Следует отметить, что введение оксидных добавок в небольшом количестве к оксидным материалам является одним из наиболее эффективных подходов к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов, в частности, обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, получение однофазных образцов требуемого состава, формирование оптимальной мик-

роструктуры и улучшение свойств керамики [23–26]. Необходимо принимать во внимание и тот факт, что ввиду неконтролируемых потерь оксида висмута в процессе высокотемпературного синтеза сложной задачей остается воспроизводимое получение однофазных образцов. Следует подчеркнуть, что даже незначительное количество примесных фаз, регистрируемых в керамике заданного состава, негативным образом отражается на качестве керамики и ее функциональных характеристиках, поэтому получение однофазных образцов новых составов имеет существенное значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы в системе $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3\text{--}y(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15$) (NBT–BT–KNN) в том числе модифицированные добавками оксидов ZnO и GeO_2 , получены методом твердофазного синтеза двукратным отжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты натрия Na_2CO_3 , бария BaCO_3 (“ч.д.а.”) и калия K_2CO_3 (“х.ч.”) и оксиды висмута Bi_2O_3 , титана TiO_2 и ниобия Nb_2O_5 (“ос.ч.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур $1073\text{--}1448$ К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Образцы базового состава $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3\text{--}y(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15$) синтезировали при $T_1 = 1073$ К (6 ч). После первого отжига в шихту вводили сверхстехиометрические добавки оксидов ZnO и GeO_2 (“ос.ч.”) в количестве 1.5 и 1 мас. % соответственно, перетирали и прессовали в диски диаметром 10 мм и толщиной 1–1.5 мм. Температуру и длительность спекания на воздухе образцов варьировали в пределах $T_2 = 1423\text{--}1473$ К (2–4 ч) с целью определения оптимального режима получения однофазных высокоплотных образцов.

Фазовый состав и структуру керамик изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М, Россия, CuK_α -излучение, режимы съемки дифрактограмм: шаг $0.02\text{--}0.05$ град, выдержка 1–10 с в интервале углов $5\text{--}80$ град). Инструментальные поправки были сделаны с помощью корундового стандарта.

Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) в атмосфере воздуха в интервале температур $300\text{--}1000$ К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц– 1 МГц. В качестве электродов на образцы керамик толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили содержащую серебро пасту, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

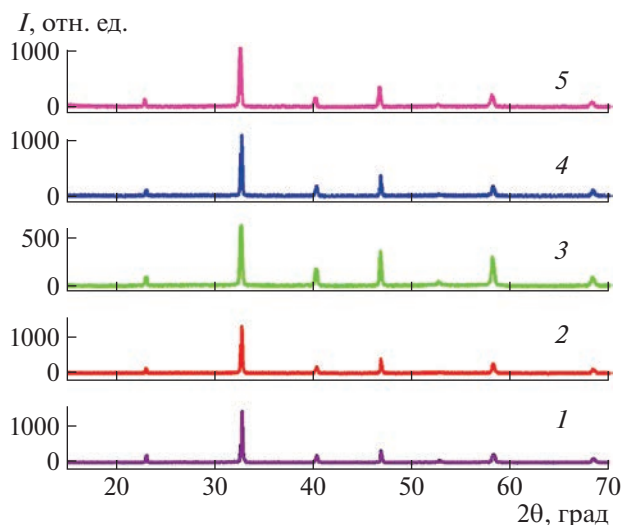


Рис. 1. Дифрактограммы образцов NBT-BT-KNN, допированных ZnO, с $x = 0.05$; $y = 0$ (1); 0.025 (2); 0.05 (3); 0.10 (4); 0.15 (5).

Доменную структуру, процессы переключения поляризации полированных образцов керамики NBT-BT-KNN исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика на атомно-силовом микроскопе MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) с использованием кантилеверов марки “TipsNano_NSG10/TiN” и “Asylum Research Asytec02 AC-160_R2” (Asylum Research, США). Изображения доменной структуры в локальном режиме получены при приложении к кантилеверу переменного напряжения с амплитудой 3 В и частотой 20 кГц.

Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгено-спектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгенофазового анализа, процесс фазообразования в изученных образцах протекал однотипно с формированием основной фазы со структурой перовскита в процессе первого отжига при $T_1 = 1073$ К (6 ч). В результате спекания образцов базового состава NBT-BT-KNN, а также модифицированных добавками оксидов ZnO и GeO₂, при температурах $T_2 = 1448$ К (3 ч); 1423 К (10 мин) – 1173 К (4 ч) и 1423 К (3 ч) соответственно, получены твердые растворы, характеризующиеся псевдокубической структурой (рис. 1). Следует отметить снижение температуры спекания образцов керамики, модифицированной добавками оксидов ZnO и GeO₂, а также более высокие значения плотности таких образцов в сравнении с образцами базового состава, о чем

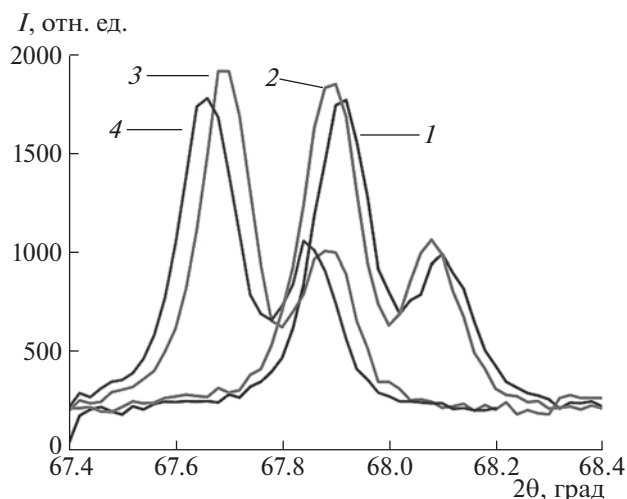


Рис. 2. Участки дифрактограмм образцов NBT-BT-KNN, допированных ZnO, с $x = 0.05$; $y = 0.025$ (1); 0.05 (2); 0.10 (3); 0.15 (4).

свидетельствуют более высокие значения усадки образцов. На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм образцов керамики NBT-BT-KNN, допированной ZnO, с $y = 0.025–0.15$, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с hkl , соответствующими 220 в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении объема псевдокубической ячейки перовскита в соответствии с соотношением радиусов катионов в подрешетках А и В структуры перовскита в результате частичного комплексного замещения катионов титаната натрия-висмута на катионы перовскитных добавок.

Микроструктуру синтезированных керамических образцов изучали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения. На рис. 3 представлены микрофотографии образцов керамики базового состава NBT-BT-KNN и керамики, модифицированной добавкой оксида ZnO. Следует отметить, что синтезированной керамике свойственна однородная микроструктура с зернами кубической формы размерами $\sim 5–10$ мкм и $\sim 0.5–1$ мкм в образцах базового состава и в допированных ZnO образцах соответственно (рис. 3). Сравнительный анализ снимков подтверждает формирование оптимальной микроструктуры в допированных образцах, что выражается в более плотной упаковке зерен, и мелкозернистой микроструктуре.

В результате диэлектрических измерений модифицированных добавками оксидов ZnO и GeO₂ образцов состава $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.05\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0$) выявлен типичный для соединения NBT сегнетоэлектрический фазовый переход, подтвержденный в ряде работ [14, 15, 27–29]: наблюдается выраженный максимум

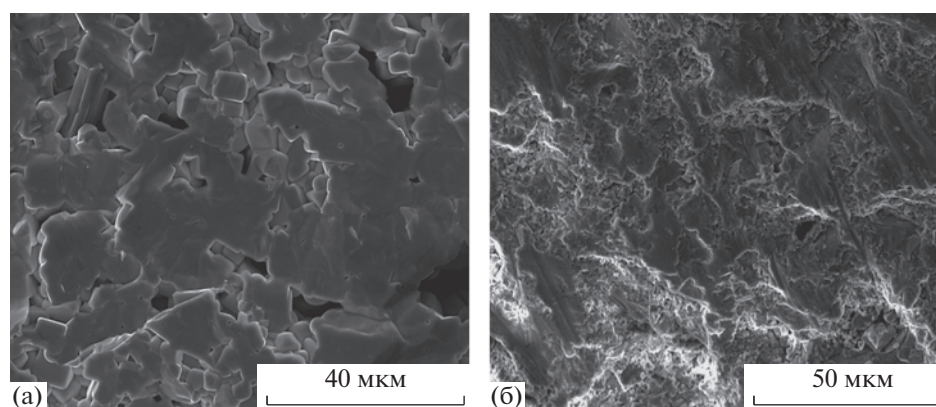


Рис. 3. Микроструктура образца NBT-BT-KNN с $x = 0.05$, $y = 0$ (а) и образца NBT-BT-KNN, допированного ZnO, с $x = 0.05$, $y = 0.10$ (б). Масштабные полоски – 40 (а) и 50 мкм (б).

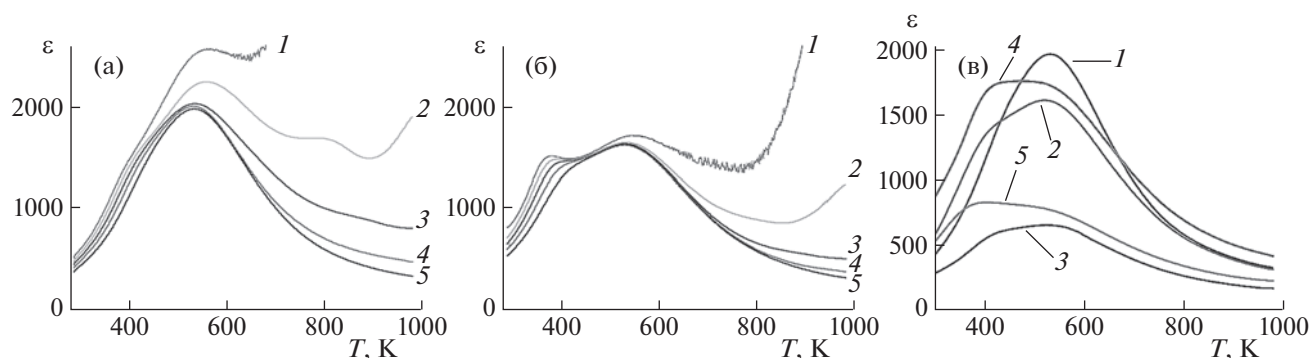


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, образцов NBT-BT-KNN, допированных ZnO, с $x = 0.05$, $y = 0$ (а); $x = 0.05$, $y = 0.025$ (б), измеренные на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5) и температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ образцов NBT-BT-KNN, допированных ZnO, с $x = 0.05$, $y = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.10 (4), 0.15 (5), измеренные на частоте $f = 1$ МГц (в).

на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ вблизи температуры ~ 600 К (температуры Кюри T_C) и соответствующий минимум на температурной зависимости диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(T)$ (рис. 4а). Фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу демонстрирует выраженное релаксационное поведение, характерное для составов NBT, обусловленное присутствием полярных сегнетоэлектрических областей в неполярной матрице [30].

Диэлектрические измерения модифицированных добавками оксидов ZnO и GeO₂ образцов тройной системы NBT-BT-KNN показали совершенно иные, отличающиеся от описанных, температурные зависимости диэлектрических характеристик. Их особенность выражается в формировании дополнительно выраженного максимума на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и соответствующего минимума на температурных зависимостях диэлектрических потерь вблизи температуры ~ 400 К, что, по-видимому, отражает вклад перов-

скитного компонента $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, для которого свойственно наличие фазового перехода в области температур вблизи температуры ~ 400 К, помимо фазового перехода вблизи температуры ~ 600 К (рис. 4б, в) [31, 32].

Следует отметить, что представленная на рис. 4 тенденция температурного поведения диэлектрических характеристик образцов NBT-BT-KNN, допированных ZnO, прослеживается и в серии образцов NBT-BT-KNN, допированных GeO₂.

Результаты измерения диэлектрических параметров при комнатной температуре демонстрируют повышение значений диэлектрической проницаемости ϵ модифицированных образцов керамики NBT-BT-KNN. В этой связи следует отметить, что повышение значений диэлектрической проницаемости при комнатной температуре может свидетельствовать о положительном эффекте осуществленного в данной работе модифицирования состава на пьезоэлектрические свойства керамики NBT-BT-KNN, принимая во вни-

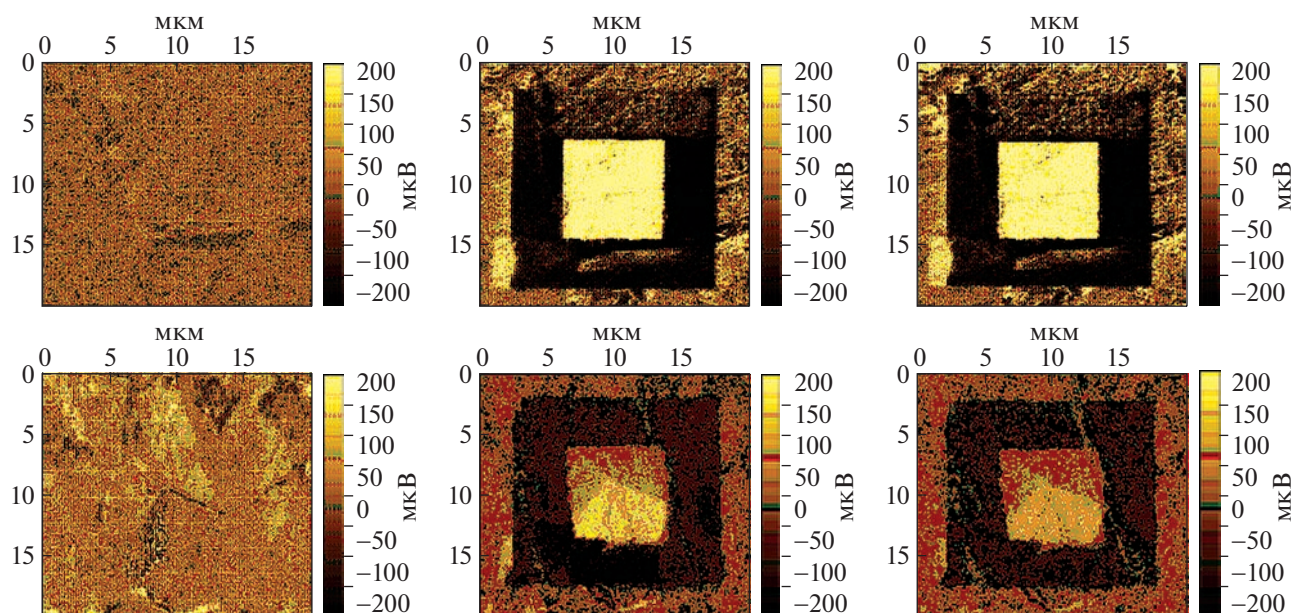


Рис. 5. Изображения доменной структуры керамики NBT-BT-KNN, допированной ZnO, с $x = 0.05$, $y = 0$ (1 строка) и $x = 0.05$, $y = 0.025$ (2 строка): исходная доменная структура (1 столбец), индуцированная доменная структура сразу после поляризации постоянным напряжением ± 30 В (темные домены: -30 В, светлые домены: $+30$ В) (2 столбец), индуцированная доменная структура спустя 2 ч после поляризации образцов керамики (3 столбец).

мание существующую известную корреляцию величин диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} [33].

Доменную структуру керамики исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика с помощью атомно-силового микроскопа. На рис. 5 представлены изображения доменной структуры керамики NBT-BT-KNN, допированной ZnO, с различными значениями y . Изученные образцы характеризуются макродоменной структурой с размером доменов ~ 0.5 мкм. Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации KNN происходит незначительное изменение доменной структуры исследуемой керамики. Следует отметить, что керамика хорошо поляризуется постоянным напряжением ± 30 В, что существенно в свете перспектив ее практического применения.

Для образцов NBT-BT-KNN, допированных оксидами ZnO и GeO_2 , в режиме спектроскопии переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение СЭ-поляризации (рис. 6). Значения коэрцитивных напряжений исследуемых образцов лежат в пределах $V_C = \pm 11$ В.

Установлено, что в керамике с увеличением концентрации KNN уменьшается величина сигнала пьезоэлектрического отклика, что отражено на рис. 6, изображающем остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса.

зоэлектрического гистерезиса при сравнении размеров петель по вертикальной шкале.

С помощью программного обеспечения Gwyddion была произведена оценка величины остаточной поляризации (ΔPR) в пределах индуцированной доменной структуры. Величину ΔPR определяли по высоте “ступени” между положительной и отрицательной заполяризованными областями. Установлено, что с увеличением кон-

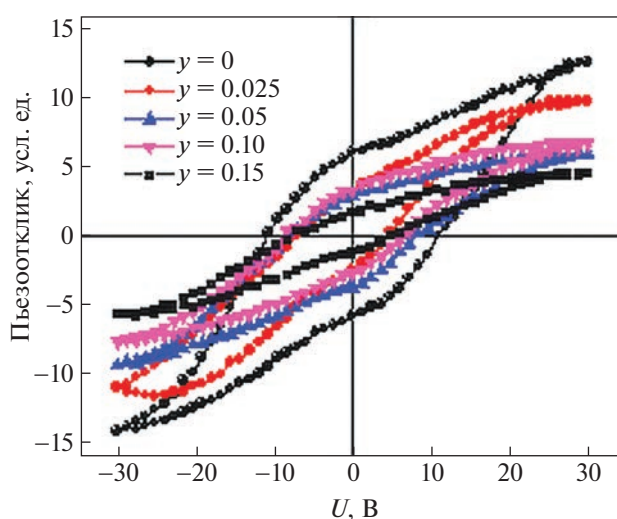


Рис. 6. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса керамики NBT-BT-KNN, допированной ZnO, с $x = 0.05$, $y = 0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15$; U — напряжение.

центрации KNN величина остаточной поляризации индуцированной доменной структуры снижается. Максимальные значения ΔPR наблюдаются для образцов с $y = 0$ и $y = 0.025$ в сериях образцов, NBT-ВТ-KNN, допированных оксидами ZnO и GeO₂ соответственно.

Наблюдается общая тенденция в уменьшении как максимального сигнала пьезоотклика, так и величины коэрцитивного напряжения (напряжения, при котором сигнал пьезоотклика равен 0) с увеличением концентрации KNN.

Таким образом, методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(1 - x - y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3 - y(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0 - 0.15$), модифицированные добавками оксидов ZnO и GeO₂, и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой во всех синтезированных образцах и увеличение объема ячейки в результате частичного комплексного замещения катионов структуры перовскита. Выявлено, что введение стехиометрических добавок оксидов ZnO и GeO₂ интенсифицирует процесс фазообразования, способствует уплотнению керамики и снижению температуры спекания. Результаты исследования полученных образцов и их измерения методами диэлектрической спектроскопии и силовой микроскопии пьезоотклика подтверждают перспективы использования модифицированных материалов на основе титаната натрия-висмута для разработки новых эффективных бессвинцовых материалов с пьезоэлектрическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 21-53-12005) и за счет субсидии Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер № 122040500071-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta V., Sharma M., and Thakur N. // J. Intel. Mat. Sys. Str. 2010. V. 21. P. 1227.
2. Sodano H.A., Henry A., Inman D.J., Park G. // J. Intel. Mat. Sys. Str. 2005. V. 16. P. 799.
3. Sodano H.A., Park G., Inman D.J. // Strain. 2004. V. 40. P. 49.
4. Вевцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985, 256 с.
5. Zhang Sh.J., Eitel R.E., Randall C.A. et al. // Appl. Phys. Letters. 2005. V. 86. P. 262904.
6. Maeder M.D., Damjanovic D., and Setter N. // J. Electroceram. 2004. V. 13. P. 385.
7. Saito Y., Takao H., Tani I. et al. // Nature. 2004. V. 432. P. 84.
8. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. et al. // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 259.
9. Takenaka T., Nagata H., and Hiruma Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 3787.
10. Rödel J., Jo W., Seifert T.P., Anton E.M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 1153.
11. Panda P.K. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049.
12. Bernard J., Bencan A., Rojac T. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 2409.
13. Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I., Krainik N.N. // Sov. Phys. Solid State. 1961. V. 2. P. 2651.
14. Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kyatkovsky B.E. et al. // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 153.
15. Jones G.O., Thomas P.A. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2002. V. 58. P. 168.
16. Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 084112.
17. Chu B.-J., Chen D.-R., Li G.-R., Jin Q.-R. // J. of the European Ceramic Society. 2002. V. 22. P. 2115.
18. Nagata H., Yoshida M., Makiuchi Y., Takenaka T. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. 2003. V. 42. 7401.
19. Ringgaard M.E., Wurlitzer T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 2701.
20. Zuo R., Fang X., and Ye C. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 092904.
21. Kouna A.B., Zhang S.T., Jo W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 222902.
22. Xiao D.Q., Lin D.M., Zhu J.G., Yu P. // J. Electroceram. 2008. V. 21. P. 34.
23. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // J. of Advanced Dielectrics. 2018. V. 8. P. 1850004.
24. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // Ferroelectrics. 2019. V. 538. P. 45.
25. Бельшева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 56.
26. Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшева Т.В. и др. // Там же. 2018. Т. 37. № 1. С. 76. [Gromov V.F., Gerasimov G.N., Belysheva T.V. et al. // Ibid. 2018. V. 12. № 1. P. 129.]
27. Jones G.O., Thomas P.A. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2002. V. 58. P. 168.
28. Dorcet V., Trolliard G., and Boullay P. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 5061.
29. Tan X., Cheng M., Frederick J. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4091.
30. Shvartsman V.V., Lupascu D.C. // Ibid. V. 95. P. 1.
31. Bernard J., Bencan A., Rojac T. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 2409.
32. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // Ferroelectrics. 2019. V. 538 P. 45.
33. Lee H.J., Zhang S.H. Lead-Free Piezoelectrics. N.Y.: Springer, 2012. 291 p.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.5.068.7

ОСОБЕННОСТИ ЗАВИСИМОСТИ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ СОРБАТОВ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В СОСТАВЕ ЭЛЮЕНТА

© 2023 г. И. Г. Зенкевич^{a,*}, А. Деруиш^a, Д. А. Никитина^a^aСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург 198504, Россия

*e-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

В результате характеристики зависимости индексов удерживания (RI) сорбатов разной химической природы от содержания (C) органических растворителей (метанол, ацетонитрил) в составе используемых в обращенно-фазовой ВЭЖХ элюентов установлено, что значения коэффициентов dRI/dC одних и тех же соединений для элюентов разного состава заметно отличаются. Диапазон вариаций значений коэффициентов dRI/dC для водно-метанольных элюентов (от -5.6 до $+4.6$) приблизительно вдвое больше, чем для водно-ацетонитрильных (от -4.5 до $+0.8$). Кроме того, выявлено, что для неполярных соединений значения dRI/dC при использовании водно-ацетонитрильных элюентов, как правило, меньше, чем для водно-метанольных, а для полярных — наоборот. Знаки и абсолютные величины коэффициентов dRI/dC в наибольшей степени определяются полярностью сорбатов: для неполярных типичны значения $dRI/dC > 0$, тогда как для более полярных — $dRI/dC < 0$. Следовательно, определение даже знака этого коэффициента обеспечивает важную информацию о химической природе сорбатов. Показано отсутствие корреляции коэффициентов dRI/dC как со значениями RI, так и с факторами гидрофобности, $\lg P$, однако для элюентов любого состава коэффициенты dRI/dC коррелируют с гомологическими инкрементами факторов гидрофобности, $i_{\lg P}$, и гомологическими инкрементами индексов удерживания, i_{RI} . Величины $i_{\lg P}$ и i_{RI} характеризуют полярность не конкретных сорбатов, а соответствующих им гомологических рядов.

Ключевые слова: Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография, состав элюентов, метанол, ацетонитрил, неполярные и полярные сорбаты, индексы удерживания, зависимость индексов от состава элюента

DOI: 10.31857/S0044453723050321, EDN: HMQSTF

Хроматографическая и хромато-спектральная идентификация органических соединений преимущественно основана на использовании параметров, обладающих межлабораторной воспроизводимостью. Именно для этих целей была введена концепция индексов удерживания (RI), поскольку абсолютные параметры удерживания требуемой воспроизводимостью не обладают. Во всех известных системах RI времена удерживания целевых сорбатов представляют в подвижной “системе координат”, задаваемой временами удерживания реперных компонентов. В газовой хроматографии чаще всего это n -алканы C_nH_{2n+2} , а в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) — n -алкилфенилкетоны $C_6H_5COC_nH_{2n+1}$ [1]. Реперным ком-

понентам обычно присваивают значения $RI = 100n_C$, где n_C — число атомов углерода в молекуле:

$$RI_x = RI_n + (RI_{n+k} - RI_n) \times [f(t_{R,x}) - f(t_{R,n})] / [f(t_{R,n+k}) - f(t_{R,n})], \quad (1)$$

где t_R , $t_{R,n}$ и $t_{R,n+k}$ — времена удерживания целевого сорбата (индекс x) и ближайших к нему по параметрам удерживания реперных компонентов с индексами удерживания RI_n и RI_{n+k} . Функция $f(t_R)$ определена режимом разделения: $f(t_R) = \lg(t_R - t_0)$ (изотермический или изократический, t_0 — время удерживания несорбируемого компонента), $f(t_R) = t_R$ (программирование температуры или градиентное элюирование), $f(t_R) = t_R + q \lg(t_R)$ ($q = \text{var}$) — любой режим (так называемые линейно-логарифмические индексы удерживания).

Концепция RI наиболее “популярна” в газовой хроматографии несмотря на существование нескольких причин, снижающих межлабораторную воспроизводимость таких параметров (иначе — некоторая зависимость RI от условий разделения). В газовой хроматографии это температурная зависимость индексов, dRI/dT , которую часто полагают линейной, ограничиваясь первым членом разложения функции $RI(T)$ в ряд Тейлора (T_0 — условно стандартное значение температуры):

$$RI(T) = RI(T_0) + dRI/dT(T - T_0). \quad (2)$$

Из других факторов можно отметить зависимость RI от относительных количеств целевых и реперных компонентов [2, 3], а также (для наиболее полярных соединений) — от проявления эффектов сорбции в хроматографических системах. Известны попытки аппроксимации зависимостей $RI(T)$ более сложными нелинейными функциями [4], но они не получили распространения. Для большинства органических соединений коэффициенты температурной зависимости газохроматографических индексов удерживания $\beta = dRI/dT$ удовлетворяют неравенству $\beta > 0$ и возрастают при увеличении числа циклов, их размеров и количества разветвлений углеродного скелета молекул [1, 4–6]. Иными словами, в величинах β проявляются различия топологической связности молекул целевых сорбатов и реперных *n*-алканов, которые не содержат циклов и не имеют разветвлений углеродного скелета.

В обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ концепцию RI применяют существенно реже из-за меньшего диапазона вариаций значений этих параметров, большего числа влияющих на них экспериментальных условий [7–11] и преобладания задач контроля соединений, для которых доступны образцы сравнения. Тем не менее, и в этом методе индексы удерживания оказываются наиболее воспроизводимыми по сравнению с другими характеристиками удерживания [10]. Наибольшее влияние на значения RI оказывает состав элюента, прежде всего — соотношение его органической (*C*, об. %) и водной составляющих. Следовательно, эквивалентом коэффициентов β в газовой хроматографии оказываются коэффициенты, отражающие зависимость значений RI от содержания органического растворителя в составе элюента dRI/dC , (C_0 — условно стандартное значение концентрации):

$$RI(C) = RI(C_0) + dRI/dC(C - C_0). \quad (3)$$

Известны примеры определения значений RI при разных *C* для некоторых соединений, в основном, с целью контроля их “чувствительности” к вариациям экспериментальных условий [9]. Однако, в отличие от газовой хроматографии, факторы, влияющие на коэффициенты dRI/dC , специально не рассматривали, что, скорее всего,

обусловлено объективно меньшей информативностью индексов удерживания в ОФ ВЭЖХ. Тем не менее, при выявлении образования и детектирования гидратов органических соединений в ОФ ВЭЖХ с использованием рекуррентной аппроксимации параметров удерживания сорбатов [12] значения коэффициентов dRI/dC оказались полезными и, следовательно, заслуживают обсуждения.

Настоящая работа посвящена обсуждению физико-химических характеристик и/или молекулярных параметров сорбатов в обращенно-фазовой ВЭЖХ, влияющих на значения коэффициентов зависимостей их индексов удерживания от концентраций органических растворителей (метанол и ацетонитрил) в составе элюентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты, растворители. В работе использованы препараты следующих соединений: толуол, *n*-ксилол, хлорбензол и нитробензол (“х.ч.”, для хроматографии, Реахим, Москва), 2-метилбензальдегид, 4-метилбензальдегид, 4-метилацетофенон, 2-гидроксibenзальдегид и 1-фенилпирозолидин-3-он (“х.ч.”, Реахим, Москва), бензотриазол (“для фотографии”, Реанал, Венгрия), ацетофенон, пропиофенон, бутирофенон (Sigma-Aldrich Rus LLC, Россия), 2,3,5-триметилфенол [Theodor Schuchardt, Мюнхен, Германия (из коллекции природных соединений С.А. Кожина, ЛГУ)], фталимид, нингидрин, (Merck, Германия), 3-нитрофенол (индикатор, British Drug Houses, LTD, Великобритания) и диэтиламид *m*-толуиловой кислоты (бытовой репеллент ДЭТА, ТУ 2386-077-00205357-2007, г. Луга). Незамещенные гидразоны синтезированы взаимодействием соответствующих ароматических карбонильных соединений с избытком гидразин-гидрата (“х.ч.”, 99%, Ленреактив). *N*-Алкилзамещенные *n*-толуолсульфонамиды синтезированы Т.А. Корниловой (СПбГУ) из соответствующих аминов и *n*-толуолсульфохлорида; 4-метоксибензоилгидразид и 1,2-*бис*(4-метоксибензоил)гидразин синтезированы и охарактеризованы Е.В. Елисеенковым (СПбГУ); 4-нитро-*N*-(2-гидроксипропил)анилин, 2,4-динитро-*N*-(2-гидроксипропил)анилин и 4-нитро-2-хлор-*N*-(1-пирролидинил)бензол синтезированы и охарактеризованы В.А. Кузнецовым (СПбТИ). Препараты сульфаметоксазола (компонент таблеток “Бисептол”) и сульфамеразина приобретены в аптечной сети. Растворы сорбатов готовили в 2-пропанол (“х.ч.”, Криохром, Санкт-Петербург), после чего их дополнительно растворяли в подвижной фазе. Для приготовления элюентов для ВЭЖХ использовали метанол (“х.ч.”, Криохром, Санкт-Петербург), ацетонитрил (не менее 99.5%, HPLC-grade, PanReac, Испания) и деионизованную воду (удельное сопро-

тивление 18.2 МОм см) с добавкой 0.1% муравьиной кислоты (98% “для анализа”, PanReas, Испания).

Условия хроматографического анализа. 1) Определение времен удерживания выбранных соединений в различных изократических режимах с шагом 5 об. % при использовании метанола в составе элюента проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence с диодно-матричным детектором и колонкой Phenomenex C18 длиной 250 мм, внутренним диаметром 4.6 мм, размер частиц сорбента 5 мкм. Расход элюента 1.0 мл/мин, температура колонки 30°C. Пробы дозировали с использованием автосамплера SIL-20A/AC, объем проб 20 мкл, число дозирования каждой из них – 2–3. Разброс времен удерживания сорбатов в диапазоне до 10 мин не превышал 0.01–0.02 мин. Для определения индексов удерживания во все образцы добавляли реперные *n*-алкилфенилкетоны $C_6H_5COC_nH_{2n+1}$ с $n = 1–3$.

2) Хроматографические эксперименты с использованием в составе элюента ацетонитрила в аналогичных изократических режимах выполнены на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором при сканировании в диапазоне длин волн 220–340 нм; обработку хроматограмм проводили для длин волн 220 и 254 нм. Использовали колонку Agilent Poroshell 120 EC-C18, 50 × 3.0 мм (размер частиц сорбента 2.7 мкм). Расход элюента 0.5 мл/мин. Температура колонки 40°C, объем дозируемых проб 5 мкл. Для каждого образца в каждом из режимов выполнено по три параллельных определения; разброс времен удерживания не превышал 0.01–0.02 мин. Определение времен удерживания реперных *n*-алкилфенилкетонов проводили без их смешивания с другими сорбатами. Хроматограммы получали, обрабатывали и хранили в программе Mass Hunter (Agilent Technologies).

Обработка результатов. Для статистической обработки параметров удерживания использовали ПО Excel (Microsoft Office, 2010). Вычисление логарифмических индексов удерживания (изократический режим) проводили с использованием либо ПО Excel, либо калькуляторов. Необходимые для вычисления индексов времена удерживания несорбируемого компонента вычисляли по данным для трех гомологов реперных *n*-алкилфенилкетонов по формуле Петерсона и Хирша [13]:

$$t_0 = (t_{R,1}t_{R,3} - t_{R,2}^2)/(t_{R,1} + t_{R,3} - 2t_{R,2}). \quad (4)$$

Для построения графиков использовали ПО Origin (версии 4.1 и 8.1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные посылки для характеристики зависимости индексов удерживания сорбатов от содержания органических растворителей в составе элюента. Характеристика зависимости параметров удерживания различных сорбатов от состава элюентов до настоящего времени представляет собой важнейший способ установления как закономерностей, так и аномалий их удерживания в ОФ ВЭ-ЖХ [7, 9, 14–17]. Такие зависимости чаще всего рассматривали либо в явном виде $t_R = f(C)$, где C – концентрация органического компонента элюента, либо определяли термодинамические характеристики сорбции [14–17] на основании непосредственно измеряемых параметров удерживания. Однако недавно было показано, что такой прием, как рекуррентная аппроксимация параметров удерживания сорбатов при разных содержаниях органического компонента элюента не менее эффективен для выявления хроматографических аномалий. В частности, он позволяет подтвердить обратимое образование гидратов некоторых сорбатов в условиях их хроматографического разделения [12, 18, 19]:

$$t_R(C + \Delta C) = at_R(C) + b, \quad (5)$$

где ΔC – постоянный инкремент концентрации органического компонента элюента.

Для сорбатов, химическая природа которых неизменна в диапазонах вариаций состава элюентов, коэффициенты корреляции зависимостей (5) обычно превышают 0.999. Критерием образования гидратов являются отклонения зависимостей (5) от линейности в областях высокого содержания воды в элюенте. Было обнаружено, что в наибольшей степени подобные эффекты проявляются при использовании ацетонитрила, тогда как в случае метанола такие зависимости обычно линейны. Наиболее вероятная причина этого – образование метанолом гидратов, более стабильных (свободная энергия гидратации –5.1 ккал/моль), чем гидраты большинства других органических соединений [12]. Более детальная характеристика элюентов разного состава показала, что варьирование их органической составляющей проявляется как в различиях индексов удерживания (RI), так и, неожиданно, в существенных вариациях параметров зависимостей RI от содержания органических ей в элюенте, dRI/dC .

Решение такой задачи основано на определении индексов удерживания органических соединений различной химической природы при разных содержаниях метанола и ацетонитрила в составе элюента и их последующую корреляцию с физико-химическими характеристиками и/или молекулярными параметрами сорбатов. Для выявления и исключения из рассмотрения сочета-

ний параметров, заведомо не коррелирующих друг с другом, некоторые из них были предварительно проверены для выборки данных меньшего объема [18].

Зависимость индексов удерживания различных соединений в обращенно-фазовой ВЭЖХ от состава элюентов. В табл. 1 приведены значения RI 32 различных органических соединений, отличающихся по гидрофобности (гидрофильности), определенные для систем “метанол–вода” (содержание метанола варьирует от 50 до 85 об. %), а в табл. 2 — аналогичные данные для 19 соединений при использовании ацетонитрила (от 35 до 70%). Все соединения в каждой из таблиц ранжированы по увеличению их молекулярных масс. Из реперных n -алкилфенилкетонов в каждой из таблиц представлен только один компонент — ацетофенон — индекс удерживания которого (800) по определению постоянен в любых режимах элюирования. Дополнительно в табл. 1 указано число так называемых активных атомов водорода в молекулах сорбатов, $N\{H\}$.

Поскольку детальное рассмотрение величин dRI/dC ранее не проводили, то выявление влияющих на них характеристик сорбатов представляется достаточно актуальной задачей. Все значения dRI/dC для системы “метанол–вода” приведены в табл. 3, а для системы “ацетонитрил–вода” — в табл. 4.

Сопоставление данных табл. 1 позволяет выявить как диапазон вариаций значений коэффициентов dRI/dC для водно-метанольных элюентов (от -5.6 до $+4.6$), так и дифференцировать соединения, для которых значения RI существенно варьируют при разном содержании метанола в составе элюента. Так, из 32 сорбатов симбатными вариациями $dRI/dC > 0$ характеризуются шесть, для 10 такие зависимости антибатны, $dRI/dC < 0$, тогда как для 14 остальных влияние содержания органического модификатора элюента на значения индексов незначительно, т.е. $dRI/dC \approx 0$. Для некоторых соединений (значения RI для них в табл. 1 выделены курсивом) зависимости $RI(C)$ отчетливо нелинейны или демонстрируют иные аномалии (“скачкообразные” вариации). Подобные аномалии наблюдали и ранее [9], но специального выяснения их причин не проводили. При использовании ацетонитрила (табл. 2) диапазон вариаций коэффициентов dRI/dC (от -4.5 до $+0.8$) приблизительно вдвое меньше, чем для водно-метанольных элюентов и, кроме того, распределение коэффициентов dRI/dC по их знакам иное: только для двух из 19 сорбатов они положительны, для трех — приблизительно постоянны, а для большинства (14) — отрицательны.

Многообразие факторов, влияющих на удерживание сорбатов в ОФ ВЭЖХ, закономерно проявляется, как правило, в невысоких значени-

ях коэффициентов корреляции хроматографических параметров с их физико-химическими характеристиками и/или молекулярными параметрами. Чтобы по этой причине ошибочно не исключить из рассмотрения информативные комбинации переменных, желательно предварительно оценить приемлемый уровень значений коэффициентов корреляции (R) линейных регрессий. Для этого целесообразно воспользоваться примером корреляции параметров удерживания со значениями факторов гидрофобности — логарифмами коэффициентов распределения сорбатов в системе 1-октанол–вода ($\lg P$). Такую зависимость часто используют для оценки времен или индексов удерживания [20–24], несмотря на то, что значения R составляют 0.8 – 0.9 , а генеральной дисперсии S_0 (средняя точность получаемых оценок RI) — 50 – 70 единиц индекса [25]. На рис. 1а приведен график зависимости $RI - (\lg P)$ для системы метанол–вода, а на рис. 1б — для системы ацетонитрил–вода. Так как значения RI зависят от содержания органического компонента элюента, то для определенности из них выбраны величины RI , соответствующие элюентам, содержащим $70\% \text{CH}_3\text{OH}$ и $50\% \text{CH}_3\text{CN}$.

Как и следовало ожидать для выборки, объединяющей соединения различной химической природы, в первом случае значения R составляет всего 0.84 , а во втором — 0.90 при величинах S_0 86 и 60 соответственно, что сопоставимо с оценками, полученными в работе [18]. Следовательно, эти корреляции, сравнимые по значениям R и S_0 с выбранной в качестве “стандарта” зависимостью $RI - (\lg P)$, следует отнести к значимым. Можно заметить, что для водно-ацетонитрильных элюентов корреляция несколько лучше. Если же корреляция хуже, чем в случае $RI - (\lg P)$, то ее можно исключить из рассмотрения. Именно так следует поступить с сочетаниями параметров $dRI/dC - RI$ и $dRI/dC - (\lg P)$, нецелесообразность выбора которых была продемонстрирована еще в предварительном сообщении [18].

Корреляция значений dRI/dC с гомологическими инкрементами факторов гидрофобности. Значения $\lg P$ рассматривают не только как фактор гидрофобности химических соединений (липофильность), но и как одну из характеристик их полярности [26, 27]. Полярность относится к достаточно сложным и неоднозначным понятиям; особенно показателен в этом отношении обзор [26], в котором упомянуты более сотни разнообразных критериев. Например, в гомологических рядах нормальных линейных гомологов значения $\lg P$ на каждую гомологическую разность (метиленовую группу CH_2) возрастают приблизительно на 0.54 ± 0.07 [13]. Так, в ряду 1-алканолов они составляют 1.35 (1-пентанол), 2.03 (1-гексанол), 2.62 (1-гептанол), 3.13 (1-октанол) и т.д., а в ряду

Таблица 1. Индексы удерживания (RI) некоторых органических соединений в зависимости от содержания метанола в составе элюента

Сорбат	M	N{H}	Содержание метанола в элюенте, об. %							
			50	55	60	65	70	75	80	85
Толуол	92	0	1052	1071	1088	1107	1127	1146	1176	—
<i>o</i> -Ксилол	106	0	1150	1166	1186	1202	1230	1254	1292	—
Хлорбензол	112	0	1046	1057	1067	1078	1090	1105	1127	1144
Бензотриазол	119	1	688	686	684	684	684	680	681	—
Ацетофенон	120	0	800	800	800	800	800	800	800	800
2-Метилбензальдегид	120	0	860	—	860	—	860	—	861	—
4-Метилбензальдегид	120	0	870	—	874	—	879	—	884	—
2-Гидроксibenзальдегид	122	1	795	—	804	—	811	—	819	—
Нитробензол	123	0	847	849	854	856	860	857	852	—
Гидразон ацетофенона	134	2	—	738	737	738	734	737	736	734
Гидразон 2-метилбензальдегида	134	2	—	728	724	721	717	716	712	710
Гидразон 4-метилбензальдегида	134	2	—	719	720	720	721	724	724	722
2,3,5-Триметилфенол	136	1	852	854	858	862	862	864	860	—
Гидразон 2-гидроксibenзальдегида	136	3	—	722	719	715	713	711	708	702
3-Нитрофенол	139	1	799	796	793	791	784	776	768	—
Фталимид	147	1	693	692	691	689	690	686	686	—
Гидразон 4-метилацетофенона	148	2	—	784	799	803	830	—	—	—
Гидразон пропиофенона	148	2	—	795	808	819	830	820	840	—
Гидразон бутирофенона	162	2	—	875	885	894	901	890	905	939
1-Фенилпиразолидин-3-он*	162	1	730	714	692	670	732	729	715	—
Диэтил- <i>m</i> -толуамид	191	0	948	935	927	920	910	896	884	—
N-Аллил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	211	1	852	838	823	808	792	772	756	732
4-Нитро-2-хлор-N-(1-пирролидинил)бензол*	226	0	1166	1169	1169	1174	<i>1240</i>	<i>1256</i>	<i>1271</i>	—
N,N-Диэтил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	227	0	978	964	950	936	920	903	885	862
N- <i>трет</i> -Бутил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	227	1	968	952	935	918	898	876	852	824
N-Фенил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	247	1	963	942	918	895	869	842	813	782
N-Гексил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	255	1	1225	1205	1185	1165	1140	1110	1075	1029
N-Бензил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	261	1	1014	993	972	948	921	894	860	828
Соединения, закономерности удерживания которых отличаются от закономерностей для остальных сорбатов										
4-Метоксибензоилгидразид	166	3	—	—	—	1306	1309	1312	1312	—
Нингидрин (гидрат)	178	2	662	664	664	666	668	664	663	—
4-Нитро-N-(2-гидроксипропил)анилин**	196	2	768	760	746	740	726	716	700	—
2,4-Динитро-N-(2-гидроксипропил)анилин**	228	2	810	800	780	760	<i>811</i>	<i>804</i>	<i>786</i>	—
Сульфаметоксазол (гидрат)***	253	3	611	608	—	—	—	—	—	—
1,2- <i>бис</i> (4-Метоксибензоил)гидразин****	300	2	—	—	—	1364	1364	1364	1361	—

* Соединения с аномалиями зависимостей RI(C) (области аномальных значений RI(C) выделены курсивом).

** Для полярных нитроанилинов типично образование гидратов в водных растворах.

*** Индексы удерживания сульфаметоксазола при содержании метанола в элюенте 40 и 45% равны 614 и 613 соответственно.

**** Наиболее вероятная структура главной примеси в образце 4-метоксибензоилгидразида.

Таблица 2. Индексы удерживания (RI) некоторых органических соединений в зависимости от содержания ацетонитрила в составе элюента

Сорбат	<i>M</i>	Содержание ацетонитрила в элюенте, об. %							
		35	40	45	50	55	60	65	70
Толуол	92	1028	1022	1024	1036	1036	1030	1048	—
<i>o</i> -Ксилол	106	—	—	1119	1126	1122	1124	1151	—
Хлорбензол	112	—	1035	1024	1036	1040	1036	1055	—
Бензотриазол	119	694	668	652	654	644	630	654	—
Ацетофенон	120	800	800	800	800	800	800	800	—
Нитробензол	123	863	864	858	865	860	845	851	—
2,3,5-Триметилфенол	136	935	925	914	916	905	888	893	—
3-Нитрофенол	139	777	769	755	755	745	724	—	—
Фталимид	147	711	692	679	685	676	666	686	—
1-Фенилпиразолидин-3-он	162	697	671	654	654	642	—	—	—
Диэтил- <i>m</i> -толуамид	191	874	865	850	854	846	831	843	—
N-Аллил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	211	879	870	861	848	837	827	814	816
N,N-Диэтил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	227	—	1030	1021	1012	1006	997	987	974
N- <i>трет</i> -Бутил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	227	972	962	951	939	930	921	914	903
N-Фенил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	247	1010	1005	970	948	928	904	883	—
Сульфаметоксазол	253	717	714	698	699	689	—	—	—
N-Гексил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	255	—	—	1208	1184	1174	1157	1139	1129
N-Бензил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	261	—	1025	1006	984	967	950	928	—
Сульфамеразин	264	694	668	652	651	638	621	644	—

монозамещенных *n*-алкилбензолов — 2.13 (бензол), 2.71 (толуол), 3.27 (этилбензол), 3.69 (пропилбензол) и т.д. Значение $\lg P$ для 1-октанола (3.13) формально превышает значение $\lg P$ для толуола (2.71), но отсюда не следует, что толуол поларнее 1-октанола. Для исключения подобных

парадоксов более информативны величины, для которых их аддитивная зависимость от числа метиленовых фрагментов в молекулах (от положения конкретного гомолога в соответствующем ряду) не проявляется, например дипольные моменты. В случае же факторов гидрофобности це-

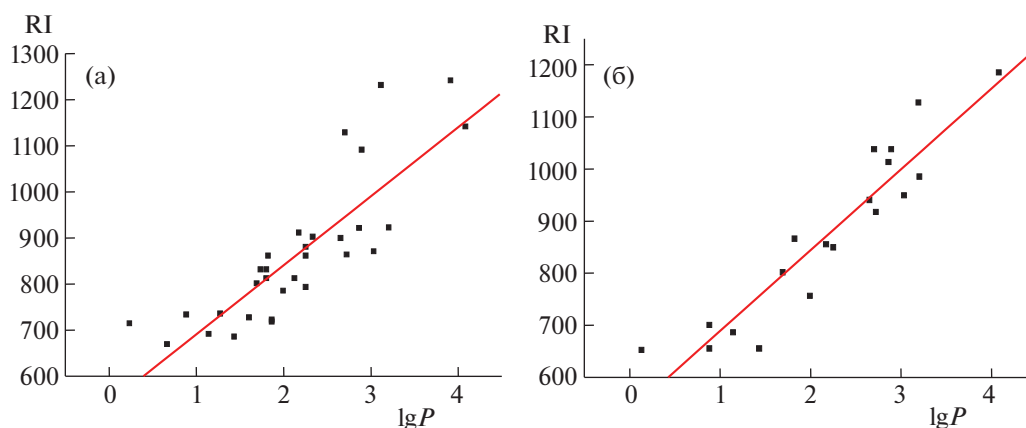


Рис. 1. Зависимости индексов удерживания различных соединений в обращенно-фазовой ВЭЖХ (элюент — 70% CH_3OH) от значений их факторов гидрофобности ($\lg P$), рассматриваемой как типичный пример корреляции в ОФ ВЭЖХ. Параметры линейной регрессии: $a = 150 \pm 18$, $b = 541 \pm 42$, $R = 0.837$, $S_0 = 86$ (а). То же, элюент 50% CH_3CN . Параметры уравнения линейной регрессии: $a = 155 \pm 14$, $b = 534 \pm 34$, $R = 0.9036$, $S_0 = 60$ (б).

Таблица 3. Исходные данные для корреляции параметров зависимости индексов удерживания некоторых органических соединений от содержания метанола в элюенте (dRI/dC) с их различными физико-химическими характеристиками

Сорбат	M	$N\{H\}$	dRI/dC	R	$\lg P^*$	$i_{\lg P}$	i_{RI} для RI(70)
Толуол	92	0	4.0 ± 0.1	0.997	2.71	−0.53	527
<i>o</i> -Ксилол	106	0	$4.6 \pm 0.3^{**}$	0.990	3.12	−0.66	530
Хлорбензол	112	0	2.8 ± 0.2	0.990	2.90	−1.42	290
Бензотриазол	119	1	-0.24 ± 0.04	−0.93	1.44	−2.34	−116
Ацетофенон	120	0	0.0	1.0	1.70	−2.62	0
2-Метилбензальдегид	120	0	0.03 ± 0.02	0.77	2.26	−2.06	60
4-Метилбензальдегид	120	0	0.5 ± 0.0	0.998	2.26	−2.06	79
2-Гидроксibenзальдегид	122	1	0.8 ± 0.0	0.998	1.81	−2.51	11
Нитробензол	123	0	0.3 ± 0.2	0.62^{**}	1.83	−2.49	60
Гидразон ацетофенона	134	2	-0.11 ± 0.05	−0.68	1.28 ± 0.51	−3.58	−166
Гидразон 2-метилбензальдегида	134	2	-0.6 ± 0.0	−0.993	1.87 ± 0.50	−2.99	−183
Гидразон 4-метилбензальдегида	134	2	0.15 ± 0.05	0.81	1.87 ± 0.50	−2.99	−174
2,3,5-Триметилфенол	136	1	0.3 ± 0.1	0.83	2.73	−2.13	−34
Гидразон 2-гидроксibenзальдегида	136	3	-0.6 ± 0.0	−0.98	0.24	−4.62	−287
3-Нитрофенол	139	1	-1.0 ± 0.1	−0.96	2.00	−2.86	−116
Фталимид	147	1	-0.24 ± 0.04	−0.95	1.15	−4.25	−310
Гидразон 4-метилацетофенона	148	2	1.9 ± 0.6	0.86	1.74 ± 0.51	−3.66	−170
Гидразон пропиофенона	148	2	1.6 ± 0.3	0.92	1.81 ± 0.51	−3.59	−170
Гидразон бутирофенона	162	2	1.6 ± 0.4	0.86	2.34 ± 0.51	−3.60	−199
1-Фенилпиразолидин-3-он	162	1	-4.0 ± 0.2	−0.997	0.89	−5.05	−368
4-Метоксibenзоилгидразид***	166	3	0.3 ± 0.3	0.944	0.25 ± 0.24	−5.69	204
Нингидрин (гидрат)***	178	2	0.05 ± 0.08	0.27^{**}	0.67	−5.81	−532
Диэтил- <i>m</i> -толуамид	191	0	-2.0 ± 0.1	−0.995	2.18	−4.84	−390
4-Нитро-N-(2-гидроксипропил)анилин	196	2	-2.2 ± 0.1	−0.995	1.61 ± 0.50	−5.95	−732
N-Аллил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	211	1	-3.4 ± 0.1	−0.997	2.26 ± 0.32	−5.84	−708
4-Нитро-2-хлор-N-(1-пирролидинил)бензол	226	0	0.5 ± 0.1	0.93	3.92 ± 0.35	−4.72	−360
N,N-Диэтил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	227	0	-3.2 ± 0.1	−0.996	2.87 ± 0.28	−5.77	−680
N-трет-Бутил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	227	1	-4.1 ± 0.2	−0.995	2.66 ± 0.32	−5.98	−702
2,4-Динитро-N-(2-гидроксипропиланилин)	228	2	-3.4 ± 0.3	−0.990	2.13 ± 0.53	−6.51	−789
N-Фенил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	247	1	-5.2 ± 0.1	−0.998	3.04 ± 0.29	−6.14	−831
Сульфаметоксазол	253	3	-0.4 ± 0.1	−0.98	0.89	−8.83	−1189
N-Гексил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	255	1	-5.6 ± 0.3	−0.991	4.09 ± 0.30	−5.64	−660
N-Бензил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	261	1	-5.3 ± 0.2	−0.996	3.21 ± 0.32	−6.51	−879
1,2-бис-(4-Метоксibenзоил)гидразин	300	2	-0.4 ± 0.3	−0.78	2.54 ± 0.59	−11.70	−736

* С оценками погрешностей указаны расчетные значения $\lg P$ (ACD).

** Низкие значения коэффициентов корреляции указывают на нелинейность зависимостей dRI/dC .

*** Курсивом здесь и далее набраны названия соединений, содержащих 2–3 активных атома водорода в молекуле, что приводит к аномалиям зависимостей $dRI/dC - i_{\lg P}$.

Таблица 4. Данные для корреляции параметров зависимости индексов удерживания некоторых органических соединений от содержания ацетонитрила в элюенте (dRI/dC) с их различными физико-химическими характеристиками

Сорбат	M	$N\{H\}$	dRI/dC	$\lg P^*$	$i_{\lg P}$	i_{RI} для RI(50)
Толуол	92	0	0.6 ± 0.2	2.71	−0.53	436
<i>o</i> -Ксилол	106	0	0.2 ± 0.3	3.12	−0.66	426
Хлорбензол	112	0	0.8 ± 0.4	2.90	−1.42	236
Бензотриазол	119	1	-2.2 ± 0.4	1.44	−2.34	−146
Ацетофенон	120	0	0.0	1.70	−2.62	0
Нитробензол	123	0	0.5 ± 0.2	1.83	−2.49	65
2,3,5-Триметилфенол	136	1	-1.5 ± 0.2	2.73	−2.13	16
3-Нитрофенол	139	1	-1.9 ± 0.3	2.00	−2.86	−145
Фталимид	147	1	-1.5 ± 0.3	1.15	−4.25	−215
1-Фенилпиразолидин-3-он	162	1	-2.5 ± 0.5	0.89	−5.75	−446
Диэтил- <i>m</i> -толуамид	191	0	-1.2 ± 0.3	2.18	−4.84	−546
N-Аллил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	211	1	-2.0 ± 0.1	2.26 ± 0.32	−5.84	−652
N,N-Диэтил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	227	0	-1.8 ± 0.1	2.87 ± 0.28	−4.72	−588
N- <i>трет</i> -Бутил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	227	1	-2.0 ± 0.1	2.66 ± 0.32	−5.77	−661
N-Фенил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	247	1	-4.5 ± 0.2	3.04 ± 0.29	−5.98	−752
Сульфаметоксазол	253	3	-1.4 ± 0.3	0.89	−8.86	−1101
N-Гексил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	255	1	-3.1 ± 0.2	4.09 ± 0.30	−5.63	−606
N-Бензил- <i>n</i> -толуолсульфонамид	261	1	-3.8 ± 0.1	3.21 ± 0.32	−6.51	−816
Сульфамеразин	264	3	-3.5 ± 0.3	0.14	−9.58	−1149

* С оценками погрешностей указаны расчетные значения $\lg P$ (ACD).

лесообразно искусственно устранить такую зависимость, перейдя от собственно значений $\lg P$ к их гомологическим инкрементам, $i_{\lg P}$.

Гомологические инкременты аддитивных свойств (A) первоначально были предложены для представления хроматографических данных при их совместной интерпретации с масс-спектрами в хромато-масс-спектрометрии [28]:

$$i_A = A - x\Delta A(\text{CH}_2), \quad (6)$$

где x — целое частное от деления молекулярного массового числа M на 14 (массовое число гомологической разности), $x = \text{int}(M/14)$, $\Delta A(\text{CH}_2)$ — инкремент свойства A для гомологической разности CH_2 .

Преобразование значений различных свойств A в их гомологические инкременты позволяет характеризовать уже не отдельные гомологи, а ряды в целом. Это достигается именно вычитанием из значений A аддитивных составляющих этих свойств для совокупности x гомологических разностей CH_2 . Применительно к факторам гидрофобности $\lg P$ выражение (6) может быть записано следующим образом:

$$i_{\lg P} = \lg P - x\Delta \lg P(\text{CH}_2). \quad (7)$$

Единственную сложность применения такого соотношения представляет необходимость предварительной оценки инкремента фактора гидрофобности гомологической разности, $\Delta \lg P(\text{CH}_2)$. При этом желательно использовать не расчетные величины (полученные, например, с использованием модуля $\lg P$ ПО ACD), а оценить такой инкремент на основании экспериментальных данных по разностям значений $\lg P$ соседних гомологов одних и тех же рядов, $\Delta \lg P = \lg P(n+1) - \lg P(n)$. В нашем случае были усреднены доступные значения $\lg P$ алкиларенов (12 последовательных гомологов), 2-алканонов (7) и алкилфенилкетонов (5), что дает $\Delta \lg P = 0.54 \pm 0.07$ [18]. С учетом этого результата для перечисленных выше 1-алканолов получаем [соотношение (7)] значения $i_{\lg P} - 1.89, -1.75, -2.20$ и -1.73 , усреднение которых приводит к характеристике ряда (-1.89 ± 0.21) , а для монозамещенных *n*-алкилбензолов $-0.57, -0.53, -0.51$ и -0.63 (среднее значение -0.56 ± 0.05). Отсюда следует, что на уровне гомологических инкрементов индексов удерживания ряд 1-алканолов закономерно полярнее моноалкилбензолов. Для характеризующих соединений величины $i_{\lg P}$ приведены в табл. 3 и 4, а графики

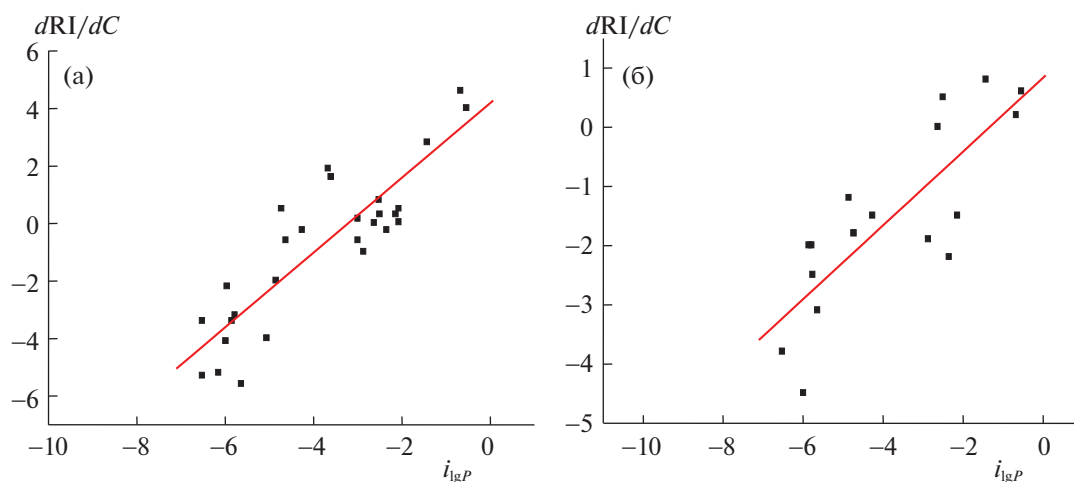


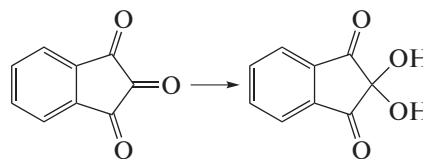
Рис. 2. Зависимости коэффициентов dRI/dC рассматриваемых сорбатов (табл. 1, 3, водно-метанольные элюенты) от значений гомологических инкрементов факторов гидрофобности, $i_{\log P}$. Параметры уравнения линейной регрессии: $a = 1.30 \pm 0.14$, $b = 4.2 \pm 0.6$, $R = 0.866$, $S_0 = 1.4$ (а). То же для водно-ацетонитрильных элюентов. Параметры уравнения линейной регрессии $a = 0.62 \pm 0.124$, $b = 0.8 \pm 0.5$, $R = 0.814$, $S_0 = 0.9$ (б).

зависимостей коэффициентов dRI/dC этих сорбатов от величин $i_{\log P}$ представлены на рис. 2. Параметры уравнений линейной регрессии указаны в подписи к рисунку.

Как отмечено выше, коэффициенты dRI/dC не коррелируют с абсолютными значениями $\log P$. Однако, как следует из приведенных рисунков, такие корреляции значимы для комбинаций dRI/dC с гомологическими инкрементами факторов гидрофобности. При этом коэффициент корреляции (R) зависимости $dRI/dC - (i_{\log P})$ для водно-метанольных элюентов (0.866) больше, чем для водно-ацетонитрильных элюентов (0.814). Поскольку оба значения R больше нуля, это означает положительную связь переменных. Иными словами, увеличение гомологических инкрементов факторов гидрофобности приводит к увеличению коэффициентов dRI/dC .

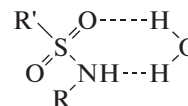
Расширение круга охарактеризованных сорбатов по сравнению с предварительными оценками [14] позволяет с большей определенностью выявить те из них, закономерности удерживания которых хуже всего согласуются с закономерностями удерживания остальных сорбатов (четыре соединения в последней части табл. 1). Значения $i_{\log P}$ для них явно не подчиняются выявленной корреляции, так что соответствующие им точки исключены при построении графика на рис. 2а. В молекулах всех таких соединений присутствуют 2–3 активных атома водорода, однако, видимо, не только этот фактор оказывается главной причиной аномалий. Дело в том, что перечисленные соединения образуют гидраты, которые могут быть стабильными даже в содержащих метанол элюентах. Так, нингидрин (CAS № 938-24-9) образует исключительно устойчивый моногидрат

(CAS №№ 485-47-2 и 2462-59-1) с pK_a 8.47 (т.е. это более сильная кислота, чем фенол):



Значения $\log P$ гидратов нингидрина и других подобных соединений должны заметно отличаться от величин, соответствующих негидратированным структурам, что приводит к отклонениям точек $dRI/dC - (i_{\log P})$ от линий регрессии, типичных для сорбатов, не образующих гидраты.

Образование достаточно стабильных гидратов присуще большинству сульфонамидов, содержащих группу $R-SO_2-NHR'$ [19] (в нашем случае это лекарственный препарат сульфометоксазол). Причиной стабильности таких гидратов можно полагать координацию молекул воды с атомами кислорода и азота структурного фрагмента $-NH-S=O$, который содержит два π -(двойная связь $S=O$) и четыре p -электрона (электронные пары, локализованные на атомах кислорода и азота) в шестичленном цикле. В соответствии с правилом Хюккеля это соответствует относительно устойчивой ароматической системе:



По литературным данным стабильные гидраты образуют многие производные нитро- и динитроанилинов и бензогидразидов [29] с этим, возможно, связано аномальное поведение двух

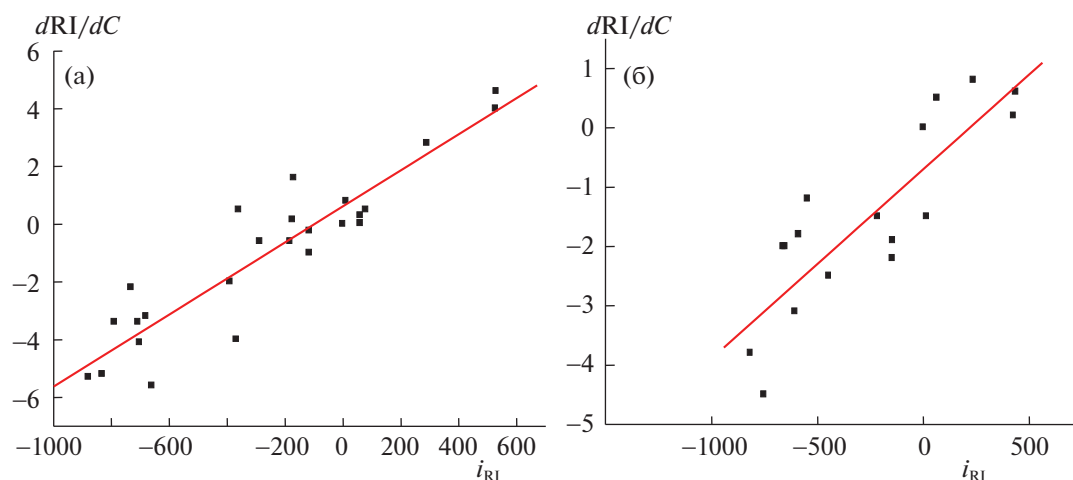


Рис. 3. Зависимости коэффициентов dRI/dC рассматриваемых сорбатов (табл. 2, 4, водно-метанольные элюенты) от значений гомологических инкрементов индексов удерживания, i_{RI} (70% CH_3OH). Параметры уравнения линейной регрессии: $a = (6.3 \pm 0.5) \times 10^{-3}$, $b = 0.6 \pm 0.3$, $R = 0.922$, $S_0 = 1.1$ (а). То же для водно-ацетонитрильных элюентов (50% CH_3CN). Параметры уравнения линейной регрессии $a = (3.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$, $b = -0.7 \pm 0.2$, $R = 0.849$, $S_0 = 0.8$ (б).

нитрозамещенных N-(2-гидроксипропиланилинов) (табл. 1, 2) и двух гидразидов бензойной кислоты.

Корреляция значений dRI/dC с гомологическими инкрементами индексов удерживания. Еще одним фактором, с которым могут коррелировать коэффициенты dRI/dC , оказываются гомологические инкременты индексов удерживания. Они также представляют собой модификацию общего соотношения (6) следующего вида [30]:

$$i_{RI} = RI - x\Delta RI(CH_2). \quad (8)$$

Поскольку для хроматографических индексов удерживания реперных компонентов по определению $\Delta RI(CH_2) \equiv 100$, а для гомологов других рядов можно принять $\Delta RI(CH_2) \approx 100$, то соотношение (5) упрощается:

$$i_{RI} \approx RI - 100x. \quad (9)$$

Возможно, что в ОФ ВЭЖХ целесообразно учитывать условие $\Delta RI(CH_2) \neq 100$ (по аналогии с оценкой величины $\Delta \lg P = 0.54 \pm 0.07$, см. выше), но этот момент требует более подробного рассмотрения. Первоначально гомологические инкременты индексов удерживания были предложены только для целей идентификации [28], однако позже было показано, что их можно рассматривать как одну из характеристик полярности органических соединений. Значения i_{RI} всех рассмотренных сорбатов приведены в табл. 3 и 4. Графики зависимость (10) для различных элюентов представлены на рис. 3, а параметры уравнений линейной регрессии указаны в подписи к рисунку.

$$dRI/dC = ai_{RI} + b. \quad (10)$$

Так же как и для зависимости $dRI/dC - (i_{lgP})$, коэффициент корреляции зависимости $dRI/dC - (i_{RI})$ в случае водно-метанольных элюентов выше (0.922), чем для водно-ацетонитрильных (0.849), однако оба этих значения сопоставимы с величиной R для условно “стандартной” корреляции $RI - (\lg P)$ (0.837 и 0.904).

Таким образом, в результате характеристики зависимости индексов удерживания органических соединений разной химической природы от содержания органических растворителей (метанол, ацетонитрил) в составе элюента, dRI/dC , установлено:

— Значения коэффициентов dRI/dC одних и тех же соединений при использовании разных органических компонентов элюента заметно различаются. Например, для элюентов, содержащих 50% CH_3OH и 50% CH_3CN , такие коэффициенты для толуола равны 4.0 и 0.6, для 2,3,5-триметилфенола — +0.3 и -1.5, а для фталимида — -0.24 и -1.5 соответственно. При столь сильно выраженной зависимости $RI - C$ сопоставление самих значений индексов удерживания некорректно, так как они могут быть близкими при одном составе элюента, но сильно различаться при другом. Эту особенность иллюстрируют все данные табл. 1 и 2; здесь же упомянем только один пример. Индексы удерживания фталимида для элюентов с 50% CH_3OH и 50% CH_3CN равны 693 и 711, а при увеличении концентрации органических компонентов до 65% — практически совпадают (686 и 689). Диапазон вариаций значений коэффициентов dRI/dC для водно-метанольных элюентов (от -5.6 до +4.6) приблизительно вдвое больше, для водно-ацетонитрильных (от -4.5 до +0.8).

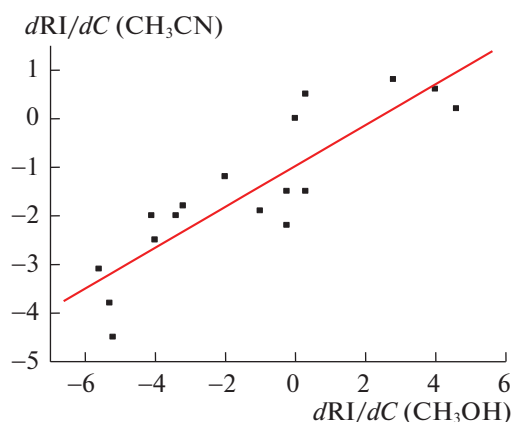


Рис. 4. График, иллюстрирующий взаимную корреляцию коэффициентов dRI/dC одних и тех же сорбатов для водно-ацетонитрильных и водно-метанольных элюентов. Параметры уравнения линейной регрессии: $a = 0.42 \pm 0.06$, $b = -1.0 \pm 0.2$, $R = 0.868$, $S_0 = 0.8$.

— Поскольку значения коэффициентов dRI/dC одних и тех же сорбатов для элюентов разного состава статистически значимо отличаются, то целесообразно рассмотреть их взаимосвязь. На рис. 4 представлен график, иллюстрирующий корреляцию коэффициентов dRI/dC одних и тех же сорбатов для водно-ацетонитрильных и водно-метанольных элюентов. Параметры уравнения линейной регрессии приведены в подписи к рисунку; коэффициент корреляции равен $R = 0.868$, что вполне приемлемо при сравнении со “стандартной” корреляцией (рис. 1). Кроме того, из этого графика следует, что для неполярных соединений значения dRI/dC при использовании водно-ацетонитрильных элюентов, как правило, меньше, чем для водно-метанольных, а для полярных — наоборот.

— Корреляция коэффициентов dRI/dC как с самими значениями RI , так и со значениями факторов гидрофобности, $\lg P$ отсутствует. Однако, при использовании, как метанола, так и ацетонитрила коэффициенты dRI/dC коррелируют с гомологическими инкрементами факторов гидрофобности, $i_{\lg P}$, и индексов удерживания сорбатов, i_{RI} . Обе эти величины характеризуют полярность и гидрофобно-гидрофильные свойства не конкретных сорбатов, а относятся к соответствующим гомологическим рядам.

— На полуколичественном уровне можно принять, что знаки и абсолютные величины коэффициентов dRI/dC в наибольшей степени определяют полярностью органических соединений: для относительно неполярных сорбатов типичны значения $dRI/dC > 0$, тогда как для более полярных — $dRI/dC < 0$. Следовательно, даже определение знака этого коэффициента может обеспечить

важную информацию о химической природе сорбатов.

Экспериментальные данные настоящей работы получены в Ресурсном центре “Методы анализа состава вещества” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы благодарят сотрудников Центра за содействие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kovats' Retention Index System. In Encyclopedia of Chromatography. Ed. J. Cazes. 3rd Edn. Boca Raton, CRC Press (Taylor & Francis Group). 2010. P. 1304.
2. Зенкевич И.Г., Ивлева Е.С. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 1. С. 47.
<https://doi.org/10.1134/S1061934811010175>
3. Zenkevich I.G., Ukolova E.S. // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1265. P. 133. doi: . chroma.2012.09.076.
<https://doi.org/10.1016/j>
4. Головня Р.В., Арсеньев Ю.Н. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2221.
5. Mitra G.D., Saha N.C. // Chromatographia. 1973. V. 6. P. 93.
6. Bangjie C., Shaoyi P. // Ibid. 1988. V. 25. P. 731.
7. Smith R.M. // J. Chromatogr. A. 1982. V. 236. P. 313.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)84880-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)84880-3)
8. Smith R.M., Finn N. // Ibid. 1991. V. 537. P. 51.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)88885-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)88885-3)
9. Smith R.M. Retention and Selectivity in Liquid Chromatography / Ed. R.M. Smith. J. of Chromatography Library. 1995. V. 57. P. 93.
10. Zenkevich I.G., Kochetova M.V., Larionov O.G. et al. // J. Liquid Chromatogr. & Related Technol. 2005. V. 28. P. 2141.
<https://doi.org/10.1081/JLC-200064000>
11. Smith R.M. Retention indices in reversed-phase HPLC. Advances in chromatography / Eds: J.C. Giddings, E. Grushka. Boca-Raton: CRC Press. 2021. P. 277–319.
<https://doi.org/10.1201/9781003209027>.
12. Zenkevich I.G., Derouiche A., Nikitina D.A. // J. Liquid Chromatogr. Related Technol. 2021. V. 44. № 11. P. 588–598.
<https://doi.org/10.1080/10826076.2021.1998905>
13. Peterson M.L., Hirsch J. // J. Lipid Res. 1959. V. 1. P. 132.
14. Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 1377.
<https://doi.org/10.1134/S0036024409070322>
15. Сайфутдинов Б.Р. // Изв. РАН. Сер. хим. 2014. № 12. С. 2609.
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0787-0>
16. Сайфутдинов Б.Р. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 586.
<https://doi.org/10.1134/S2070205116060162>
17. Сайфутдинов Б.Р., Бурак А.К. // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. № 5. С. 605.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X19050107>
18. Зенкевич И.Г., Деруиш А. // Аналитика и контроль. 2022. Т. 26. № 1. С. 41.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2022.26.1.004>

19. *Зенкевич И.Г., Никитина Д.А., Корнилова Т.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1414.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421090326>
20. *Hanai T.* // J. Chromatogr. A. 1991. V. 550. P. 313.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)88547-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)88547-2)
21. *Lochmuller C.H., Hui M.* // J. Chromatogr. Sci. 1998. V. 36. P. 11.
22. *Hanai T., Koizumi K., Kinoshita T.* // J. Liquid Chromatogr. & Related Technol. 2000. V. 23. № 3. P. 363.
<https://doi.org/10.1081/JLC-100101457>
23. *Henchoz Y., Guillarme D., Martel S. et al.* // Anal. Bioanal. Chem. 2009/ V. 394. P. 1919.
<https://doi.org/10.1007/s00216-009-2862-1>
24. *Liang C., Qiao J.-Q., Lian H.-Z.* // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1528. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.064>
25. *Зенкевич И.Г., Никитина Д.А., Кушакова А.С.* // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 11. С. 1016.
<https://doi.org/10.31857/s0044450222090146>
26. *Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H.-E. et al.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 175.
<https://doi.org/10.1021/cr020750m>
27. *Heberger K., Zenkevich I.G.* // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 2895.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.02.037>
28. *Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В.* Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
29. *Atovmyan E.G., Aldoshin S.M., Atovmyan L.O.* // Molecular Cryst. Liquid Cryst. Nonlinear Optics. 1990. V. 178. P. 231.
<https://doi.org/10.1080/00268949008042721>
30. *Зенкевич И.Г.* // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 331–341.
<https://doi.org/10.1134/S1070363219030010>

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ
ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ**

УДК 544.653 + 620.193.013

**РОЛЬ КОНВЕКТИВНОГО ФАКТОРА В КОРРОЗИИ
НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ,
СОДЕРЖАЩЕМ СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА(III)**

© 2023 г. Я. Г. Авдеев^{а,*}, А. В. Панова^а, Т. Э. Андреева^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия

*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 12.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Изучена коррозия низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 , содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, в том числе в средах с добавками индивидуального и смешанного ингибитора коррозии. Установлено, что окислительная способность исследуемой системы (в которой термодинамически разрешены реакции железа с раствором кислоты и солью $Fe(III)$), характеризуемая редокс-потенциалом пары $Fe(III)/Fe(II)$, во многом определяется ее анионным составом; сульфат-анионы коррозионной среды связывают катионы $Fe(III)$ в комплексные соединения, снижая их окислительную способность. При анализе влияния конвекции среды на электродные реакции низкоуглеродистой стали выявлены некоторые их особенности: на стали реализуются парциальные реакции анодной ионизации железа, катодного восстановления H^+ и катионов $Fe(III)$. Две первых реакции характеризуются кинетическим контролем, а последняя — диффузионным. Показано, что ускоряющее действие $Fe_2(SO_4)_3$ на коррозию стали в растворе H_2SO_4 преимущественно обусловлено восстановлением $Fe(III)$; напротив, в ингибированной кислоте ускоряющее действие катионов $Fe(III)$ влияет на все парциальные реакции стали. В ингибированных растворах выявлено существенное снижение видимого коэффициента диффузии катионов $Fe(III)$ ($D_{Fe(III)}$) по сравнению с неингибированной средой. Данные по коррозии низкоуглеродистой стали в исследуемых средах, полученные по массопотере металлических образцов, находятся в полном соответствии с результатами исследования парциальных электродных реакций. Отмечено ускоряющее действие $Fe_2(SO_4)_3$ на коррозию стали в растворах H_2SO_4 , в том числе в присутствии ингибиторов; в этих средах коррозия стали определяется конвективным фактором, что характерно для процессов с диффузионным контролем. Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока среды описана линейной зависимостью $k = k_{st} + \lambda w^{1/2}$, где k_{st} — скорость коррозии стали в статической среде, w — частота вращения пропеллерной мешалки, создающей поток среды, λ — эмпирический коэффициент.

Ключевые слова: конвекция, диффузионная кинетика, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, серная кислота, сульфат железа (III), ингибиторы коррозии

DOI: 10.31857/S0044453723050059, **EDN:** MQHVBZ

Растворы кислот находят применение на предприятиях металлургического комплекса и жилищно-коммунального хозяйства, где используются для очистки стальных изделий и различного технологического оборудования от термической окалины, продуктов коррозии и минеральных отложений. В ходе эксплуатации такие среды, в первую очередь вследствие их взаимодействия с термической окалиной или продуктами коррозии, накапливают соли $Fe(III)$, которые существенно снижают эффективность защиты металлов в них многими ингибиторами коррозии. Практическая значимость представленного исследования определяется необходимостью создания для нужд современного производства эффек-

тивных ингибиторов кислотной коррозии низкоуглеродистых сталей на основе смесей органических веществ, в том числе четвертичных аммониевых солей. При этом важно понимать, как разрабатываемые ингибиторы коррозии будут защищать сталь в случае накопления в коррозионной среде солей $Fe(III)$.

Для понимания процессов, происходящих в системах низкоуглеродистая сталь — раствор кислоты, содержащий соль $Fe(III)$, представляется необходимым проанализировать некоторые термодинамические и кинетические характеристики как самой коррозионной среды (раствор кислоты, содержащий соль $Fe(III)$), так и коррозионной системы в целом. При этом необходимо оце-

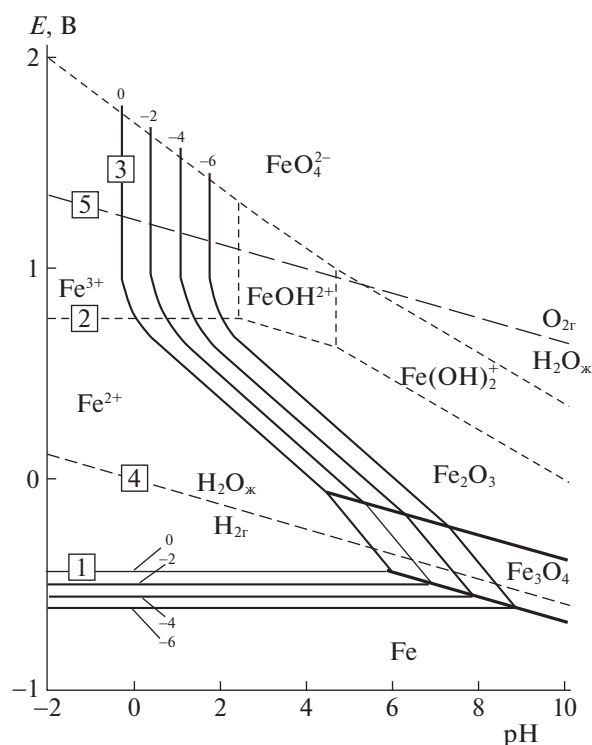


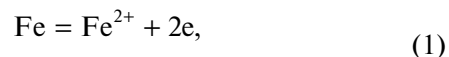
Рис. 1. Фрагмент E – pH диаграммы полей устойчивости металлического железа и катионов $Fe(III)$ в воде при $25^\circ C$ и 101.3 кПа общего давления. Твердыми фазами считаем только Fe , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [4]. Поля устойчивости приводятся для случаев, когда $\lg a_{Fe(III)} = \lg a_{Fe(II)}$ и соответствует значениям -6 , -4 , -2 и 0 .

нить влияние условий конвекции агрессивной среды как на отдельные стадии, так и на коррозию стали в целом. Также важно установление влияния ингибиторов коррозии на кинетические параметры системы. Следует отметить, что изучение влияния гидродинамических параметров агрессивной среды на коррозию стали важно не только в теоретическом плане, позволяющем выделить диффузионные стадии коррозионного процесса и определить их кинетические параметры, но и в практическом, поскольку промышленная эксплуатация кислотных растворов часто осуществляется в условиях потока жидкости или сопровождается существенной естественной конвекцией в результате выделения на поверхности металла газообразного водорода.

В качестве модельной среды для проведения исследований нами выбран раствор серной кислоты, содержащий сульфат $Fe(III)$. В качестве ингибитора коррозии исследована смесь хлоридов алкилбензилдиметиламмония, а также ее композиция с KI . Первый ингибитор, несмотря на формально смесевой состав, будем рассматривать как однокомпонентный, поскольку его защитное

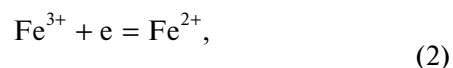
действие определяется лишь наличием в нем сходных по структуре органических катионов. Второй ингибитор, напротив, — двухкомпонентный, поскольку одновременно совмещает в своем составе органические катионы и иодид анионы. Такое различие в составах определяет различие во влиянии этих ингибиторов на коррозионный процесс, что будет обсуждаться ниже.

Для прогнозирования термодинамической возможности протекания коррозии металлов в водной среде и возможных продуктов реакции используются E – pH -диаграммы Пурбэ [1–3]. Анализ E – pH -диаграммы системы Fe – H_2O [4] показывает (рис. 1), что в ней поля устойчивости металлического железа, являющегося восстановителем, и катионов $Fe(III)$, служащих окислителем, разнесены пространственно. Это указывает на невозможность совместного существования в условиях равновесия в коррозионной системе рассматриваемых компонентов. В кислой водной среде граница устойчивости металлического железа на E – pH -диаграмме определяется линией 1, соответствующей равновесию:



$$E = -0.440 + 0.0295 \lg a_{Fe(II)}.$$

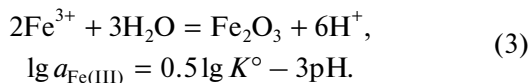
Граница устойчивости присутствующих в водной среде растворимых солей $Fe(III)$ в случае их участия в реакции восстановления до солей $Fe(II)$ соответствует линии 2:



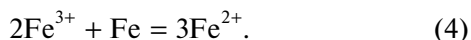
$$E = E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ + 0.059 \lg(a_{Fe(III)}/a_{Fe(II)}),$$

где $E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ$ — стандартный электродный потенциал редокс-пары $Fe(III)/Fe(II)$, который при $25^\circ C$ составляет 0.771 В; $a_{Fe(III)}$ и $a_{Fe(II)}$ — активные концентрации $Fe(III)$ и $Fe(II)$ в растворе. При равенстве $a_{Fe(III)} = a_{Fe(II)}$ значение потенциала редокс-пары $Fe(III)/Fe(II)$ соответствует ее $E_{Fe(III)/Fe(II)}^\circ$, что отражено на рис. 1. В реальных условиях коррозионного процесса в рассматриваемых агрессивных средах соотношение $a_{Fe(III)}$ и $a_{Fe(II)}$ может быть различным, что будет существенно влиять на редокс-потенциал системы. Например, если отношение $a_{Fe(III)}/a_{Fe(II)} = 10$, то значение $E_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.830$ В; при $a_{Fe(III)}/a_{Fe(II)} = 100$ значение $E_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.889$ В. Напротив, при $a_{Fe(III)}/a_{Fe(II)} = 0.01$ значение $E_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.653$ В. Таким образом, окислительная способность рассматриваемой системы существенно зависит от соотношения содержания в ней растворимых солей $Fe(III)$ и $Fe(II)$. Увеличение относительного содержания в ней $Fe(III)$ может приводить к существенному повышению редокс-потенциала системы.

Также границы устойчивости в рассматриваемой системе солей Fe(III) определяет вертикальная часть линии 3, которая характеризует процесс перехода растворимых соединений Fe(III) при снижении кислотности среды в нерастворимую форму:



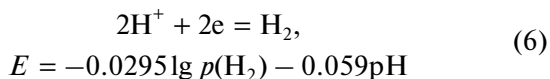
Для процесса (3) значение логарифма константы равновесия при стандартных условиях ($\lg K^\circ$) составляет -1.45 . Таким образом, в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), коррозия железа и сталей будет протекать в соответствии с уравнением:



Параллельно с этим термодинамически разрешен процесс:

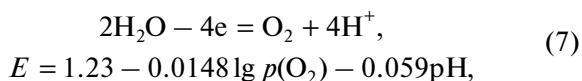


поскольку нижний предел устойчивости воды (линия 4):



лежит при более высоких потенциалах, чем равновесие (1).

Анализ диаграммы Пурбэ позволяет спрогнозировать опосредованный путь накопления солей Fe(III) в коррозионной среде в результате окисления солей Fe(II) кислородом воздуха в растворе. Верхний предел устойчивости воды (линия 5):



даже в случае, когда парциальное давление кислорода ($p(\text{O}_2) = 0.2$ атм (что характерно для воздуха) лежит при потенциалах, существенно положительнее значений перехода (2). Такой путь накопления солей Fe(III) в растворах кислот обсуждается в работах [5, 6].

Анализ диаграммы Пурбэ системы Fe–H₂O позволяет получить важную информацию о свойствах рассматриваемого нами случая коррозии сталей. Однако, эта информация во многом формализована, поскольку в обсуждаемой нами системе не учитывается влияние анионов, присутствующих в водной среде, на ее термодинамические характеристики [7, 8], что требует дополнительных уточняющих исследований.

Помимо термодинамических аспектов коррозии низкоуглеродистой стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), важно рассмотреть кинетические закономерности этого процесса. Коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах ми-

неральных кислот (так называемых “неоокислителей”) в упрощенном виде описывается суммарной реакцией (5), которая является результатом преимущественного протекания парциальных реакций [9] анодного растворения железа:



и катодного выделения водорода:



Детали механизмов реакции (9), реализуемой на поверхности сталей в растворах кислот, рассмотрены в работах [9, 10]. Механизмы анодной ионизации железа обсуждались Хойслером [9], Бокрисом [11], Колотыркиным и Флорианович [12]. Механизм, предложенный Колотыркиным и Флорианович, допускает участие в анодной реакции железа сульфат/гидросульфат-анионов.

В растворах кислот, содержащих сильный дополнительный окислитель (соль Fe(III)), параллельно реализуется процесс (4), включающий анодную (8) и катодную реакции [13]:



На низкоуглеродистой стали в этих средах катодная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемое выделение водорода, протекающее с кинетическим контролем, и восстановление катионов Fe(III) до Fe(II), характеризующееся диффузионным контролем. Упомянутые выше механизмы катодного выделения водорода и анодной ионизации железа общеприняты, а их уточнение не входит в задачи исследования. Напротив, участие растворенных в кислотах солей Fe(III), в том числе в ингибированных средах, в коррозии низкоуглеродистых сталей в доступной нам литературе практически не рассматривается. Лишь в работе [14] на примере смесей четвертичных аммониевых солей с KI показана низкая эффективность этих ингибиторов в замедлении реакции (10). В нашем исследовании представляется важным для случая различных по свойствам ингибиторов коррозии (однокомпонентный и смесевой) рассмотреть влияние солей Fe(III) на кинетику коррозии. Поскольку коррозия стали в таких средах на одном из этапов контролируется диффузией, крайне важен учет конвективного фактора, который для таких процессов может вносить существенный вклад в разрушение металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали H₂SO₄ (“х.ч.”), Fe₂(SO₄)₃·9H₂O (“х.ч.”), FeSO₄·7H₂O (“х.ч.”) и дистиллированную воду. Исследовали ингибиторы коррозии — катамин АБ (ТУ 9392-

003-48482528- 99), представляющий собой смесь алкилбензилдиметиламмоний хлоридов $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, где $n = 10-18$, и иодид калия (“х.ч.”) (ГОСТ 4232-74).

Потенциометрические измерения в 2 М H_2SO_4 , содержащей $x \times 0.1$ М Fe(III) + $(1-x) \times 0.1$ М Fe(II), выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке с вынесенным пространством для насыщенного хлоридсеребряного электрода. В качестве рабочего электрода использовали гладкую платину (1.5 см^2), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения определяли при помощи вольтметра, встроенного в потенциостат ПИ-50.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) платинового электрода в исследуемых средах проводили при помощи потенциостата ЭЛ-02.061 в термостатируемой стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным пространством для электродов. Рабочим электродом служила платиновая проволока ($S = 15.9 \text{ мм}^2$), электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод — платиновая пластина ($S = 1.5 \text{ см}^2$). Сканирование потенциала проводили от 1.4 В до 0.0, а затем от 0.0 до 1.4 В. Скорость сканирования составляла 0.05 В/с.

Потенциометрические и ЦВА-исследования выполняли в средах предварительно в течение 30 мин и в ходе выполнения опытов деаэрированных аргоном (“х.ч.”). Перед проведением эксперимента рабочий Pt-электрод обезжиривали ацетоном, 3 мин выдерживали в концентрированной HNO_3 и промывали дистиллированной водой.

Электрохимические измерения на низкоуглеродистой стали Ст3 (состав, в мас. %: С — 0.14–0.22, Р — 0.04, Si — 0.15–0.33, Mn — 0.40–0.65, S — 0.05, Cr — 0.3, Ni — 0.3, N — 0.008, Cu — 0.3, As — 0.08; остальное Fe) проводили на вращающемся дисковом электроде ($n = 460$ об./мин) в деаэрированных водородом 2 М H_2SO_4 при $t = 25^\circ\text{C}$. Потенциалы стали измеряли относительно хлоридсеребряного электрода. Стальной электрод зачищали наждачной бумагой М20 и обезжиривали ацетоном. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ЭЛ-02.061 в потенциодинамическом режиме при скорости поляризации 0.0005 В/с. Перед наложением поляризации электрод выдерживали в исследуемом растворе 30 мин для установления потенциала свободной коррозии E_{cor} , а затем снимали кривые анодной и катодной поляризации стали. После их снятия изучали зависимость катодного тока при $E = -0.30$ В от скорости вращения электрода ($n = 0, 460, 780, 1090, 1400$ об./мин). За 30 мин до проведения исследований и в ходе выполнения опытов

исследуемые растворы деаэрировали водородом, получаемым в электролизере из раствора NaOH. Влияние ингибиторов на электродные процессы оценивали по величинам коэффициента торможения катодной и анодной реакций:

$$\gamma_c = i_{c,0} i_{c,in}^{-1}, \quad (11)$$

$$\gamma_a = i_{a,0} i_{a,in}^{-1}, \quad (12)$$

где $i_{c,0}$ и $i_{a,0}$ — плотности катодного и анодного токов в фоновом растворе, $i_{c,in}$ и $i_{a,in}$ — плотности катодного и анодного токов в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах величин γ_c и γ_a за фоновый принимали раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

В качестве базовой скорости вращения стального дискового электрода, при проведении электрохимических исследований, выбирали наименьшее из обсуждаемых значений (460 об./мин). При такой частоте вращения плотности кинетического и диффузионного токов, характеризующих катодную реакцию, реализующуюся на электроде в условиях проведенного эксперимента, наиболее близки. Такое положение позволяют нам надеяться на получение более корректной оценки влияния добавок $Fe_2(SO_4)_3$ и ингибиторов коррозии на парциальные катодные реакции стали. Величины электродных потенциалов приводятся по стандартной водородной шкале.

Скорость коррозии стали 08пс (состав, в мас. %: С — 0.08, Mn — 0.5, Si — 0.11, P — 0.035, S — 0.04, Cr — 0.1, Ni — 0.25, Cu — 0.25, As — 0.08; остальное Fe) в 2 М H_2SO_4 при температуре $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ определяли по потере массы образцов (не менее пяти на точку):

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (13)$$

Δm — изменение массы образца, г; S — площадь образца, м^2 ; τ — длительность коррозионных испытаний, ч. Размер образцов 50 мм × 20 мм × 0.5 мм. Объем коррозионной среды определялся из расчета 50 мл раствора кислоты на образец. Продолжительность опытов — 2 ч. Исследования выполняли как в статической, так и в динамической коррозионной среде при скорости вращения пропеллерной магнитной мешалки $w = 0, 250, 420, 750$ и 1080 об./мин. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам коэффициентов торможения

$$\gamma = k_0 k_{in}^{-1}, \quad (14)$$

где k_0 и k_{in} — скорость коррозии стали 08пс в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах величин γ за фоновый прини-

мали раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

Влияние присутствия в кислоте растворенной соли Fe(III) и характера потока коррозионной среды на скорость коррозии стали оценивали по величинам приращения коррозионных потерь:

$$\Delta k = k_{\text{Fe(III)}} - k_0, \quad (15)$$

$$\Delta k = k_{\text{dyn}} - k_{\text{st}}, \quad (16)$$

и коэффициента ускорения коррозии

$$\gamma^{-1} = k_{\text{Fe(III)}} k_0^{-1}, \quad (17)$$

$$\gamma^{-1} = k_{\text{dyn}} k_{\text{st}}^{-1}, \quad (18)$$

где $k_{\text{Fe(III)}}$ и k_0 – скорости коррозии стали 08пс в растворе кислоты в присутствии и в отсутствие соли Fe(III), а k_{dyn} и k_{st} – скорости коррозии той же стали в динамической и статической средах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первым шагом для понимания процессов, реализующихся в системе агрессивная среда–металл, является изучение термодинамических и кинетических характеристик агрессивной среды. Важную информацию о влиянии анионного состава водной коррозионной среды на некоторые ее термодинамические характеристики при наличии в ней катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, позволяют получить потенциометрические исследования [7, 8]. В рассматриваемой нами системе ее окислительно-восстановительный потенциал определяется равновесной реакцией (2) и описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} + \alpha \lg \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}. \quad (19)$$

Параметр $\alpha = 2.3RT/F$, где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль). Справочное значение стандартного электродного потенциала составляет $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} = 0.771$ В при 25°C, а $\frac{dE_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}}{dT} = 0.00119$ В/К [15]. Представляется целесообразным на основании этих справочных данных построить теоретические зависимости значений E системы от соотношения в ней содержания Fe(III) и Fe(II) при общей активности каждого из катионов Fe в системе 0.1 М, сравнив их с экспериментальными данными (рис. 2, табл. 1). При приготовлении растворов сделано допущение, что для ионов Fe их аналитическая концентрация соответствует активной концентрации. Видно, что экспериментальные значения потенциалов Pt-электрода в такой системе значи-

Таблица 1. Значения параметров $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$ и α уравнения Нернста для платинового электрода в 2 М H_2SO_4 , содержащей $x \times 0.1$ М Fe(III) + $(1 - x) \times 0.1$ М Fe(II)

$t, ^\circ\text{C}$	Расчет		Эксперимент	
	$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$	α	$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$	α
20	0.765	0.058	0.675	0.062
40	0.789	0.062	0.697	0.066
60	0.813	0.066	0.721	0.070
80	0.836	0.070	0.746	0.072
95	0.854	0.073	0.765	0.073

тельно ниже расчетных. Значения $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$ уравнения Нернста, полученные экспериментально, существенно уступают справочным величинам. Напротив, параметры α имеют удовлетворительную сходимость, что в целом указывает на выполнение уравнения Нернста для данной системы. Причина снижения окислительной способности исследуемой системы, отражающаяся в уменьшении значений ее $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$, кроется во влиянии анионного состава коррозионной среды. Катионы Fe(III) связываются сульфат-анионами в комплексные соединения, окислительная способность которых ниже, чем у гидратированных ионов Fe(III). На формирование сульфатных комплексов Fe(III) в сернокислых средах указывают значения констант их устойчивости (табл. 2). Важно отметить, что в рассматриваемой среде в сульфатные комплексы преимущественно переходят катионы Fe(III). Катионы Fe(II) будут образовывать комплексные соединения с сульфат-анионами в меньшей степени. На это указывает сравнение значений их констант устойчивости (табл. 2). Неэквивалентный переход катионов Fe(III) и Fe(II) в комплексные соединения с сульфат-анионами служит причиной снижения окислительной способности рассматриваемой системы. Образование катионами Fe(III) комплексных соединений в сернокислых средах подтверждается данными исследования растворов методами абсорбционной спектроскопии [19], ИК-фурье-спектроскопии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии [20] и спектроскопии комбинационного рассеяния [21]. Таким образом, окислительная способность раствора H_2SO_4 , содержащего $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, во многом определяется формированием в этой среде комплексов Fe(III) с сульфат-анионами. Этот эффект в целом снижает редокс-потенциал системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3-\text{FeSO}_4$. При этом для нее уравнение (19) выполняется удовлетворительно, а значение E тем выше, чем больше содержание в среде катионов Fe(III).

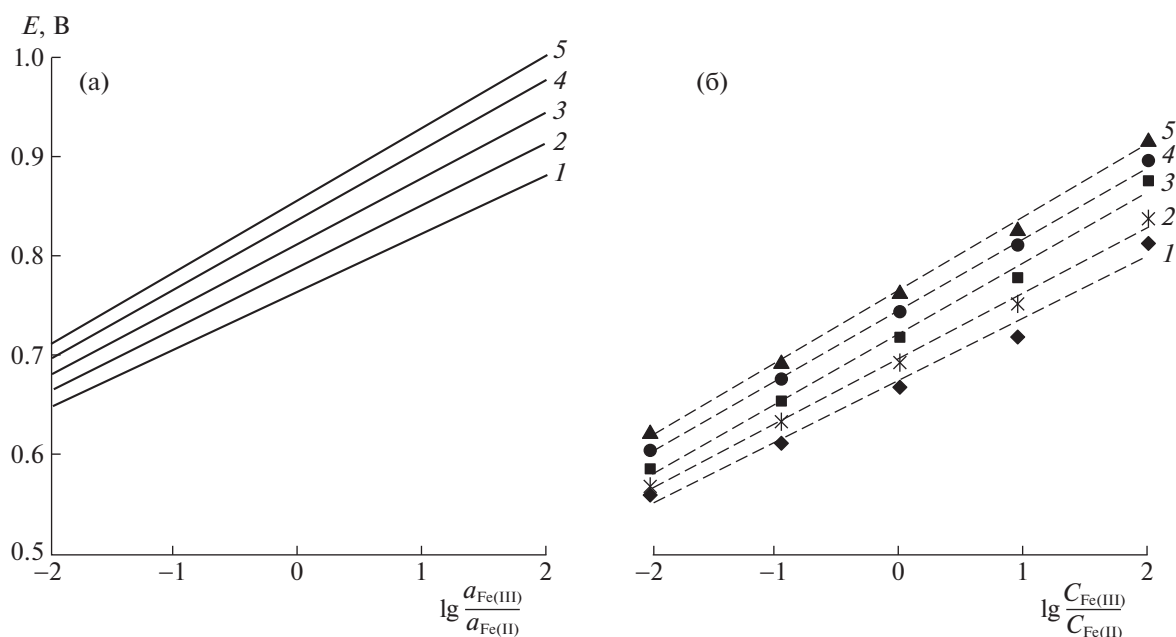
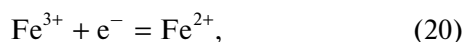


Рис. 2. Потенциалы платинового электрода в деаэрированной аргонем 2 М H_2SO_4 , содержащей $x \times 0.1$ М Fe(III) + $(1 - x) \times 0.1$ М Fe(II) , в зависимости от соотношения содержания Fe(III) и Fe(II) при различных температурах: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80, 5 – 95°C; а – линии построены на основании справочных данных [15], б – экспериментальные точки.

Для изучения свойств рассматриваемой коррозионной среды более информативен метод ЦВА. Вольтамперограммы Pt-электрода в 2 М H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, имеют два пика (рис. 3, табл. 3). Первый, лежащий в области более отрицательных потенциалов катодный пик, соответствует восстановлению катионов Fe(III) на Pt-электроде:



второй, анодный пик, соответствует окислению образовавшихся катионов Fe(II) :



Исследуемая система не является равновесной. Для нее выполняется критерий равновесности, когда соотношение токов анодного и катодного пиков $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1$, но не выполняется критерий по величине разделения потенциалов анодного и катодного пиков при 25°C, когда должно быть $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 0.057$ В. Однако на вольтамперограммах присутствуют оба пика – катодный и анодный, что позволяет трактовать ее как квазиравновесную [22].

Окислительная способность катионов Fe(III) в сернокислой среде определяется значениями потенциала полуволны:

$$E_{1/2} = \frac{E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}}}{2}, \quad (22)$$

который часто рассматривается как окислительно-восстановительный потенциал системы. При этом в исследуемых средах значения $E_{1/2}$ близки к величине $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^\circ$, определенной потенциометрическим методом, что также указывает на существование катионов Fe(III) в растворе H_2SO_4 в форме комплексных соединений с сульфат-анионами. Некоторые различия в значениях $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^\circ$ и $E_{1/2}$ обусловлены тем, что вторая величина определяется в ходе исследования квазиравновесного процесса (что вносит определенную погрешность), а также различием по-

Таблица 2. Логарифмы общих констант устойчивости ($\lg \beta$) комплексов Fe(III) с сульфат-анионами, $t = 20\text{--}30^\circ\text{C}$

Комплексное соединение	$\lg \beta$	Источник
Катион Fe(III)		
$[\text{FeSO}_4]^+$	4.18	[16]
	4.04	[17]
$[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$	7.4	[16]
	5.38	[17]
$[\text{FeHSO}_4]^{2+}$	2.48	[18]
Катион Fe(II)		
$[\text{FeSO}_4]$	2.30	[16]
	2.25	[17, 18]

движности катионов Fe(III) и Fe(II) в рассматриваемой среде, что вытекает из примененной к данной системе формулы:

$$E_{1/2} = E^0 + (RT/F) \ln(D_{\text{Fe(III)}}/D_{\text{Fe(II)}}). \quad (23)$$

Увеличение $C_{\text{Fe(III)}}$ в коррозионной среде вызывает рост I_{pc} и I_{pa} . Значение максимумов токов вольтамперных кривых характеризуется уравнением Рэндлса—Шевчика [22]:

$$I_p = PzFSC(zFvD/RT)^{0.5}, \quad (24)$$

где z — число электронов, участвующих в редокс-процессе ($z = 1$ для редокс-пары Fe(III)/Fe(II)); S — площадь поверхности электрода (м^2); C — концентрация электрохимически активного вещества (моль/м^3); D — коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$); v — скорость развертки потенциала (В/с); P — параметр, являющийся функцией $zFv\tau/RT$, τ — время.

Уравнение (24) описывает редокс-процессы, реализующиеся в равновесных системах, но его можно применять для характеристики квазиобратимых систем [22]. Критерием применимости этого уравнения, для описания катодного процесса Pt-электрода в $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ служат линейные зависимости I_{pc} от $v^{0.5}$ и $C_{\text{Fe(III)}}$ (рис. 4). Полученные результаты свидетельствуют о корректности применения уравнения (24) для расчета коэффициента диффузии катионов Fe(III) ($D_{\text{Fe(III)}}$) в исследуемой среде (табл. 3). Ранее нами показано [13], что $D_{\text{Fe(III)}}$ — величина, во многом определяющая скорости коррозии низкоуглеродистой стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III).

Информация о свойствах коррозионной среды важна для правильного понимания процессов, реализующихся в коррозионной системе на границе раздела фаз агрессивная среда/металл. Наиболее значимую информацию о механизме коррозии стали в растворах кислот дает понимание особенностей протекания на ней электродных реакций [23]. В $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ форма поляризационных кривых (ПК) низкоуглеродистой стали свойственна для коррозии, протекающей в области потенциалов ее активного растворения (рис. 5, табл. 4). Присутствие в растворе кислоты $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ смещает потенциал свободной коррозии стали (E_{cor}) в область более положительных потенциалов, что является результатом растормаживания этой добавкой катодной реакции. Катионы Fe(III) практически не влияют на анодный процесс, но имеют место положительный порядок катодной реакции по их концентрации. Начальный участок катодных ПК характеризуется предельным током (i_{lim}). Напротив, наклон анодной поляризации соответствует фоновой.

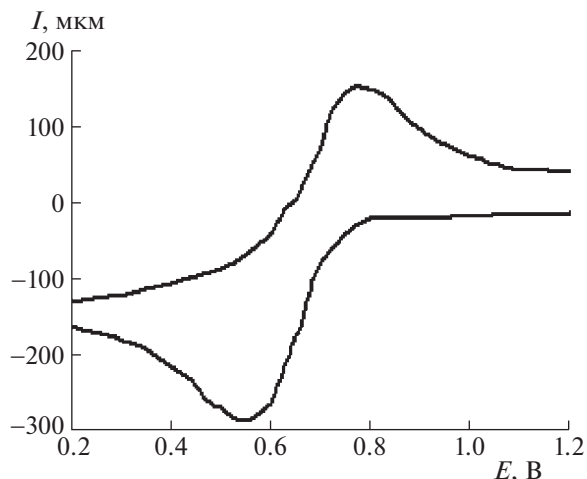


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма платинового электрода в деаэрированной аргонном $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, содержащей $0.02 \text{ M Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, при скорости развертки потенциала 0.05 В с^{-1} .

Наличие в растворе H_2SO_4 добавок $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ практически не влияет на характер протекания анодной реакции, которая, как в отсутствие, так и в присутствии сульфата Fe(III) протекает в соответствии с уравнением реакции (8). Характер катодных ПК указывает на участие Fe(III) в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот ($\text{pH} < 2$) катодная реакция, соответствующая уравнению (9), протекает в области кинетического контроля [24], что подтверждается характером катодных ПК, полученных нами. В присутствии сульфата Fe(III) они осложнены предельным током, что указывает на изменение механизма катодной реакции. Наблюдаемый предельный ток может быть обусловлен диффузионными ограничениями, связанными с доставкой к поверхности стали окислителей — H^+ и Fe^{3+} ,

Таблица 3. Потенциалы катодного и анодного пиков (E_{pc} и E_{pa}) Pt-электрода в $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, токи катодного и анодного пиков (I_{pc} и I_{pa}), $t = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{ M}$	$E_{\text{pc}}, \text{ В}$	$E_{\text{pa}}, \text{ В}$	$E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}, \text{ В}$	$I_{\text{pc}}, \text{ А}$	$I_{\text{pa}}, \text{ А}$
0.01	0.61	0.71	0.10	0.125	0.125
0.02	0.56	0.76	0.20	0.250	0.250
0.04	0.56	0.76	0.20	0.500	0.500
0.10	0.55	0.77	0.22	1.25	1.25

Примечание. Для всех значений $C_{\text{Fe(III)}}$ потенциалы полуволны $E_{1/2} = 0.66 \text{ В}$, соотношение токов анодного и катодного пиков $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1.00$; коэффициент диффузии катионов Fe(III) $D = 0.17 \times 10^3 \text{ мкм}^2/\text{с}$.

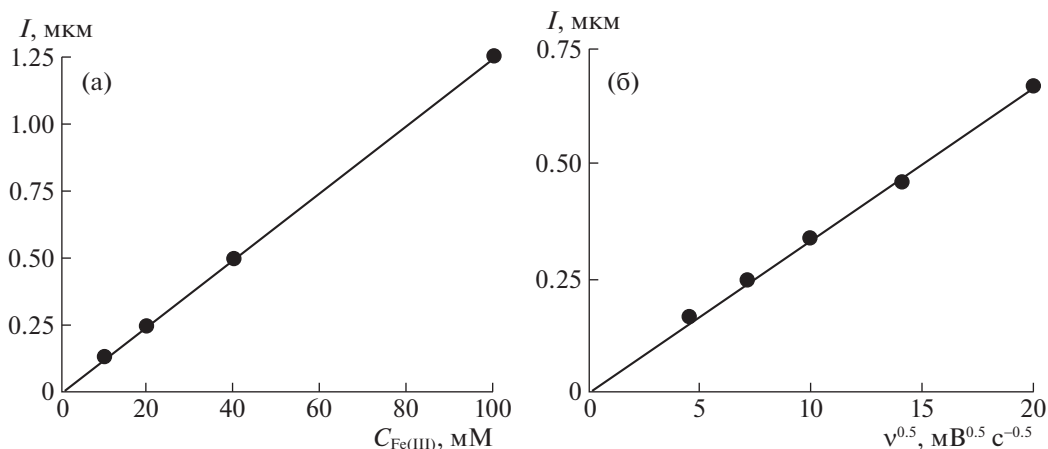


Рис. 4. Зависимости токов катодных пиков платинового электрода в деаэрированной аргонем 2 М H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, от концентрации Fe(III) в растворе при $v = 0.05 \text{ В с}^{-1}$ (а) и скорости развертки потенциала при $C_{\text{Fe(III)}} = 0.02 \text{ М}$ (б).

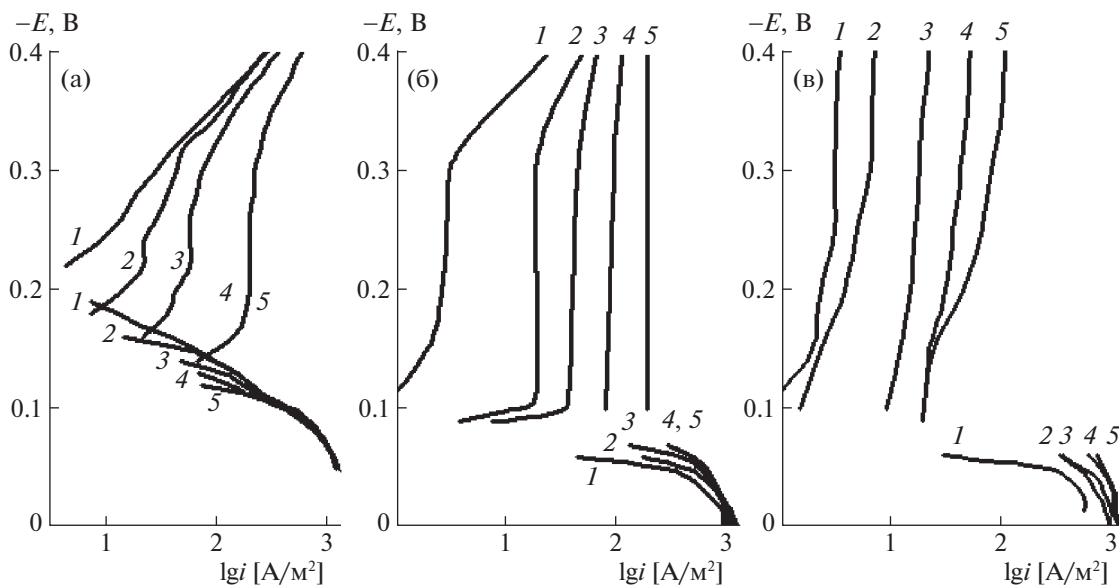


Рис. 5. Поляризационные кривые стального диска Ст3 в 2 М H_2SO_4 (а), ингибированной 10 мМ катамина АБ (б) и 5 мМ катамина АБ + 5 мМ KI (в), в присутствии Fe(III) : 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.05, 4 – 0.10, 5 – 0.20 моль/л; $n = 460 \text{ об./мин.}$

присутствующих в растворе кислоты. Поскольку концентрация H^+ более чем на порядок величины выше, чем $C_{\text{Fe(III)}}$, то предельный ток будет результатом диффузионных ограничений в доставке катионов Fe(III) к поверхности стали. Для подтверждения этого предположения требуется исследовать влияние потока электролита на скорость катодной реакции стали, проводимой с помощью дискового электрода, изменяя частоту вращения которого, регулируют течение жидкости вблизи поверхности металла [25, 26].

Нами установлено [13], что в области катодных потенциалов на стали в растворах минеральных

кислот, содержащих соли Fe(III) , протекают две независимых реакции восстановления H^+ и Fe^{3+} , описываемые уравнениями (9) и (10), а катодный ток складывается из двух парциальных токов. Для катодного процесса определяемого реакцией (9), протекающей в кинетической области, и реакцией (10), контролируемой диффузией, применимо уравнение:

$$i_c = i_k + i_d, \quad (25)$$

где i_k и i_d – плотности кинетического и диффузионного токов. В случае ламинарного движения жидкости вблизи поверхности вращающегося ме-

Таблица 4. Значения потенциалов коррозии (E_{cor}) стали Ст3, тафелевых наклонов поляризационных кривых (b_c и b_a), плотности катодного и анодного токов (i_c и i_a) и коэффициенты торможения катодной и анодной реакции (γ_c и γ_a) при $E = -0.30$ и -0.05 В соответственно, $n = 460$ об./мин, $t = 25^\circ\text{C}$, i_{lim} — предельный ток

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	$-E_{\text{cor}}, \text{В}$	b_c	i_c	γ_c	b_a	$i_a, \text{A/м}^2$	γ_a
Без ингибитора							
0	0.20	0.10	29.2	—	0.07	1260	—
0.02	0.17	i_{lim}	46.2	—	0.07	1270	—
0.05	0.15	i_{lim}	77.9	—	0.07	1340	—
0.10	0.14	i_{lim}	119	—	0.07	1340	—
0.20	0.13	i_{lim}	231	—	0.07	1350	—
10 мМ катамина АБ							
0	0.09	i_{lim}	3.1	9.4	0.07	292	4.3
0.02	0.07	i_{lim}	19.2	2.4	0.07	476	2.7
0.05	0.08	i_{lim}	46.2	1.7	0.07	615	2.2
0.10	0.08	i_{lim}	100	1.2	0.07	692	1.9
0.20	0.08	i_{lim}	200	1.2	0.07	692	1.9
5 мМ катамина АБ + 5 мМ КІ							
0	0.08	i_{lim}	3.1	9.4	0.07	269	4.7
0.02	0.08	i_{lim}	6.5	7.1	0.07	507	2.5
0.05	0.08	i_{lim}	18.5	4.2	0.07	569	2.4
0.10	0.08	i_{lim}	43.8	2.7	0.07	815	1.6
0.20	0.08	i_{lim}	84.6	2.7	0.07	885	1.5

таллического диска значение i_d прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения дискового электрода (n), а выражение (25) принимает вид:

$$i_c = i_k + fn^{1/2}, \quad (26)$$

где f — коэффициент интенсивности приращения диффузионного тока. В 2 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ экспериментальная зависимость i_c от $n^{1/2}$ имеет линейный вид (рис. 6, табл. 5). В 2 М H_2SO_4 отсутствует отклик катодного тока на изменение ча-

стоты вращения стального диска, что указывает на кинетическую природу реакции (9). В присутствии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ кинетическая составляющая катодного тока такая же, как и в их отсутствие, что указывает на независимость реакций (9) и (10). Кроме того, ясно, что реакция (9) происходит в кинетической, а реакция (10) — в диффузионной области.

Диффузионный ток, обусловленный восстановлением Fe(III) на стальном катоде, при лами-

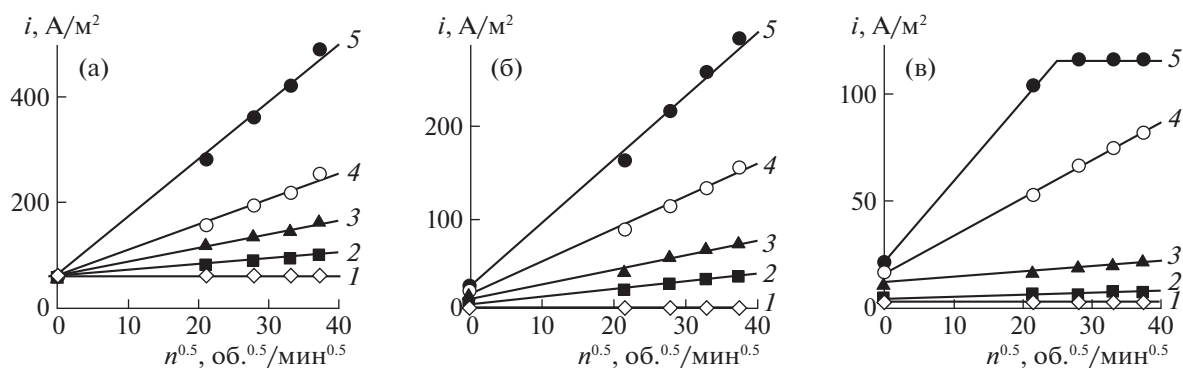


Рис. 6. Зависимости плотности катодного тока от частоты вращения стального диска Ст3 в 2 М H_2SO_4 (а), ингибированной 10 мМ катамина АБ (б) и 5 мМ катамина АБ + 5 мМ КІ (в), в присутствии Fe(III) : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.05, 4 — 0.10, 5 — 0.20 моль/л; $E = -0.30$ В, $t = 25^\circ\text{C}$.

Таблица 5. Значения постоянных i_k и f в уравнении $i_c = i_k + fn^{1/2}$ при $E = -0.30$ В и эффективных коэффициентов диффузии катионов Fe(III) для катодной реакции стального вращающегося дискового электрода в 2 М H_2SO_4 , содержащей $Fe_2(SO_4)_3$ (i_k , А/м²; f , А мин^{1/2}/(м² об. ^{1/2}); D , мкм²/с; $t = 25^\circ C$)

$C_{Fe(III)}, M$	Смесь ингибиторов								
	—			10 мМ катамин АБ			5 мМ катамин АБ+5 мМ КІ		
	i_k	f	$D \times 10^{-3}$	i_k	f	$D \times 10^{-3}$	i_k	f	$D \times 10^{-3}$
0	61.5	0	—	3.8	0	—	3.1	0	—
0.02	61.5	1.0	0.14 ± 0.02	7.7	0.8	0.08 ± 0.01	4.2	0.1	0.004
0.05	61.5	2.6		13.8	1.6		11.5	0.3	0.006
0.10	61.5	4.8		16.9	3.5		15.4	1.8	0.03
0.20	61.5	11.0		26.9	6.8		21.5	—	—

нарном течении жидкости описывается уравнением [24]:

$$i_d = 0.62zFC^*D^{2/3}\eta^{-1/6}\omega^{1/2}, \quad (27)$$

где z — число электронов участвующих в реакции, протекающей на электроде, C^* — концентрация Fe(III) в глубине раствора, D — коэффициент диффузии электроактивной частицы, η — кинематическая вязкость жидкости (0.011 см²/с [27]), ω — угловая скорость вращения диска. Используя уравнение (27), можно рассчитать $D_{Fe(III)}$ в 2 М H_2SO_4 (табл. 5). Рассчитанные значения $D_{Fe(III)}$ имеют хорошую сходимость с данными, полученными методом ЦВА (табл. 3). Различия значения $D_{Fe(III)}$, полученного методом ЦВА на Pt-электроде, от среднего значения, рассчитанного по результатам измерений на стальном вращающемся диске, не превышает 18%. С нашей точки зрения, более корректные результаты по определению $D_{Fe(III)}$ дает метод ЦВА. Определение величин $D_{Fe(III)}$ проведением измерений в реальной коррозионной среде менее точно, поскольку в ней реализуется несколько параллельно протекающих процессов. Более низкие значения $D_{Fe(III)}$, полученные при измерении на стальном вращающемся диске, во многом обусловлены экранированием поверхности металла пузырьками водорода, выделяющегося при катодных потенциалах. К сожалению, определение $D_{Fe(III)}$ методом ЦВА Pt-электрода технически возможно только в модельных растворах кислот, содержащих исключительно соли Fe(III).

Растворы кислот, дополнительно содержащие ингибиторы коррозии, менее пригодны для изучения этим методом. В связи с этим в дальнейших исследованиях при изучении влияния смесевых ингибиторов коррозии на электродные реакции стали в 2 М $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$, будет использован менее точный в исследуемых средах, но более универсальный метод определения $D_{Fe(III)}$ из данных полученных на вращающемся диске.

В фоновых растворах H_2SO_4 , содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, протекание на стали реакций (9) и (10) независимо. При дальнейшем обсуждении результатов, связанных с ингибированием коррозии стали в таких средах, будем предполагать, что оба этих парциальных катодных процесса также реализуются независимо.

Введение в 2 М H_2SO_4 добавок (как монокомпонентного ингибитора — 10 мМ катамина АБ, так и двухкомпонентного — 5 мМ катамина АБ + 5 мМ КІ) существенно влияет на параметры электродных реакций стали Ст3 (рис. 5, табл. 4). В присутствии этих ингибиторов происходит торможение обеих электродных реакций низкоуглеродистой стали, причем значения E_{cor} смещены в область положительных потенциалов по сравнению с фоновой средой на 0.11 и 0.12 В, соответственно, что указывает на преимущественное замедление этими добавками анодной реакции. В ингибированных средах наклон катодной поляризации по сравнению с фоновой 2 М H_2SO_4 , увеличен до предельного тока, что косвенно свидетельствует об образовании четвертичной аммониевой солью и ее композицией с КІ на поверхности стали защитной пленки ингибитора. В этих средах отсутствует отклик катодного тока на частоту вращения стального дискового электрода (рис. 6, табл. 5), а катодный процесс, как и в 2 М H_2SO_4 в отсутствие $Fe_2(SO_4)_3$, состоит из реакции (9), протекающей с кинетическим контролем. При этом в ингибированных средах, особенно в присутствии катамина АБ + КІ, значения i_k ниже, чем в фоновой среде.

Наличие в коррозионной среде $Fe_2(SO_4)_3$ существенно ухудшает торможение ингибиторами катодной и анодной реакций стали, причем этот эффект усиливается при увеличении содержания в растворе Fe(III) (рис. 5, табл. 4). Наблюдается отклик катодного тока на частоту вращения дискового электрода (рис. 6, табл. 5). В такой системе катодный ток будет складываться из кинетиче-

Таблица 6. Значения кинетического (i_k) и диффузионного (i_d) парциальных катодных токов и коэффициенты торможения ингибиторами этих парциальных катодных токов (γ_k и γ_d) для стального дискового электрода Ст3 (460 об./мин) в 2 М H_2SO_4 ($E = -0.30$ В; i , А/м²)

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{М}$	Ингибитор									
	—		10 мМ катамин АБ				5 мМ катамин АБ + 5 мМ КІ			
	i_k	i_d	i_k	γ_k	i_d	γ_d	i_k	γ_k	i_d	γ_d
0	61.5	0	3.8	16	0	—	3.1	20	0	—
0.02	61.5	18.5	7.7	8.0	15.4	1.2	4.2	15	1.6	12
0.05	61.5	61.6	13.8	4.5	30.8	2.0	11.5	5.3	5.4	11
0.10	61.5	92.3	16.9	3.6	69.3	1.3	15.4	4.0	36.9	2.5
0.20	61.5	215	26.9	2.3	135	1.6	21.5	2.9	81.6	2.6

ского, обусловленного реакцией (9), и диффузионного, определяемого реакцией (10), токов. Увеличение содержания в ингибированной кислоте $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ приводит к росту обеих величин i_k и i_d . Получается, что в ингибированной кислоте соли Fe(III) ускоряют катодную реакцию, участвуя в ней не только в качестве дополнительного деполаризатора, но и снижают торможение ингибиторами катодного выделения водорода, что в целом негативно влияет на защиту стали.

Проведем количественную оценку влияния исследуемых ингибиторов на кинетическую и диффузионную составляющие катодного процесса на стали. Для этого рассчитаем значения i_k и i_d стали в 2 М H_2SO_4 при скорости вращения электрода 460 об./мин (табл. 6). С увеличением содержания Fe(III) в растворе доля катодной реакции за счет его восстановления растет. В неингибированном растворе, содержащем 0.02 М Fe(III) , она составляет 21.3%, в присутствии 0.20 М Fe(III) — 77.8%. Сходная картина наблюдается в ингибированных растворах. В кислоте, содержащей 0.02 и 0.2 М Fe(III) в присутствии катамина АБ доля восстановления катионов Fe(III) составляет 66.7 и 83.4%, а в растворе, содержащем смесь катамина АБ + КІ, — 27.6 и 78.9% соответственно. Значения степеней торможения ингибиторами парциальных катодных токов показывают, что, при прочих равных условиях, сам катамин АБ и его композиция с КІ преимущественно тормозят катодное выделение водорода. Повышение концентрации катионов Fe(III) одновременно снижает торможение рассматриваемыми ингибиторами восстановления протонов и катионов Fe(III) .

Важно понять, как наличие в коррозионной среде ингибиторов влияет на величину $D_{\text{Fe(III)}}$. Наблюдаемые в ингибированной 2 М H_2SO_4 , особенно в присутствии катамина АБ + КІ, величины $D_{\text{Fe(III)}}$ ниже значений, характерных для фоновой среды с теми же параметрами (табл. 5). При этом в присутствии 10 мМ катамина АБ величины

$D_{\text{Fe(III)}}$ не зависят от содержания $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Напротив в случае добавки 5 мМ катамина АБ + 5 мМ КІ величина $D_{\text{Fe(III)}}$ существенно растет с увеличением в растворе $C_{\text{Fe(III)}}$. Сразу оговоримся, что в отличие от 2 М H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, в ингибированных средах уравнение (24) позволяет рассчитать не истинные значения $D_{\text{Fe(III)}}$, а эффективные. Сложно представить, что введение в раствор кислоты незначительных по содержанию добавок ингибитора (10 мМ) способно столь существенно изменить истинную величину $D_{\text{Fe(III)}}$ в нем. Нами предполагается другая причина этого явления — молекулы ингибитора, адсорбируясь на поверхности стали, формируют полимолекулярные защитные слои, состоящие из галогенид-анионов и катионов органического соединения. На формирование таких слоев, согласно данным коррозионных испытаний, приводимым ниже, однозначно указывают высокие защитные эффекты ($\gamma \geq 10$) исследованных ингибиторов при коррозии стали 08пс в фоновой 2 М H_2SO_4 . Состав и структура таких защитных слоев, безусловно, требует тщательного изучения, но это не является задачей настоящей работы. Для восстановления катион Fe(III) должен, преодолев этот слой, достигнуть поверхности стали. Скорость такого процесса будет определяться диффузией катиона Fe(III) в защитном слое, сформированном ингибитором коррозии. Именно величины $D_{\text{Fe(III)}}$ в приповерхностном защитном слое ингибитора во многом будут определять эффективные значения $D_{\text{Fe(III)}}$, полученные по уравнению (27). Необходимо отметить, что индивидуальный катамин АБ и его смесь с КІ должны формировать на поверхности стали защитные пленки с разной проницаемостью в отношении катионов Fe(III) . Известно [28], что двухкомпонентные композиции КІ с органическими соединениями при защите сталей в растворах кислот показывают большую эффективность в сравнении с индивидуальным органическим компо-

нением. Этот же эффект наблюдается в случае исследованных нами ингибиторов. Вероятно, поверхностный защитный слой, формируемый катамином АБ, более проницаем для катионов Fe(III) в сравнении со слоем, образуемым смесью катамин АБ + KI, что отражается на значениях эффективных $D_{\text{Fe(III)}}$. При этом смесь катамин АБ + KI химически неустойчива к действию Fe(III). Увеличение содержания Fe(III) в растворе приводит к выведению из агрессивной среды иодид-анионов в результате их окисления катионами Fe(III). Защитный слой, формирующийся на стали в условиях более низкого содержания в растворе иодид-анионов, должен быть более проницаем для Fe(III), что и объясняет эффект роста значения $D_{\text{Fe(III)}}$ при увеличении $C_{\text{Fe(III)}}$ в агрессивной среде.

Определение некоторых термодинамических и кинетических параметров исследуемой системы позволяет прогнозировать характер коррозии низкоуглеродистой стали в ней. Результаты потенциометрии показывают, что присутствие в коррозионной среде солей Fe(III) существенно повышает ее редокс-потенциал и, как следствие, агрессивность в отношении стали. Несмотря на снижение окислительной способности катионов Fe(III), в результате их связывания в комплексы сульфат-анионами, она остается достаточно высокой. Даже в присутствии очень низкой концентрации $C_{\text{Fe(III)}} = 0.001 \text{ М}$ ($t = 20^\circ\text{C}$) значение $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.560 \text{ В}$. Наличие в растворе H_2SO_4 соли Fe(III) влияет на термодинамическое свойство системы, увеличивая ее окислительную способность. Чем выше содержание Fe(III), тем выше этот эффект. Логично предположить, что увеличение содержания Fe(III) в исследуемой агрессивной среде будет негативно влиять на коррозионную стойкость низкоуглеродистой стали в ней. Кроме того, коррозия стали в 2 М H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, протекает через стадии, характеризующиеся кинетическим контролем, так и диффузионными ограничениями. Коррозия сталей в таких системах будет существенно зависеть от характера конвекции агрессивной среды. При этом не следует ожидать эффективной защиты низкоуглеродистой стали в 2 М H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, добавкой катамин АБ + KI и, особенно, индивидуальным катамином АБ, поскольку эти ингибиторы плохо замедляют восстановление катионов Fe(III).

Все эти выводы достаточно хорошо подтвердились при изучении коррозии низкоуглеродистой стали в 2 М H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, по массопотере металлических образцов (рис. 7, табл. 7). Как в отсутствие ингибиторов коррозии, так и в их присутствии, коррозия низкоуглеродистой стали в 2 М H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, усиливается при увеличении содержания соли

Fe(III). Во всех исследованных средах наблюдается отклик коррозионного процесса на скорость перемешивания коррозионной среды. Экспериментальная зависимость скорости коррозии низкоуглеродистой стали от частоты вращения пропеллерной мешалки, использованной для создания принудительной конвекции агрессивной среды, может быть описана уравнением

$$k = k_{\text{st}} + \lambda w^{1/2}, \quad (28)$$

где k_{st} — скорость коррозии низкоуглеродистой стали в статической среде, w — частота вращения пропеллерной мешалки, λ — эмпирический коэффициент. Уравнение (28) формально соответствует уравнению (27), характеризующему электродные реакции, протекающие с диффузионным контролем. При анализе экспериментальных зависимостей необходимо понимать, что, согласно закономерностям диффузионной кинетики, в статической среде должна протекать только кинетическая составляющая коррозионного процесса, а диффузионная, вследствие отсутствия движения жидкости, реализовываться не будет. Тогда значения k_{st} , полученные в средах, содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, должны быть равны значению k_{st} в 2 М H_2SO_4 , где процесс реализуется исключительно в кинетическом режиме. Фактические значения k_{st} , наблюдаемые в средах, содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, существенно выше величины в 2 М H_2SO_4 . Полученный эффект является результатом естественной конвекции, происходящей в статической коррозионной среде. Еще более он усиливается обильным выделением газообразного водорода в ходе коррозионного процесса на достаточно большой по площади поверхности стали. Выделяющиеся и всплывающие пузырьки водорода могут сильно перемешивать агрессивную среду. При переходе от статической коррозионной среды к динамической этот эффект нивелируется по мере увеличения частоты вращения пропеллерной мешалки. В связи с изложенным выше, полученные нами результаты эксперимента представлены в двух зависимостях: без учета и с учетом естественных конвекционных процессов. Следует отметить, что в 2 М H_2SO_4 , как в отсутствие ингибиторов, так и в их присутствии, наблюдается незначительный отклик коррозионного процесса на увеличение скорости потока коррозионной среды, что является результатом присутствия в водной среде растворенного кислорода воздуха. Поскольку наблюдаемый эффект кислорода незначителен, в наших дальнейших обсуждениях его учитывать не будем.

Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания в коррозионной среде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ускоряет коррозию низкоуглеродистой стали (табл. 8). Наиболее существенно увеличение $C_{\text{Fe(III)}}$ влияет на скорость коррозии

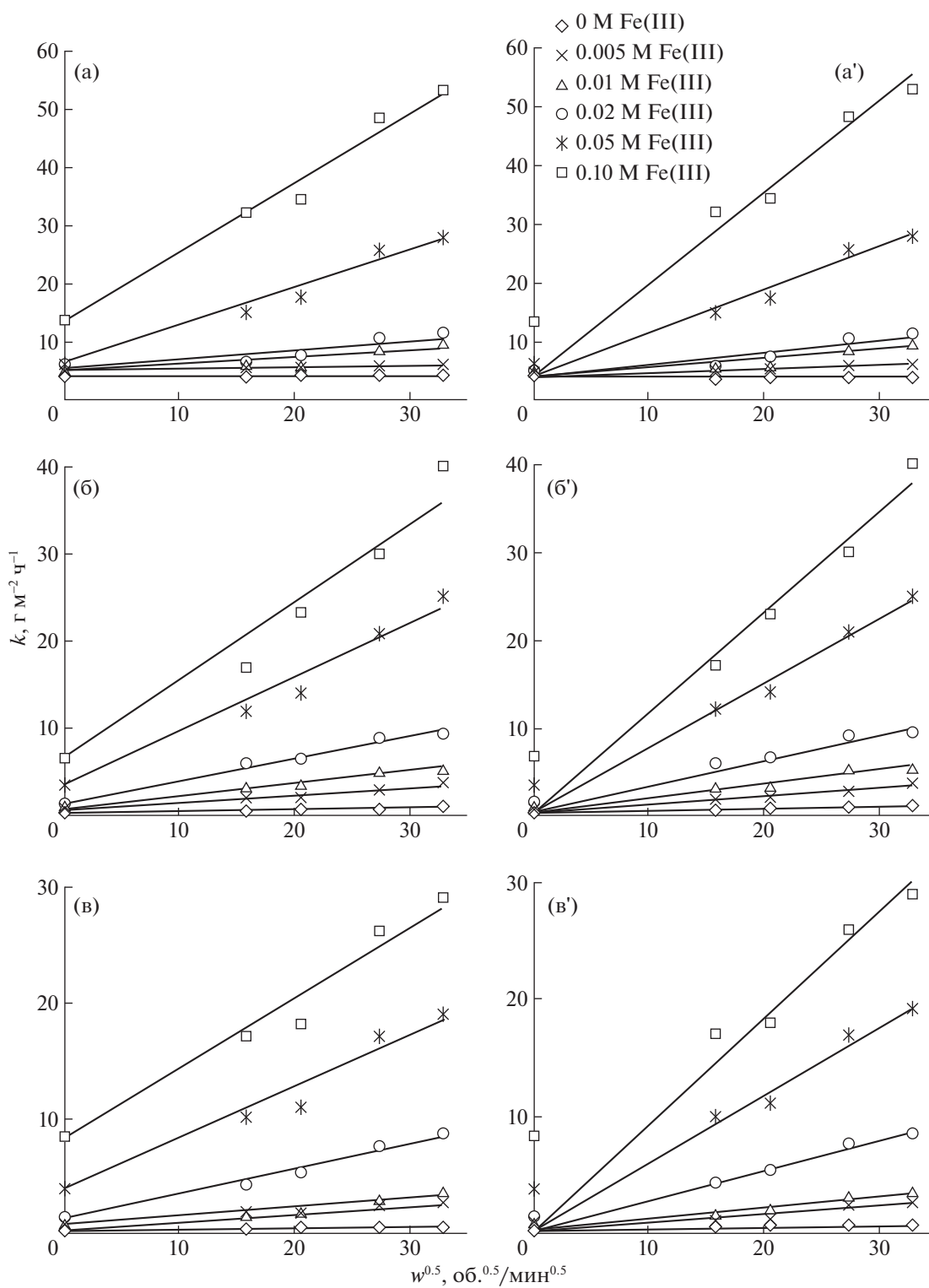


Рис. 7. Зависимости скорости коррозии стали Ст3 в 2 М H_2SO_4 , содержащей Fe(III), от частоты вращения пропеллерной мешалки в коррозионной среде; а, а' — без ингибитора; б, б' — 10 мМ катамина АБ; в, в' — 5 мМ катамина АБ + 5 мМ KI; а', б', в' — с поправкой на естественную конвекцию. Продолжительность опытов 2 ч, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Таблица 7. Значения постоянных k_{st} и λ в уравнении $k = k_{st} + \lambda w^{1/2}$ для коррозии низкоуглеродистой стали 08пс в 2 М H_2SO_4 , содержащей $Fe_2(SO_4)_3$. (k_{st} , г/(м² ч); λ , г ч^{1/2}/(м² об.^{1/2}); продолжительность опытов 2 ч, $t = 20 \pm 2^\circ C$)

C(Fe(III), М	Экспериментальная зависимость		Зависимость с по- правкой на есте- ственную конвекцию	
	k_{st}	λ	k_{st}	λ
Без ингибитора				
0	4.0	0.005	4.0	0.005
0.005	4.2	0.060	4.0	0.067
0.01	4.8	0.125	4.0	0.155
0.02	5.5	0.152	4.0	0.209
0.05	6.4	0.644	4.0	0.737
0.10	13.6	1.189	4.0	1.560
10 мМ катамина АБ				
0	0.43	0.019	0.43	0.019
0.005	0.77	0.081	0.43	0.094
0.01	0.90	0.142	0.43	0.160
0.02	1.5	0.253	0.43	0.295
0.05	3.5	0.614	0.43	0.733
0.10	6.7	0.892	0.43	1.133
5 мМ катамина АБ + 5 мМ КИ				
0	0.26	0.012	0.26	0.012
0.005	0.40	0.062	0.26	0.068
0.01	0.81	0.077	0.26	0.099
0.02	1.4	0.212	0.26	0.256
0.05	3.8	0.442	0.26	0.579
0.10	8.3	0.601	0.26	0.911

стали в среде, не содержащей ингибиторов. Также в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ в растворе H_2SO_4 коррозия стали ускоряется при переходе от статической среды к динамической. Например, при $C_{Fe(III)} = 0.1$ М в 2 М H_2SO_4 , не содержащей ингибитора, переход от статической среды к динамической ($w = 780$ об./мин) сопровождается приращением коррозионных потерь $\Delta k = 35$ г/(м² ч). При этом скорости коррозии стали в статической среде существенно ниже ($k_{st} = 14$ г/(м² ч)). В ингибированных средах аналогичная зависимость. В тех же условиях в среде, содержащей 10 мМ катамина АБ, значение $\Delta k = 23$ г/(м² ч), а $k_{st} = 6.7$ г/(м² ч). В случае 5 мМ катамина АБ + 5 мМ КИ значение $\Delta k = 18$ г/(м² ч), а $k_{st} = 8.3$ г/(м² ч).

В 2 М H_2SO_4 добавки 10 мМ катамина АБ и, особенно, 5 мМ катамин АБ + 5 мМ КИ эффективны в замедлении коррозии низкоуглеродистой стали (табл. 9). При переходе от статической к динамической среде защитное действие обоих ингибиторов снижается, что, как обсуждалось выше, происходит при наличии в агрессивной среде растворенного молекулярного кислорода воздуха. Введение в коррозионную среду $Fe_2(SO_4)_3$ существенно ухудшает действие исследуемых ингибиторов. Наиболее ярко этот эффект выражен в динамической среде.

Влияние исследуемых ингибиторов на коррозии стали связано с их адсорбцией на металлах. Различия в эффективности индивидуального катамина АБ и смесового ингибитора катамин АБ + КИ обусловлены синергизмом действия компонентов последнего. Природа синергетического действия композиционного ингибитора многофакторна и требует отдельного исследования и обсуждения, что не входит в задачи нашей работы. Причина снижения ингибиторами защитного действия в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ — растормаживание катодной реакции стали, смещающее ее значение E_{cor} в область более высоких потенциалов, что, как показано в работе Антропова [29], ухудшает адсорбцию органических катионов на ней. Кроме того, двухкомпонентная смесь содержит иодид-анионы, которые окисляются катионами Fe(III), что снижает содержание одного из компонентов ингибитора, замедляющего коррозию металла в агрессивной среде.

Полученный результат важен в теоретическом и в практическом плане, поскольку определяет пути целенаправленного поиска ингибиторов коррозии низкоуглеродистых сталей в кислых средах, содержащих соли Fe(III). Для защиты сталей в таких средах необходимо подбирать ингибиторы коррозии, тормозящие восстановление не только протонов, но и катионов Fe(III). Вероятнее всего, такие соединения должны формировать на стали защитные слои ингибитора, прочно связанные с металлической поверхностью, что в конечном счете обеспечит максимальную эффективность в замедлении восстановления Fe(III). Во многом такими свойствами обладают производные триазолов, способные хемосорбционно взаимодействовать с поверхностью стали, формируя защитные слои, и тормозить ее коррозию в фосфорнокислых средах, содержащих фосфаты Fe(III) [30].

В целом, нами проведен анализ важных термодинамических и кинетических свойств растворов H_2SO_4 , содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, необходимый для прогнозирования закономерностей коррозии низкоуглеродистой стали в таких агрессивных средах. Впервые выполнено комплексное сравнительное исследование влияния катионов

Таблица 8. Скорость коррозии (k), приращение коррозионных потерь (Δk) и коэффициент ускорения коррозии (γ^{-1}) стали 08пс в 2 М H_2SO_4 , содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (k и Δk , г/(м² ч); продолжительность опытов 2 ч, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$)

C(Fe(III), М	Статическая среда			Динамическая среда (780 об./мин)			Δk^{**}	γ^{1**}
	k	Δk^*	γ^{1*}	k	Δk^*	γ^{1*}		
Без ингибитора								
0	4.0	0	1.0	4.1	0	1.0	0.10	1.0
0.005	4.2	0.2	1.1	5.9	1.8	1.4	1.7	1.4
0.01	4.8	0.8	1.2	8.5	4.4	2.1	3.7	1.8
0.02	5.5	1.5	1.4	11	6.6	2.7	5.5	2.0
0.05	6.4	2.4	1.6	26	22	6.3	20	4.1
0.10	14	10	3.5	49	45	12	35	3.5
10 мМ катамин АБ								
0	0.43	0	1.0	0.77	0	1.0	0.34	1.8
0.005	0.77	0.34	1.8	2.9	2.1	3.7	2.1	3.8
0.01	0.90	0.47	2.1	5.2	4.4	6.8	4.3	5.7
0.02	1.5	1.1	3.5	9.0	8.2	12	7.5	6.0
0.05	3.5	3.1	8.1	21	20	27	18	6.0
0.10	6.7	6.3	16	30	29	39	23	4.5
5 мМ катамин АБ + 5 мМ KI								
0	0.26	0	1.0	0.64	0	1.0	0.38	2.5
0.005	0.40	0.14	1.5	2.4	1.8	3.8	2.0	6.0
0.01	0.81	0.55	3.1	3.1	2.5	4.8	2.3	3.8
0.02	1.4	1.1	5.4	7.6	7.0	12	6.2	5.4
0.05	3.8	3.5	15	17	16	27	13	4.5
0.10	8.3	8.0	32	26	25	41	18	3.1

* Изменение величины в присутствии в растворе Fe(III).

** Изменение величины в результате ускорения потока раствора.

Fe(III) на кинетические параметры коррозии низкоуглеродистой стали в статических и динамических растворах H_2SO_4 , содержащих индивидуальный и смесевой ингибитор коррозии.

ВЫВОДЫ

1. Коррозия низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 , содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, может реализовываться посредством реакций железа с кислотой и солью Fe(III). Окислительная способность растворов H_2SO_4 , содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ниже предсказываемой теорией из-за связывания Fe(III) в комплексы сульфат-анионами. Зависимость редокс-потенциала растворов H_2SO_4 от содержания в них Fe(III) хорошо описывается уравнением Нернста.

2. В 2 М H_2SO_4 добавка $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ оказывает ускоряющее действие на катодный диффузионный ток стали, в первую очередь, обусловленный восстановлением Fe(III). В ингибированной кислоте сульфат Fe(III) ускоряет катодную и анодную реакции стали.

3. В растворах H_2SO_4 , содержащих $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, коэффициент диффузии Fe(III) ($D_{\text{Fe(III)}}$) можно экспериментально определить методом циклической вольтамперометрии Pt-электрода или изме-

Таблица 9. Коэффициенты торможения коррозии (γ) стали 08пс в 2 М H_2SO_4 , содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, исследуемыми ингибиторами коррозии

C(Fe(III)), М	10 мМ катамин АБ		5 мМ катамин АБ + 5 мМ KI	
	I	II	I	II
0	9.3	5.3	15	6.4
0.005	5.5	2.0	11	2.5
0.01	5.3	1.6	5.9	2.7
0.02	3.7	1.2	3.9	1.4
0.05	1.8	1.2	1.7	1.5
0.10	2.1	1.6	1.7	1.9

Примечание. Продолжительность опытов 2 ч, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$; I – статическая среда, II – динамическая среда (780 об./мин).

рением зависимости тока их восстановления от частоты вращения стального дискового электрода, что дает близкие результаты. Поскольку существуют экспериментальные сложности с определением $D_{\text{Fe(III)}}$ в растворах H_2SO_4 , содержащих ингибиторы, первым методом, возможно их измерение вторым методом.

4. Негативное влияние $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на торможение исследованными ингибиторами коррозии стали практически не зависит от их химической природы. Этот эффект в наибольшей степени — результат восстановления катионов Fe(III) , смешивающего потенциал коррозии стали, в сравнении со средами без соли Fe(III) , в области более положительных его значений, где физический заряд поверхности металла положительный, а адсорбция органических катионов затруднена.

5. Данные по коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 , полученные по массопотере металлических образцов, находятся в полном соответствии с результатами электрохимических исследований. Отмечено ускоряющее действие $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на коррозию стали в 2 М H_2SO_4 . Добавки катамина АБ и, особенно, катамина АБ + КІ эффективно тормозят коррозию стали в 2 М H_2SO_4 . Наличие в этих средах добавок $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ускоряет коррозию стали, снижая эффективность ингибиторов. Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока исследуемых сред, перемешиваемых пропеллерной мешалкой, может быть представлена в виде линейной зависимости: $k = k_{\text{ст}} + \lambda w^{1/2}$, где $k_{\text{ст}}$ — скорость коррозии стали в статической среде, w — частота вращения пропеллерной мешалки, λ — эмпирический коэффициент.

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг.): “Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления” (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barthel J., Deiss R. // Materials and Corrosion. 2021. V. 72. № 3. P. 434. <https://doi.org/10.1002/maco.202011977>
2. Huang H.-H. // Metals. V. 6. № 1. 23. <https://doi.org/10.3390/met6010023>
3. Perry S.C., Gateman S.M., Stephens L.I. et al. // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 11. P. C3186–C3192.
4. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Second English Edition. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. P. 307–321.
5. Wermink W.N., Versteeg G.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 14. P. 3775. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04606>
6. Wermink W.N., Versteeg G.F. // Ibid. 2017. V. 56. № 14. P. 3789. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04641>
7. Захаров В.А., Сонгина О.А., Бектурова Г.Б. // Журн. аналит. хим. 1976. Т. 31. № 11. С. 2212.
8. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 1. P. 139. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-12>
9. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. под. ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. С. 76–95, 104–117, 121–132.
10. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1965. С. 348–380.
11. Bockris J.O'M., Drazic D., Despic A.R. // Electrochim. Acta. 1961. V. 4. № 2–4. P. 325. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
12. Florianovich G.M., Sokolova L.A., Kolotyркин Ya.M. // Ibid. 1967. V. 12. № 7. P. 879. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80124-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5)
13. Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 885. <https://doi.org/10.31857/S0044453721060029>
14. Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э. // Там же. 2022. Т. 96. № 2. С. 281. <https://doi.org/10.31857/S0044453722020030>
15. Techniques of Electrochemistry: Electrode Processes. V. 1 / Ed. by E. Yeager and A.J. Salkind. New York: Published by John Wiley & Sons Inc, 1972. 592 p.
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 255–265.
17. Casas J.M., Crisóstomo G., Cifuentes L. // Hydrometallurgy. 2005. V. 80. № 4. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.012>
18. Yue G., Zhao L., Olvera O.G., Asselin E. // Ibid. 2014. V. 147–148. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.008>
19. Whiteker R.A., Davidson N. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 13. P. 3081. <https://doi.org/10.1021/ja01109a010>
20. Sobron P., Rull F., Sobron F. et al. // Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2007. V. 68. № 4. P. 1138. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.06.044>
21. Majzlan J., Myneni S.C.B. // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 188. <https://doi.org/10.1021/es049664p>
22. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
23. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.

24. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
25. Du C., Tan Q., Yin G., Zhang J. / In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. Ed. by W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All Rights Reserved. 2014. P. 171.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7>
26. Jia Z., Yin G., Zhang J. / Ibid. 2014. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9>
27. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967. С. 103.
28. Umoren S.A., Solomon M.M. // J. Ind. and Engin. Chem. 2015. V. 21. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.033>
29. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах / Коррозия и защита от коррозии. Т. 2 (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1973. С. 27–112.
30. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Маршаков А.И. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 381.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720030152>

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫЙ ОЗОН В КИНЕТИКЕ O/N/AR-СМЕСЕЙ ПОСЛЕ ФОТОЛИЗА ОЗОНА

© 2023 г. Ю. А. Манкелевич^{а,*}, Т. В. Рахимова^а, Д. Г. Волошин^{а,**}, А. А. Чукаловский^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия

*e-mail: ymankelovich@mics.msu.su

**e-mail: dvoloshin@gw.mics.msu.su

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 03.11.2022 г.

Принята к публикации 11.11.2022 г.

Развитая кинетика колебательно-возбужденных состояний озона (с возбуждением вплоть до 5 колебательных квантов), встроенная в химическую кинетику O/N/Ar-смесей, использована для моделирования серии фотолизных экспериментов В.Н. Аязова с соавторами. Проведено сравнение экспериментальной и расчетной динамики O₃ и O₂(a¹Δ) в различных O₃/O₂/Ar-смесях. Рассмотрены динамика хемилюминесцентного излучения NO₂^{*} в методике титрования и проблема применимости этой методики для измерения динамики O-атомов в O₃/O₂/N₂O/Ar-смеси. Проведен детальный анализ динамики различных состояний O₃(v₁,v₂,v₃) после фотолиза озона. Рассмотрена роль этих состояний в ускорении химической конверсии кислородных компонентов и оксидов азота, происходящей в конкуренции с процессами релаксации колебаний озона.

Ключевые слова: колебательно-возбужденный озон, синглетный кислород, атомы кислорода, лазерный фотолиз, титрование

DOI: 10.31857/S0044453723050151, **EDN:** MSPKFI

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы образования и гибели озона, в том числе и колебательно-возбужденного, активно изучаются в различных научных областях и приложениях, таких как атмосферная химия [1–3], химическая кинетика в экспериментах по фотолизу озона [3–6], разрядная плазма и послесвечение такой плазмы [7–13], барьерные разряды озонаторов [14–19]. Существует целый ряд указаний на важность колебательно-возбужденного озона для гибели нечетного кислорода и других конверсий кислородных компонент [3, 5, 11], в частности, в химически неравновесных условиях при температурах порядка комнатной и ниже. Множество экспериментальных результатов по быстрой гибели O₂(a¹Δ) и неполному восстановлению озона в фотолизных экспериментах [3–6], а также резкому росту концентраций озона в послесвечении разрядной плазмы [11] затруднительно (или вообще невозможно) объяснить без привлечения химических реакций с участием колебательно-возбужденного озона. Однако детальное понимание ускорения температурно-зависимых реакций с участием озона еще не достигнуто. Вопросы о том, какие ускорения химических реакций обес-

печиваются различными и какими именно колебательными состояниями O₃(v₁,v₂,v₃) в конкуренции с релаксацией колебательного возбуждения, остаются открытыми.

Трехчастичная реакция O(³P) + O₂(X³Σ) + M → O₃(v₁,v₂,v₃) + M является важнейшим процессом образования колебательно-возбужденного озона, который изучался в 1970-х и 1980-х годах. Различные исследования [20–22] указывают, что в этой экзотермической реакции производятся в основном колебательно-возбужденные молекулы O₃(v₁,v₂,v₃) с общим числом квантов v_c = v₁ + v₂ + v₃ в колебательных модах вплоть до как минимум v_c = 5. Неравновесное распределение этого источника O₃(v_c) нивелируется процессами колебательно-трансляционной (V–T) релаксации O₃(v_c) + M ↔ O₃(v_c – 1) + M, где M = O, O₂ и другие компоненты. Здесь и далее для простоты будут использоваться обозначения O и O₂ для основных состояний O(³P) и O₂(X³Σ). Реакции V–T релаксации стремятся привести O₃(v_c) к равновесному с температурой газа распределению. Однако, возникающая и существующая неравновесность в колебательном распределении O₃(v_c) мо-

жет приводить к существенному ускорению гибели озона за счет реакций возбужденного $O_3(vc)$ с атомами O и молекулами $O_2(a^1\Delta)$. Эффекты колебательно-возбужденных молекул $O_3(vc)$ на кинетику процессов в различных условиях изучались экспериментально и теоретически. Такое изучение проводилось в основном в рамках сильно упрощенных моделей колебательной кинетики озона (например, с одним эффективным [3, 5, 7, 9, 19] или двумя-тремя нижними уровнями O_3 [8]). В работе [23] колебательная схема содержала большой набор состояний: $O_3(0,0,0)$, $O_3(0,1,0)$, $O_3(1,0,0)$, $O_3(1,0,1)$, $O_3(0,0,v3 = 1-8)$, но далеко не полную схему процессов для них. Расчет отдельных высоко-возбужденных состояний в антисимметричной моде (без близких по энергии состояний в симметричной, изгибной и комбинированных модах) вряд ли может быть продуктивным.

В работах [4, 5] представлены результаты моделирования и измерений (с использованием времяз разрешенной абсорбционной спектроскопии) концентрации O_3 в фотолизных экспериментах в различных $O_3/O_2/Ar$ -смесьах. Озон производился лабораторным генератором озона. Исходная концентрация озона на входе фотолизной ячейки измерялась по поглощению света ртутной лампы вблизи 253 нм. Фотолиз озона в ячейке осуществлялся УФ-лазерными импульсами длительностью 10 нс на длине волны 266 нм твердотельного лазера при удельной энергии лазерного импульса $E = 70$ мДж/см². Полное давление составляло 705 Торр в $O_3/O_2/Ar$ -смесьах [4] с наработкой атомов кислорода ($O(^1D)$ и $O(^3P)$) и молекул $O_2(a^1\Delta)$. Динамика концентрации озона ($[O_3(0,0,0)](t)$) измерялась по поглощению излучения от УФ-источника света (светодиод UVTOP255). В этих лабораторных условиях обнаружены эффекты замедления темпа и неполного восстановления озона, особенно при высоких долях аргона (рассматривались смеси (0–74%) Ar/O_2). Эти эффекты авторы объясняли протеканием реакций колебательно-возбужденных молекул озона, образованных в результате трехчастичной рекомбинации, с молекулами синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta)$ и атомарным кислородом O . Было проведено моделирование [3, 5] кинетики процессов в фотолизной ячейке в рамках упрощенной схемы колебательного озона (с одним эффективным колебательным уровнем $O_3(v \geq 2)$). В других фотолизных экспериментах Аязов с соавторами [6] измеряли динамику излучения $O_2(a^1\Delta)$ на длине волны 1268 нм. Было показано быстрое уменьшение концентрации молекул $O_2(a^1\Delta)$, образующихся после лазерного фотолиза озона в начальных смесьах $O_2/O_3/Ar$ в фотолизной ячейке. Фото-

лиз осуществлялся с помощью KrF -лазера на длине волны 248 нм и с длительностью импульса 10 нс. Авторы [6] отмечают, что распад $O_2(a^1\Delta)$ коррелирует с динамикой концентрации атомов кислорода, также образующихся при фотолизе озона. Кроме того, авторы не исключали влияние колебательно-возбужденного озона на распад $O_2(a^1\Delta)$. Динамика ухода атомов O измерялась методом титрования (по NO_2^* хемилюминесцентному излучению $O + NO + M \rightarrow NO_2^* + M$ на длине волны 600 нм) в дополнительном эксперименте с добавкой N_2O . Однако, как будет показано ниже, при фотолизе в таких смесьах возможно искажение методики титрования за счет дополнительной хемилюминесценции, не пропорциональной концентрации атомов $O(^3P)$. В этой серии работ рассматривался также эффект добавок CO_2 на динамику неполного восстановления O_3 [3, 4].

В работе [11] более полная кинетическая схема для колебательно-возбужденных состояний озона $O_3(vc)$ вплоть до $vc = 5$ позволила описать измеренную методом многопроходного поглощения лазерного излучения (cavity ring down spectroscopy, CRDS) динамику концентрации озона в послесвечении разряда постоянного тока в трубке в кислороде при более низких давлениях ($p = 0.5-4$ Торр). Разработанная $1D(r)$ модель с этой кинетической схемой позволила также объяснить экспериментальные зависимости $O_3(0,0,0)$ при изменении разрядного тока и температуры стенки трубки [11]. Данная кинетическая схема тестировалась на результатах серии фотолизных экспериментов Аязова с соавторами [3–6]. Настоящая работа посвящена результатам этого тестирования. Проведено моделирование серии фотолизных экспериментов с детальным сравнением экспериментальной и расчетной динамики концентрации O_3 и $O_2(a^1\Delta)$ в различных $O_3/O_2/Ar$ -смесьах. Также рассмотрены динамика излучения NO_2^* в используемой методике титрования и проблема ее применимости для измерения концентрации атомов O в $O_3/O_2/N_2O/Ar$ -смеси в фотолизном эксперименте [6]. Для этого развитая кинетика колебательно-возбужденных состояний $O_3(v1,v2,v3)$ была встроена в химическую кинетику кислород-аргоновых смесьах (разделы 2 и 3) и $O/N/Ar$ -смесьах (раздел 4).

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ С КИНЕТИКОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННОГО ОЗОНА

Разработана одномерная радиальная $1D(r)$ самосогласованная модель разряда постоянного тока и его послесвечения в длинной трубке в кислороде и смесьах O_2/Ar и O_2/N_2 . Указанная модель была протестирована на экспериментальных дан-

ных по концентрации $O(^3P)$ и $O_3(0,0,0)$, полученных методом CRDS в разрядной плазме и в ее распаде (послесвечении). В этих экспериментах для диапазона давлений от 0.5 до 4 Торр наблюдался резкий рост (на порядки) концентрации озона и биэкспоненциальный спад $[O(^3P)](t)$ [11]. Описание такой динамики частиц в послесвечении разряда потребовало добавления кинетики колебательно-возбужденного озона, а также процессов производства и гибели озона на поверхности [11] в уже имеющуюся схему плазмохимической и электронной кинетики [24, 25]. Одновременно кинетика колебательно-возбужденных состояний озона тестировалась в процессе моделирования экспериментов [26] в длинной газовой проточной трубе и серии фотолизных экспериментов В. Аязова с соавторами [3–6] для давлений порядка атмосферного и различных смесей $O_3/O_2/Ar/N_2O$. Результаты моделирования этой серии экспериментов – основной предмет данной работы.

Полная и детальная кинетическая схема для множества колебательных состояний озона с учетом различных химических реакций и релаксационных процессов для этих состояний трудно реализуема в отсутствие информации для большинства таких процессов, особенно для высоковозбужденных состояний $O_3(v_1, v_2, v_3)$ с числом колебательных квантов $vc = v_1 + v_2 + v_3$ больше 2. Поэтому мы разработали упрощенную кинетическую схему для основного состояния $O_3(0,0,0)$, нижнего возбужденного состояния $O_3(0,1,0)$ в изгибной (bending) моде, $O_3(vc = 1)$ (объединение нижних состояний в симметричной и антисимметричной моде $O_3(1,0,0) + O_3(0,0,1)$) и четырех эффективных состояний $O_3(vc)$ с числом vc колебательных квантов $2 \leq vc \leq 5$. Учет состояний с верхней границей $vc = 5$ числа колебательных квантов является минимально необходимым, поскольку такие состояния производятся в трехчастичной рекомбинации $O + O_2 + M \rightarrow O_3(vc \leq 5) + M$ [20–22].

На рис. 1 приведена использованная схема состояний озона (с уровнями энергии в Кельвинах) и важные процессы релаксации этих состояний. Для компактности на рисунке не показано эффективное состояние $O_3(vc = 5)$, а для $O_3(vc = 4)$ приведены только три энергетически нижних состояния, входящие в него. В рассматриваемых задачах (фотолизные эксперименты при околоатмосферном давлении, разрядная плазма и ее послесвечение при давлениях порядка и более 1 Торр) быстрое внутримодовое перемешивание на молекулах O_2 [1, 22] и атомах O [27] обеспечивает близкое к равновесному распределение внутри каждого эффективного состояния $O_3(vc \geq 2)$. При этом преобладает населенность нижних по энер-

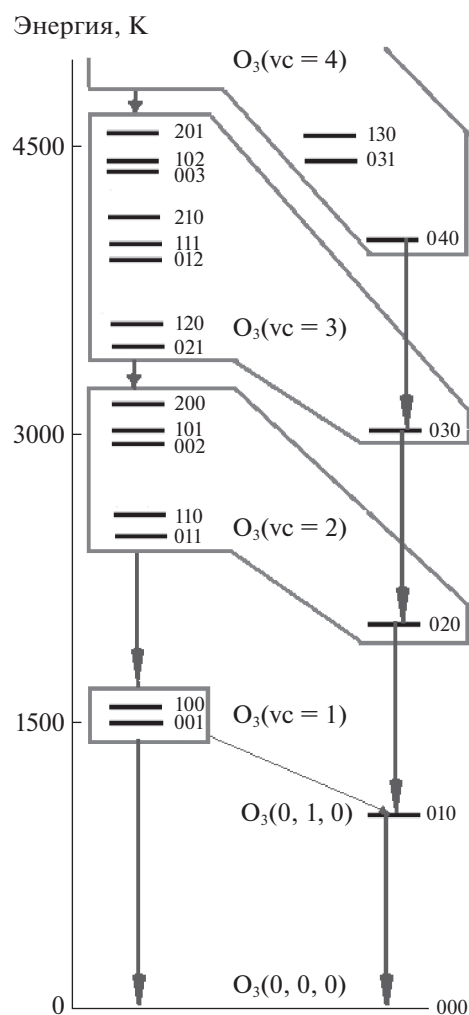
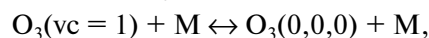
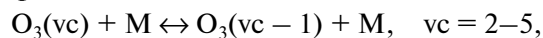


Рис. 1. Схема колебательных состояний озона $O_3(0,0,0)$, $O_3(0,1,0)$, $O_3(0,0,1)/O_3(1,0,0)$ и эффективных состояний $O_3(2 \leq vc \leq 5)$, включающих $O_3(v_1, v_2, v_3)$ -состояния с одинаковым числом колебательных квантов $vc = v_1 + v_2 + v_3$. Для простоты схемы здесь не приведены верхнее состояние ($O_3(vc = 5)$), а в $O_3(vc = 4)$ приведены только три нижних состояния.

гии состояний $O_3(0,vc,0)$ с долей $\sim 70\%$ от полной населенности соответствующего эффективного состояния $O_3(vc)$ при температуре газа $T = 293$ К. В свою очередь обмен между эффективными состояниями происходит за счет столкновительной V-T-релаксации:



$M = O_2$ [1], Ar [3, 5, 7] и O [27]. Наиболее важные V-T-процессы в рамках изгибной моды проиллюстрированы на рис. 1 вертикальными стрелками, а диагональная стрелка соответствует быстрому межмодовому (stretching-to-bending) обмену

Таблица 1. Механизм реакций колебательных состояний озона и константы скоростей прямых (k_d) и обратных (k_r) процессов

№	Реакция	k_d , см ³ /с, см ⁶ /с	k_r , см ³ /с	Ссылка
1a	$O(^3P) + 2O_2 \rightarrow O_3(v \geq 1) + O_2$	$5.6 \times 10^{-29}/T^2$		[28]
1b	$O(^3P) + O_2 + Ar \rightarrow O_3(v \geq 2) + Ar$	$3.53 \times 10^{-29}/T^2$		[7]
2	$O(^3P) + O_2 + O(^3P) \rightarrow O_3(v \geq 1) + O(^3P)$	$2.15 \times 10^{-34} \exp(345/T)$		[29]
3	$O_3(010) + O \leftrightarrow O_3(0,0,0) + O$	2.2×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	[27]
4	$O_3(010) + M \leftrightarrow O_3(0,0,0) + M$, $M = O_2, Ar^a$	2.6×10^{-14} for $M = O_2$	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	[1]
5	$O_3(v \geq 1) + O \leftrightarrow O_3(0,1,0) + O$	9.0×10^{-12}	$1.8 \times 10^{-11} \exp(-560/T)$	[22] ^{б)}
6	$O_3(v \geq 1) + M \leftrightarrow O_3(0,1,0) + M$	2.5×10^{-14}	$5.0 \times 10^{-14} \exp(-560/T)$	[1]
7	$O_3(v \geq 1) + O \leftrightarrow O_3(0,0,0) + O$	4.0×10^{-13}	$8.0 \times 10^{-13} \exp(-1590/T)$	б)
8	$O_3(v \geq 1) + M \leftrightarrow O_3(0,0,0) + M$	2.5×10^{-15}	$5.0 \times 10^{-15} \exp(-1590/T)$	б)
9	$O_3(v \geq 2) + O \leftrightarrow O_3(0,1,0) + O$	1.54×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	б)
10	$O_3(v \geq 2) + M \leftrightarrow O_3(0,1,0) + M$	1.82×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	б)
11	$O_3(v \geq 2) + O \leftrightarrow O_3(v \geq 1) + O$	$3.08 \times 10^{-12} \exp(-531/T)$	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	б)
12	$O_3(v \geq 2) + M \leftrightarrow O_3(v \geq 1) + M$	$3.64 \times 10^{-14} \exp(-531/T)$	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	б)
13	$O_3(v \geq 3) + O \leftrightarrow O_3(v \geq 2) + O$	2.07×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	б)
14	$O_3(v \geq 3) + M \leftrightarrow O_3(v \geq 2) + M$	2.44×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	б)
15	$O_3(v \geq 4) + O \leftrightarrow O_3(v \geq 3) + O$	2.11×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	б)
16	$O_3(v \geq 4) + M \leftrightarrow O_3(v \geq 3) + M$	2.49×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	б)
17	$O_3(v \geq 5) + O \leftrightarrow O_3(v \geq 4) + O$	2.15×10^{-12}	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1029/T)$	б)
18	$O_3(v \geq 5) + M \leftrightarrow O_3(v \geq 4) + M$	2.54×10^{-14}	$2.6 \times 10^{-14} \exp(-1029/T)$	б)
19a	$O_3(v \geq 1) + O = 2O_2$	$6 \times 10^{-12} \exp(-E_{19}(v)/T)$		[22] ^{б)}
19b	$O_3(v \geq 1) + O = O_2(a^1\Delta) + O_2$	$2 \times 10^{-12} \exp(-E_{19}(v)/T)$		[22] ^{б)}
20	$O_3(v \geq 1) + O_2(a^1\Delta) = O(^3P) + 2O_2$	$5.2 \times 10^{-11} \exp(-E_{20}(v)/T)$		б)
21	$O_3(v \geq 1) + O_2(b^1\Sigma) = O(^3P) + 2O_2$	1.5×10^{-11}		[28]
22	$O_3(0,0,0) + O_2(b^1\Sigma) = O_3(v \geq 5) + O_2(a^1\Delta)$	7.0×10^{-12}		[28]

^{а)} Во всех прямых и обратных реакциях ($2 \times i$), $i = 2-9$, величины k_{Ar} для $M = Ar$ составляли ~20% [3, 5, 7, 30] от k_{O_2} для $M = O_2$; k_i (см⁶/с) для трехчастичных реакций (1), (2) и k_i (см³/с) — для остальных реакций.

^{б)} Константы получены из известных констант для подобных реакций.

($v_{1,3} \leftrightarrow v_2 = 1$) $O_3(v \geq 1) + M \leftrightarrow O_3(0,1,0) + M$ [1]. Коэффициенты скоростей обратных релаксационных реакций озона выводились из условий детального баланса для обеспечения равновесного максвелловского колебательного распределения озона в не реагирующих смесях $O_3/O_2/Ar$ с заданной температурой газа T .

В газовой фазе первичным источником колебательно-возбужденного озона являются трехчастичные реакции (1), (2) (здесь и далее номера реакций соответствуют номерам в табл. 1). Инфракрасное излучение с колебательных состояний озона вплоть до $O_3(0,0,5)$ наблюдалось в [21]. В работе [20] среднее число колебательных квантов в O_3 продукте реакции (1a) было 1.6 в симметричной и антисимметричной (v_1 и v_3) валентных (stretching) модах и 3.7 в изгибной моде (v_2). На основе экспериментальных данных и расчетов фотолизных экспериментов (проведенных в настоящей работе) и экспериментальных данных о

послесвечении плазмы разряда постоянного тока [11] было установлено распределение по состояниям колебательного возбуждения озона в реакциях (1a), (2): 25, 36, 21, 11 и 7% для $v \geq 1-5$ соответственно. Наиболее критичным для результатов расчетов было среднее число производимых колебательных квантов, и менее важно конкретное их распределение по состояниям озона. Используемые вероятности образования в состояниях $O_3(v \geq 1-5)$ в продуктах реакций (1a), (2), не сильно отличались от стартовых распределений на рис. 11 из работы [29].

Немного более “горячее” распределение источников $O_3(v \geq 1)$ потребовалось для $M = Ar$ (1b): 27, 43, 21, 9% для $O_3(v \geq 2-5)$, соответственно, для использованной 25% эффективности [7] тушения на аргоне по сравнению с эффективностью тушения на O_2 в реакциях (4), (6), (8), (10), (12), (14), (16), (18). Для 35% эффективности тушения на $M = Ar$, как предполагалось в работе [5],

распределение источников $O_3(v\epsilon)$ в реакции (1b) должно быть сдвинуто дальше в сторону более высоких значений $v\epsilon$ для описания неполного восстановления озона в различных $O_3/O_2/Ar$ -смесях [5].

После определения вероятностей образования на разных уровнях колебательного возбуждения $v\epsilon$ в реакциях (1), (2) и релаксационных процессов озона (реакции (3)–(18)) третьим важным (но слабо исследованным) аспектом при разработке колебательной кинетики озона является набор энергий активации $E_{19}(v\epsilon)$ и $E_{20}(v\epsilon)$ для констант скоростей ключевых реакций (19), (20) гибели озона при взаимодействии с O и $O_2(a^1\Delta)$. Еще одна важная реакция (21) гибели озона на $O_2(b^1\Sigma)$ является безбарьерной для основного состояния $O_3(0,0,0)$ и тем более для возбужденных состояний озона. Дополнительная реакция взаимодействия $O_3(0,0,0)$ с $O_2(b^1\Sigma)$ с образованием возбужденного $O_3(0,0,5)$ (22) добавлена по результатам работы [28]. Температурные зависимости реакций (19), (20) известны для основного состояния $O_3(0,0,0)$ [22, 31]:

$$k_{19}(0,0,0) = 8 \times 10^{-12} \exp(-2060/T),$$

$$k_{20}(0,0,0) = 5.2 \times 10^{-11} \exp(-2840/T).$$

Константы скоростей этих реакций увеличиваются для колебательно-возбужденного озона [22, 28, 32]. Значительное (более чем на порядок) увеличение k_{20} уже для самых нижних колебательных состояний по сравнению с k_{20} для $O_3(0,0,0)$ обнаружено в работе [32] при 298 К. Такое возрастание k_{20} для $O_3(v\epsilon)$ можно попытаться описать соответствующим понижением энергий активации $E_{20}(v\epsilon) = 2840 - f_{20}(E_{v\epsilon})$ с фактором $f_{20}(E_{v\epsilon})$ эффективности использования колебательной энергии [33]. По результатам наших расчетов упомянутых выше экспериментов с вариацией факторов $f_{20}(E_{v\epsilon})$ и $f_{19}(E_{v\epsilon})$ для $E_{19}(v\epsilon) = 2060 - f_{19}(E_{v\epsilon})$ были получены следующие наборы энергий активации:

$E_{20} = 1900$ К для $O_3(0,1,0)$ и $E_{20} = 1700, 1300, 0, 0, 0$ К для $O_3(v\epsilon = 1-5)$,

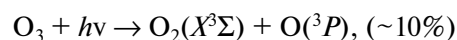
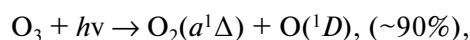
$E_{19} = 1400$ К для $O_3(0,1,0)$ и $E_{19} = 1200, 900, 0, 0, 0$ К для $O_3(v\epsilon = 1-5)$.

Основные реакционные механизмы конверсий в $O/N/Ar$ и взаимодействие $O_3(v_1, v_2, v_3)$ с оксидами азота приведены и обсуждаются в разделе 4 применительно к методике титрования и хемилюминесцентных источников излучения NO_2^* . Полная схема плазмохимической кинетики $1D(r)$ модели в кислороде без блока колебательно-возбужденного озона представлена в работах [24, 25] и здесь будут обсуждаться лишь отдельные реакции этой схемы по мере необходимости.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОЛИЗНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В $O_3/O_2/Ar$ -СМЕСЯХ

3.1. Динамика O_3 в основном и колебательно-возбужденных состояниях

В серии фотолизных экспериментов В. Аязова с соавторами [3–6] измерялась временная динамика концентраций O_3 , $O_2(a^1\Delta)$ и $O(^3P)$ в различных смесях $O_3/O_2/Ar$ и $O_3/O_2/Ar/N_2O$ околоатмосферного давления после воздействия лазерного импульса длительностью 10 нс на длине волны 248 нм эксимерного (KrF) лазера или 266 нм твердотельного лазера. Фотодиссоциация ~50% озона с начальной концентрацией $\sim 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в реакциях [4]:



производит сильно неравновесную смесь. В этой смеси быстрые реакции с участием активного кислорода сопровождаются производством, химической конверсией и релаксацией колебательно-возбужденного озона. Начальная доля продуктов ($O_2(X^3\Sigma)$, $O_2(a^1\Delta)$, $O(^3P)$ и $O(^1D)$) разложения O_3 при его фотолизе в [5] практически одинакова для всех смесей $O_3/O_2/Ar$ с широкой вариацией доли аргона от 0 до 74%. Дальнейшая кинетика и эволюция этих смесей чувствительна к доле O_2 (рис. 2 и 3), а именно к распределению по колебательным состояниям $O_3(v_1, v_2, v_3)$ в реакциях (1), (2), релаксационным ((3)–(18), (22)) и реакционным ((19)–(21)) процессам колебательно-возбужденного озона. После фотолиза озона наиболее быстро релаксирует сверхравновесная концентрация $O(^1D)$, падая на ~5 порядков за ~15 нс ($\sim 3 \times 10^{15}$ до $\sim 3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ в условиях эксперимента [6] с начальной концентрацией озона $\sim 7.7 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Такая быстрая релаксация происходит за счет реакции $O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(b^1\Sigma)$ с константой скорости $\sim 3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T = 300$ К. На временах микросекунд и десятков микросекунд концентрация $O(^1D)$ падает медленнее с характерными временами, сходными с характерными временами $O_2(b^1\Sigma)$, чья динамика приведена на рис. 3. Основные реакции производства и гибели $O_2(b^1\Sigma)$ анализируются в работе [24]. Существенно медленнее релаксируют другие продукты фотолиза и озон. При этом, как видно из рис. 3, измеренное и расчетное восстановление $O_3(0,0,0)$ далеко не полное, особенно при высоких долях аргона в смеси, так как часть нечетного кислорода гибнет в реакциях, главным образом, в реакции (19) атомов O с $O_3(v_1, v_2, v_3)$. Степень невосполнения исходной концентрации озона зависит от интегральной гибели нечетного кислорода, интегральной по всем колебательным уровням озона и по времени восстановления озона в трехчастичных реакциях ((1), (2)).

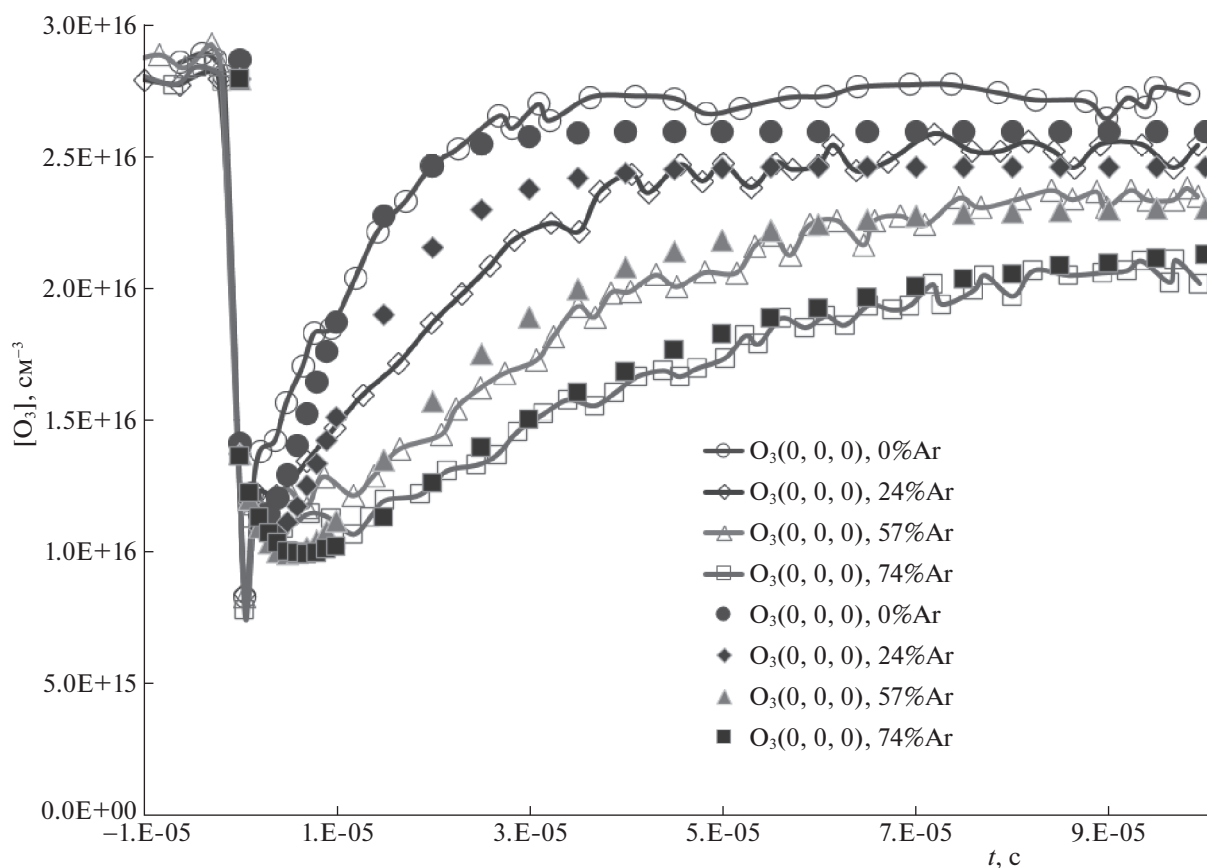


Рис. 2. Измеренная [2] (открытые символы) и расчетная (закрытые символы) динамика концентрации $O_3(0,0,0)$ до и после фотолиза озона в различных $O_2/O_3/Ar$ -смесях. Полное давление $p = 705$ Торр, начальная газовая температура $T = 300$ К, начальная концентрация $[O_3] \sim 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Плотность лазерной энергии $E = 70 \text{ мДж/см}^2$ в импульсе длительностью 10 нс на длине волны лазерного излучения 266 нм.

В табл. 1 приведен интегральный коэффициент скорости реакций (1a), (1b) для $M = O_2$ и $M = Ar$. Распределения по колебательным уровням $O_3(v_1, v_2, v_3)$ продуктов реакции (1b) для $M = Ar$ неизвестны и изначально брались такими же, как для $M = O_2$ и O . Но, как упоминалось выше, более близкую к эксперименту динамику концентрации $O_3(t)$ в основном колебательном состоянии давало немного более “горячее” распределение $O_3(v_1, v_2, v_3)$ для $M = Ar$ (раздел 2). Этот косвенный результат требует отдельного изучения и/или сложных сравнительных измерений степени возбуждения $O_3(v_1, v_2, v_3)$ для $M = O_2$ и Ar . Как указывалось в [4], определяющим фактором более высокой степени невосполнения исходной концентрации озона при увеличении доли Ar в смеси является значительное уменьшение скорости реакции (1) $\sum k_i(i)[O][O_2][M_i]$ при разбавлении аргоном (и соответствующем уменьшении концентрации $[O_2]$). Такое замедление реакции увеличивает время восстановления озона в ~ 4 раза при увеличении мольной доли X_{Ar} от 0 до 74%, как

видно из рис. 2; $\sim 25\%$ начального озона невосстановлено за большее время $t \sim 0.1$ мс для $X_{Ar} = 74\%$ (рис. 2).

Детально механизм этой гибели озона иллюстрируют рис. 3а и 3б, где представлена динамика концентраций колебательно-возбужденного озона $O_3(v_c)$, $O(^3P)$ и $O_2(a^1\Delta)$ для $X_{Ar} = 0$ (рис. 3а) и 74% (рис. 3б). С учетом коэффициентов скорости реакции (19) для разных v_c наиболее эффективно и быстро гибель нечетного кислорода происходит в реакции (19) с участием высоко возбужденного озона $O_3(v_c = 3-5)$. При этом, как видно, распад $[O(^3P)](t)$ более глубокий для смеси с $X_{Ar} = 0$ (до $[O(^3P)] \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$), чем для $X_{Ar} = 74\%$ ($[O(^3P)] > 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

Противоположный тренд демонстрирует распад $O_2(a^1\Delta)$. Падение $[O_2(a^1\Delta)]$ (после начального почти двукратного падения за первые 0.02 мс) почти прекращается для $X_{Ar} = 0$ в связи с быстрым уменьшением концентрации колебательно-возбужденного озона $O_3(v_c > 2)$ (рис. 3а). Напротив,

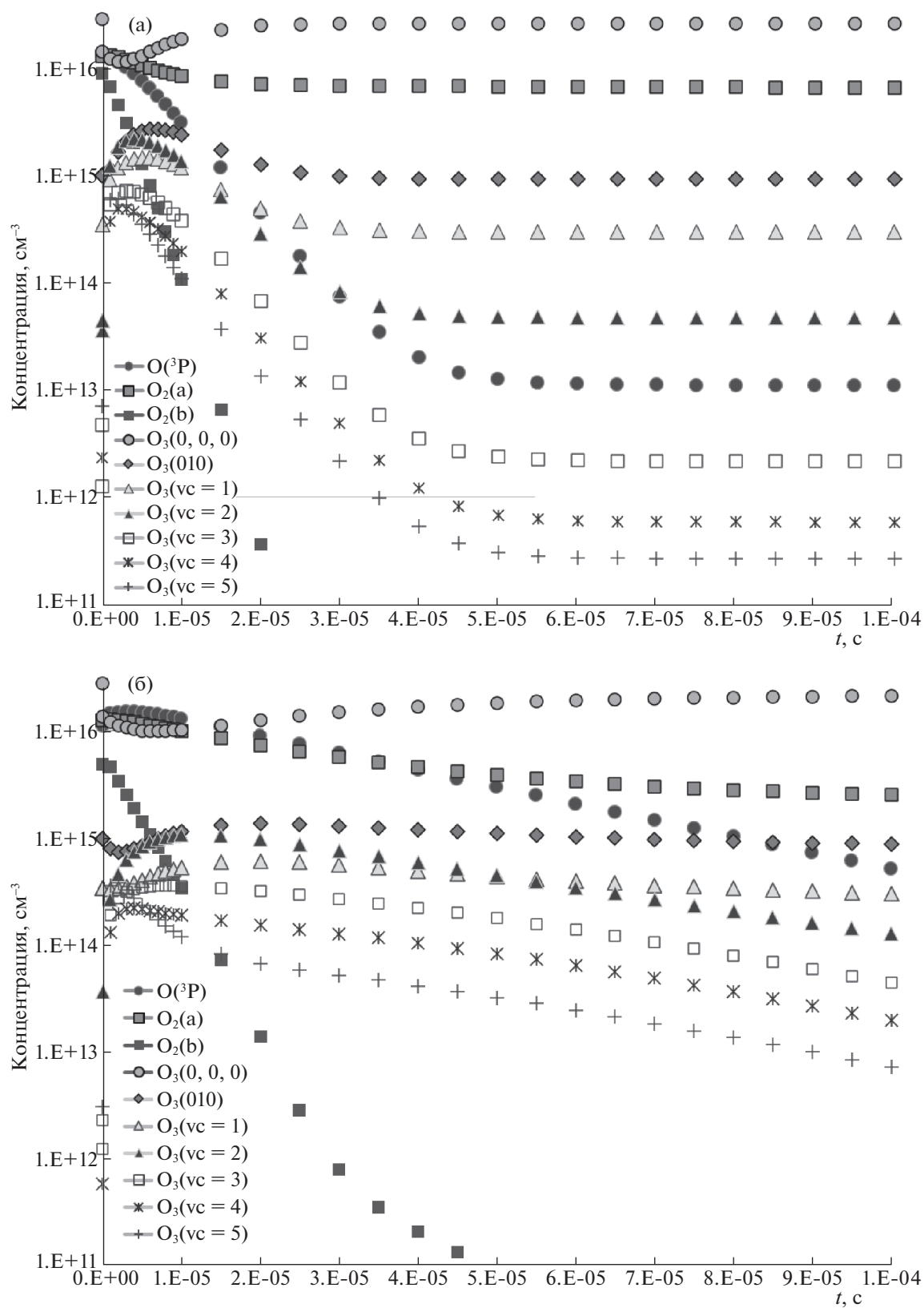


Рис. 3. Динамика концентраций колебательных состояний озона, $\text{O}(^3\text{P})$ и $\text{O}_2(a^1\Delta)$ в $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{Ar}$ -смесь в экспериментальных условиях рис. 2 для $X_{\text{Ar}}=0$ (а) и 74%(б).

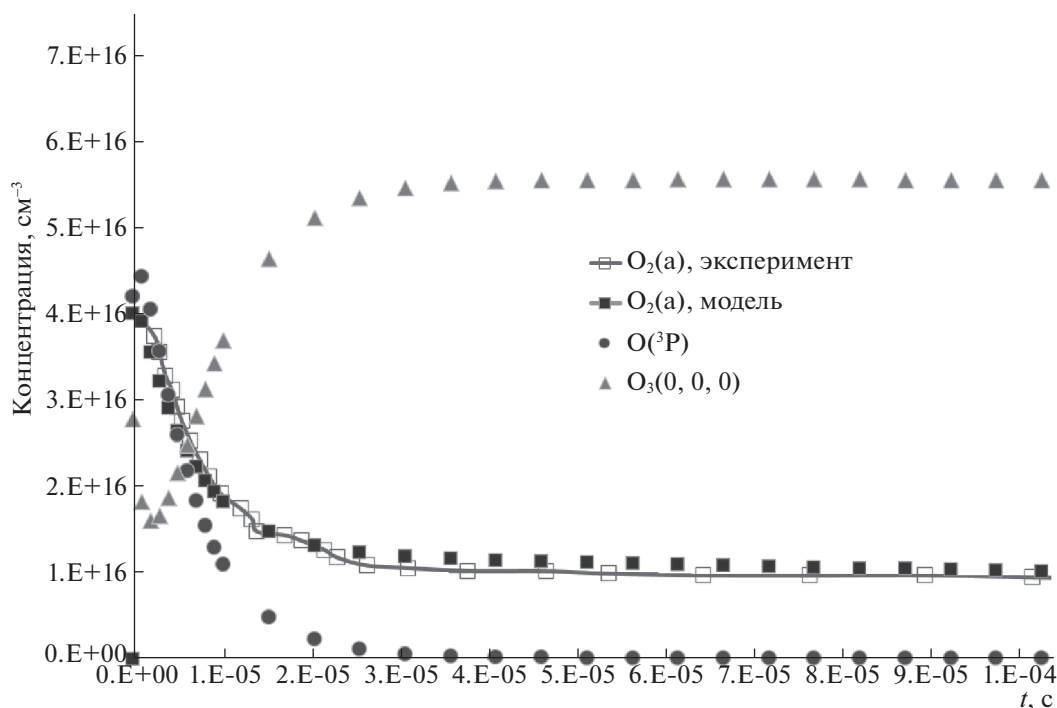


Рис. 4. Измеренная в [6] (открытые квадратные символы) интенсивность излучения $O_2(a^1\Delta)$ (произвольные единицы) и расчетная (сплошные символы) динамика концентраций $O_2(a^1\Delta)$, $O(^3P)$ и $O_3(0,0,0)$ до и после фотолиза озона КгF-лазером (248 нм) в смеси $O_2/O_3/Ar$ с парциальными давлениями $p_{O_2} = 680$, $p_{Ar} = 90$, $p_{O_3} = 2.4$ Торр, начальной газовой температурой $T = 300$ К и плотностью лазерной энергии $E = 80$ мДж/см² в импульсе длительностью 10 нс.

$[O_2(a^1\Delta)]$ падает значительно в смеси с $X_{Ar} = 74\%$, от максимальной концентрации $\sim 1.3 \times 10^{16}$ до 2.3×10^{15} см⁻³ (рис. 3б). Это вызвано реакциями с высоко возбужденным озоном, чей распад (как и атомов О) существенно замедлен для этой смеси за счет сохраняющейся его наработки в реакции (1). Более подробно динамика $O_2(a^1\Delta)$ и продукты реакции (19) будут рассмотрены в следующем разделе.

3.2. Динамика $O_2(a^1\Delta)$ и его реакции с колебательно-возбужденным озоном

В фотолизных экспериментах В. Аязова с соавторами в смесях $O_2/O_3/X$ ($X = Ar, CO_2, He$) измерялась также динамика интенсивности эмиссии $O_2(a^1\Delta)$ [3, 6, 7]. Были получены характерные динамические кривые поведения $O_2(a^1\Delta)$ после фотолиза O_3 с начальным быстрым распадом концентрации $O_2(a^1\Delta)$ и ее выходом на стационар на временах $t > 0.02$ мс. Характерная динамика измеренной интенсивности излучения $O_2(a^1\Delta)$ [6] в произвольных единицах и с масштабom, совмещенным с максимумом нашей расчетной концентрации $O_2(a^1\Delta)$, приведена на рис. 4. Эксперимент проводился в смеси $p_{O_2} = 680$ Торр, $p_{Ar} =$

90 Торр, $p_{O_3} = 2.4$ Торр, с плотностью лазерной энергии $E = 80$ мДж/см² в импульсе КгF-лазера на 248 нм и с начальной газовой температурой $T = 300$ К.

Как видно из рис. 4, на начальном ($t < 0.01$ мс) спаде полная частота гибели $O_2(a^1\Delta)$ в газофазных реакциях должна быть $\sim 10^5$ с⁻¹. На момент этого эксперимента [6] такие быстрые реакции с суммой частот $\sim 10^5$ с⁻¹ не были идентифицированы. Позднее В. Аязов с соавторами показали в своей модели [3], что реакции $O_2(a^1\Delta)$ с колебательно-возбужденным озоном (с двумя и более колебательными квантами $O_3(v \geq 2)$) могут обеспечить требуемые частоты гибели $O_2(a^1\Delta)$. Для этого в их упрощенной колебательной модели рассматривалось одно эффективное колебательное состояние $O_3(v \geq 2)$, а его безбарьерная реакция с $O_2(a^1\Delta)$ имела высокий коэффициент скорости $k = 4.1 \times 10^{-11}$ см³/с [3].

Наша модель с более детальной колебательной кинетикой в целом подтверждает этот результат, уточняя, что основной вклад в быстрый спад концентрации $O_2(a^1\Delta)$ вносят реакции $O_2(a^1\Delta)$ с колебательно-возбужденным озоном $O_3(v = 3-5)$ с 3–5 колебательными квантами, как видно из

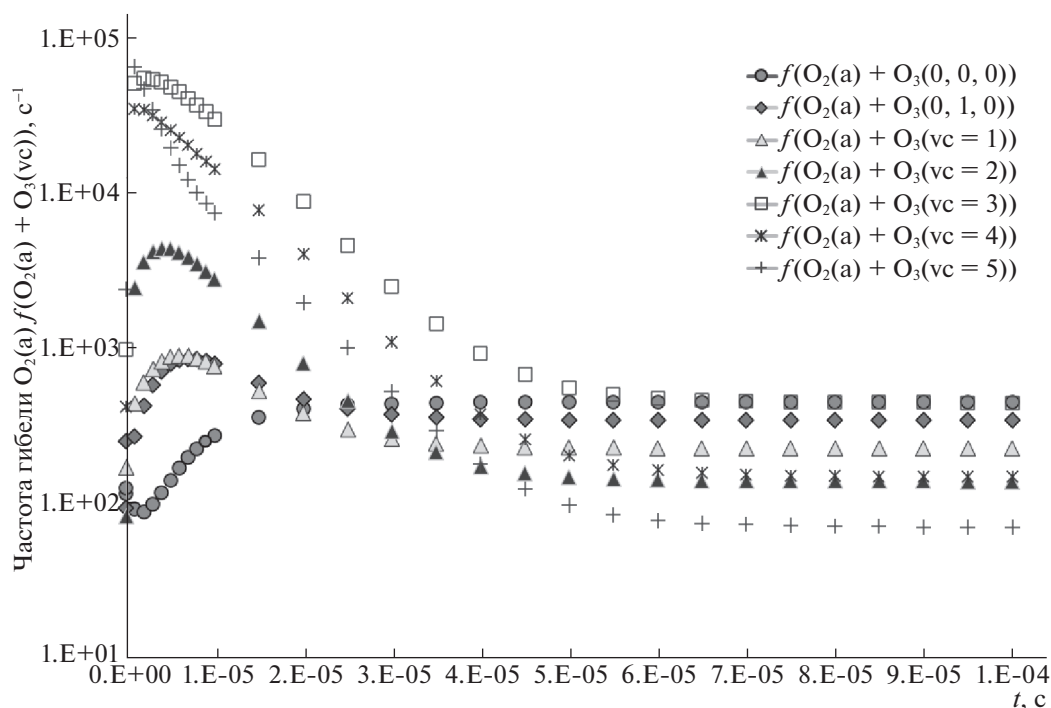
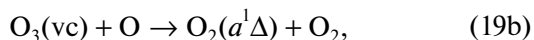
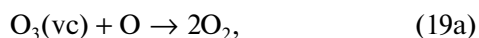


Рис. 5. Динамика частот гибели $O_2(a^1\Delta)$ в реакции $O_2(a^1\Delta) + O_3(vc) = O(^3P) + 2O_2(X^3\Sigma)$ в экспериментальных условиях рис. 4.

рис. 5 для динамики частот гибели $O_2(a^1\Delta)$. При этом динамика всех колебательно-возбужденных состояний озона в условиях этого эксперимента очень близка к представленной на рис. 3а.

Следует отметить, что по сравнению с этими, наиболее важными и определяющими быстрый спад $O_2(a^1\Delta)$, реакциями другие реакции гибели и производства $O_2(a^1\Delta)$ имеют много меньшие скорости (на порядок и более). Тем не менее, здесь имеет смысл рассмотреть реакцию колебательно-возбужденного озона с атомами O (19) с двумя возможными каналами:



важную и для неполного восстановления озона, и для концентрации $O_2(a^1\Delta)$. Эта реакция влияет на концентрацию $O_2(a^1\Delta)$ как косвенным образом (посредством изменения концентраций $O_3(vc = 3-5)$ и значит, скоростей гибели $O_2(a^1\Delta)$ в реакции (20), так и напрямую как возможный источник $O_2(a^1\Delta)$, если он присутствует в продуктах реакции — канал (19b).

Проблема продуктов реакции (19) мало исследована [34], и в большинстве моделей предполагается единственный канал (19а) с продуктами — двумя молекулами $O_2(X^3\Sigma)$. Предполагалось, что синглетного кислорода ($O_2(a^1\Delta)$ и $O_2(b^1\Sigma)$) не

должно быть в продуктах реакции (19) по косвенным результатам длинноволновых (>411 нм) фотолизоз озона [35]. В таких экспериментах $O(^1D)$ не может образовываться при фотодиссоциации озона, а наблюдаемый квантовый выход разрушения озона никогда не превышает 2 молекул/квант. При наличии $O_2(a^1\Delta)$ и/или $O_2(b^1\Sigma)$ в продуктах реакции (19) и, значит, дополнительного разрушения озона этот квантовый выход был бы больше двух [35]. Наш отдельный расчет таких условий красного (длинноволнового) фотолиза подтвердил эту аргументацию лишь для $O_2(b^1\Sigma)$, имеющего достаточно высокую константу скорости безбарьерной реакции (21) разрушения озона. Но для $O_2(a^1\Delta)$ с гораздо меньшей эффективностью разрушения озона такой вывод сделать нельзя, и канал (19b) с неизвестной долей продуктов $O_2(X^3\Sigma) + O_2(a^1\Delta)$ потенциально может существовать.

Более того, в более поздних, чем [35], работах по красному фотолизу был получен квантовый выход >2 (~ 2.3 молекул/квант) [34]. В этой монографии обсуждаются возможные механизмы, способные давать такие квантовые выходы при наличии в продуктах реакции (19) $O_2(a^1\Delta)$ и/или колебательно-возбужденных молекул $O_2(X^3\Sigma, v \geq 6)$ (и те, и другие способны давать дополнительное разложение озона). Авторы [34] считают бо-

лее реалистичным механизм с $O_2(a^1\Delta)$ и показывают, что разложение озона в экспериментах по красному фотолизу можно описать с коэффициентом реакции (19b) $k_{19b} = (1 \pm 0.6) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$, с долей 5–18% от полной константы реакции (19).

Мы попытались установить возможную долю этого канала, проведя двумерное моделирование (в рамках специально разработанной $2D(r, z)$ модели с учетом той же колебательной кинетики табл. 1) известных экспериментов [26]. В этих экспериментах изучалось производство $O_2(a^1\Delta)$ в длинной трубке с потоком газа O/N_2 (полученного добавлением NO в пострядную смесь N/N_2 при давлении несколько Торр), в который подмешиваются различные доли молекулярного кислорода $O_2(X^3\Sigma)$ (от 0 до 0.25 Торр). В работе [26] было обнаружено, что добавление $O_2(X^3\Sigma)$ вызывает резкий рост производства синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta)$ и изменения порядка m зависимости его образования от концентрации атомов O: от $m \sim 2$ в отсутствие добавления $O_2(X^3\Sigma)$ (соответствующего трехчастичной рекомбинации $2O + N_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta) + N_2$) до $m \sim 1$ при увеличении доли $O_2(X^3\Sigma)$ в смеси до 3% и более. Предлагались различные объяснения влияния добавки $O_2(X^3\Sigma)$ на производство $O_2(a^1\Delta)$ [2, 26], однако конкретный механизм этого влияния нельзя считать окончательно установленным. Более того, наше нынешнее двумерное моделирование серии экспериментов [26] показало, что объяснить все эти экспериментальные результаты можно при наличии в реакции $O_3(v1, v2, v3)$ с атомом O канала производства $O_2(a^1\Delta)$ (19b) с долей $>10\%$. Как и в рассмотренной выше кинетике смесей и механизме быстрой гибели $O_2(a^1\Delta)$ после фотолиза озона, в условиях экспериментов [26] колебательно-возбужденный озон $O_3(v1, v2, v3)$ также играет важную роль, но только, наоборот, в ускорении производства $O_2(a^1\Delta)$ при добавлении $O_2(X^3\Sigma)$. Более подробно эти результаты будут представлены в отдельной работе.

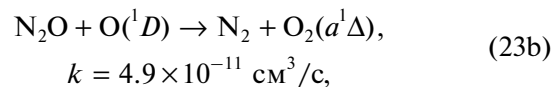
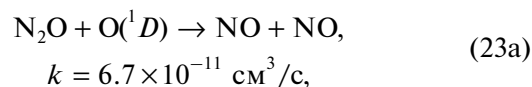
4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОЛИЗНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В $O_3/O_2/N_2O$ -СМЕСЯХ

Еще один интересный результат В. Аязова с соавторами в экспериментальном и теоретическом исследовании кинетики кислородных смесей после лазерного фотолиза озона касался измерения динамики атомарного кислорода методом титрования при добавлении N_2O в смесь $O_2/O_3/Ar$ (начальные температура $T = 300 \text{ К}$ и парциальные давления $p_{O_2} = 654 \text{ Торр}$, $p_{Ar} = 108 \text{ Торр}$, $p_{O_3} = 2.5 \text{ Торр}$, $p_{N_2O} = 2.8 \text{ Торр}$, плотность энергии в лазерном импульсе $E = 80 \text{ мДж/см}^2$) [6]. В этом

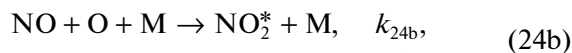
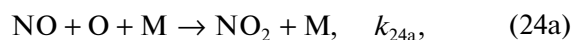
эксперименте измерялась динамика интенсивности $I(t, NO_2^*)$ хемилюминесцентного излучения NO_2^* на длине волны 600 нм. Относительная динамика $[O(^3P)](t)$ определялась в предположении, что эта эмиссия $I(t, NO_2^*) \sim [NO] \times [O(^3P)](t)$ генерируется только в реакции $O + NO + M \rightarrow NO_2^* + M$. При этом NO, формирующаяся как побочный продукт фотолиза озона в быстрой реакции $N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO$, сохраняет примерно постоянную концентрацию после окончания наработки NO (после расхода всего сверхравновесного $O(^1D)$).

Относительная динамика $[O](t)$, полученная В. Аязовым с соавторами из измеренной динамики $I(t, NO_2^*)$, при сравнении с их же модельными расчетами атомов оказалась медленнее спадающей во времени. Авторы работы [6] констатировали, что более приемлемое согласие можно получить при уменьшении классического коэффициента $k_{1a}(300 \text{ К})$ трехчастичной рекомбинации $O + 2O_2 \rightarrow O_3 + O_2$ в ~ 2 раза с 6×10^{-34} до $3.5 \times 10^{-34} \text{ см}^6/\text{с}$. Нам представляется, что такой подход вряд ли можно считать решением проблемы расхождения измеренных и расчетных результатов. Поэтому мы попытались рассмотреть другие возможности с помощью разработанной модели, в которую была добавлена N/O-химическая кинетика с коэффициентами скоростей реакций из [36–40] и с учетом реакций азотсодержащих компонентов с невозбужденным и колебательно-возбужденным озоном.

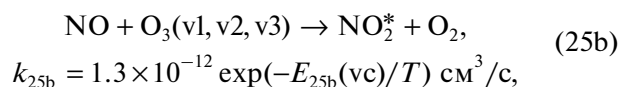
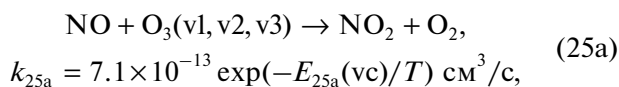
Сначала мы отметим наиболее важные реакции конверсии азот-содержащих компонентов после начального ограниченного ($<1\%$) разложения N_2O в реакциях:



с дальнейшими интерконверсиями в семействе NO_x ($x = 1-3$) в основных реакциях:



$$k_{24a} + k_{24b} = 4.64 \times 10^{-28} / T^{1.5} \text{ см}^6/\text{с},$$



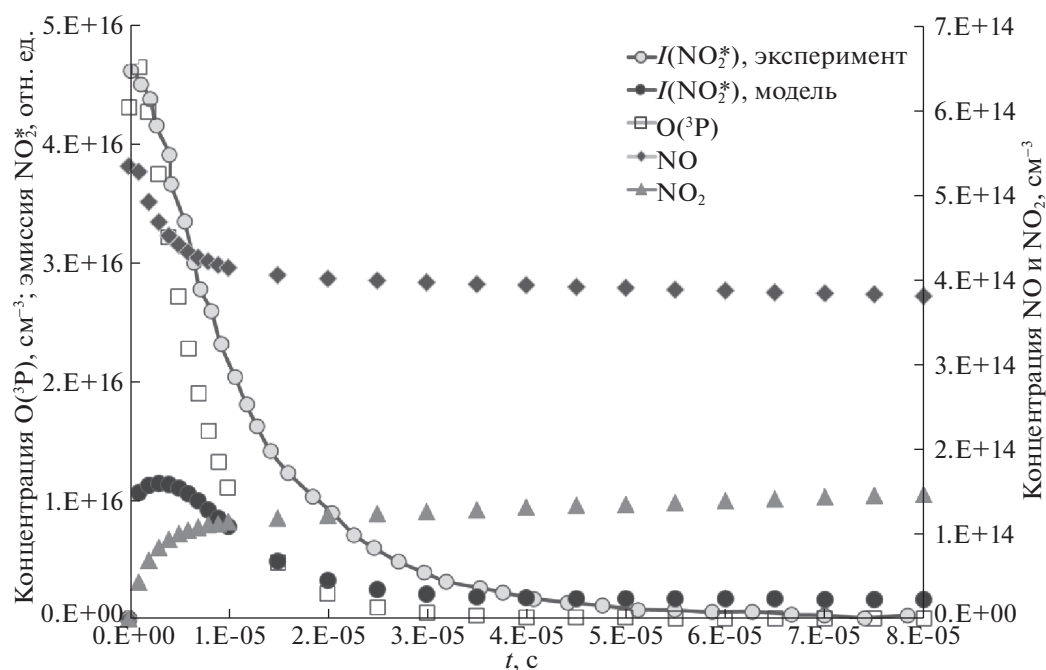
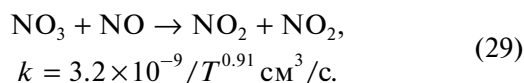
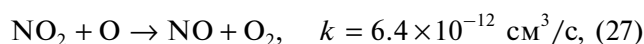
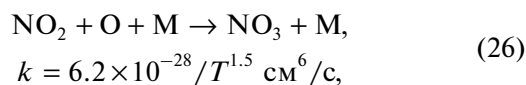


Рис. 6. Экспериментальная [6] и расчетная (обусловленная только реакцией (25b) динамика интенсивности излучения $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$, приведенные к максимуму расчетной концентрации $[\text{O}](t)$, и расчетная динамика концентраций O , NO и NO_2 после лазерного фотолиза смеси $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{Ar}/\text{N}_2\text{O}$ с начальными парциальными давлениями $p_{\text{O}_2} = 654 \text{ Торр}$, $p_{\text{Ar}} = 108 \text{ Торр}$, $p_{\text{O}_3} = 2.5 \text{ Торр}$, $p_{\text{N}_2\text{O}} = 2.8 \text{ Торр}$, температурой газа $T = 300 \text{ К}$ и плотностью лазерной энергии $E = 80 \text{ мДж/см}^2$.

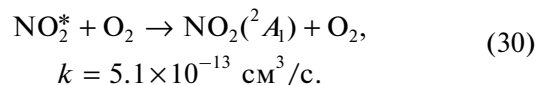


Здесь и ниже под NO_2 подразумевается основное состояние $\text{NO}_2(^2A_1)$.

Значительной конверсии в NO_3 (и другие более тяжелые компоненты) не происходит на рассматриваемых временах $t < 0.1 \text{ мс}$ ($[\text{NO}_3] < 2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Начальная концентрация NO , нарабатанного в реакции (23a), не остается постоянной, а падает на ~30%, накачивая главным образом NO_2 (рис. 6). Полный коэффициент скорости реакции (25) имеет более сложную, чем простую аррениусовскую, зависимость от температуры (как минимум, два канала с разными энергиями активации [39]).

Кроме основного электронного состояния $\text{NO}_2(^2A_1)$ в экзотермических реакциях (24a), (25a), в реакциях (24b), (25b) генерируются также виб-

ронные состояния NO_2^* (перемешанные уровни высоко возбужденных колебательных состояний $\text{NO}_2(^2A_{1,v})$ и нижнего электронного состояния $\text{NO}_2(^2B_2)$). Эмиссия с этих состояний и определяет хемилюминесценцию реакций (24b), (25b) [41]. Доля канала (25b) реакции $\text{O}_3(0,0,0)$ с NO оценивается в 12–18% [42]. При этом в рассматриваемых условиях около атмосферных давлений подавляющая доля NO_2^* тушится столкновительно [40]:



А оставшаяся доля высвечивается в виде широкополосного спектра хемилюминесценции NO_2^* .

Спектр хемилюминесценции реакции (24b) лежит в диапазоне 400–1400 нм с максимумом в области ~600 нм [43]. Спектр хемилюминесценции реакции (25b) (преимущественно с $\text{O}_3(0,0,0)$) простирается от 600 до 3100 нм с максимумом в области ~1200 нм [44], но в литературе есть также исследования, где коротковолновая граница хемилюминесценции смещена влево до 590 нм [45] и даже до 430 нм [46]. Можно ожидать, что для реакций NO с колебательно-возбужденным озоном коротковолновая граница будет смещаться далее

в коротковолновую область и вносить большой вклад в измеряемую интенсивность излучения NO_2^* на длине волны 600 нм в фотолизном эксперименте [6]. Но, как упоминалось выше, в методике титрования [6] предполагается, что единственным источником этого излучения NO_2^* является реакция (24b).

В наших модельных расчетах измеренную интенсивность излучения $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$ также нельзя объяснить только этим источником, интенсивность спадает заметно быстрее (пропорциональным произведению $[\text{O}](t)[\text{NO}](t)$ на рис. 6). Однако приблизиться к динамике экспериментальной интенсивности можно при добавлении второго хемилюминесцентного источника – реакций (25b) колебательно-возбужденного озона с NO . Возможные вклады в хемилюминесценцию (и, в частности, в интенсивность в области 600 нм) реакций колебательно-возбужденного озона $\text{O}_3(\text{vc} \geq 1)$ с NO неизвестны так же, как неизвестны доля канала (24b) и его вклад в интенсивность $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$. Но наши расчеты и результаты эксперимента по титрованию [6] позволяют сделать вывод, что при сравнимых вкладах этих двух хемилюминесцентных реакций в интенсивность $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$ можно объяснить наблюдаемую разницу в динамике $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм}, t)$ и $[\text{O}](t)$.

Серии расчетов с различными вкладами реакций (25b) в $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$ в предположении их зависимости от колебательной энергии соответствующих состояний озона показали, что спад расчетной интенсивности $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$, обусловленной только реакцией (25b), получается заметно более медленным, чем спад источника излучения в реакции (24b), пропорциональный $\sim k_{24b}[\text{NO}] \times [\text{O}(\text{}^3P)](t)$ (рис. 6). В сумме вклады реакции (24b), (25b) могут обеспечить близкую к экспериментальной динамику эмиссии $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм}, t)$.

Колебательная энергия озона снижает энергию активаций реакций (25a), (25b) [40]. Для примера в расчете на рис. 6 эти энергии активаций были следующими: $E_{25a} = 1660, 600, 550, 500, 500, 500 \text{ К}$ и $E_{25b} = 2590, 1550, 1450, 1350, 1200, 1100, 1000 \text{ К}$ для $\text{O}_3(0,0,0)$, $\text{O}_3(0,1,0)$ и $\text{O}_3(\text{vc} = 1-5)$. Уточнение этих энергий и воспроизведение экспериментальной динамики эмиссии $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм}, t)$ вряд ли возможны без учета перемешивания вибронных состояний NO_2^* и в условиях неизвестности вкладов реакций (24b), (25b) в интенсивность $I(\text{NO}_2^*, 600 \text{ нм})$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во многих неравновесных условиях (например, при фотолизе озона или в послесвечении разрядной плазмы) колебательно-возбужденный озон $\text{O}_3(\text{vc})$ способен существенно (на порядки) увеличить конверсию нечетного кислорода в молекулярный кислород в реакциях $\text{O}_3(\text{vc})$ с атомами O (19) и разрушение озона в реакциях $\text{O}_3(\text{vc})$ с $\text{O}_2(a^1\Delta)$ (20). Увеличение скоростей реакций (19) и (20) происходит за счет уменьшения барьера этих реакций по сравнению с соответствующими барьерами реакций (~ 2060 и $\sim 2840 \text{ К}$) с невозбужденным озоном $\text{O}_3(0,0,0)$.

Роль этих эффектов и релаксацию колебаний озона необходимо учитывать в интерпретации многих экспериментальных результатов, особенно в условиях пониженных газовых температур. Однако до сих пор точно неизвестно, какие колебательные состояния озона являются ключевыми в этих эффектах и как снижаются барьеры реакций (19), (20) с увеличением числа vc колебательных квантов озона $\text{O}_3(\text{vc})$.

В данной работе для решения этой задачи была разработана кинетика колебательно-возбужденных состояний озона $\text{O}_3(\text{vc} \leq 5)$, встроенная в химическую кинетику смесей $\text{O}/\text{N}/\text{Ar}$ и проведено моделирование различных фотолизных экспериментов.

Трехчастичные реакции (1), (2) – основные источники колебательно-возбужденного озона $\text{O}_3(\text{vc})$ вплоть до числа колебательных квантов $\text{vc} = 5$ [21]. Результаты моделирования в данной работе указывают на важную роль высоко возбужденного озона ($\text{O}_3(\text{vc} = 3-5)$) для динамики $\text{O}_2(a^1\Delta)$ и неполного восстановления озона в фотолизных экспериментах в смесях $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$. Показаны возможные проблемы титрования в смесях $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{N}_2\text{O}$ вследствие дополнительной хемилюминесценции NO_2^* реакции (25b) $\text{O}_3(\text{vc})$ с NO .

Разработанные модели с колебательной кинетикой озона позволили описать серию фотолизных экспериментов для различных смесей $\text{O}/\text{N}/\text{Ar}$ при газовых давлениях порядка атмосферного. Кроме того, измеренная методом CRDS динамика $\text{O}_3(0,0,0)$ в послесвечении разряда постоянного тока в трубке в кислороде при более низких давлениях ($p = 0.5-4 \text{ Торр}$), различных разрядных токах и температурах стенки трубки также хорошо воспроизводилась с использованием этой же схемы колебательной кинетики озона [11].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (РНФ № 21-72-10040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaufmann M., Gil-López S., López-Puertas M. et al. // Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics. 2006. V. 68. № 2. P. 202.
2. Vlasov M., Klopovsky K., Lopaev D. et al. // Cosmic Research. 1997. V. 35. № 3. P. 219.
3. Azyazov V.N., Heaven M.C. // International Journal of Chemical Kinetics. 2014. V. 47. № 2. P. 93.
4. Торбин А.П., Першин А.А., Азязов В.Н. // Физика и электроника. Изв. Самарск. научн. центра РАН. 2014. V. 16. № 4. P. 17.
5. Першин А.А., Торбин А.П., Хэвен М. и др. // Краткие сообщения по физике Физического института им. П.Н. Лебедева РАН. 2015. V. 12. P. 74.
6. Azyazov V.N., Mikheyev P., Postell D. et al. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 482. № 1–3. P. 56.
7. Torbin A.P., Mikheyev P.A., Pershin A.A. et al. // “Molecular Singlet Delta Oxygen Quenching Kinetics in the EOIL System” SPIE Proceedings 2015/02/03 2015
8. Lopaev D.V., Malykhin E.M., Zyryanov S.M. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2010. V. 44. № 1. P. 015202.
9. Marinov D., Guerra V., Guaitella O. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2013. V. 22. № 5. P. 055018.
10. Ellermann D., von Keudell A., Benedikt J. // Plasma Sources Science and Technology. 2012. V. 21. № 3. P. 034019.
11. Booth J.-P., Guaitella O., Baratte E. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. In print. 2022.
12. Klopovskii K., Kovalev A., Lopaev D. et al. // J. Exp. Theor. Phys. 1995. V. 80. P. 603.
13. Klopovskii K., Popov N., Proshina O. et al. // Plasma Physics Reports. 1997. V. 23. P. 165.
14. Kogelschatz U. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. V. 23. № 1. P. 1.
15. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989.
16. Mikheyev P.A., Demyanov A.V., Kochetov I.V. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2020. V. 29. № 1. P. 015012.
17. Зосимов А.В., Лунин В.В., Самойлович В.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2016. V. 90. № 8. P. 1279.
18. Манкелевич Ю.А., Поройков А.Ю., Рахимова Т.В. и др. // Журн. физ. химии. 2016. V. 90. № 9. P. 1421.
19. Манкелевич Ю.А., Воронина Е.Н., Поройков А.Ю. и др. // Физика плазмы. 2016. V. 42. № 10. P. 912.
20. von Rosenberg C.W., Trainor D.W. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 6. P. 2442.
21. Rawlins W.T., Armstrong R.A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 9. P. 5202.
22. Steinfeld J.I., Adler-Golden S.M., Gallagher J.W. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 4. P. 911.
23. Rawlins W.T. // J. Geophys. Res. 1985. V. 90. № A12. P. 12283.
24. Booth J.P., Chatterjee A., Guaitella O. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2022. V. 31. № 6. P. 065012.
25. Braginskii O.V., Vasilieva A.N., Klopovskiy K.S. et al. // J. Physics D: Applied Physics. 2005. V. 38. № 19. P. 3609.
26. Ali A.A., Ogryzlo E.A., Shen Y.Q. et al. // Canad. J. Physics. 1986. V. 64. № 12. P. 1614.
27. Castle K.J., Black L.A., Pedersen T.J. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 25. P. 4548.
28. Rawlins W.T., Caledonia G.E., Armstrong R.A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 9. P. 5209.
29. Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F. et al. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1980. V. 9. № 2. P. 295.
30. Zeninari V., Tikhomirov B.A., Ponomarev Y.N. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 4. P. 1835.
31. Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F. et al. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 4. P. 1259.
32. Kurylo M.J., Braun W., Kaldor A. et al. // J. Photochem. 1974. V. 3. № 1. P. 71.
33. Nikitin E.E., Umanskii S.Y. Theory of Slow Atomic Collisions. Springer Berlin Heidelberg, 1984.
34. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 478 с.
35. Ellis D.M., McGarvey J.J., McGrath W.D. // Nature Physical Science. 1971. V. 229. № 5. P. 153.
36. Manion J.A., Huie R.E., Levin R.D. et al. // NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.09: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320 2015.
37. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. № 3. P. 521.
38. Schurath U., Lippmann H.H., Jesser B. // Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie. 1981. V. 85. № 8. P. 807.
39. Savarino J., Bhattacharya S.K., Morin S. et al. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 19. P. 194303.
40. Hui K.K., Cool T.A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 3. P. 1022.
41. Gudem M., Hazra A. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 123. № 4. P. 715.
42. Adler-Golden S.M. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 2. P. 691.
43. Fontijn A., Meyer C.B., Schiff H.I. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 1. P. 64.
44. Clough P.N., Thrush B.A. // Trans. Farad. Soc. 1967. V. 63. P. 915.
45. Greaves J.C., Garvin D. // The Journal of Chemical Physics. 1959. V. 30. № 1. P. 348.
46. Tanaka Y., Shimayu M. // J. Sci. Research Inst. (Tokyo). 1949. V. 43. P. 241.

НАТАЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА СМИРНОВА

04.01.1933–03.03.2023

DOI: 10.31857/S0044453723050333, EDN: VSLTVO



3 марта 2023 г. ушла из жизни Наталья Александровна Смирнова — выдающийся физико-химик, член-корреспондент Российской академии наук, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный работник высшей школы РФ, кавалер ордена Дружбы, почётный профессор Санкт-Петербургского университета.

Наталья Александровна родилась 4 января 1933 года в Ленинграде в семье военного инженера, в 1955 году окончила химический факультет Ленинградского государственного университета, в котором проходила вся ее дальнейшая научная и педагогическая деятельность. Ее становление как ученого проходило в период расцвета основанной еще Д.П. Коноваловым знаменитой Санкт-Петербургской термодинамической школы, возглавляемой тогда А.В. Сторонкиным, и можно сказать, что она стала одним из ярчайших

представителей этой школы. С 1997 по 2012 г. Н.А. Смирнова заведовала кафедрой физической химии СПбГУ.

Работы Н.А. Смирновой и ее научной школы внесли большой вклад в развитие физической химии растворов, методов моделирования термодинамических свойств и структурных характеристик флюидных систем, фазовых равновесий. Ее труды, опубликованные в многочисленных статьях и ряде монографий, хорошо известны в нашей стране и за рубежом. Новизна научной школы Н.А. Смирновой определяется обращением к методам статистической термодинамики при решении физико-химических задач. По книге Н.А. Смирновой “Методы статистической термодинамики в физической химии”, переведенной на другие языки, учатся многие поколения студентов.

Наталья Александровна организовала немало международных семинаров и крупных конференций, в числе которых Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST), работала в редакционных коллегиях научных изданий “Журнал физической химии”, “Журнал прикладной химии”, “Жидкие кристаллы”, “Fluid Phase Equilibria”, в Научном совете РАН по химической термодинамике, была председателем секции физической и коллоидной химии Всероссийского химического общества имени Д.И. Менделеева.

Те из коллег, кому повезло общаться с Натальей Александровной, вспоминают ее как яркую личность, хорошего друга, интересного собеседника и обаятельную женщину.

*Академик РАН А.И. Русанов,
профессор А.И. Викторов*