



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



Журнал публикует статьи по следующей тематике:
элементарные физико-химические процессы • строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия • реакционная способность, кинетика химических реакций, катализ • влияние внешних факторов на физико-химические превращения • физико-химические процессы на поверхности • ударные волны • горение и взрыв • физические методы исследования химических реакций • химическая физика биологических процессов • динамика транспортных процессов • электрические и магнитные свойства материалов • химическая физика полимерных материалов • химия атмосферы и экология • химическая физика наноматериалов



Российская академия наук
Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

№ 1 2024 Январь

Выходит 12 раз в год
ISSN 0207-401X

Журнал издаётся под руководством
Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

Главный редактор
А. Л. Бучаченко

Институт физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипяна РАН, г. Москва

Заместитель главного редактора
С.Я. Уманский

Федеральный исследовательский центр химической
физики им. Н.Н. Семенова РАН

Ответственный секретарь
М.Г. Голубков

Федеральный исследовательский центр химической
физики им. Н.Н. Семенова РАН

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян (Научно-исследовательский институт систем-
ных исследований РАН)
С.М. Алдошин (Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН)
М.И. Алымов (Институт структурной макрокинетики и
проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН)
В.Л. Бердинский (Оренбургский государственный универ-
ситет)
А.А. Берлин (Федеральный исследовательский центр хи-
мической физики им. Н.Н. Семенова РАН)
Г.В. Голубков (Федеральный исследовательский центр хи-
мической физики им. Н.Н. Семенова РАН)
М.В. Гришин (Федеральный исследовательский центр хи-
мической физики им. Н.Н. Семенова РАН)
Ю.Ф. Крупянский (Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН)
И.Н. Курочкин (Институт биохимической физики имени
Н.М. Эмануэля РАН)
М.Я. Мельников (Московский государственный универси-
тет им. М.В. Ломоносова, химический факультет)
В.И. Минкин (Южный федеральный университет, Ростов-
на-Дону)
Ю.Н. Молин (Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского СО РАН)
Р.Б. Моргунов (Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской химии РАН)
В.А. Надточено (Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН)

А.И. Никитин (Федеральный исследовательский центр хи-
мической физики им. Н.Н. Семенова РАН)
Е.М. Плисс (Институт фундаментальной и прикладной
химии Ярославского государственного университета им.
П.Г. Демидова Ярославского государственного универси-
тета)
А.Ю. Семенов (МГУ, Институт физико-химической био-
логии им. А.Н. Белозерского)
А.А. Скатова (Институт металлоорганической химии им.
Г.А. Разуваева РАН)
В.Л. Столярова (Санкт-Петербургский государственный
университет)
Л.И. Трахтенберг (Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН)
С.М. Фролов (Федеральный исследовательский центр хи-
мической физики им. Н.Н. Семенова РАН)
prof. V. Aquilanti (Перуджийский университет, Italy), **prof.**
G. Delgado-oBarrio (Мадридский университет, Spain),
prof. L.V. Eppelbaum (Тель-Авивский университет, Israel),
prof. S. Iijima (Мейджо университет, Нагоя, Japan), **prof.**
E. Nikitin (Технион, Хайфа, Israel), **prof. B. Norden** (Гете-
боргский университет, Sweden), **prof. B. Roos** (Лундский
университет, Sweden), **prof. E. Shustorovich** (USA), **prof.**
V. Sundström (Лундский университет, Sweden), **prof. J. Troe**
(Геттингенский университет, Germany), **prof. R.N. Zare**
(Стенфордский университет, USA)

Подписка на журнал принимается без ограничения всеми отделениями «Роспечати» (№ 71068 в каталоге).

Заведующая редакцией **И.Н. Михайлова**

Адрес редакции: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4
Телефон: +7 495 939 7495; местный: 74-95; e-mail: jcp@chph.ras.ru
<http://j.chph.ru/>

СОДЕРЖАНИЕ

Том 43, номер 1, 2024

Элементарные физико-химические процессы

Феськов С.В.

Метод расщепления поляризационных координат в задаче моделирования сверхбыстрого многостадийного переноса электрона в недебаевской среде

3

Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Волохов В.М., Парахин В.В., Амосова Е.С., Волохов А.В., Лемперт Д.Б., Зюбина Т.С.

Квантовохимические расчеты энтальпии образования изомерных 5/6/5-трициклических производных тетразинов, аннелированных нитротриазолами

13

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Авдеев Я.Г., Ненашева Т.А., Лучкин А.Ю., Маршаков А.И., Кузнецов Ю.И.

Влияние органических ингибиторов коррозии на кинетику катодной реакции выделения водорода на стали в растворе серной кислоты

24

Арсентьев С.Д., Давтян А.Г., Манукян З.О., Тавадян Л.А., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С.

Кинетическое моделирование влияния условий сопряженного окисления пропана и этилена на выход пропилена

39

Корсунский Б.Л., Самойленко Н.Г.

Влияние саморазогрева на кинетику экзотермической реакции в изотермических условиях

47

Молодочкина С.В., Лошадкин Д.В., Плисс Е.М.

Кинетические особенности окисления метиллинолеата в мицеллах додецилсульфата натрия

52

Горение, взрыв и ударные волны

Конькова Т.С., Мирошничекно Е.А., Шастин А.В., Махов М.Н., Матюшин Ю.Н., Корсунский Б.Л.

Термохимические свойства тринитрометил-1,3,5-триазинов

60

Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И., Дашко Д.В., Казаков А.И.,

Набатова А.В., Шилов Г.В., Лагодзинская Г.В., Корчагин Д.В., Алдошин С.М.

Пропаргилзамещенные производные фуразанозепинов: синтез, структура, энтальпия образования, баллистическая эффективность

66

Махов М.Н.

Зависимость тротилового эквивалента подводного взрыва от содержания гидрида алюминия в энергетическом материале

79

Динамика фазовых переходов

Балдин Е.Д., Воробьева Г.А., Колбанев И.В., Лысков Н.В., Шляхтина А.В.

Механизм фазообразования Sm_2MoO_6 из механически активированной смеси оксидов

84

Химическая физика полимерных материалов

Шибряева Л.С., Комова Н.Н., Чиженок В.А., Богинская И.А.

Влияние направленного электрического поля на особенности структурных формирований в пленках бутадиен-нитрильного каучука

92

Химическая физика наноматериалов

Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.

Влияние способа формирования композитов $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ на их структурные характеристики и проводимость

102

УДК 544.52

МЕТОД РАСЩЕПЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КООРДИНАТ В ЗАДАЧЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВЕРХБЫСТРОГО МНОГОСТАДИЙНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В НЕДЕБАЕВСКОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. С. В. Феськов^{1*}¹ Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

* E-mail: serguei.feskov@volsu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2022;

после доработки 17.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Разработан метод построения пространства состояний среды в реакциях сверхбыстрого многостадийного внутримолекулярного переноса электрона в средах с несколькими временами релаксации. Метод основан на расщеплении поляризационных координат на релаксационные компоненты и является обобщением двух разработанных ранее подходов, применяемых для описания многостадийных реакций и учета многокомпонентной релаксации. В рамках предложенной общей схемы рассмотрена задача о переносе заряда в модельной трехцентровой молекулярной системе в среде с двухкомпонентной функцией релаксации, описан алгоритм построения адиабатических поверхностей свободной энергии электронных состояний системы, записана система уравнений для эволюции функций распределения частиц в этих состояниях. Показано, что полученные в рамках обобщенной модели результаты воспроизводят известные решения в частных случаях.

Ключевые слова: фотоиндуцированный перенос заряда, неравновесные реакции, макро-молекулярные системы, недебаевская полярная среда.

DOI: 10.31857/S0207401X24010017 EDN: mlxatu

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных понятий теории переноса электрона (ПЭ) в конденсированной среде является представление об энергоразностной координате реакции (energy-gap coordinate) — величине, вычисляемой путем проецирования множества ядерных степеней свободы системы на энергетический зазор ΔE между состояниями реагентов и продуктов [1–3]. Использование координаты ΔE позволяет кардинально снизить размерность конфигурационного пространства задачи, в большинстве случаев сводя ее к одномерной картине с двумя адиабатическими электронными термами в форме парабол. Этот подход был предложен Р. Маркусом для описания межмолекулярного переноса электрона в полярном растворителе [4], но в настоящее время он применяется также к внутримолекулярным процессам, в том числе, инициированным оптическим возбуждением реагентов [5–8].

В применении к многостадийным процессам ПЭ, в которых участвуют несколько окислительно-восстановительных центров внутри макромолекулы, естественным развитием метода Маркуса является введение нескольких энергоразностных координат

ΔE_k таким образом, что каждая из них контролирует ПЭ между двумя выделенными центрами. Это позволяет рассматривать многостадийный процесс как набор элементарных реакций, протекающих последовательно и/или параллельно друг другу [9–11]. Основная проблема этого подхода связана с неортогональностью координат ΔE_k . С одной стороны, неортогональность указывает на важные особенности реакции, в частности на возможность взаимного влияния электронных переходов друг на друга [12]. С другой стороны, имеются известные технические сложности, связанные с использованием неортогонального базиса. В настоящее время в явном виде метод реализован только для трехцентровых модельных систем, в частности для компонентов вида A_1-D-A_2 или $D-A_1-A_2$, где D — донорный фрагмент макромолекулы, а A_1 и A_2 — акцепторные фрагменты [13, 14].

Альтернативный подход к построению конфигурационного пространства, предложенный Тангом и Норрисом [15], основан на использовании набора независимых коллективных координат среды. Возможность введения такого базиса связана с предполагаемыми свойствами окружения макромолекулы, а именно, с линейностью отклика среды на переме-

щение заряда. По своей природе данные координаты являются поляризационными, так как устанавливают связь электронного переноса с флуктуациями поляризации растворителя [15]. В настоящее время этот подход применяется для построения моделей двустадийного ПЭ в молекулярных триадах [16–19].

В работе [20] была предложена общая схема построения конфигурационного пространства среды, применимая к реакциям ПЭ, включающим в себя произвольное число элементарных стадий. Было показано, что для описания среды в сверхбыстрых фотореакциях требуется $N - 1$ независимых поляризационных координат, где N — число участвующих в реакции окислительно-восстановительных центров.

В данной работе развитая в [20] теория обобщается на процессы, протекающие в недебаевских жидкостях, т.е. в условиях, когда среда характеризуется не одним, а несколькими временами релаксации τ_i . Известно, что учет релаксационной динамики особенно важен для сверхбыстрых фотореакций, где важную роль играют эффекты неравновесности среды [8]. К этой категории можно отнести процессы фотохимического разделения зарядов в устройствах молекулярной электроники [21–22], реакции переноса заряда в биологических объектах [23–27] и многие другие.

Для решения задачи мы используем метод расщепления поляризационных координат на компоненты, соответствующие отдельным релаксационным модам среды. Метод аналогичен схеме Зусмана [28], однако применяется не к энергоразностной координате ПЭ, а к независимым поляризационным координатам. Для обоснования метода мы подробно проанализируем частный случай ПЭ в трехцентровой системе в полярном растворителе с двумя временами релаксации.

МЕТОД

В качестве объекта исследования была выбрана макромолекула, содержащая N центров локализации электрона. Обозначим состояние с локализацией электрона на n -том центре как $|\varphi_n\rangle$ ($n = 1, \dots, N$), перенос заряда с $-$ го на n' -тый центр будем рассматривать как квантовый переход $|\varphi_n\rangle \rightarrow |\varphi_{n'}\rangle$. В общем случае будем считать, что перенос заряда возможен между любыми двумя центрами. Для простоты ограничимся анализом фотореакций с участием только низкочастотных ($\hbar\omega \leq k_B T$) классических колебаний, обобщение на случай высокочастотных квантовых мод может быть выполнено достаточно просто.

Необходимые условия для электронного переноса в молекулярных системах формируются в основном за счет флуктуаций диэлектрической поляризации среды в окрестности равновесных состояний реагентов и продуктов. Для учета поляризации в многоцентровой задаче применим схему, предложенную ранее в работе [20], и введем набор поляризационных координат Q_k , где k пробегает значения от 1 до $K = N - 1$. Указанная размерность является минимально необходимой для описания неравновесных состояний поляризации в ходе многостадийной реакции. Диабатические поверхности свободной энергии (ПСЭ) в состояниях $|\varphi_n\rangle$ в координатах Q_k могут быть записаны в виде [20, 29]

$$G_n(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K (Q_k - \check{Q}_k^{(n)})^2 + \check{G}_n. \quad (1)$$

Здесь $\check{Q}_k^{(n)}$ — координаты минимума n -той ПСЭ, а $\check{G}_n$ — равновесное значение свободной энергии в n -том состоянии. Квадратичная форма поверхностей $G_n(\mathbf{Q})$ относительно Q_k является следствием линейности отклика окружения в ответ на перенос электронной плотности. Отметим также, что равновесные значения свободной энергии $\check{G}_n$ могут быть получены из эксперимента и/или из результатов квантовохимического моделирования, поэтому далее мы считаем их известными параметрами модели.

Величины $\check{Q}_k^{(n)}$ в уравнении (1) связаны с другой известной характеристикой электронного перехода $|\varphi_n\rangle \rightarrow |\varphi_{n'}\rangle$ — энергией реорганизации среды $\lambda_{nn'}$. Действительно, используя определение $\lambda_{nn'}$ вида

$$\lambda_{nn'} \equiv G_n(\check{\mathbf{Q}}^{(n')}) - G_n(\check{\mathbf{Q}}^{(n)}) \quad (2)$$

и выражение (1), получим

$$\lambda_{nn'} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K (\check{Q}_k^{(n')} - \check{Q}_k^{(n)})^2 = \frac{1}{2} |\mathbf{D}_{nn'}|^2, \quad (3)$$

где $\mathbf{D}_{nn'}$ — вектор в пространстве координат Q_k , соединяющий координаты минимумов ПСЭ $G_n(\mathbf{Q})$ и $G_{n'}(\mathbf{Q})$.

Для учета динамических свойств среды нам потребуется обобщение описанной выше модели. Примем во внимание, что в недебаевских жидкостях экспериментально измеряемая функция автокорреляции

$$X(t) = \Delta E(0) \Delta E(t) / \Delta E(0) \Delta E(0)$$

обычно представима в виде суммы нескольких экспонент [30, 31]:

$$X(t) = \sum_{i=1}^R x_i \exp(-t/\tau_i), \quad (4)$$

где x_i — весовые коэффициенты, соответствующие релаксационным компонентам τ_i . Для весовых коэффициентов выполнено условие нормировки $\sum x_i = 1$. Отметим, что большинство простых полярных растворителей характеризуются несколькими (2–3) релаксационными модами со значениями τ_i , различающимися в несколько раз. В смесях и окружениях с более сложной структурой (например, белковых матрицах) разброс времен релаксации может быть еще больше. Для определения вида функции $X(t)$ в настоящее время разработаны надежные экспериментальные и вычислительные методы (см., например, [32]).

В силу линейности среды расщепление на релаксационные компоненты (4) может быть выполнено не только для энергетического зазора ΔE (метод Зусмана [28]), но и для поляризационных координат Q_k . Такое расщепление позволяет сформировать пространство размерностью

$$D = (N - 1)R, \quad (5)$$

представляющее собой прямое (декартово) произведение “поляризационного” и “релаксационного” подпространств. Координаты этого пространства обозначим через $q_{ki} = (Q_k, R_i)$. Отметим, что расширение пространства в данном случае ведет к построению более простой математической модели, так как позволяет рассматривать движение вдоль каждой из координат q_{ki} как диффузионный процесс с независимым от q_{ki} и времени коэффициентом диффузии $D_i = 2k_B T / t_i$ [8, 28].

Исследуем свойства введенного расширенного пространства. В координатах q_{kr} уравнения (1) преобразуются к виду

$$G_n(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{i=1}^R (q_{ki} - \check{q}_{ki}^{(n)})^2 + \check{G}_n. \quad (6)$$

Используя уравнения (2) и (6), получим следующее выражение для энергии реорганизации:

$$\lambda_{nn'} = \frac{1}{2} \sum_{k,i} (\check{q}_{ki}^{(n')} - \check{q}_{ki}^{(n)})^2 = \frac{1}{2} |\mathbf{d}_{nn'}|'^2. \quad (7)$$

Это выражение аналогично (3), однако записано для композитного пространства. Из записи (7) легко видеть, что $\mathbf{d}_{nn'}$ — это $(N - 1)R$ -мерный вектор -пространства, соединяющий точки минимума параболических поверхностей G_n и $G_{n'}$. Для проекций век-

тора $\mathbf{d}_{nn'}$ на релаксационные координаты R_i справедливо уравнение, аналогичное уравнению (7):

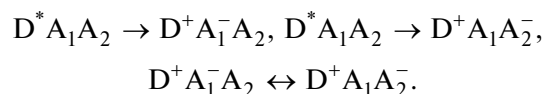
$$\lambda_{nn'}^{(i)} = \frac{1}{2} |\mathbf{d}_{nn'}^{(i)}|^2. \quad (8)$$

Здесь $\lambda_{nn'}^{(i)}$ — доля энергии реорганизации $\lambda_{nn'}$, приходящаяся на i -тую релаксационную моду, $\lambda_{nn'}^{(i)} \equiv x_i \lambda_{nn'}$. Соотношение (8) легко проверяется непосредственным суммированием по координатам Q_k .

Формулы (7) и (8) устанавливают связь между известными параметрами модели (величинами $\lambda_{nn'}$ и x_i) и неизвестными характеристиками $\check{q}_{ki}^{(n)}$. Как следует из (7), расстояние между минимумами двух параболических ПСЭ в расширенном пространстве равно $\sqrt{2\lambda_{nn'}}$, т.е. целиком определяется энергией реорганизации электронного перехода. Эта связь позволяет сформулировать общую схему расчета $\check{q}_{ki}^{(n)}$ и построения потенциальных поверхностей, описывающих многостадийный перенос электрона в макромолекуле. Далее мы покажем, как эта схема может быть применена на практике для относительно простой модели переноса электрона в молекулярной триаде, находящейся в среде с двумя компонентами релаксации.

ТРЕХЦЕНТРОВАЯ СИСТЕМА В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СРЕДЕ

Рассмотрим молекулярную триаду вида DA_1A_2 , в которой донорный фрагмент D выступает также в роли фотосенсибилизатора, т.е. при поглощении фотона переходит в локально возбужденное состояние D^* . Будем считать, что пространственное расположение фрагментов A_1, A_2 относительно D^* и энергетика системы допускают переход из возбужденного состояния $D^*A_1A_2$ в состояние с разделенными зарядами $D^+A_1^-A_2$ и/или в состояние $D^+A_1A_2^-$. Для общности будем также предполагать, что между фрагментами A_1 и A_2 тоже возможен перенос (сдвиг) заряда. Общая схема фотореакции, таким образом, включает в себя следующий набор электронных переходов:



Указанные процессы в общем случае могут протекать как последовательно, так и параллельно. Мы не рассматриваем здесь рекомбинацию зарядов в основное состояние DA_1A_2 , хотя этот процесс и оказывает влияние на кинетику разделения зарядов. Учет рекомбинации в данном случае не имеет прин-

ципиального значения, так как при таком учете мы увеличиваем число состояний в модели, но не изменяем количество центров локализации электрона. Включение в модель дополнительных состояний и электронных переходов не представляет сложности в случае, если при этом сохраняется трехцентровая структура.

Далее мы предполагаем, что триада находится в полярной среде с двухкомпонентной релаксацией, параметры которой $(x_1, \tau_1, x_2, \tau_2)$ известны. Задача состоит в том, чтобы построить общую модель фотореакции, учитывающую динамику релаксации среды к точкам локального равновесия и эффекты взаимного влияния отдельных стадий друг на друга. Отметим, что триада в двухкомпонентной среде может считаться простейшей модельной системой, которая до сих пор не исследована теоретически в рамках классической теории электронного переноса. С одной стороны, известны модели двустадийного переноса заряда в дебаевских растворителях [9, 10, 15], а с другой — разработаны методы описания электронного переноса в растворителях с несколькими временами релаксации [28]. Если в первом случае для описания используется набор поляризационных координат, то во втором рассмотрение ограничено несколькими релаксационными модами среды. Предлагаемая нами схема объединяет оба эти подхода.

Согласно выражению (5), минимальное конфигурационное пространство трехцентровой ($N=3$) молекулярной системы в двухмодовой ($R=2$) среде включает $(N-1)R=4$ независимые координаты. Вектор координат $\mathbf{q}$ в дальнейшем удобно представлять в виде матрицы:

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} \\ q_{21} & q_{22} \end{pmatrix},$$

где, как и ранее, первый индекс связывает координату с номером поляризационной моды, а второй — с релаксационной компонентой среды. Построим в указанном пространстве систему диабатических ПСЭ, соответствующих электронным состояниям макромолекулы. Для состояний используем следующие обозначения:

$$|1\rangle = D^* A_1 A_2, \quad |2\rangle = D^+ A_1^- A_2, \quad |3\rangle = D^+ A_1 A_2^-,$$

Введем равновесные значения свободной энергии $\check{G}_1, \check{G}_2, \check{G}_3$, и энергии реорганизации всех электронных переходов в системе $\lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{23}$. Эти параметры мы считаем заданными.

Для нахождения неизвестных величин $\check{\mathbf{q}}^{(1)}, \check{\mathbf{q}}^{(2)}, \check{\mathbf{q}}^{(3)}$ в уравнении (6) используем соотношение (8). Имеющиеся в нашем распоряжении связи касаются только относительных расстояний $|\mathbf{d}_{nn'}^{(i)}|$, поэтому система ПСЭ инвариантна относительно сдвига и поворота в $\mathbf{q}$ -пространстве как единого целого. Используем это свойство и поместим минимум терма возбужденного состояния в начало координат:

$$\check{\mathbf{q}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Для нахождения $\check{\mathbf{q}}^{(2)}$ используем известное расстояние до точки $\check{\mathbf{q}}^{(1)}$, которое равно $\sqrt{2\lambda_{12}}$ согласно (7). Из двух поляризационных координат нам достаточно использовать одну, например Q_1 . Из соотношения (8) находим

$$|\check{q}_{11}^{(1)} - \check{q}_{11}^{(2)}| = \sqrt{2\lambda_{12}x_1} \quad \text{и} \quad |\check{q}_{12}^{(1)} - \check{q}_{12}^{(2)}| = \sqrt{2\lambda_{12}x_2}.$$

Учитывая уже найденные координаты $\check{\mathbf{q}}^{(1)}$, вычислим $\check{\mathbf{q}}^{(2)}$ и запишем результат в матричной форме:

$$\check{\mathbf{q}}^{(2)} = \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{12}x_1} & \sqrt{2\lambda_{12}x_2} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Аналогичный алгоритм применяется для нахождения $\check{\mathbf{q}}^{(3)}$. Расположим точку $\check{\mathbf{q}}^{(3)}$ так, чтобы расстояния от этой точки до точек $\check{\mathbf{q}}^{(1)}$ и $\check{\mathbf{q}}^{(2)}$ удовлетворяли условию (8). Для этого нам потребуются обе координаты, Q_1 и Q_2 . В итоге получим

$$\check{\mathbf{q}}^{(3)} = \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{13}x_1} \cos \theta & \sqrt{2\lambda_{13}x_2} \cos \theta \\ \sqrt{2\lambda_{13}x_1} \sin \theta & \sqrt{2\lambda_{13}x_2} \sin \theta \end{pmatrix}, \quad (11)$$

$$\cos \theta = \frac{\lambda_{12} + \lambda_{13} - \lambda_{23}}{\sqrt{\lambda_{12}\lambda_{13}}}. \quad (12)$$

Выражения (9)–(11) могут быть проверены путем непосредственного вычисления компонент векторов $\mathbf{d}_{12}^{(i)}, \mathbf{d}_{13}^{(i)}, \mathbf{d}_{23}^{(i)}$, и сравнения результатов с (8).

Поверхности свободной энергии $G_n(\mathbf{q})$, построенные на основе (6), (9)–(12), полностью определяют энергетику реакции, в том числе электронных переходов, протекающих в условиях неравновесности. Рассмотрим в качестве примера переходы вида $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, т.е. перенос электрона с фотовозбужденного донора D^* на акцептор A_1 . Необходимым условием для такого переноса является равенство энергий реагентов и продуктов: $G_1(\mathbf{q}) = G_2(\mathbf{q})$. Область пересечения параболических ПСЭ в 4-мерном пространстве в нашем случае представляет собой гиперплоскость, описываемую выражением

$$q_{11}\sqrt{2x_1\lambda_{12}} + q_{12}\sqrt{2x_2\lambda_{12}} = \lambda_{12} + \overset{\vee}{G}_2 - \overset{\vee}{G}_1, \quad (13)$$

а само сечение имеет форму трехмерного параболоида. Минимальное значение на этой поверхности дает энергию седловой точки (обозначим ее как $G(\mathbf{q}^\#)$) и позволяет далее рассчитать высоту энергетического барьера $H_{12}^\#$ для соответствующего электронного переноса. Величина $H_{12}^\#$ имеет важное значение для анализа механизмов термических (квазиравновесных) реакций, так как входит в известные выражения для констант скоростей ПЭ [1–3, 8]. Вместе с тем в общем случае ПЭ не ограничен седловой точкой, особенно в случае сверхбыстрых процессов на временах, сравнимых с временем релаксации среды. Особенности таких реакций являются отклонение реакционного потока от седловой точки [33] и изменение эффективного значения $H_{12}^\#$.

Для учета указанных особенностей в общем случае требуется решение динамической задачи в терминах движения волновых пакетов на поверхностях свободной энергии. Введем зависящую от времени функцию плотности частиц в состоянии $|n\rangle$, которую обозначим через $\rho_n(\mathbf{q}, t)$. Движение частиц вдоль координаты q_{ki} будем рассматривать как диффузионный процесс, а химические превращения — как обратимый квантовый переход между диабатическими поверхностями в области их пересечения (метод Зусмана [8]). В применении к рассматриваемой задаче получим следующее уравнение для $\rho_1(\mathbf{q}, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = & L_1^{(1)} \rho_1 + L_2^{(1)} \rho_1 + \\ & + \frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar} \delta(G_1 - G_2)(\rho_2 - \rho_1) + \\ & + \frac{2\pi V_{13}^2}{\hbar} \delta(G_1 - G_3)(\rho_3 - \rho_1), \end{aligned} \quad (14)$$

где V_{12} и V_{13} — энергии электронных связей соответствующих состояний, $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, а $L_1^{(n)}$ и $L_2^{(n)}$ — операторы диффузии частиц в потенциале G_n вдоль координат (q_{11}, q_{21}) и (q_{11}, q_{22}) соответственно, заданные выражением

$$\begin{aligned} \hat{L}_i^{(n)} = & \frac{1}{\tau_i} \left[1 + (q_{1i} - \overset{\vee}{q}_{1i}^{(n)}) \frac{\partial}{\partial q_{1i}} + 2k_B T \frac{\partial^2}{\partial q_{1i}^2} \right] + \\ & + \frac{1}{\tau_i} \left[1 + (q_{2i} - \overset{\vee}{q}_{2i}^{(n)}) \frac{\partial}{\partial q_{2i}} + 2k_B T \frac{\partial^2}{\partial q_{2i}^2} \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Два последних слагаемых в правой части уравнения (14) описывают электронные переходы вида $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$

и $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ в неадиабатическом пределе. Переходы локализованы в областях пересечения соответствующих ПСЭ, что видно из записи этих слагаемых, содержащих дельта-функции с аргументами вида $G_n - G_{n'}$.

Уравнения для $\rho_2(\mathbf{q}, t)$ и $\rho_3(\mathbf{q}, t)$ будут иметь структуру, аналогичную уравнению для $\rho_1(\mathbf{q}, t)$, поэтому мы их не выписываем. Полученная система уравнений завершает построение математической модели многостадийного ПЭ в молекулярной триаде. Она может быть также дополнена начальными условиями для функций $\rho_n(\mathbf{q}, t)$, которые обычно определяются особенностями формирования начального состояния. Например, в случае термически активированного ПЭ из состояния $|1\rangle$ начальное распределение частиц на терме G_1 принимается термодинамически равновесным:

$$\rho_1(\mathbf{q}, t=0) = \prod_{k,i} \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T}} \exp \left\{ -\frac{(q_{ki} - \overset{\vee}{q}_{ki}^{(n)})^2}{2k_B T} \right\}. \quad (16)$$

Для сверхбыстрых фотореакций, инициированных короткими лазерными импульсами длительностью в десятки и сотни фемтосекунд, начальное распределение в возбужденном состоянии может быть неравновесным. В общем случае это распределение может зависеть не только от энергетики молекулярной системы, но и от спектральных характеристик импульса.

АНАЛИЗ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ НА СООТВЕТСТВИЕ ИЗВЕСТНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ

Хорошим тестом корректности нового теоретического подхода может стать воспроизведение известных результатов, полученных ранее в частных или предельных случаях. В нашей ситуации в качестве таких результатов можно использовать: теорию Найбара–Тачии для двухстадийного ПЭ в дебаевском растворителе [10] и теорию Зусмана для ПЭ в растворителе с двухкомпонентной функцией релаксации [28]. По отношению к рассматриваемой здесь модели, теория Найбара–Тачии — частный случай однокомпонентной среды ($R=1$), а теория Зусмана — частный случай электронного переноса с участием только двух молекулярных центров — донорного и акцепторного ($N=2$). Покажем, что трехцентровая двухкомпонентная модель воспроизводит оба указанных результата как частные случаи.

Для сведения задачи к однокомпонентной теории Найбара–Тачии положим в нашей модели $\tau_1 = \tau_2$ и выполним “сворачивание” пространства релаксационных координат. Технически это реализуется

путем вычисления проекции композитного пространства $\mathbf{q}$ на подпространство $\mathbf{Q}$. Для координат минимумов ПСЭ получаем

$$\check{\mathbf{Q}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \check{\mathbf{Q}}^{(2)} = \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{12}} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \check{\mathbf{Q}}^{(3)} = \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{13}} \cos \theta \\ \sqrt{2\lambda_{13}} \sin \theta \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Диабатические поверхности G_n в результате сворачивания принимают вид (1). Этот результат полностью соответствует модели [10], в которой двухстадийный перенос электрона рассматривается в терминах диффузионного движения на двумерных параболических поверхностях. Отметим также, что представление двумерных ПСЭ в форме (1), (17) неоднократно использовалось ранее и в других работах (см., например, [8, 17, 18]).

Для иллюстрации полученного результата проведем расчет простой 3-центральной модельной системы, прототипом которой являются цинк-порфириновые соединения типа A_1DA_2 [21]. В этих соединениях роль фотосенсибилизатора и донора электрона играет цинк-порфириновое кольцо, а роль акцепторов — два имида, ковалентно соединенные с донором. Данные соединения считаются перспективными элементами для устройств молекулярной электроники, в частности оптических переключателей и сенсоров. Пространственное расположение донорного и акцепторных центров внутри этих компонентов близко к линейному, а фотовозбуждение донора на различных частотах ведет к направленному переносу электрона на правую или левую акцепторную ветвь.

Используем формулу Маркуса для оценки энергии реорганизации межмолекулярного ПЭ в сплошной диэлектрической среде:

$$\lambda = \frac{c_p e^2}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{2}{r_{12}} \right), \quad (18)$$

где e — величина переносимого заряда, c_p — пекаровский множитель; r_1 и r_2 — радиусы сферических полостей, внутри которых распределен заряд в состояниях реагентов и продуктов; r_{12} — расстояние между центрами полостей. Эффективные радиусы и расстояния между молекулярными центрами D , A_1 и A_2 в цинк-порфиринов-имидной триаде оценим следующим образом: $r_1 = 15 \text{ \AA}$, $r_2 = r_3 = 10 \text{ \AA}$, $r_{12} = r_{13} = 30 \text{ \AA}$, $r_{23} = 60 \text{ \AA}$. В качестве растворителя возьмем высокополярный ацетонитрил ($\epsilon_\infty = 1.806$, $\epsilon_0 = 36.64$) с двухкомпонентной диэлектрической релаксацией: $x_1 = 0.686$, $\tau_1 = 0.089 \text{ пс}$, $x_2 = 0.314$, $\tau_2 = 0.63 \text{ пс}$. Из выражений (12) и (18) получаем

$$\begin{aligned} \lambda_{12} &= \lambda_{13} = 0.379 \text{ эВ}, \\ \lambda_{23} &= 0.632 \text{ эВ}, \\ \theta &= 80^\circ. \end{aligned} \quad (19)$$

На рис. 1 показаны поверхности свободной энергии, соответствующие этим параметрам. На правой панели (б) также показаны векторы смещений диабатических термов $\mathbf{D}_{nn'}$ и угол θ между направлениями в пространстве, контролирующими переходы $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_2\rangle$ (перенос электрона на левую ветвь) и $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_3\rangle$ (перенос на правую ветвь). Отметим, что стандартная одномерная картина ПЭ в терминах

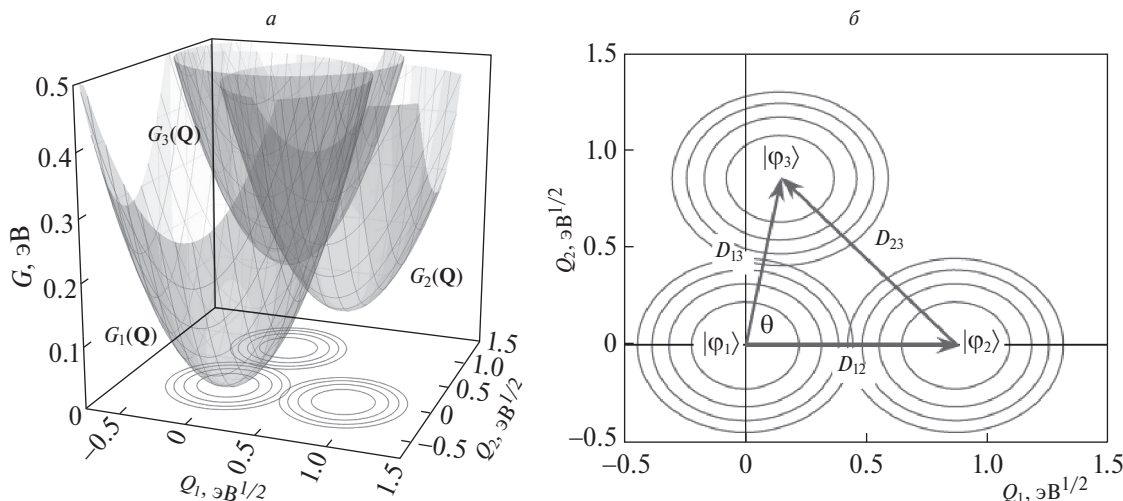


Рис. 1. *a* — Поверхности свободной энергии G электронных состояний трехцентральной системы $|\varphi_1\rangle = D^+A_1A_2$, $|\varphi_2\rangle = D^+A_1^-A_2$ и $|\varphi_3\rangle = D^+A_1A_2^-$ в пространстве поляризационных координат Q_1 и Q_2 , полученные путем ортогонального проецирования из расширенного пространства $\mathbf{q}$ в подпространство $\mathbf{Q}$, значения параметров модели указаны в тексте; *б* — расположение точек минимумов ПСЭ на плоскости (Q_1, Q_2) . Указаны векторы смещений $\mathbf{D}_{nn'}$ и угол θ , определяющий корреляцию между электронными переходами $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_2\rangle$ и $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_3\rangle$.

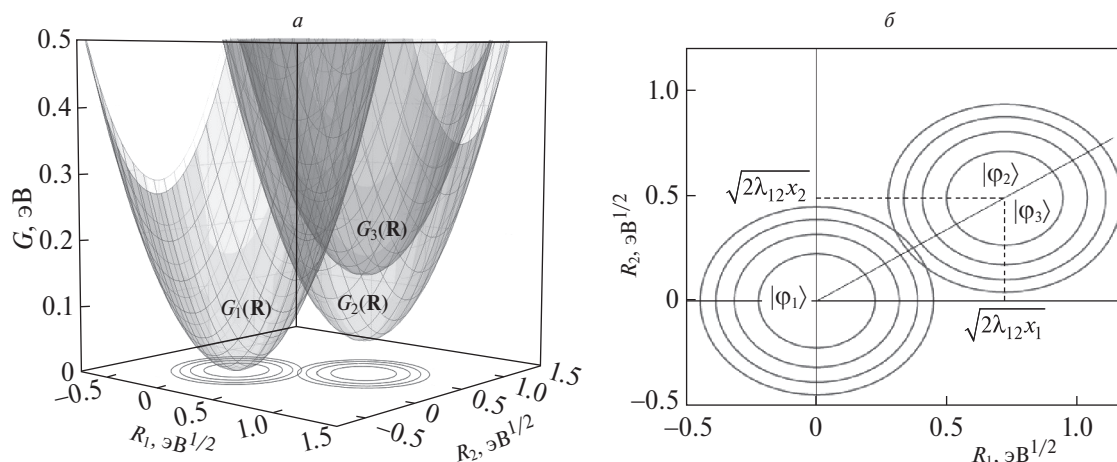


Рис. 2. *а* — Поверхности свободной энергии G системы в подпространстве релаксационных координат $\mathbf{R}$, полученные путем ортогонального проецирования из пространства $\mathbf{q}$. Значения параметров модели такие же, как и на рис. 1. Значения весовых коэффициентов x_1 и x_2 соответствуют ацетонитрилу (указаны в тексте). *б* — Расположение точек минимума ПСЭ на плоскости (R_1, R_2) — вдоль прямой линии, заданной уравнением $R_2/R_1 = x_2/x_1$.

энергоразностной координаты ΔE может быть получена путем сечения поверхностей на рис. 1*а* вертикальными плоскостями, проходящими через точки минимума термов реагентов и продуктов.

Далее проанализируем обобщенную модель на ее соответствие теории ПЭ в средах с двумя компонентами релаксации [28]. Для этого, наоборот, проведем “сворачивание” пространства поляризационных координат $\mathbf{Q}$ путем вычисления проекции на релаксационное подпространство $\mathbf{R}$. Из выражений (9)–(11) находим

$$\begin{aligned} \check{\mathbf{R}}^{(1)} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \check{\mathbf{R}}^{(2)} &= \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{12}x_1} \\ \sqrt{2\lambda_{12}x_2} \end{pmatrix}, \\ \check{\mathbf{R}}^{(3)} &= \begin{pmatrix} \sqrt{2\lambda_{13}x_1} \\ \sqrt{2\lambda_{13}x_2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (20)$$

Полученный результат полностью соответствует модели Зусмана [28]. В координатах R_1 и R_2 мы получаем систему ПСЭ, расположенных вдоль прямой линии, заданной уравнением $R_2 = R_1 x_2/x_1$ (рис. 2). Такое расположение обеспечивает одинаковое соотношение релаксационных компонент x_2/x_1 для всех электронных переходов в триаде. Этот результат ожидаем, так как является следствием наших исходных предположений о свойствах среды. Эволюционное уравнение (14) в пространстве $\mathbf{R}$ преобразуется к двумерному уравнению Смолуховского для диффузии в параболическом потенциале, причем значения коэффициентов диффузии вдоль координат

R_1 и R_2 различны: $D_1 = 2k_B T/\tau_1$ и $D_2 = 2k_B T/\tau_2$. Эти уравнения также воспроизводят результаты работы [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к исследованию фотоиндуцированного переноса заряда в электрон-донорно-акцепторных системах связан с перспективами использования этих систем в качестве компонентов для устройств молекулярной электроники, в частности солнечных элементов, органических светодиодов, оптических сенсоров и переключателей, молекулярных искусственных нейронных сетей. Для сверхбыстрых фотореакций в фемтосекундном временном диапазоне характерно существенно неравновесное состояние молекулярной системы и окружения, возникающее в ходе реакции и способное оказывать влияние на ее дальнейшее протекание. В этой связи особый интерес представляет многостадийный фотоперенос заряда в недебаевских средах, таких как полимерные смеси, белковые матрицы, наноразмерные агрегаты и др. Среда в таких реакциях — не только фон, влияющий на энергетику реакции, но и активный участник процесса. На первый план выходят ее динамические свойства, в частности, наличие двух-трех или большего количества времен диэлектрической релаксации.

Для учета эффектов неравновесности в таких реакциях в данной работе предложен способ построения конфигурационного пространства, основанный на расщеплении поляризационных координат на релаксационные компоненты. Метод может считаться обобщением двух известных подходов, один

из которых применяется для описания многостадийных процессов, а другой — для учета многокомпонентной релаксации среды. В работе исследованы свойства расширенного пространства поляризационных и релаксационных координат, установлена связь между энергией реорганизации электронного перехода, параметрами релаксации и взаимным расположением поверхностей свободной энергии различных электронных состояний. Показано, как предложенная общая схема может быть применена к задаче о переносе заряда в трехцентровой молекулярной системе с двухкомпонентной функцией релаксации среды. Подробно описан алгоритм построения адиабатических ПСЭ для всех электронных состояний системы, записана система уравнений для эволюции функций распределения частиц в этих состояниях. Корректность предложенного в работе подхода подтверждена результатами сравнения обобщенной трехцентровой двухмодовой модели с известными моделями в частных случаях.

Исследование выполнено при поддержке Российским научным фондом (проект № 22-23-01061).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov A.M., Ulstrup J. Electron Transfer in Chemistry and Biology: An Introduction to the Theory. Wiley, 1999.
2. Blumberger J. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 20. P. 11191; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00298>
3. Fukuzumi S. Electron Transfer: Mechanisms and Applications. Wiley-VCH Verlag, 2020; <https://doi.org/10.1002/9783527651771>
4. Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 966. <https://doi.org/10.1063/1.1742723>
5. Zusman L.D. // Chem. Phys. 1980. V. 49. № 2. P. 295; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85267-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85267-0)
6. Barzykin A.V., Frantsuzov P.A., Seki K. et al. // Adv. Chem. Phys. 2002. V. 123. P. 511; <https://doi.org/10.1002/0471231509.ch9>
7. Misra R., Bhattacharyya S.P. Intramolecular Charge Transfer: Theory and Applications. Wiley, 2018.
8. Feskov S.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Photochem. Photobiol. C 2016 V. 29. P. 48; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.11.001>
9. Cho M., Silbey R.J. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 595; <https://doi.org/10.1063/1.470094>
10. Najbar J., Tachiya M. // J. Photochem. Photobiol. 1996. V. 95. P. 51; [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04232-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04232-6)
11. Khokhlova S.S., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 114507; <https://doi.org/10.1063/1.2178810>
12. Newton M.D. // Isr. J. Chem. 2004. V. 44. P. 83; <https://doi.org/10.1560/LQ06-T9HQ-MTLM-2VC1>
13. Hilczner M., Tachiya M. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 8815; <https://doi.org/10.1021/jp953213x>
14. Motylewski T., Najbar J., Tachiya M. // Chem. Phys. 1996. V. 212. P. 193; [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(96\)00175-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(96)00175-9)
15. Tang J., Norris J.R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 5615; <https://doi.org/10.1063/1.467348>
16. Feskov S.V., Ivanov A.I. // Chem. Phys. 2016. V. 478. P. 164; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.03.013>
17. Феськов С.В., Иванов А.И. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 1. С. 97. <https://doi.org/10.7868/S0044453716010106>
18. Базлов С.В., Феськов С.В., Иванов А.И. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 39; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17030025>
19. Mikhailova T.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Phys. Chem. C 2018. V. 122. P. 25247; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09097>
20. Feskov S.V., Ivanov A.I. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 104107; <https://doi.org/10.1063/1.5016438>
21. Wallin S., Monnereau C., Blart E. et al. // J. Phys. Chem. A 2010. V. 114. P. 1709; <https://doi.org/10.1021/jp907824d>
22. Robotham B., Lastman K.A., Langford S.J. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2013. V. 251. P. 167; <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.11.002>
23. LeBard D.N., Martin D.R., Lin S. et al. // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 4127; <https://doi.org/10.1039/C3SC51327K>
24. Савинцева Л.А., Авдошин А.А., Игнатов С.К. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 55; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060103>
25. Громов С.П., Чибисов А.К., Алфимов М.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 9; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040099>
26. Островский М.А., Надточенко В.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 76; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040117>
27. Гайдамака С.Н., Гладченко М.А., Мурыгина В.П. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 85; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2002003X>
28. Zusman L.D. // Chem. Phys. 1988. V. 119. P. 51; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(88\)80005-3](https://doi.org/10.1016/0301-0104(88)80005-3)
29. Феськов С.В., Юданов В.В. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 9. С. 1600; <https://doi.org/10.7868/S0044453717090126>
30. Jimenez R., Fleming G.R., Kumar P.V. et al. // Nature. 1994. V. 369. P. 471; <https://doi.org/10.1038/369471a0>
31. Maroncelli M., Kumar V.P., Papazyan A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 13; <https://doi.org/10.1021/j100103a004>
32. Nazarov A.E., Ivanov A.I., Rosspeintner A. et al. // J. Mol. Liq. 2022. V. 360. P. 119387; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119387>
33. Иванов А.И., Майгуров А. // ЖФХ. 2003. Т. 77. С. 297.

METHOD OF SPLITTING POLARIZATION COORDINATES FOR DESCRIPTION OF ULTRAFAST MULTISTAGE ELECTRON TRANSFER IN A NON-DEBYE MEDIUM

S. V. Feskov

Volgograd State University, Volgograd, Russia

A method for constructing the space of medium states in reactions of ultrafast multistage intramolecular electron transfer in media with several relaxation times is developed. The method uses the splitting of polarization coordinates into relaxation components, and is a generalization of two previously developed approaches used (1) to describe multistage reactions, and (2) to consider multicomponent relaxation. Within the suggested generalized scheme, a model of charge transfer in a three-center molecular system in the environment with a two-component relaxation function is considered, an algorithm for constructing the diabatic free energy surfaces of electronic states is described, a system of equations for the evolution of the distribution functions is written. The results of the general model are shown to reproduce well-known solutions in particular cases.

Keywords: photoinduced charge transfer, nonequilibrium reactions, macromolecular systems, non-Debye polar medium.

REFERENCES

1. Kuznetsov A.M., Ulstrup J. *Electron Transfer in Chemistry and Biology: An Introduction to the Theory*. Wiley, 1999.
2. Blumberger J. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. No. 20. P. 11191. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00298>
3. Fukuzumi S. *Electron Transfer: Mechanisms and Applications*. Wiley-VCH Verlag, 2020. <https://doi.org/10.1002/9783527651771>
4. Marcus R.A. // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. P. 966. <https://doi.org/10.1063/1.1742723>
5. Zusman L.D. // *Chem. Phys.* 1980. V. 49. № 2. P. 295. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85267-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85267-0)
6. Barzykin A.V., Frantsuzov P.A., Seki K. et al // *Adv. Chem. Phys.* 2002. V. 123. P. 511. <https://doi.org/10.1002/0471231509.ch9>
7. Misra R., Bhattacharyya S.P. *Intramolecular Charge Transfer: Theory and Applications*. Wiley, 2018.
8. Feskov S.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Photochem. Photobiol. C* 2016 V. 29. P. 48. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.11.001>
9. Cho M., Silbey R.J. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 595. <https://doi.org/10.1063/1.470094>
10. Najbar J., Tachiya M. // *J. Photochem. Photobiol.* 1996. V. 95. P. 51. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04232-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04232-6)
11. Khokhlova S.S., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 114507. <https://doi.org/10.1063/1.2178810>
12. Newton M.D. // *Isr. J. Chem.* 2004. V. 44. P. 83. <https://doi.org/10.1560/LQ06-T9HQ-MTLM-2VC1>
13. Hilczer M., Tachiya M. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 8815. <https://doi.org/10.1021/jp953213x>
14. Motylewski T., Najbar J., Tachiya M. // *Chem. Phys.* 1996. V. 212. P. 193. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(96\)00175-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(96)00175-9)
15. Tang J., Norris J.R. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. P. 5615. <https://doi.org/10.1063/1.467348>
16. Feskov S.V., Ivanov A.I. // *Chem. Phys.* 2016. V. 478. P. 164. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.03.013>
17. Feskov S.V., Ivanov A.I. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. № 1. P. 144. <https://doi.org/10.1134/S0036024416010106>
18. Bazlov S.V., Feskov S.V., Ivanov A.I. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 11. № 2. P. 242. <https://doi.org/10.1134/S1990793117020026>
19. Mikhailova T.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. C* 2018. V. 122. P. 25247. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09097>
20. Feskov S.V., Ivanov A.I. // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. P. 104107. <https://doi.org/10.1063/1.5016438>
21. Wallin S., Monnereau C., Blart E. et al // *J. Phys. Chem. A* 2010. V. 114. P. 1709. <https://doi.org/10.1021/jp907824d>
22. Robotham B., Lastman K.A., Langford S.J. et al // *J. Photochem. Photobiol. A* 2013. V. 251. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.11.002>
23. LeBard D.N., Martin D.R., Lin S. et al // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. P. 4127. <https://doi.org/10.1039/C3SC51327K>
24. Savintseva L.A., Avdoshina A.A., Ignatov S.K. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. No. 3. P. 445. <https://doi.org/10.1134/S1990793122030216>
25. Zusman L.D. // *Chem. Phys.* 1988. V. 119. P. 51. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(88\)80005-3](https://doi.org/10.1016/0301-0104(88)80005-3)
26. Feskov S.V., Yudanov V.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. No. 9. P. 1816. <https://doi.org/10.1134/S0036024417090102>
27. Gromov S.P., Chibisov A.K., Alfimov M.V. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. No. 2. P. 219. <https://doi.org/10.1134/S1990793121020202>

28. *Ostrovsky M.A., Nadtochenko V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. No. 2. P. 344.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121020226>
29. *Gaydamaka S.N., Gladchenko M.A., Murygina V.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. No. 1. P. 160.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120010200>
30. *Jimenez R., Fleming G.R., Kumar P.V. et al* // Nature. 1994. V. 369. P. 471. <https://doi.org/10.1038/369471a0>
31. *Maroncelli M., Kumar V.P., Papazyan A.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 13.
<https://doi.org/10.1021/j100103a004>
32. *Nazarov A.E., Ivanov A.I., Rosspeintner A. et al* // J. Mol. Liq. 2022. V. 360. P. 119387.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119387>
33. *Ivanov A.I., Maigurov A.* // Khim. Fiz. 2003. V. 77. P. 297 [in Russian].

УДК 544.18

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОМЕРНЫХ 5/6/5-ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗИНОВ, АННЕЛИРОВАННЫХ НИТРОТРИАЗОЛАМИ

© 2024 г. В. М. Волохов¹, В. В. Парахин², Е. С. Амосова^{1*},
А. В. Волохов¹, Д. Б. Лемперт¹, Т. С. Зюбина¹

¹ Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

* E-mail: aes@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 28.07.2022;

после доработки 16.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Проведена оценка термохимических свойств шести новых высокоэнергетических изомерных 5/6/5-трициклических структур, представляющих собой 1,2,3,4- или 1,2,4,5-тетразины, аннелированные с парой 1H-1,2,4-, 4H-1,2,4- или 1H-1,2,3-триазолов, общей формулы C₄N₁₀O₄. Определены значения энтальпии образования этих соединений в газовой фазе с использованием различных квантовохимических методов расчета: G4, G4MP2, ωB97XD/aug-cc-pVTZ, CBS-APNO, CBS-QB3, CBS-4M, B3LYP/6-311+G(2d,p), M062X/6-311+G(2d,p). Выполнен анализ результатов вычислений, полученных методами атомизации и реакций образования соединений из простых веществ в стандартных условиях. Рассчитаны ИК-спектры поглощения, структурные параметры и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний соединений.

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, энтальпия образования, высокоэнергетические материалы.

DOI: 10.31857/S0207401X24010026 **EDN:** mlodle

ВВЕДЕНИЕ

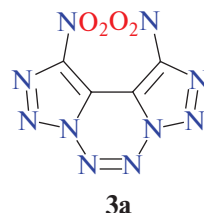
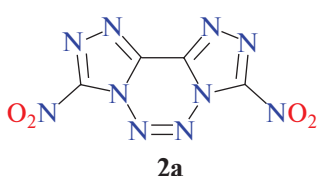
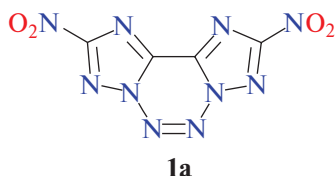
Важнейшей задачей для специалистов в области энергоемких соединений является поиск новых высокоэнергетических материалов (ВЭМ) и изучение их свойств [1–17]. Представленные в современной литературе новые ВЭМ в основном являются производными различных азотистых нитрогетероциклов. Так, например, в качестве перспективных энергоемких соединений рассматриваются представители ряда 5/6/5-трициклических производных 1,2,3,4-тетразинов [18–20], обладающие полезными физико-химическими свойствами. Высокий энергетический потенциал этих соединений определяется тем, что наличие нитрогрупп в их структуре обеспечивает приемлемый кислородный баланс, а большое количество связей C–N, N–N и N=N их гетероциклических систем — высокий уровень энтальпии образования (ΔH_f).

Первым из указанных производных был синтезирован 2,9-динитробис([1,2,4]триазоло)[1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]тетразин (**1a**), структура которого содержит 1,2,3,4-тетразин с двумя аннелированными с ним нитро-1,2,4-триазиолами [18]. Предварительная оценка свойств этого соединения показала, что, наряду со сравнительно высокой плот-

ностью, по детонационным характеристикам оно находится на уровне самого мощного ВЭМ — октогена, но при этом обладает заметно меньшей чувствительностью, чем октоген и гексоген. Приведенные достоинства соединения **1a** делают привлекательным для поиска новых ВЭМ ряд энергоемких 5/6/5-трициклических производных 1,2,3,4-тетразинов, аннелированных триазиолами. Кроме этого, поскольку недостатком соединения **1a** является сравнительно невысокая термостабильность, то, наряду с 5/6/5-трициклическими производными несимметричного 1,2,3,4-тетразина, внимания заслуживают и потенциально более термически устойчивые изомерные аналоги на основе симметричного 1,2,4,5-тетразина, первые представители которых были недавно синтезированы [21].

Следует отметить, что ключевым параметром, определяющим энергетические возможности ВЭМ, является энтальпия образования ΔH_f , от точности определения которой зависит надежность результатов расчета энергетических характеристик соединения. Поэтому цель данной работы — расчет ΔH_f различными квантовохимическими методами для 5/6/5-трициклических производных тетразинов, аннелированных нитротриазиолами, в газовой фазе при нормаль-

Ряд 1,2,3,4-тетразинов:



Ряд 1,2,4,5-тетразинов:

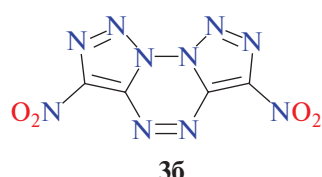
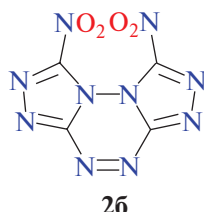
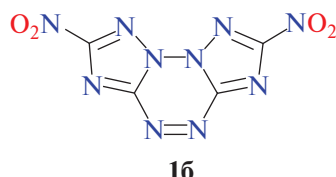


Рис. 1. Исследуемые молекулы бис(триазоло)тетразинов.

ных условиях — температуре 298 К и давлении $p = 1$ атм ($\Delta H_{f(r)}^0$), а также выявление закономерностей в ряду этих соединений зависимости величины ΔH_f от структуры изомеров нитротриазола для изомерных

- 2,9-динитробис([1,2,4]триазоло)[1,5-*d*:5',1'-*f*][1,2,3,4]тетразин (**1a**),
- 2,7-динитробис([1,2,4]триазоло)[1,5-*b*:5',1'-*f*][1,2,4,5]тетразин (**16**),
- 3,8-динитробис([1,2,4]триазоло)[4,3-*d*:3',4'-*f*][1,2,3,4]тетразин (**2a**),
- 1,8-динитробис([1,2,4]триазоло)[4,3-*b*:3',4'-*f*][1,2,4,5]тетразин (**26**),
- 1,10-динитробис([1,2,3]триазоло)[1,5-*d*:5',1'-*f*][1,2,3,4]тетразин (**3a**),
- 3,6-динитробис([1,2,3]триазоло)[1,5-*b*:5',1'-*f*][1,2,4,5]тетразин (**36**).

Коэффициент насыщения кислородом (α) этих соединений равен 0.5 ($\alpha = 2z/(4x + y)$ для $C_xH_yN_wO_z$), массовая доля азота — 55.56%.

Данная работа продолжает исследования 5/6/5-трициклических производных тетразинов, аннелированных азолами, начатые авторами в работе [22].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В настоящее время для определения энтальпии образования ΔH_f , наряду с методами экспериментального измерения, широкое распространение получили квантовохимические методы, очевидными преимуществами которых является отсутствие необходимости длительной синтетической наработки, глубокой очистки изучаемых соединений и проведения трудоемких термодимических исследований. Наиболее точные величины ΔH_f , наряду с экспериментальными измерениями с помощью калориметрии сжигания, дают расчеты на основе *ab initio* подходов. В работе [23] на примере 454 структур был выполнен анализ точности квантовохимических расчетов термодимических величин с использованием метода G4, входящего в состав пакета программ Gaussian 09. Было показано, что усредненное откло-

5/6/5-трициклических производных тетразинов, аннелированных нитротриазолами (рис. 1, буква в обозначении соединения соответствует типу тетразина в структуре, а цифра — типу триазола):

нение результатов расчетов от экспериментальных величин составляет лишь 0.8 ккал/моль (для высокоэнтальпийных веществ отклонение значительно меньше 1%). Ранее в некоторых работах (см., например, [24–26], показана эффективность использования метода G4 для оценки ΔH_f полиазотистых высокоэнергетических соединений. Кроме того, квантовохимические методы позволяют осуществлять компьютерный дизайн молекул перспективных, еще не синтезированных соединений, с высокой точностью рассчитывать их физико-химические (в частности, термодимические) характеристики, и детально исследовать их зависимость от структуры молекулы.

Удобный подход к расчету энтальпии образования в газовой фазе $\Delta H_{f(r)}^0$ основан на использовании реакций, в которых исследуемое вещество является либо реагентом, либо продуктом [27]. Уравнение энергетического баланса такой реакции позволяет определить $\Delta H_{f(r)}^0$. В этой работе мы исследовали два варианта указанного подхода к вычислению $\Delta H_{f(r)}^0$: первый — на основе реакций атомизации (аналогично предыдущим работам авторов [28–33]) и второй — с использованием реакций образования соединений из простых веществ в стандартных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Энтальпии образования

Структуры и геометрические параметры исследуемых изомеров молекулы $C_4N_{10}O_4$, рассчитанные на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p), представлены на рис. 2. Энтальпии образования исследуемых молекул в газовой фазе, полученные с использованием различных методов расчета (G4, G4MP2, ω B97XD/aug-cc-pVTZ, CBS-APNO, CBS-QB3, CBS-4M, B3LYP/6-311+G(2d,p), M062X/6-311+G(2d,p)), представлены в табл. 1.

В работе использовались гибридные функционалы плотности B3LYP [34, 35], M062X [36] и вклю-

чающий эмпирическую дисперсию ω B97XD [37] с соответствующими базисными рядами 6-311+G(2d,p) и aug-cc-pVTZ, а также комбинированные методы G4 и G4MP2 [23, 38, 39] и разработанные научной группой Петерсона методы CBS-4M, CBS-QB3 и CBS-APNO [40, 41].

Как указывалось выше, энтальпии образования различных изомеров молекулы $C_4N_{10}O_4$ были рассчитаны двумя способами:

1) $\Delta H_{f(r)}^\circ(I)$ — на основе энтальпии реакции атомизации изучаемого соединения: $4C_{(r)} + 10N_{(r)} + 4O_{(r)} = C_4N_{10}O_{4(r)}$;

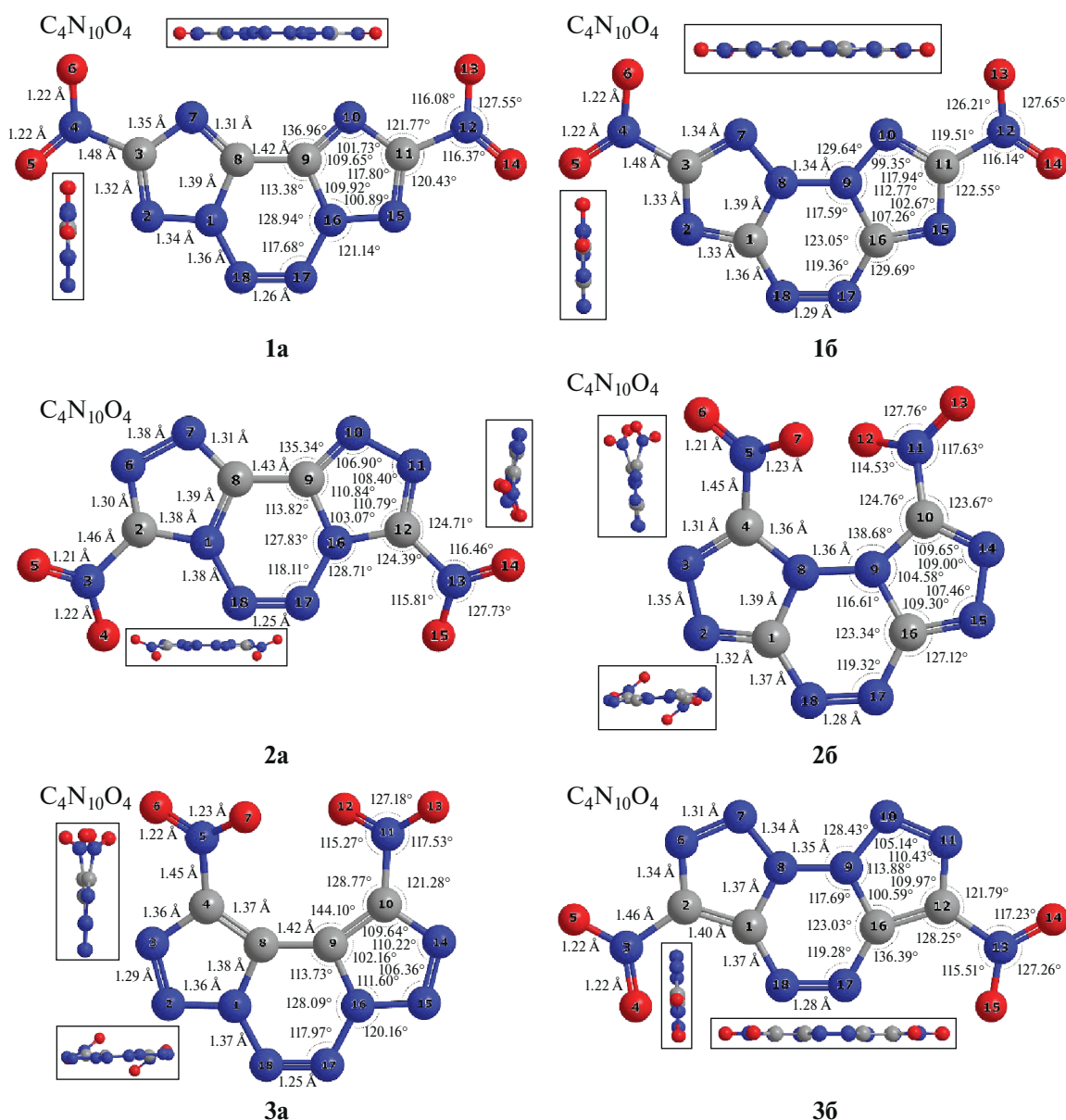


Рис. 2. Структуры изомеров общей формулы $C_4N_{10}O_4$ **1a,б–3a,б** (в разных ракурсах) и их геометрические параметры: длины связи и валентные углы (Å, °). Расчеты выполнены методом B3LYP/6-311+G(2d,p).

Таблица 1. Значения энтальпии образования молекул **1a, б–3a, б** в газовой фазе, полученные различными квантово-химическими методами расчета

Метод расчета	$\Delta H_{f(r)}^0$, кДж/моль					
	1a	1б	2a	2б	3a	3б
CBS-4M	847.95* 746.64**	886.12* 784.81**	963.89* 862.58**	1000.78* 899.47**	992.41* 891.09**	1045.01* 943.70**
ω B97XD/aug-cc-pVTZ	871.37* 821.41**	912.32* 862.36**	980.36* 930.38**	1022.52* 972.55**	1023.79* 973.83**	1073.34* 1023.38**
CBS-QB3	842.53* 830.76**	884.35* 872.58**	948.48* 936.71**	987.52* 975.75**	986.02* 974.25**	1038.08* 1026.31**
CBS-APNO	874.45* 851.47**	915.85* 892.87**	981.85* 958.87**	1016.27* 993.29**	1018.60* 995.61**	1072.77* 1049.79**
G4	864.57* 867.50**	907.88* 910.81**	968.92* 971.85**	1005.80* 1008.73**	1009.89* 1012.82**	1063.89* 1066.82**
G4MP2	884.27* 877.56**	928.94* 922.24**	988.96* 982.26**	1028.85* 1022.15**	1029.01* 1022.31**	1082.97* 1076.27**
M062X/6-311+G(2d,p)	969.81* 879.33**	1008.80* 918.32**	1079.84* 989.36**	1114.72* 1024.24**	1130.34* 1039.85**	1177.56* 1087.08**
B3LYP/6-311+G(2d,p)	937.37* 921.69**	974.32* 958.64**	1042.64* 1026.97**	1086.24* 1070.56**	1089.22* 1073.54**	1130.85* 1115.17**

* $\Delta H_{f(r)}^0$ (I) вычислено с использованием реакции атомизации соединений;

** $\Delta H_{f(r)}^0$ (II) — с использованием реакции образования соединений из простых веществ.

2) $\Delta H_{f(r)}^0$ (II) — на основе энтальпии реакции образования изучаемого соединения из простых веществ: $4C_{(r)} + 5N_{2(r)} + 2O_{2(r)} = C_4N_{10}O_{4(r)}$.

Сравнение двух подходов к вычислению $\Delta H_{f(r)}^0$ показывает, что на всех уровнях расчета $\Delta H_{f(r)}^0$ (I) больше, чем $\Delta H_{f(r)}^0$ (II) на 7–101 кДж/моль. Исключение составляет наиболее точный комбинированный метод G4, при котором $\Delta H_{f(r)}^0$ (II) больше $\Delta H_{f(r)}^0$ (I) на 3 кДж/моль. Разность величин $\Delta H_{f(r)}^0$ (I) и $\Delta H_{f(r)}^0$ (II) тем меньше, чем точнее расчет: так, для расчета методом CBS-4M по сравнению с G4 эта разница составляет 101 кДж/моль, а для метода G4MP2 она равна 7 кДж/моль. Значения $\Delta H_{f(r)}^0$ (II) представляются нам более точными, поскольку при расчетах по второму способу структура волновой функции дробится на меньшее число фрагментов, поэтому далее мы будем анализировать относительные изменения именно $\Delta H_{f(r)}^0$ (II) в ряду исследуемых структур.

Как было указано выше, из приведенных в данной работе расчетов наиболее точные выполнены методом G4. Результаты, полученные с использованием метода G4, близки к рассчитанным методами G4MP2 и CBS-APNO: разница между значениями $\Delta H_{f(r)}^0$ составляет 9–13 и 13–18 кДж/моль соответственно. При этом временные затраты при использовании метода G4MP2 сокращаются в 5–10 раз по сравнению с методом G4. Наибольшее отклонение

от значений $\Delta H_{f(r)}^0$, полученных с использованием G4, наблюдается при расчетах методом CBS-4M и составляет 109–126 кДж/моль, но при этом временные затраты на расчеты уменьшаются в сотни раз для исследуемых структур.

Анализ полученных результатов позволил обнаружить тенденцию к изменению энтальпии в ряду изомеров **1a, б–3a, б** в зависимости от их структуры (рис. 3). Так, рост величины энтальпии образования между парами изомеров **1a** и **1б**, **2a** и **2б**, **3a** и **3б**, очевидно, объясняется увеличением $\Delta H_{f(r)}^0$ в ряду изомерных 1H-1,2,4-, 4H-1,2,4- и 1H-1,2,3-триазолов, входящих в структуры изучаемых соединений (табл. 2). В свою очередь, различие величин $\Delta H_{f(r)}^0$ в указанных парах трициклов, вероятно, обусловлено отличием аннелированного с триазилами изомера центрального ядра — 1,2,3,4- и 1,2,4,5-тетразина.

В дополнение к выполненным исследованиям был проведен сравнительный анализ полученных нами результатов с некоторыми литературными данными для аналогичных структур. В работе [18] приведено значение энтальпии образования соединения **1a** в твердой фазе, где энергия сублимации учтена на основе полуэмпирического метода Берда и Райса [42, 43] (точность которого не описана), равное 787 кДж/моль, которое меньше вычисленной нами на уровне G4 величины энтальпии для **1a** на 80 кДж/моль, что приблизительно

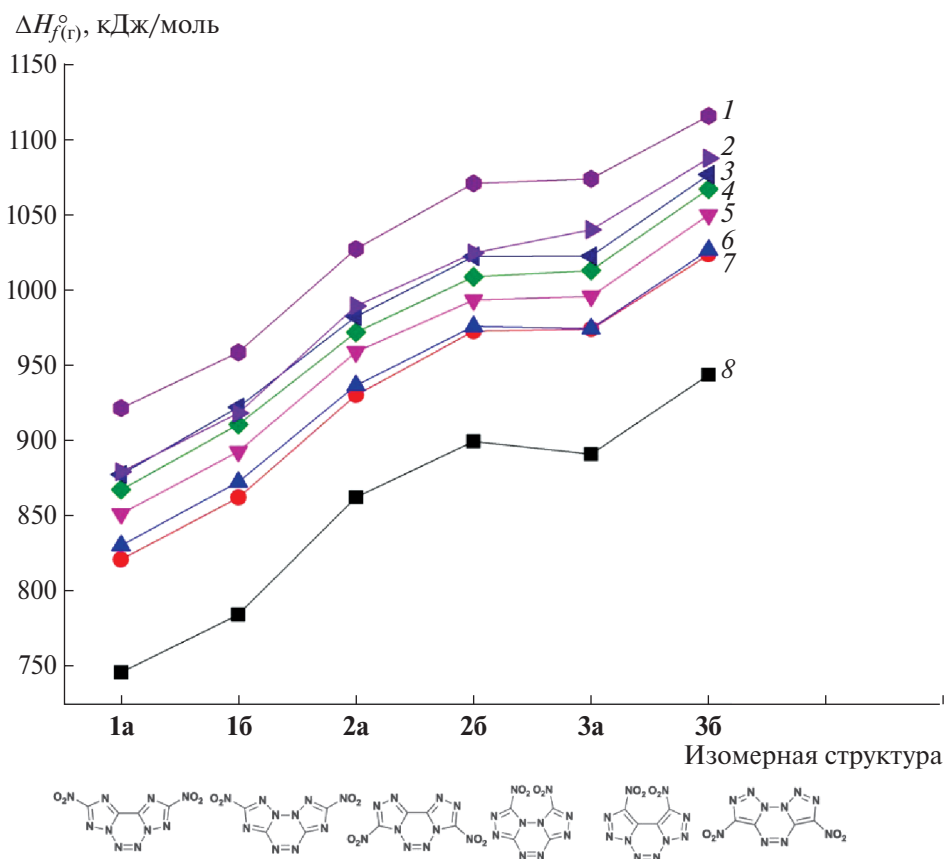


Рис. 3. Изменение энтальпии образования в газовой фазе (кДж/моль) в ряду исследуемых изомеров **1a,б–3a,б**. Расчет методом B3LYP/6-311+G(2d,p) — 1, M062X/6-311+G(2d,p) — 2, G4MP2 — 3, G4 — 4, CBS-APNO — 5, CBS-QB3 — 6, ωB97XD/aug-cc-pVTZ — 7, CBS-4M — 8.

Таблица 2. Значения энтальпии образования изомерных триазолов в газовой фазе

Метод расчета	$\Delta H_{f(r)}^0$, кДж/моль		
B3LYP	197.76	222.73	267.26
G4	195.05	219.32	266.11

соответствует величине энтальпии сублимации. Также для соединения **1a** в работе Киселева и Голдсмита [44] приводятся расчетные значения энтальпии, полученные методом G4 и с использованием модифицированных процедур W2-F12 [45]. Значение $\Delta H_{f(r)}^0$, рассчитанное на уровне G4 с использованием энергии атомизации, составило 205.8 ккал/моль, что в пределах 1 ккал/моль совпадает с рассчитанной нами величиной. Значительно отличается от приведенных величин значение $\Delta H_{f(r)}^0$, полученное с использованием процедур W2-F12 и равное 213.5 ккал/моль. Авторы работы [44] связывают эту разницу в значениях с наличием в методе G4 чисто эмпирических поправок выс-

шего уровня. Рассчитанные ранее [46] для трициклов **2б** и **3б** значения энтальпии образования в газовой фазе на уровне B3PW91/6-31G(d,p) составляют 241.7 и 254.5 ккал/моль соответственно, что в пределах 1 ккал/моль совпадает с рассчитанными нами методом G4 величинами $\Delta H_{f(r)}^0$. В работе [47] также приведены значения энтальпии образования в газовой фазе для изомерных триазолов **А, В, С**, рассчитанные по реакции атомизации методом G4: 190.26, 214.51, 261.31 кДж/моль, которые на ~5 кДж/моль отличаются от величин энтальпии, рассчитанных нами для соответствующих структур методом G4, по реакции образования этих соединений из простых веществ.

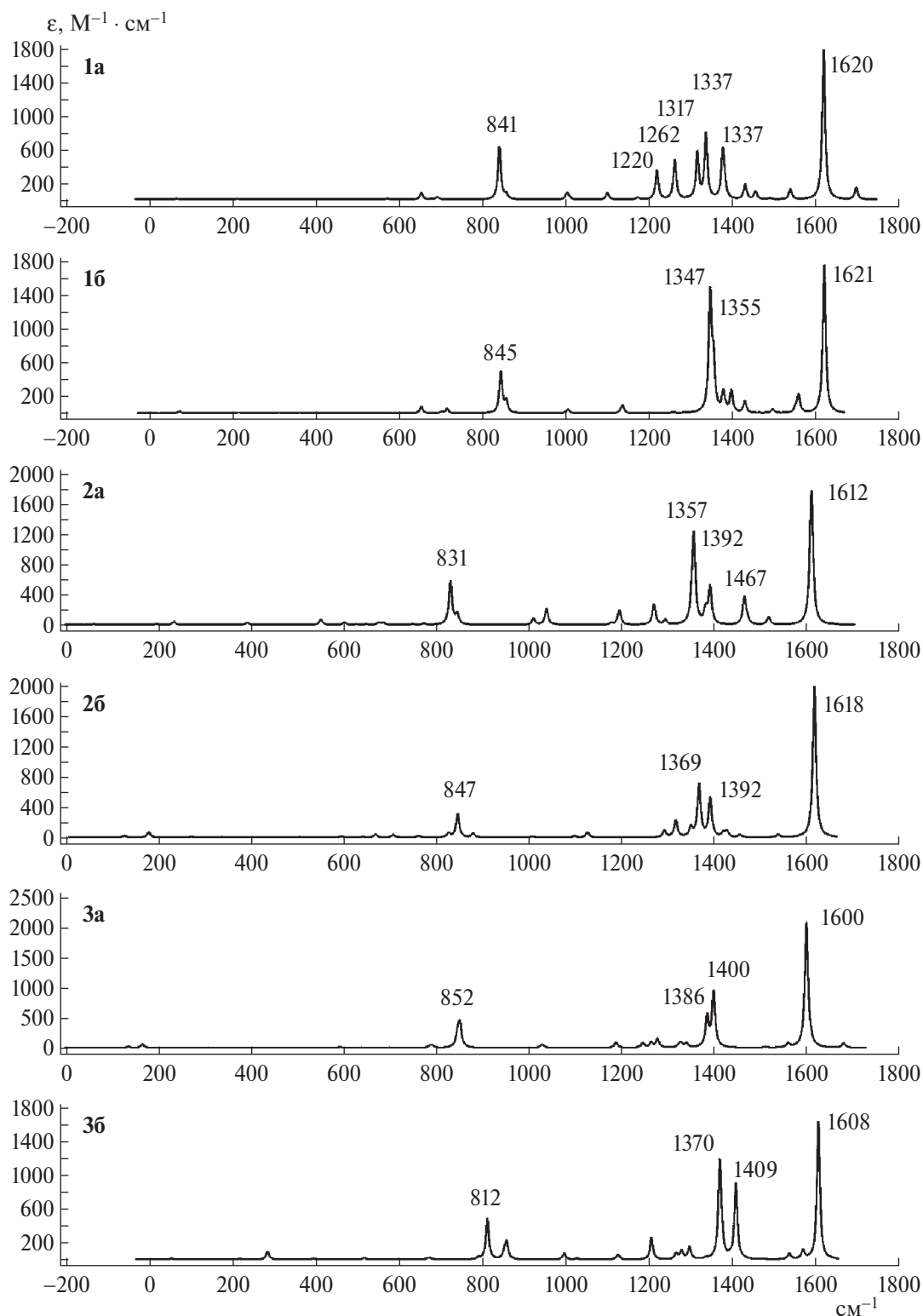


Рис. 4. ИК-спектры (ϵ — коэффициент молярной экстинкции) поглощения изомерных структур **1a,б–3a,б**.

ИК-спектры и анализ частот

На рис. 4 и 5 представлены ИК-спектры поглощения и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний молекул изучаемых изомерных струк-

тур **1a,б–3a,б**, рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(2d,p). Согласно данным, приведенным на рис. 4 и 5, для структуры **1a** характерны деформационные колебания N—O-связей нитрогрупп NO₂ при 841 см⁻¹, колебания N—N-связей тетразинового

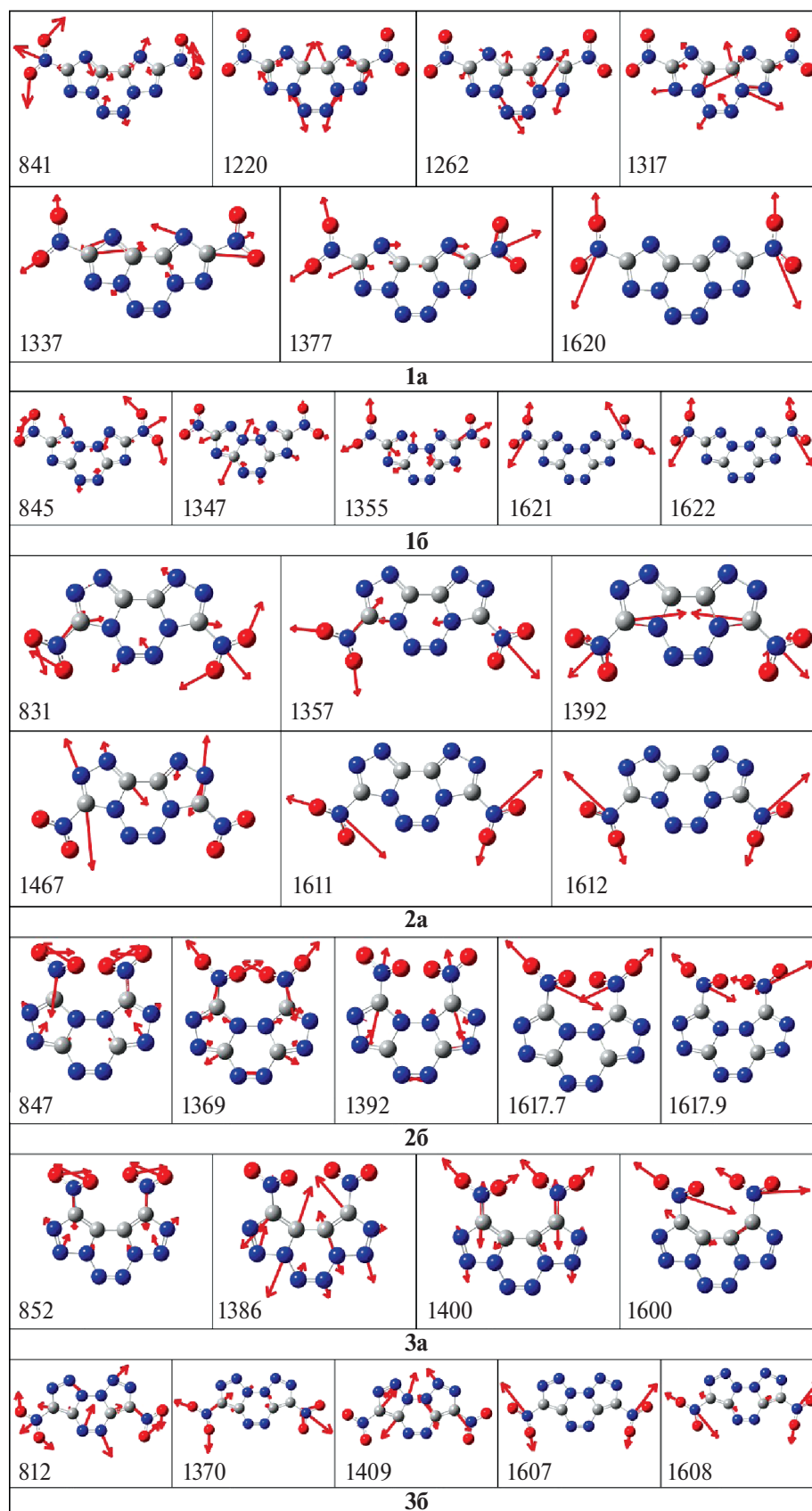


Рис. 5. Векторы смещений атомов для указанных частот (цифры на рисунках) наиболее интенсивных колебаний изомерных структур **1a,б–3a,б**.

кольца в области 1220–1262 см^{-1} , колебания N–N-связей триазольных колец при 1317 см^{-1} ; колебания C–N-связей в области 1337–1377 см^{-1} и колебания N–O-связей нитрогрупп при 1620 см^{-1} . Для структуры **1б** характерны деформационные колебания N–O-связей фрагментов NO_2 при 845 см^{-1} , колебания C–N-связей в области 1347–1355 см^{-1} и колебания N–O-связей в при 1621 см^{-1} .

Для структуры **2а** пик при 831 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям N–O-связей нитрогрупп NO_2 , колебания в области 1357–1467 см^{-1} соответствуют колебаниям C–N-связей, а пик при 1612 см^{-1} — колебаниям N–O-связей нитрогрупп. Для структуры **2б** характерны деформационные колебания N–O-связей NO_2 при 847 см^{-1} , колебания C–N-связей в области 1369–1392 см^{-1} и колебания N–O-связей NO_2 при 1618 см^{-1} .

Для структур **3а** и **3б** частоты 852 и 812 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям нитрогрупп, а пики при 1600 и 1608 см^{-1} — к колебаниям N–O-связей. Колебаниям C–N-связей на стыке тетразинового и триазольного колец соответствует пик при 1386 см^{-1} (для структуры **3а**) или при 1409 см^{-1} (для структуры **3б**), а колебаниям C–N-связей нитрогруппы соответствует полоса поглощения при 1400 см^{-1} (структура **3а**) или при 1370 см^{-1} (структура **3б**).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, проведенные квантовохимическими методами, позволили определить энтальпии образования шести изомерных динитробис(триазоло)тетразинов **1а,б–3а,б** общей формулы $\text{C}_4\text{N}_{10}\text{O}_4$ и установить значения $\Delta H_{\text{фг}}$. Также определен изомерный ряд возрастания величины энтальпии образования и выявлены структурные факторы, определяющие эту величину, такие как строение нитротриазольного фрагмента (1,2,4- или 1,2,3-триазолов) и тетразинового ядра (1,2,3,4- или 1,2,4,5-тетразин). Кроме того, для изученных структур **1а,б–3а,б** рассчитаны частоты характеристических полос колебаний в ИК-спектрах. Следует отметить, что в ряду изомеров молекулы $\text{C}_4\text{N}_{10}\text{O}_4$ величина энтальпии образования изменяется (для наиболее точных расчетов) от 850 до 1050 кДж/моль, т.е. весьма существенно. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [46–48] (проекты Enthalpy-2065 и Enthalpy-2219) и собственных вычислительных ресурсов ИПХФ РАН. В.М. Волохов, Е.С. Амосова и А.В. Волохов проводили квантовохимические исследования в соответствии с темами

госзадания № АААА-А19-119120690042-9 и № АААА-А19-119111390022-2. Расчеты ресурсоемкими методами проводились при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках проекта 20-07-00319. Д.Б. Лемперт проводил оценку энергетического потенциала соединений в рамках темы госзадания № АААА-А19-119101690058-9). Т.С. Зюбина выполняла расчет и анализ ИК-спектров и смещений атомов в рамках темы госзадания № АААА-А19-119061890019-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yin P., Zhang Q., Shreeve J.M. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. № 1. P. 4; <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00477>
2. Qu Y., Babailov S.P. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 1915; <https://doi.org/10.1039/C7TA09593G>
3. Yongjin C., Shuhong B. // Johnson Matthey Technol. Rev. 2019. V. 63. P. 51; <https://doi.org/10.1595/205651319x15421043166627>
4. Fershtat L.L., Makhova N.N. // ChemPlusChem. 2020. V. 85. № 1. P. 12; <https://doi.org/10.1002/cplu.201900542>
5. Gao H., Zhang Q., Shreeve J.M. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 4193; <https://doi.org/10.1039/C9TA12704F>
6. Zhang J., Zhou J., Bi F., Wang B. // Chin. Chem. Lett. 2020. V. 31. № 9. P. 2375; <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.01.026>
7. Zhou J., Zhang J. L., Wang B. Z. et al. // FirePhysChem. (China). 2022. V. 2. № 2. P. 83; <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.09.005>
8. Tang J., Yang H., Cui Y., Cheng G. // Mater. Chem. Front. 2021. V. 5. P. 7108; <https://doi.org/10.1039/D1QM00916H>
9. Churakov A.M., Voronin A.A., Klenov M.S., Tartakovskiy V.A. Other Tetrazines and Pentazines in Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV / Eds. Black D.S., Cossy J., Stevens C.V. Amsterdam: Elsevier Science, 2022. V. 9. P. 640; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818655-8.00064-0>
10. Злотин С.Г., Далингер И.Л., Махова Н.Н., Тартаковский В.А. // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 1–54; <https://doi.org/10.1070/RCR4908>
11. Zlotin S.G., Churakov A.M., Egorov M.P. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 731; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.001>
12. Швеиц А.О., Коннов А.А., Кленов М.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. С. 739; <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2826-3>
13. Гуляев Д.А., Кленов М.С., Чураков А.М. и др. // Там же. 2021. Т. 70. С. 1599; <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3256-6>

14. Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 18.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21090107>
15. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 24;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
16. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 35;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070128>
17. Fershtat L.L. // FirePhysChem. (China). 2023. V. 3. № 1. P. 78; <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2022.og005>
18. Chavez D.E., Bottaro J.C., Petrie M., Parrish D.A. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2015. V. 54. P. 12973; <https://doi.org/10.1002/anie.201506744>
19. Tang Y., Kumar D., Shreeve J.M. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 13684;
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b08789>
20. Tang Y.X., He C.L., Yin P. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2018. V. 19. P. 2273;
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201800347>
21. Rudakov G.F. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 450. P. 138073; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138173>
22. Volokhov V.M., Amosova E.S., Volokhov A.V. et al. // Comput. Theor. Chem. 2022. V. 1209. P. 113608; <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113608>
23. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 084108;
<https://doi.org/10.1063/1.2436888>
24. Nirwan A., Ghule V.D. // Theor. Chem. Acc. 2018. V. 137. P. 1;
<https://doi.org/10.1007/s00214-018-2300-6>
25. Suntsova M.A., Dorofeeva O.V. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. P. 313;
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00558>
26. Glorian J., Han K.T., Braun S., Baschung B. // Propellants Explos. Pyrotech. 2021. V. 46. P. 124;
<https://doi.org/10.1002/prep.202000187>
27. Irikura K.K., Frurip D.J. // Computational Thermochemistry. ACS Symposium Series 677. Washington: Amer. Chem. Soc., 1998.
28. Parallel Computational Technologies. PCT 2020. Ser. Communications in Computer and Information Science / Eds. Sokolinsky L., Zymbler M. Cham: Springer, 2020. V. 1263. P. 291;
https://doi.org/10.1007/978-3-030-55326-5_21
29. Supercomputing. RuSCDays 2020. Ser. Communications in Computer and Information Science / Eds. Voevodin V., Sobolev S. Cham: Springer, 2020. V. 1331. P. 310; https://doi.org/10.1007/978-3-030-64616-5_27
30. Лемперт Д.Б., Волохов В.М., Зюзин И.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 12. С. 1756;
<https://doi.org/10.31857/S0044461820120075>
31. Volokhov V.M., Amosova E.S., Volokhov A.V. et al. // Supercomput. Front. Innov. (Chelyabinsk). 2020. V. 7. № 4. P. 68; <https://doi.org/10.14529/jsfi200406>
32. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
33. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 69;
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21010116>
34. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648;
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
35. Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. // Ibid. P. 5612;
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
36. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215;
<https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
37. Chai J.-D., Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6615;
<https://doi.org/10.1039/B810189B>
38. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 124105;
<https://doi.org/10.1063/1.2770701>
39. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // Comput. Mol. Sci. 2011. V. 1. P. 810;
<https://doi.org/10.1002/wcms.59>
40. Montgomery Jr. J.A., Frisch M.J. et al. // J. Chem. Phys., 2000. V. 112. P. 6532;
<https://doi.org/10.1063/1.481224>
41. Petersson G.A., Malick D.K., Wilson W.G. et al. // Ibid. 1998. V. 109. P. 10570;
<https://doi.org/10.1063/1.477794>
42. Byrd E.F., Rice B.M. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 1005;
<https://doi.org/10.1021/jp0536192>
43. Byrd E.F., Rice B.M. // Ibid. 2009. V. 113. P. 5813;
<https://doi.org/10.1021/jp806520b>
44. Kiselev V.G., Goldsmith C.F. // Ibid. 2019. V. 123. P. 9818; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b08356>
45. Karton A., Martin J.M.L. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 124114. <https://doi.org/10.1063/1.3697678>
46. Ghule V.D. // Comput. Theor. Chem. 2012. V. 992. P. 92;
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.05.007>
47. Mann J., Ghule V.D., Dharavath S. // J. Phys. Chem. A. 2023. V. 127. P. 6467;
[https://doi.org/10.1021/0021-9614\(89\)90060-8](https://doi.org/10.1021/0021-9614(89)90060-8)

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF THE ENTHALPY OF FORMATION FOR 5/6/5 TRICYCLIC TETRAZINE DERIVATIVES ANNELATED WITH NITROTRIAZOLES

V. M. Volokhov^a, V. V. Parakhin^b, E. S. Amosova^a,
A. V. Volokhov^a, D. B. Lempert^a, T. S. Zyubina^a

^a Institute of problems of chemical physics Russian academy of sciences, Chernogolovka, Russia

^b N.D. Zelinskiy Institute of organic chemistry Russian academy of sciences, Moscow, Russia

The paper presents the study of the calculated physicochemical properties of new high-energy 5/6/5 tricyclic structures, which are 1,2,3,4- or 1,2,4,5-tetrazines, fused with a pair of 1H-1,2,4-, 4H-1,2,4- or 1H-1,2,3-triazoles. Values of the enthalpy of formation in the gaseous phase have been determined by high-performance quantum-chemical calculations (within Gaussian 09 program package) using various methods for solving the stationary Schrödinger equation, including G4, G4MP2, ωB97XD/aug-cc-pVTZ, CBS-APNO, CBS-QB3, CBS-4M, B3LYP/6-311+G(2d,p), M062X/6-311+G(2d,p). The results of calculations obtained by the methods of atomization and isogyric reactions have been analysed. Various calculation methods have been compared in terms of accuracy and time consumption.

Keywords: quantum-chemical calculations, enthalpy of formation, high-energy materials.

REFERENCES

1. P. Yin., Q. Zhang, J. M. Shreeve, Acc. Chem. Res. 49, 4 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00477>
2. Y. Qu, S. P. Babailov, J. Mater. Chem. A. 6, 1915 (2018). <https://doi.org/10.1039/C7TA09593>
3. C. Yongjin, B. Shuhong, Johnson Matthey Technol. Rev. 63, 51 (2019). <https://doi.org/10.1595/205651319x15421043166627>
4. L. L. Fershtat, N. N. Makhova, ChemPlusChem. 85, 12 (2020). <https://doi.org/10.1002/cplu.201900542>
5. H. Gao, Q. Zhang, J. M. Shreeve, J. Mater. Chem. A. 8, 4193 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9TA12704F>
6. J. Zhang, J. Zhou, F. Bi, B. Wang, Chin. Chem. Lett. 31, 2375 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.01.026>
7. J. Zhou, J. L. Zhang, B. Z. Wang et al., FirePhysChem. 2, 83 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.09.005>
8. J. Tang, H. Yang, Y. Cui, G. Cheng, Mater. Chem. Front. 5, 7108 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1QM00916H>
9. A. M. Churakov, A. A. Voronin, M. S. Klenov, V. A. Tartakovsky, Other Tetrazines and Pentazines in Comprehensive Heterocyclic Chemistry IV, ed. D. S. Black, J. Cossy, C. V. Stevens. Amsterdam: Elsevier Science 9 640 (2022). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818655-8.00064-0>
10. S. G. Zlotin, I. L. Dalinger, N. N. Makhova, V. A. Tartakovsky, Russ. Chem. Rev. 89, 1 (2020). <https://doi.org/10.1070/RCR4908>
11. S. G. Zlotin, A. M. Churakov, M. P. Egorov et al., Mendeleev Commun. 31, 731 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.001>
12. A. O. Shvets, A. A. Konnov, M. S. Klenov et al., Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 69, 739 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2826-3>
13. D. A. Gulyaev, M. S. Klenov, A. M. Churakov et al., Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 70, 1599 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3256-6>
14. I. N. Zyuzin, V. M. Volokhov, D. B. Lempert, Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.). 15, 810 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121050109>
15. I. N. Zyuzin, I. Yu. Gudkova, D. B. Lempert, Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.). 15, 611 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121040138>
16. V. V. Zakharov, N. V. Chukanov, G. V. Shilov, et al., Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.). 15, 622 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121040126>
17. L. L. Fershtat // FirePhysChem. (China). 3, 78 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.foc.2022.09.005>
18. D. E. Chavez, J. C. Bottaro, M. Petrie, D. A. Parrish, Angew. Chem. Int. Ed. 54, 12973 (2015). <https://doi.org/10.1002/anie.201506744>
19. Y. Tang, D. Kumar, J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. 139, 13684 (2017). <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08789>
20. Y. X. Tang, C. L. He, P. Yin et al., Eur. J. Org. Chem. 19, 2273 (2018). <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800347>
21. G. F. Rudakov et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 450. P. 138073; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138073>
22. V. M. Volokhov, E. S. Amosova, A. V. Volokhov et al., Comput. Theor. Chem. 1209, 113608 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113608>
23. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K., J. Raghavachari Chem. Phys. 126, 084108 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2436888>
24. A. Nirwan, V. D. Ghule, Theor. Chem. Acc. 137, 1 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00214-018-2300-6>
25. M. A. Suntsova, O. V. Dorofeeva, J. Chem. Eng. Data. 61, 313 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00558>
26. J. Glorian, K. T. Han, S. Braun, B. Baschung, Propellants Explos. Pyrotech. 46, 124 (2021). <https://doi.org/10.1002/prep.202000187>
27. K. K. Irikura, D. J. Frurip, Computational Thermochemistry. ACS Symposium Series 667. Washington: American Chemical Society (1998).

28. Parallel Computational Technologies. PCT 2020. Communications in Computer and Information Science, Eds L. Sokolinsky, M. Zymbler. Springer, Cham. 1263, 291 (2020).
https://doi.org/10.1007/978-3-030-55326-5_21
29. Supercomputing. RuSCDays 2020. Communications in Computer and Information Science, Eds V. Voevodin, S. Sobolev. Springer, Cham. 1331, 310 (2020).
https://doi.org/10.1007/978-3-030-64616-5_27
30. D. B. Lempert, V. M. Volokhov, I. N. Zyuzin *et al.*, Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.). 93, 1852 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1070427220120071>
31. V. M. Volokhov, E. S. Amosova, A. V. Volokhov *et al.*, Supercomput. Front. Innov. 7, 68 (2020).
<https://doi.org/10.14529/jsfi200406>
32. V. M. Volokhov, T. S. Zyubina, A. V. Volokhov *et al.*, Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.) 15, 12 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010127>
33. V. M. Volokhov, T. S. Zyubina, A. V. Volokhov *et al.*, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.). 66, 78 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S0036023621010113>
34. A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
<https://doi.org/10.1063/1.464906>
35. B. J. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 98, 5612 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.464906>
36. Y. Zhao, D. G. Truhlar, Theor. Chem. Acc. 120, 215 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
37. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 6615 (2008).
<https://doi.org/10.1039/B810189B>
38. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 127, 124105 (2007).
<https://doi.org/10.1063/1.2770701>
39. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, Comput. Mol. Sci. 1, 810 (2011). V. 1. P. 810.
<https://doi.org/10.1002/wcms.59>
40. J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, *et al.*, J. Chem. Phys. 112, 6532 (2000).
<https://doi.org/10.1063/1.481224>
41. G. A. Petersson., D. K. Malick, W. G. Wilson, *et al.*, J. Chem. Phys. 109, 10570 (1998);
<https://doi.org/10.1063/1.477794>
42. E. F. Byrd, B. M. Rice, J. Phys. Chem. A. 110, 1005 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp0536192>
43. E. F. Byrd, B. M. Rice, J. Phys. Chem. A. 113, 5813 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp806520b>
44. V. G. Kiselev, C. F. Goldsmith, J. Phys. Chem. A. 123, 9818 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b08356>
45. A. Karton, J. M. L. Martin, J. Chem. Phys. 136, 124114 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3697678>
46. V. D. Ghule, Comput. Theor. Chem. 992, 92 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.05.007>
47. J. Mann, V. D. Ghule, S. Dharavath, Phys. Chem. A. 127, 6467 (2023).
[https://doi.org/10.1021/0021-9614\(89\)90060-8](https://doi.org/10.1021/0021-9614(89)90060-8)

УДК 544.636: 620.197.3

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА КИНЕТИКУ КАТОДНОЙ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СТАЛИ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 г. Я. Г. Авдеев^{1*}, Т. А. Ненашева¹, А. Ю. Лучкин¹,
А. И. Маршаков¹, Ю. И. Кузнецов¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия

* E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 08.08.2022;
после доработки 16.09.2022;
принята в печать 20.09.2022

Разработан метод построения пространства состояний среды в реакциях сверхбыстрого многостадийного внутримолекулярного переноса электрона в средах с несколькими временами релаксации. Метод основан на расщеплении поляризационных координат на релаксационные компоненты и является обобщением двух разработанных ранее подходов, применяемых для описания многостадийных реакций и учета многокомпонентной релаксации. В рамках предложенной общей схемы рассмотрена задача о переносе заряда в модельной трехцентровой молекулярной системе в среде с двухкомпонентной функцией релаксации, описан алгоритм построения адиабатических поверхностей свободной энергии электронного состояния системы, записана система уравнений для эволюции функций распределения частиц в этих состояниях. Показано, что полученные в рамках обобщенной модели результаты воспроизводят известные решения в частных случаях.

Ключевые слова: фотоиндуцированный перенос заряда, неравновесные реакции, макро-молекулярные системы, недебаевская полярная среда.

DOI: 10.31857/S0207401X24010033 EDN: mkbsiw

ВВЕДЕНИЕ

Растворы серной кислоты широко применяются на современных предприятиях для проведения различных технологических операций. На металлургических предприятиях растворами H_2SO_4 удаляют термическую окисную пленку со стальных изделий, также эффективным способом очистки внутренних и внешних поверхностей стальных изделий от ржавчины и минеральных отложений является сернокислотная отмывка [1–5]. В качестве ингибиторов коррозии (ИК) сталей в этой среде широко исследуются азотсодержащие органические соединения различной природы [6–20]. Среди них с практической точки зрения важны четвертичные аммониевые соли (ЧАС) [21–30], часто используемые в качестве компонентов промышленных смесевых ИК. Новым и перспективным классом ингибиторов кислотной коррозии сталей, обладающих уникальными защитными свойствами, являются производные триазолов [31–35]. Эти соединения обладают уникальными свойствами, позволяя защищать различные стали в растворах минеральных кислот при температурах до 200 °C [34, 35].

Контакт стальных изделий с агрессивными водными средами часто сопровождается не только кор-

розионными потерями металла вследствие его химической реакции с компонентами среды, но и абсорбцией водорода массивом металла, что может существенно снижать его механические характеристики, делая металл хрупким [36–40]. Чаще всего абсорбция водорода сталями происходит в растворах кислот, в которых продуктом коррозии, выделяющимся на поверхности металла, является газообразный водород. Молекулярный водород образуется через стадию адсорбции атомарного водорода, который частично проникает в объем металла. Теоретические аспекты адсорбции атомарного водорода на металлических материалах различной природы обсуждаются в работах [41–44].

Ингибиторы коррозии, используемые для защиты сталей в кислых средах, должны подавлять не только общую коррозию металла, но и проникновение водорода в сталь. К сожалению, во многих исследованиях органических ИК, как правило, остается без внимания аспект их влияния на абсорбцию водорода сталью, хотя ее механические свойства являются важной характеристикой, обеспечивающей надежность эксплуатации промышленного изделия. В редких исследованиях [45–47] для азотсодержащих

органических ИК отмечается снижение ими в кислых средах проникновения водорода в сталь.

В связи с этим представляется важным выявить закономерности влияния азотсодержащих органических ИК на кинетику катодного выделения и внедрения в сталь водорода. Следует показать, как изменение кинетических параметров катодной реакции ИК скажется на ходе коррозии стали в целом, включая оценку ее скорости и влияния на абсорбцию стали водорода, а также сохранение металлом механических свойств. Детальное обсуждение влияния ИК на кинетику катодной реакции стали требует выявления и обсуждения особенностей механизма их действия. Для настоящего исследования выбраны смесь алкилбензилдиметиламмоний хлоридов (катамин АБ) и ингибитор ИФХАН-92, принадлежащий к перспективной группе соединений класса триазолов [31–35].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

В качестве рабочих электродов использовали образцы из низкоуглеродистой стали (состав, мас. %: 0.05 С, 0.03 Si, 0.38 Mn, 0.09 Ni, 0.04 S, 0.035 P, 0.05 Cr, 0.15 Cu и 0.16 Al) и из пружинной стали (состав, мас. %: 0.7 С, 1.52 Si, 0.52 Mn и 0.3 Cr). В качестве фонового электролита использовали водный 2 М раствор H_2SO_4 , который готовили из концентрированной кислоты марки “х.ч.” и дистиллята. В электрохимических исследованиях использовали деаэрированные аргоном растворы. Коррозионные испытания проводили при свободном доступе воздуха. В качестве ЧАС использовали промышленно выпускаемый продукт — катамин АБ, являющийся смесью алкилбензилдиметиламмоний хлоридов

($[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, где $n = 10–18$), и ингибитор ИФХАН-92 (производное 3-замещенного 1,2,4-триазола). Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 в раствор кислоты его вводили в виде концентрированного этанольного раствора, при этом концентрация этанола в травильном растворе составляла 0.24 моль/л.

2.2. Методы

2.2.1. Метод электрохимической десорбции водорода (метод биполярного электрода (мембраны))

Скорости внедрения водорода в металл определяли в ячейке Деванатана–Стахурского (рис. 1) [48, 49]. Использовали мембраны из низкоуглеродистой стали толщиной 0.1 мм и рабочей площадью 4.25 см^2 . Обе стороны мембраны шлифовали карбидом кремния (SiC) до зернистости #600, затем подвергали химическому травлению в 16%-ной HCl в течение 1 мин и тщательно промывали дистиллированной водой. Далее на диффузионной стороне мембраны электрохимически осаждали слой палладия в течение 100 с при постоянной плотности тока $25\text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Раствор для палладирования содержал $25\text{ г} \cdot \text{л}^{-1} PdCl_2$ и $20\text{ г} \cdot \text{л}^{-1} NH_4Cl$; pH раствора доводили до 8.5, добавляя необходимое количество NH_4OH . Перед испытаниями мембраны, покрытые Pd, дегазировали при комнатной температуре в течение не менее двух сут.

Диффузионная часть ячейки была заполнена 0.1 М раствором NaOH, а мембрана поляризовалась при потенциале 0.45 В. Поток водорода на выходной поверхности измеряли с учетом фонового тока, который не превышал $0.5\text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$.

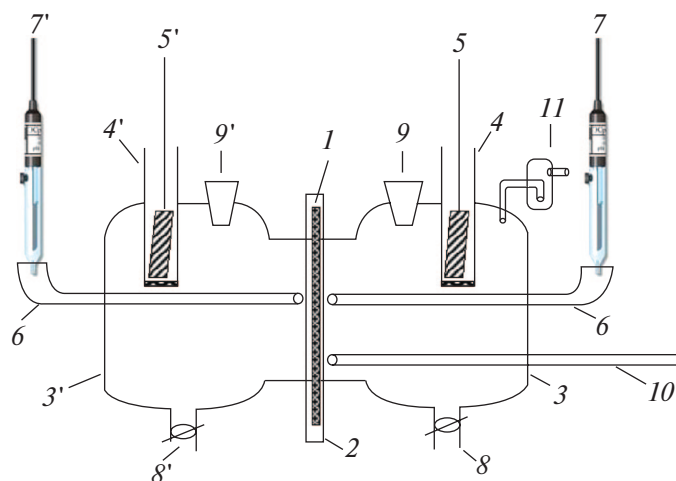


Рис. 1. Электрохимическая ячейка Деванатана–Стахурского: 1 — рабочий электрод (мембрана); 2 — тefлоновый держатель; 3 — рабочая часть ячейки; 3' — диффузионная часть ячейки; 4, 4' — ячейка вспомогательного электрода; 5, 5' — электрод вспомогательный; 6, 6' — электролитический ключ; 7, 7' — электрод сравнения; 8, 8' — кран для слива раствора; 9, 9' — ввод раствора в ячейку; 10 — ввод аргона в ячейку; 11 — гидрозатвор.

Задавая постоянный потенциал (E) на рабочей стороне мембраны, измеряли катодный ток (i_c). Для заполнения водородных ловушек, существующих как в объеме металла, так и на ее поверхности, перед началом измерений на рабочей стороне мембраны задавали потенциал -0.4 В и выдерживали до установления стационарного значения тока проникновения водорода (i_p) в течение 60 мин. Затем потенциал рабочей стороны мембраны смещали от $E = -0.4$ В в положительную сторону. Катодные кривые и зависимость i_p от E получали с шагом приращения 20 мВ и временем экспозиции 30 мин.

Для электрохимических измерений использовали потенциостат IPC Pro MF производства ООО “Кронас” (Москва, Россия).

2.2.2. Спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ)

Исследования адсорбции ИФХАН-92 проводили методом СЭИ с использованием потенциостата IPC Pro MF, совмещенного с анализатором частотного отклика FRA, на вращающемся (1000 об/мин) дисковом электроде из низкоуглеродистой стали рабочей площадью 0.64 см^2 . Перед опытом электрод зачищали на абразивных кругах разной зернистости, полировали алмазной пастой АСМ 0.5/0 и обезжиривали ацетоном. Для предотвращения растворения стального электрода он всегда находился при катодной поляризации ($E = -0.30$ В). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный, в качестве вспомогательного — платиновый. Электрохимический импеданс стального электрода измеряли в диапазоне частот 10 мГц — 3 кГц с амплитудой переменного напряжения 0.020 В. Обработку результатов измерений импеданса проводили по программе Dummy Circuits Solver, Version 1.7. Стальной электрод помещали в раствор кислоты и выдерживали его до установления стационарного спектра импеданса (не более 2 ч), после чего вводили в раствор необходимую концентрацию ИК, C_{inh} , и выдерживали электрод до получения стационарного спектра (не более 3 ч). Опыты проводили в деаэрированных аргоном 2 М растворах H_2SO_4 при $t = (22 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Степень заполнения поверхности ИК (θ_{inh}) определяли по формуле

$$\theta_{inh} = \frac{C_{dl}^0 - C_{dl}'}{C_{dl}^0 - C_{dl}''}, \quad (1)$$

где C_{dl}^0 , C_{dl}' и C_{dl}'' — емкость стального электрода в оновом растворе, в ингибированном растворе и в условиях предельной адсорбции ИК на металле соответственно.

Удельную емкость стального электрода рассчитывали по формуле

$$C_{dl}^{уд} = \frac{C_{dl}}{S}, \quad (2)$$

где C_{dl} — емкость стального электрода, S — его площадь.

2.2.3. Определение степени заполнения поверхности стали ингибитором по данным стационарных значений катодного тока

Для технического облегчения определения степени заполнения поверхности низкоуглеродистой стали исследуемыми ИК расчет этих величин проводили также по спаду катодного тока (при $E = -0.30$ В) в присутствии ИК:

$$\theta_{inh} = (i_{c,o} - i_{c,inh}) / i_{c,o}, \quad (3)$$

где $i_{c,o}$ и $i_{c,inh}$ — плотность катодного тока в фоновом растворе и с изучаемой добавкой соответственно.

В расчетах использовали значения катодных токов на низкоуглеродистой стали, полученных в исследованиях, описанных в п. 2.2.1. При этом делалось допущение о преимущественно блокировочном механизме действия изучаемых добавок. Результаты, полученные таким способом для адсорбции ИФХАН-92 на стали, хорошо коррелируют с данными, полученными методом СЭИ (см. ниже п. 2.2.7). Это позволило нам в дальнейших исследованиях использовать значения θ_{inh} для катамина АБ, полученные по отношению катодных токов в ингибированном растворе и в фоновом растворе.

2.2.4. Гравиметрический метод

Скорость коррозии пружинной стали определяли по массопотере образцов (не менее трех образцов на точку) толщиной 0.5 мм и рабочей площадью 17.6 см^2 в 2 М растворе H_2SO_4 :

$$\rho = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (4)$$

где Δm — изменение массы образца, τ — длительность коррозионных испытаний.

Перед началом опыта в течении 1 мин активировали поверхность смесью ацетона и концентрированной HCl (10:1), затем вытирали насухо хлопковой тканью.

Эффективность ИК оценивали по величине степени торможения

$$Z = [(\rho_0 - \rho_{inh}) \rho_0^{-1}] \cdot 100\%, \quad (5)$$

где ρ_0 и ρ_{inh} — скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

2.2.5. Определение количества абсорбированного металлом водорода методом вакуумной экстракции

Степень наводороживания пружинных сталей определяли методом вакуумной экстракции. После коррозионных испытаний образец помещали в сосуд, из которого откачивали воздух до остаточного давления $1.33 \cdot 10^{-4}$ Па, и нагревали до температуры $t = 500$ °С. Количество водорода, выделяющееся при нагревании образца в вакууме, оценивали по изменению давления за 10 мин (P_{total}), измеряемому манометром Мак-Леода при постоянном объеме вакуумной части системы. Давление выделившегося водорода (P_{H_2}) рассчитывали по изменению общего давления (P_{total}) по формуле

$$P_{H_2} = P_{total} - P_{correct}, \quad (6)$$

где $P_{correct}$ — поправка холостого опыта.

Мольную концентрацию атомов водорода в объеме стали (моль $\cdot$ см $^{-3}$) рассчитывали по формуле

$$C_H^v = F P_{H_2} V^{-1}, \quad (7)$$

где F — эмпирическая константа, связанная с объемом аналитической части установки; V — объем стального образца.

Данные по наводороживанию металлов приводятся с поправкой на металлургический водород, которая для пружинной стали составляет $2.4 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ см $^{-3}$.

Степень защиты стали от наводороживания определяли по формуле

$$Z_H^v = [(C_H^v - C_{H,inh}^v) C_H^{v-1}] \cdot 100\%, \quad (8)$$

где C_H^v и $C_{H,inh}^v$ — мольная концентрация водорода в объеме стали после выдержки в фоновом и в ингибированном растворах.

2.2.6. Определение механических свойств стали (пластичность)

Пластичность пружинной стали (p) оценивали на приборе НГ-1-3М по числу перегибов до разрушения ленточных образцов в исходном состоянии (N_0) и после их выдержки в 2 М растворе H_2SO_4 (N):

$$p = [N(N_0)^{-1}] \cdot 100\%. \quad (9)$$

Для исследуемой пружинной стали среднее значение $N_0 = 87$.

2.2.7. Вольтамперометрические исследования

Электрохимические измерения проводили на плоских образцах из пружинной стали в деаэрированных, перемешиваемых магнитной мешалкой 2 М

растворах H_2SO_4 при $t = 25$ °С. Предварительно зачищенный и обезжиренный ацетоном электрод выдерживали в течение 30 мин в исследуемом растворе. Кривые анодной поляризации снимали при помощи потенциостата ЭЛ-02.061 со скоростью динамического сканирования потенциала 0.0005 В $\cdot$ с $^{-1}$. Влияние ИК на скорость электродных реакций пружинной стали в растворе кислоты оценивали, используя коэффициент торможения:

$$\gamma = i_{a,0} (i_{a,inh})^{-1}, \quad (10)$$

где $i_{a,0}$ и $i_{a,inh}$ — плотность анодного тока в фоновом растворе и в растворе, содержащем ИК.

2.2.8. Исследования поверхности стали методом РФЭ

Анализ количественного и качественного состава поверхностных слоев, формируемых ингибитором ИФХАН-92 на низкоуглеродистой стали, был проведен с помощью рентгенофотозлектронной (РФЭ) спектроскопии. Для этого был использован оже-микроскоп НВ-100, производства компании Vacuum Generators (Great Britain), снабженный дополнительной камерой для регистрации РФЭ-спектров. Вакуум в аналитической камере был высокого уровня 10^{-9} Торр. В качестве источника возбуждения использовали Al-анод, мощность которого составляла 200 Вт. Энергия пропускания анализатора устанавливалась равной 50 эВ. Образцы для РФЭ-исследований представляли собой дисковые электроды (низкоуглеродистая сталь, диаметр — 10 мм). Предварительная обработка образцов была такой же, как для электрохимических исследований.

Энергию связи электронов ($E_{св}$), выбиваемых с внутренних оболочек атомов, калибровали по РФЭ-пику $C(1s)$ -электронов, энергия связи которого принималась равной 285.0 эВ и который обусловлен осевшими слоями паров диффузионного масла. Спектрометр откалиброван по энергиям связи $E_{св}$ $Cu(2p_{3/2})$ — 932.7 и $Au(4f_{7/2})$ — 84.0 эВ, образцов меди и золота, очищенных от поверхностных загрязнений ионами аргона. Были измерены характеристические пики следующих элементов: $C(1s)$, $O(1s)$, $Fe(2p)$, $N(1s)$, $S(2p)$. Для количественной оценки были использованы значения сечений фотоионизации соответствующих электронных оболочек, приведенные в работе [50]. Интегральные интенсивности пиков были получены после вычитания фоновой интенсивности по методу Ширли [51] и путем подгонки наблюдаемых пиков кривыми Гаусса с вкладом компоненты Лоренца. Для расчета толщин пленок использовались интегральные площади под пиками $C(1s)$, $O(1s)$, $Fe(2p)$, $N(1s)$, $S(2p)$.

Важным элементом таких исследований является длительная (до 18 мин) ультразвуковая отмывка в дистиллированной воде поверхности металлических образцов от ИК. В течение такой процедуры с поверхности образцов, предварительно выдержанных в ингибированном растворе кислоты, удаляются молекулы ИК, удерживаемые на поверхности металла физическими силами. Молекулы ИК, связанные с поверхностью металла химическими силами, в ходе ультразвуковой очистки поверхности не удаляются.

Все электродные потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кинетика катодного выделения и внедрения водорода в металл

На рис. 2 и 3 представлены полученные поляризационные кривые и зависимости скорости внедрения водорода в сталь от потенциала в растворе

серной кислоты и с добавками (0.01–10 мМ) органических ИК (катамин АБ и ИФХАН-92). Из этих рисунков видно, что с увеличением концентрации ИК катодный ток и скорость внедрения водорода в металл существенно уменьшаются. При введении незначительного количества катамин АБ ($C_{inh} = 0.05$ мМ) наблюдается резкое уменьшение скоростей катодного выделения водорода (i_c) и проникновения водорода в металл (i_p) по всей изученной области потенциалов (E). При больших значениях C_{inh} эффект от введения ИК менее ощутим (рис. 2). С увеличением содержания в растворе кислоты ИФХАН-92 величины i_c и i_p уменьшаются более плавно (рис. 3).

3.2. Основы IPZ анализа

Катодное выделение водорода на железе в кислотах протекает по механизму разряд — химическая рекомбинация, сдвоенный контроль скорости или медленный разряд — необратимая химическая ре-

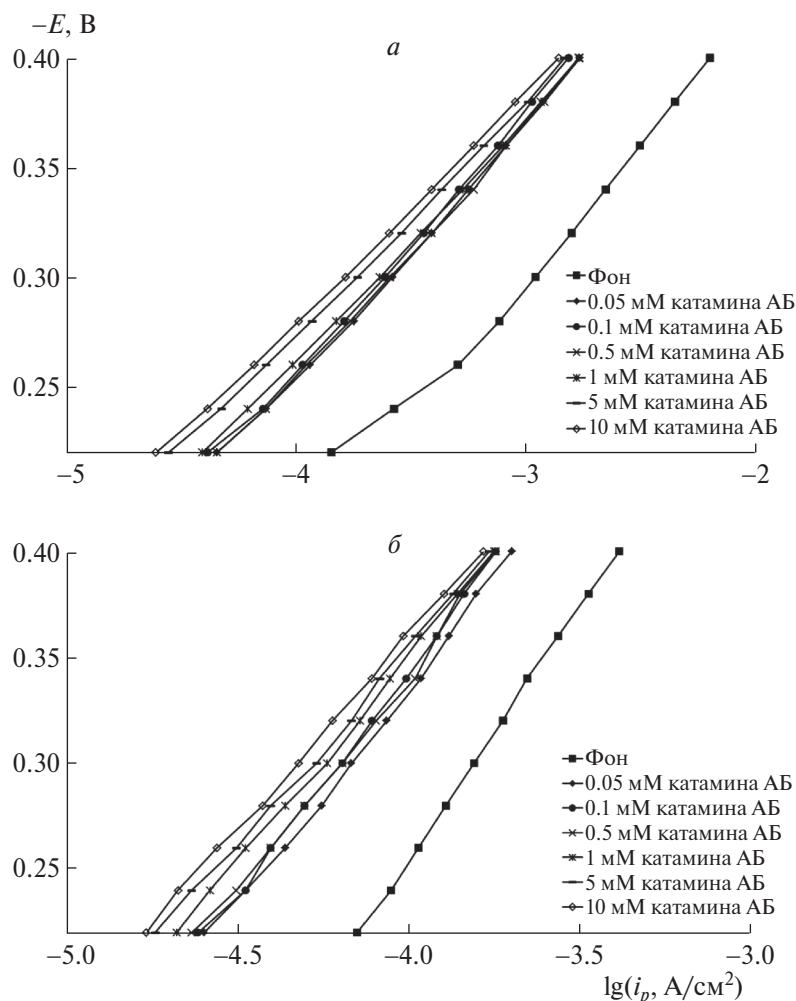


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые (а) и зависимости скорости внедрения водорода в железо от потенциала стальной мембраны (б) в 2 М H_2SO_4 , содержащей катамин АБ.

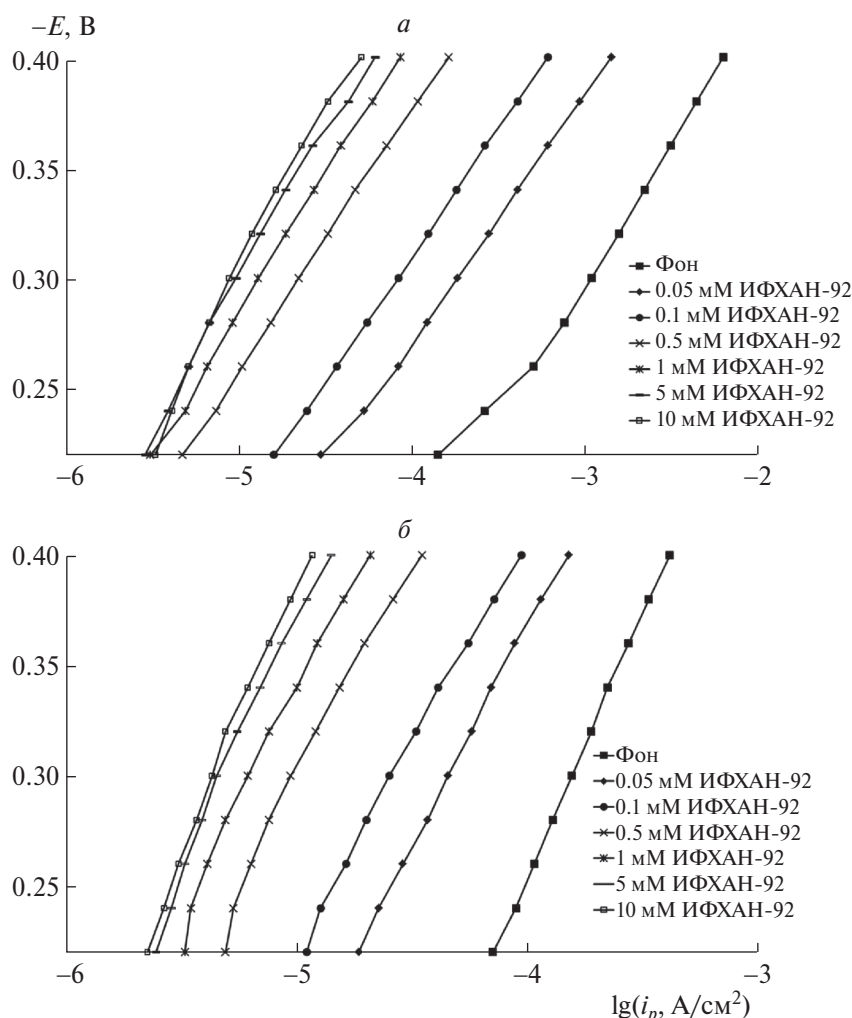


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые (а) и зависимости скорости внедрения водорода в железо от потенциала стальной мембраны (б) в 2 М H_2SO_4 , содержащей ИФХАН-92.

комбинация [52–55]. Константы скорости стадии разряда ионов H^+ и химической рекомбинации атомов водорода могут быть определены методом IPZ-анализа при сравнении катодной поляризационной кривой и зависимости тока внедрения водорода в металл от потенциала [52]. Этот анализ может быть применен и в тех случаях, когда часть поверхности электрода блокирована каким-либо адсорбированным веществом, например ИК [46]. При этом предполагается, что разряд ионов H^+ происходит на поверхности металла, не занятой адсорбированным атомарным водородом. Введение в раствор ИК не изменяет механизм этой реакции. Влияние его на скорость разряда ионов H^+ (i_c) описывается выражением [56]

$$i_c = i_{c,0} (1 - \theta_{inh})^{r_1} \exp(-s_1 \theta_{inh}), \quad (11)$$

где r_1 — число адсорбционных мест, которые занимает на поверхности ион водорода, s_1 — параметр, который характеризует изменение макросвойств

поверхностного слоя и учитывает возможность специфического взаимодействия между активированным комплексом и молекулами адсорбата.

Очевидно, что если учесть “блокирующее” действие как атомарного водорода, так и частиц ИК на скорость разряда ионов H^+ , получается

$$i_c = Fk_c a_{\text{H}^+} [(1 - \theta_{inh})^{r_1} - \theta_{\text{H}}] \exp(-\alpha FE/RT), \quad (12)$$

где $k_c = k_{c,0} \exp(-s_1 \theta_{inh})$ — константа скорости разряда ионов водорода в растворе ИК при постоянной кислотности раствора, a_{H^+} — активность ионов водорода, θ_{H} — степень заполнения водородом поверхности электрода, α — коэффициент переноса реакции разряда ионов водорода, F — константа Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

При необратимости протекания реакции химической рекомбинации атомов H ее скорость определяется как

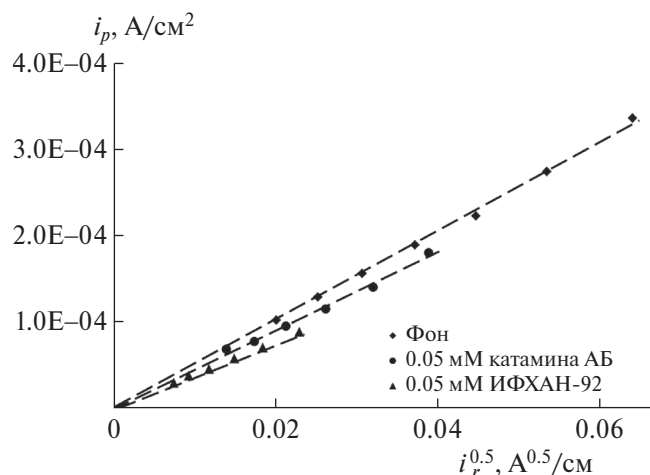


Рис. 4. Зависимость тока проникновения водорода через мембрану от скорости его химической рекомбинации в 2 М H_2SO_4 , содержащей катамин АБ и ИФХАН-92.

$$i_r = Fk_r(\theta_H)^2, \quad (13)$$

где k_r — константа скорости химической рекомбинации атомов Н.

Скорость перехода водорода через поверхность металла (i_p) и его стационарная диффузия в мембране описываются соотношениями

$$i_p = F(k_{ads}\theta_H - k_{des}C_H^s) \quad (14)$$

$$\text{и } i_p = FDC_H^sL^{-1}, \quad (15)$$

где k_{abs} и k_{des} — константы абсорбции и десорбции водорода из фазы металла, C_H^s — концентрация диффузионно-подвижного водорода в фазе металла около катодно-поляризуемой поверхности мембраны, L — толщина мембраны, D — коэффициент диффузии водорода в металле.

Из уравнений (14) и (15) вытекает, что

$$\theta_H = \frac{k_{des} + D/L}{k_{abs}} C_H^s = kC_H^s, \quad (16)$$

где k — кинетико-диффузионная константа, которая показывает соотношение концентраций атомов водорода на поверхности и в фазе металла.

Используя уравнения (12), (13), (15), (16), для стационарных условий ($i_c = i_p + i_r$) можно получить [52, 54, 57]

$$i_c \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) = Fk_1a_{H^+}(1 - \theta_{inh})^{r_1} - \frac{k_1a_{H^+}kL}{D}i_p, \quad (17)$$

$$i_p = \frac{D\sqrt{F}}{Lk\sqrt{k_r}}\sqrt{i_c - i_p} = \frac{D\sqrt{F}}{Lk\sqrt{k_r}}\sqrt{i_r}. \quad (18)$$

Объединяя уравнения (12), (13), (15), (16), получаем выражение для расчета степени заполнения поверхности стали водородом:

$$\theta_H = \frac{-\left(k_{1,i} + \frac{D}{Lk}\right) + \sqrt{\left(k_{1,i} + \frac{D}{Lk}\right)^2 + 4k_rk_{1,i}(1 - \theta_{inh})^{r_1}}}{2k_r}. \quad (19)$$

где

$$k_{1,i} = k_1a_{H^+} \exp\left(\frac{\alpha FE_i}{RT}\right)$$

— формальная константа скорости реакции разряда ионов водорода при потенциале E_i .

Поверхностную концентрацию диффузионно-подвижного водорода в металле C_H^s , можно рассчитать из значений i_p , используя уравнение (15), или из значений θ_H , используя уравнение (16).

3.3. Расчет констант скорости основных стадий катодного выделения и внедрения водорода в сталь, степени заполнения поверхности стали водородом и поверхностной концентрации диффузионно-подвижного водорода в металле

Во всех изученных растворах, как в фоновом, так и в содержащих ИК, можно применить IPZ-анализ экспериментальных данных (рис. 2 и 3), поскольку в соответствии с уравнением (18) зависимости i_p от $i_r^{0.5}$ достаточно близки к линейным и проходят через начало координат. В качестве примера, приведены зависимости i_p от $i_r^{0.5}$, полученные в фоновом растворе и в растворах, содержащих 0.05 мМ ИК (рис. 4). При сопоставлении величин $dE/d\log i_c$ (рис. 2а и 3а) и $dE/d\log i_p$ (рис. 2б и 3б) были рассчитаны коэффициенты переноса α , описанным в ра-

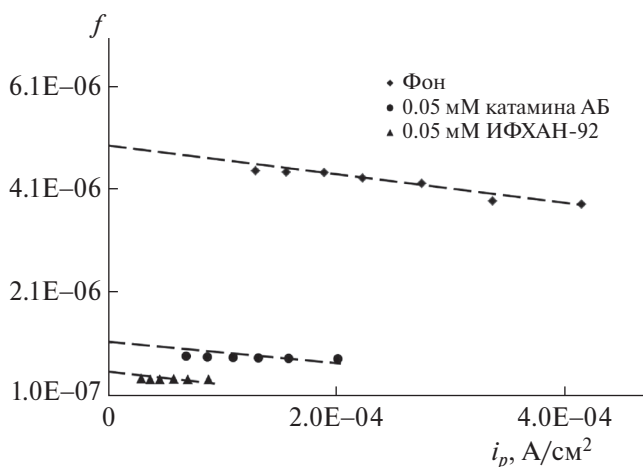


Рис. 5. Зависимость функции $f = i_c \exp(\alpha FE/RT)$ от тока проникновения водорода через мембрану в 2 М H_2SO_4 , содержащей катамин АБ и ИФХАН-92.

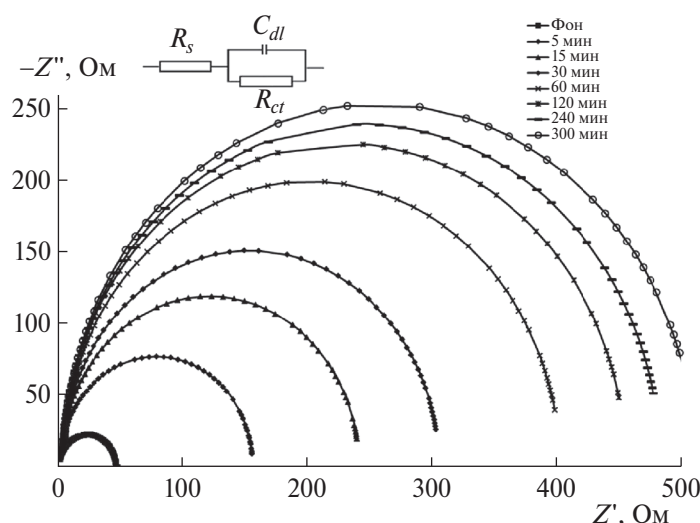


Рис. 6. Эквивалентная электрическая схема и диаграммы Найквиста стального электрода (0.64 см^2 , $E = -0.30 \text{ В}$) 2 М H_2SO_4 , снятые после введения в раствор 0.05 мМ ИФХАН-92 с различным временем выдержки.

боте [52] методом с использованием которых построены зависимости $f = i_c \exp(\alpha FE/RT)$ от i_p . Пример обработки экспериментальных данных представлен на рис. 5. Аналогичные зависимости были получены для всех изученных растворов и концентраций ИК.

Для расчета констант k_1 , k_r и k по уравнениям (17) и (18) необходимо знать степень заполнения поверхности металла ингибитором (θ_{inh}). В растворах, содержащих ИФХАН-92, для определения θ_{inh} использовали метод спектроскопии электрохимического импеданса. Спектры импеданса стального электрода в фоновом и ингибированных ИФХАН-92 2 М растворах H_2SO_4 , представленные в виде диаграмм Найквиста, являются идеальными полуокружностями и описываются простой эквивалентной схемой, которая включает емкость двойного электрического слоя (C_{dl}), сопротивление реакции (R_{ct}) и сопротивление раствора (R_s), рис. 6.

В растворе кислоты в присутствии ИФХАН-92 увеличение времени выдержки стального электрода приводит к увеличению радиуса годографа, что указывает на достаточно медленное протекание процесса адсорбции ИК во времени. Поэтому выдержку электрода в ингибированном растворе кислоты проводили до установления стационарного значения его емкости. Стационарные величины θ_{inh} , рассчитанные по уравнению (1), даны в табл. 1, а зависимость степени заполнения поверхности стали ИФХАН-92 от его концентрации в коррозионной среде (изотерма адсорбции) представлена на рис. 7.

Изотерма адсорбции ИФХАН-92 была получена для тех же растворов путем сопоставления стационарных катодных токов при $E = -0.30 \text{ В}$. Рассчитан-

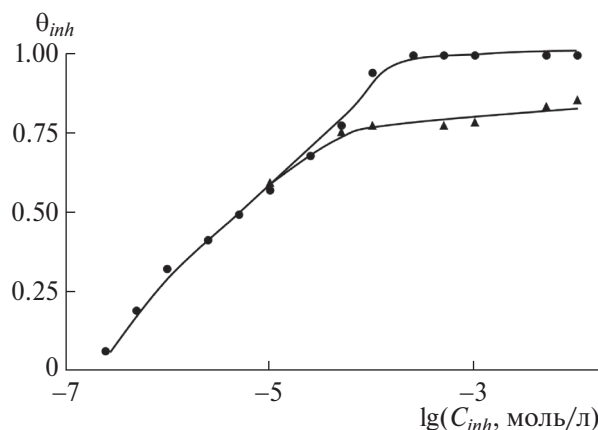


Рис. 7. Изотерма адсорбции катинамина АБ (▲) и ИФХАН-92 (●) на низкоуглеродистой стали ($E = -0.30 \text{ В}$) из 2 М H_2SO_4 .

ные по уравнениям (1) и (3) величины θ_{inh} для ИФХАН-92 удовлетворительно совпали между собой. Поэтому величины θ_{inh} для катинамина АБ рассчитывались только по уравнению (3) и приведены в табл. 1, а изотерма адсорбции катинамина АБ показана на рис. 7.

Используя величины α и θ_{inh} (табл. 1) и принимая $r_1 = 0.3$ [58], из наклона прямых зависимости f от i_p (как на рис. 5) и отрезка, отсекаемого на оси ординат (при $i_p = 0$), в соответствии с уравнением (18) рассчитывали $k_{c,i}$ и k , значения которых приведены в табл. 1 для $E = -0.30 \text{ В}$.

Используя полученные значения k и принимая, что стационарный коэффициент диффузии водорода в мембране $D = 7.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [59], из наклона зависимостей i_p от $i_r^{0.5}$ (рис. 4) в соответствии с уравнением (17) определяли величины k_r (табл. 1). Были

Таблица 1. Значения кинетических констант, степени заполнения поверхности металла ингибитором коррозии (θ_{inh}) и атомами водорода (θ_H), поверхностной концентрации диффузионно-подвижного водорода (C_H^s) при катодной поляризации ($E = -0.30$ В) низкоуглеродистой стали в 2 М H_2SO_4 , содержащей катамин АБ и ИФХАН-92

Добавка	θ_{inh}	$k_{1,i}$, моль · см ⁻² · с ⁻¹	k , см ³ · моль ⁻¹	k_r , моль · см ⁻² · с ⁻¹	$\theta_H \cdot 100$	C_H^s , моль · см ⁻³
Фон		1.14 E-08	1.50 E+05	7.05 E-06	3,65	2.34 E-07
Катамин АБ						
+ 0.05 мМ	0.75	2.70 E-09	1.73 E+05	6.91 E-06	1.51	9.77 E-08
+ 0.1 мМ	0.77	2.52 E-09	2.17 E+05	4.67 E-06	1.75	9.13 E-08
+ 0.5 мМ	0.77	2.49 E-09	2.31 E+05	4.61 E-06	1.76	8.85 E-08
+ 1 мМ	0.78	2.39 E-09	2.72 E+05	3.59 E-06	1.96	8.22 E-08
+ 5 мМ	0.83	1.91 E-09	3.75 E+05	2.11 E-06	2.19	7.20 E-08
+ 10 мМ	0.85	1.69 E-09	3.85 E+05	2.14 E-06	2.02	6.46 E-08
ИФХАН-92						
+ 0.05 мМ	0.77	1.91 E-09	2.67 E+05	4.52 E-06	1.57	6.54 E-08
+ 0.1 мМ	0.90	8.67 E-10	3.75 E+05	2.47 E-06	1.28	3.87 E-08
+ 0.5 мМ	0.99	2.28 E-10	2.24 E+06	1.22 E-07	2.58	1.40 E-08
+ 1 мМ	0.99	1.34 E-10	2.73 E+06	1.10 E-07	1.87	8.96 E-09
+ 5 мМ	0.99	9.94 E-11	3.69 E+06	9.46 E-08	1.61	6.39 E-09
+ 10 мМ	0.99	9.10 E-11	4.67 E+06	6.34 E-08	1.64	5.94 E-09

Таблица 2. Влияние добавки 5 мМ ИК на коррозию, наводороживание и пластичность пружинной стали в 2М H_2SO_4 при 25 °С

Добавка	ρ , г · м ⁻² · ч ⁻¹	$Z_{кор}$, %	C_H^v , моль · см ⁻³	Z_H^v , %	p , %
—	35.3	—	1.92 E-05	—	—*
5 мМ катамина АБ	9.2	73.9	9.26 E-06	51.8	—
5 мМ ИФХАН-92	0.71	98.0	4.20 E-07	97.8	32

* Полная потеря пластичности.

получены кинетические константы основных стадий выделения и внедрения водорода в металл как в фоновом растворе, так и в растворах, содержащих раз-
личное количество ИК.

С использованием значений констант и уравне-
ния (19), рассчитаны величины θ_H на катодно-по-
ляризуемой поверхности стали при $E = -0.30$ В в фо-
новом 2 М растворе H_2SO_4 и в присутствии ИК
(табл. 1). Видно, что введение ИК уменьшает θ_H
примерно в 2 раза. Вместе с тем увеличение C_{inh}
не приводит к существенному снижению θ_H . Это
связано с суперпозицией двух эффектов: уменьше-
ние константы скорости разряда ионов H^+ , что сни-
жает степень заполнения поверхности металла во-
дородом, и уменьшение константы рекомбинации
атомов Н. Последний эффект должен увеличивать
время “жизни” атомов Н на поверхности металла и,
следовательно, значение θ_H .

Величины подповерхностной концентрации во-
дорода в стали C_H^s , рассчитанные как по уравнению

(15), так и по уравнению (16), практически совпа-
дают между собой и различаются не более чем на 10%
(в табл. 1 приведены средние значения C_H^s). Как сле-
дует из табл. 1, увеличение C_{inh} монотонно снижает
 C_H^s , поскольку уменьшается константа скорости
разряда ионов H^+ и увеличивается константа k , т.е.
снижается концентрация водорода в объеме металла
при постоянной величине θ_H . Последний эффект
объяснялся тем, что ИК блокирует центры абсор-
бции водорода и затрудняет переход атомов Н с по-
верхности в фазу металла.

При введении катамина АБ в раствор серной ки-
слоты концентрация водорода в металле уменьша-
ется в несколько раз. Более эффективным ингиби-
тором абсорбции водорода является ИФХАН-92.
Так, при введении в раствор H_2SO_4 5 мМ ИФХАН-92
значение C_H^s уменьшается больше чем в 30 раз
(табл. 1). Значительное снижение концентрации
диффузионно-подвижного водорода в металле
должно положительно сказаться на механических

свойствах металла, в частности на устойчивости к коррозионному растрескиванию под напряжением.

3.4. Влияние ингибиторов на коррозионные и механические свойства стали

Снижение исследуемыми ИК скорости внедрения водорода в металл наиболее заметно для склонных к наводороживанию пружинных сталей. Действительно, изучение коррозии пружинной стали в 2 М растворе H_2SO_4 показало, что эти ИК уменьшают коррозионную потерю массы металла (ρ) и концентрацию водорода в объеме металла, C_H^V (табл. 2). Надо подчеркнуть, что в присутствии катамина АБ в крайне агрессивном по отношению к стали 2 М растворе H_2SO_4 пластические свойства металла (ρ) утрачиваются полностью, а в присутствии ИФХАН-92 частично — сохраняются (табл. 2). Следовательно, ИФХАН-92 наиболее эффективен как ИК и ингибитор абсорбции водорода. Полученные результаты согласуются с данными п. 3.3, т.е. оба ингибитора уменьшают как диффузионно-подвижную концентрацию водорода C_H^S , так и общее содержание водорода C_H^V в металле, а ИФХАН-92 как более эффективный ингибитор позволяет частично сохранить пластичность пружинной стали.

3.5. Влияние ИК на скорость электродных реакций стали

Как видно из (рис. 8), присутствие ИК в 2М растворе H_2SO_4 тормозит скорости как катодной, так и анодной реакции на пружинной стали. Добавки катамина АБ и ИФХАН-92 снижают скорость анодной ионизации стали, например при $E = -0.10$ В в 42 и 130 раз соответственно. Скорость катодной реакции при $E = -0.30$ В уменьшается в присутствии этих ИК

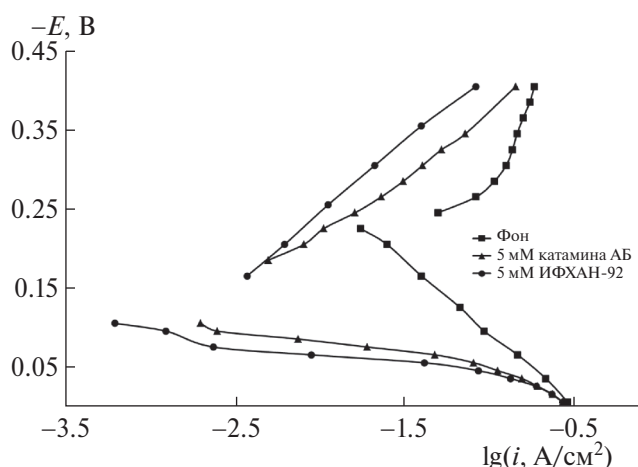


Рис. 8. Анодные и катодные поляризационные кривые на пружинной стали при $t = 25^\circ C$ в 2 М H_2SO_4 без и в присутствии 5 мМ катамина АБ и ИФХАН-92.

в 3.1 и 5.9 раз. Видно, что при прочих равных условиях влияние ИФХАН-92 на электродные реакции пружинной стали существеннее, чем для катамина АБ. Как следствие, массопотеря образцов стали в растворах H_2SO_4 , содержащих ИФХАН-92 минимальна, что отмечается в п. 3.4.

3.6. Природа адсорбционного взаимодействия ингибитора ИФХАН-92 с поверхностью стали

Для понимания причин эффективного торможения электродных реакций на поверхности стали ИФХАН-92 необходимо определить природу адсорбционного взаимодействия его с поверхностью металла. Адсорбция ИФХАН-92 на поверхности низкоуглеродистой стали при средних степенях заполнения поверхности металла ИК подчиняется изотерме Темкина:

$$\theta_{inh} = f_n^{-1} \ln(B C_{inh}), \quad (20)$$

где f_n — фактор неоднородности поверхности, B — константа адсорбционного равновесия. Рассчитанное значение параметра f_n составляет 7.56, а B равно $8.74 \cdot 10^6$ л · моль $^{-1}$. Свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_{ads}$) была рассчитана с помощью соотношения

$$-\Delta G_{ads} = RT \ln 55.5 B \quad (21)$$

и составляет 49 кДж · моль $^{-1}$.

Полученная величина $-\Delta G_{ads}$ для ИФХАН-92 на стали позволяет предположить хемосорбционный характер взаимодействия поверхности стали и молекул ИФХАН-92, поскольку она больше 40 кДж/моль. Именно такой способ взаимодействия ИК с поверхностью сталей позволяет получать наиболее высокий защитный эффект, что и наблюдалось нами.

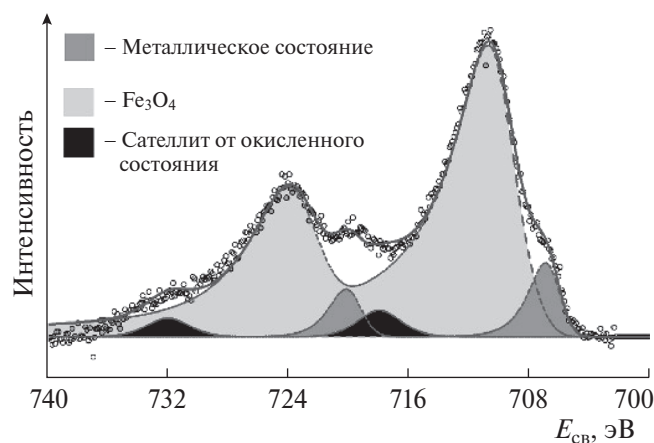


Рис. 9. Стандартный РФЭ-спектр электронов $Fe(2p_{3/2})$ (спин орбитальное расщепление — дуплет) поверхности низкоуглеродистой стали после предварительной адсорбции ИК (2 М H_2SO_4 + 5 мМ ИФХАН-92, $25^\circ C$, 24 ч).

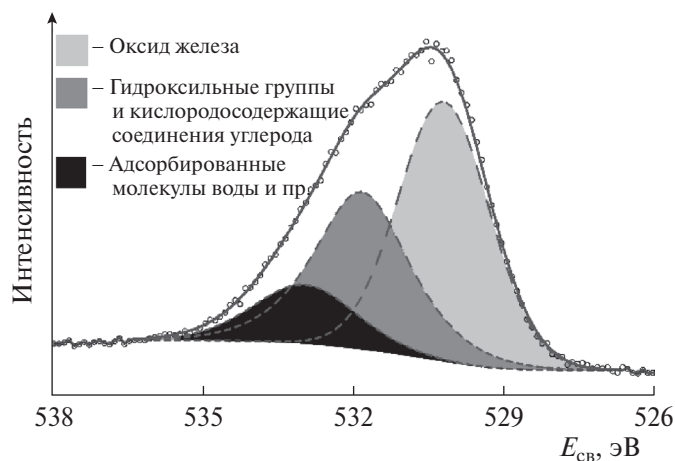


Рис. 10. РФЭ-спектры электронов O(1s) поверхности низкоуглеродистой стали после предварительной адсорбции ИК (2 М H_2SO_4 + 5 мМ ИФХАН-92, 25 °С, 24 ч).

3.7. Состав и структура защитных слоев, формируемых ингибитором ИФХАН-92 на поверхности стали

Ценную информацию о составе и структуре защитных слоев, формирующихся на поверхности низкоуглеродистой стали в растворах H_2SO_4 , содержащих ИФХАН-92, предоставляют данные РФЭ-спектроскопии. Исходя из положения сложных пиков $\text{Fe}(2p_{3/2})$ РФЭ-спектров железа и их спутных пиков, наблюдаемых при больших энергиях связи (рис. 9), можно предположить, что на поверхности стали находится слой, состоящий из Fe_3O_4 ($E_{\text{св}} = 710.8$ эВ). На наличие кислорода разных типов указывает спектр O(1s), который можно разложить на три пика (рис. 10), обусловленных адсорбированными молекулами воды ($E_{\text{св}} = 533.5$ эВ), гидроксильными группами (531.8 эВ) и кислородом, входящим в решетку оксида железа (530.3 эВ).

Несмотря на ультразвуковую отмывку образцов в дистиллированной воде, удаляющую с поверхности металла физически связанные слои ингибитора, сложный РФЭ-спектр N(1s)-электронов (рис. 11) указывает на наличие на поверхности стали, выдержанной в течение 24 ч в 2 М растворе H_2SO_4 + 5 мМ ИФХАН-92, пленки ИК. Наблюдаемый спектр N(1s) можно разложить на два пика (401.4 и 399.5 эВ) с соотношением $\sim 1:3$, причем второй пик следует отнести к атомам азота триазольной группы.

Исходя из количественных соотношений РФЭ-спектров атомов поверхности стали, выдержанных в ингибированном растворе H_2SO_4 без очистки и с последующей ультразвуковой очисткой, можно сделать вывод, что на стали формируется полимолекулярный слой из ИК толщиной более 4 нм. После

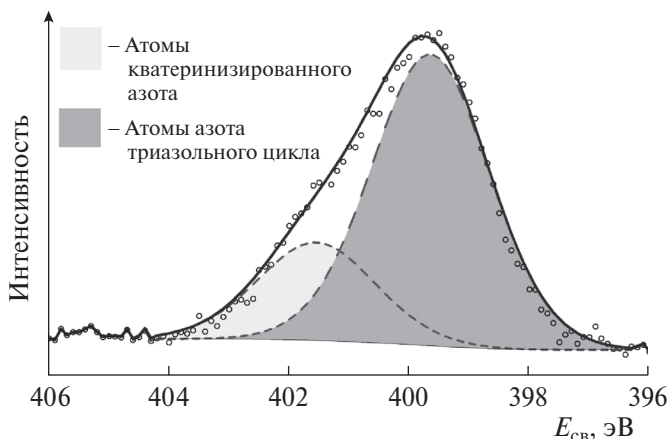


Рис. 11. РФЭ-спектры электронов N(1s) поверхности низкоуглеродистой стали, после предварительной адсорбции ИК (2 М H_2SO_4 + 5 мМ ИФХАН-92, 25 °С, 24 ч) с последующей отмывкой в ультразвуковой ванне.

ультразвуковой отмывки образцов на поверхности стали остается только монослой ИК толщиной не более 2 нм. Такой слой прочно удерживается на металле вследствие хемосорбционного взаимодействия поверхностных атомов железа и атомов азота триазольного цикла, входящих в состав ингибитора. Слои ИК, лежащие выше хемосорбированного слоя, слабо связаны с ним и между собой физическим взаимодействием и удаляются при такой отмывке. Хемосорбированный слой не удаляется с поверхности металла при ультразвуковой отмывке и в ходе РФЭ-исследований в условиях глубокого вакуума. В РФЭ-спектре поверхности стали нет пика S(2p)-электронов, что указывает на отсутствие в составе пленки сульфат-анионов. Поверхность металла под таким слоем окислена до оксида железа, что происходит на стали в ходе отмывки образцов на воздухе.

4. ВЫВОДЫ

1. Определены кинетические константы основных стадий выделения и внедрения водорода в металл в растворе H_2SO_4 , содержащем катамин АБ и ИФХАН-92, и показано, что ИК уменьшают скорость реакции разряда ионов H^+ , изменяют соотношение между концентрациями атомов Н на поверхности и в фазе металла и в результате снижают количество абсорбированного сталью водорода. Наиболее эффективным ингибитором наводороживания стали является ИФХАН-92.

2. В результате снижения ингибитором ИФХАН-92 скорости проникновения водорода в металл пластические свойства стали при ее коррозии в растворах H_2SO_4 частично сохраняются, в отличие

от фоновой среды, где металл полностью утрачивает пластичность.

3. Ингибитор ИФХАН-92 существенно снижает скорость анодного растворения стали в растворе H_2SO_4 . Этот эффект в сочетании с торможением скорости катодного выделения водорода определяет эффективность ИФХАН-92 как ингибитора кислотной коррозии сталей.

4. Эффективность ИФХАН-92 как ингибитора коррозии и наводороживания стали определяется особенностями механизма защитного действия ИК. При защите сталей в растворах H_2SO_4 это соединение формирует на металле полимолекулярный защитный слой из молекул триазола толщиной до 4 нм. Монослой триазола, непосредственно примыкающий к металлу, связан с ним химически, а вышележащие слои связаны с ним и между собой физическим взаимодействием.

Авторы выражают особую благодарность Л.П. Казанскому за помощь в организации РФЭС-исследований и обсуждении их результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Obot I.B., Meroufel A., Onyeachu I.B. et al.* // Mol. Liq. 2019. V. 296. P. 111760; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111760>
2. *Verma C., Quraishi M.A. and Ebenso E.E.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 4. P. 1261; <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-5>
3. *Avdeev Ya. G., Gorichev I. G., Luchkin A. Yu.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2012. V. 1. № 1. P. 26; <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-026-037>
4. *Schmitt G.* // Br. Corros. J. 1984. V. 19. № 4. P. 165; <https://doi.org/10.1179/000705984798273100>
5. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2021 V. 10. № 3. P. 1069; <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-15>
6. *Avdeev Ya.G.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2018. V. 7. № 4. P. 460; <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-1>
7. *Rasheeda K., Alva V.D.P., Krishnaprasad P.A., Samshuddin S.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2018. V. 7. № 1. P. 48; <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-1-5>
8. *Salman H.E., Balakit A.A., Jasim L.B.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 3. P. 539; <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-5>
9. *Zebida M., Benali O., Maschke U., Trainsel M.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 3. P. 613; <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-11>
10. *Edoziuno F.O., Adediran A.A., Odoni B.U. et al.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 3 P. 1049; <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-17>
11. *Avdeev Ya.G., Yurasova E.N., Anfilov K.L., Vagra-myran T.A.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2018. V. 7. № 1. P. 87; <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-1-8>
12. *Fawzy A., Farghaly T.A., Al Bahir A.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1223. P. 129318; <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129318>
13. *Goyal M., Vashisht H., Kumar S., Bahadur I.* // Mol. Liq. 2018. V. 261. P. 162; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.043>
14. *Gong W., Xu B., Yin X. et al.* // J. Taiwan Instit. Chem. Eng. 2019. V. 97. P. 466; <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.02.018>
15. *Xu Y., Guo X., Chen N. et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 610. P. 125974; <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125974>
16. *Bouklah M., Hammouti B., Lagrenée M., Bentiss F.* // Corros. Sci. 2006. V. 48. № 9. P. 2831; <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.08.019>
17. *Fekry A.M., Mohamed R.R.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 6 P. 1933; <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.011>
18. *Tang L., Li X., Li L. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2006 V. 97. № 2–3. P. 301; <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.014>
19. *Pournazari Sh., Moayed M.H., Rahimizadeh M.* // Corros. Sci. 2013. V. 71. P. 20; <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.019>
20. *Jamal Abdul Nasser A., Anwar Sathiq M.* // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. № 1. P. S261; <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.032>
21. *Fuchs-Godec R.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2006. V. 280. № 1–3. P. 130; <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.01.046>
22. *Avdeev Ya.G., Belinskii P.A., Kuznetsov Yu.I., Zel' O.O.* // Prot. Met. 2007. V. 43. № 6. P. 587; <https://doi.org/10.1134/S0033173207060112>
23. *Zheng T., Liu J., Wang M. et al.* // Corros. Sci. 2022. V. 199. P. 110199; <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110199>
24. *Schweinsberg D.P., Ashworth V.* // Ibid. 1988. V. 28. № 6. P. 539; [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90022-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90022-4)
25. *Qiu L.-G., Wu Y., Wang Y.-M., Jiang X.* // Ibid. 2008. V. 50. № 2. P. 576; <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.07.010>
26. *Elkholy A.E., El-Taib Heakal F.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1156. P. 473; <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.003>
27. *Haladu S.A., Mu'azu N.D., Ali S.A. et al.* // Mol. Liq. 2022. V. 350. P. 118533; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118533>
28. *Tantawy A.H., Soliman K.A., Abd El-Lateef H.M.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 614.

- P. 126141;
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126141>
29. *Hazazi O.A., Abdallah M., Gad E.A.M.* // Intern. J. Electrochem. Sci. 2014. V. 9. P. 2237.
 30. *Pianka H., Falah S., Zanna S. et al.* // Coatings. 2021, V. 11. P. 1512; <https://doi.org/10.3390/coatings11121512>
 31. *Ansari K.R., Chauhan D.S., Singh A. Saji V.S., Quraishi M.A.* / In Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry / Eds. Saji V.S., Umoren S.A., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020. P. 153–176;
<https://doi.org/10.1002/9783527822140.ch6>
 32. *Quraishi M.A., Chauhan D.S., Saji V.S.* // Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors / Eds. Quraishi M.A., Chauhan D.S., Saji V.S., Elsevier Inc. All rights reserved. 2020, P. 87–131;
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818558-2.00004-7>
 33. *Phadke Swathi N., Alva V.D.P., Samshuddin S.* // J. Bio. Tribo. Corros. 2017. V. 3. P. 42;
<https://doi.org/10.1007/s40735-017-0102-3>
 34. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. P. 480;
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-2-2>
 35. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I.* // Intern. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. P. 1194;
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-3>
 36. *Pradhan A., Vishwakarma M., Dwivedi S.K.* // Mater. Today: Proceed. 2020. V. 26. P. 3015;
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.627>
 37. *Ohaeri E., Eduok U., Szpunar J.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 14584;
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.064>
 38. *Liu Q., Zhou Q., Venezuela J. et al.* // Corros. Rev. 2016. V. 34. № 3. P. 127;
<https://doi.org/10.1515/corrrev-2015-0083>
 39. *Lunarska E., Nikiforov K.* // Corros. Rev. 2008. V. 26. № 2–3. P. 173; <https://doi.org/10.1515/corrrev.2008.173>
 40. *Ramamurthy S., Atrens A.* // Ibid. 2013. V. 31. P. 1; <https://doi.org/10.1515/corrrev-2012-0018>
 41. *Дохликова Н.В., Озерин С.А., Доронин С.В. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 72;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060024>
 42. *Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 67;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070025>
 43. *Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 72;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040021>
 44. *Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 9;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20090034>
 45. *Muralidharan S., Quraishi M.A., Iyer S.V.K.* // Corros. Sci. 1995 V. 37 P. 1739;
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00068-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00068-U)
 46. *Marshakov A.I., Nenasheva T.A., Rybkina A.A., Maleeva M.A.* // Prot. Met. 2007. V. 43. P. 77;
<https://doi.org/10.1134/S0033173207010110>
 47. *Hari Kumar S., Vivekanand P.A., Kamaraj P.* // Mater. Today: Proceed. 2021. V. 36. P. 898;
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.027>
 48. *Devanathan M.A.V., Stachurski Z.* // Proc. Royals Society. Ser. A. Mathematic. Phys. Sci. 1962. V. 270A. P. 90; <https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205>
 49. *Devanathan M.A.V., Stachurski Z.* // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 3. P. 619;
<https://doi.org/10.1149/1.2426195>
 50. *Wagner C.D., Davis L.E., Zeller M.V. et al.* // Surf. Interf. Analys. 1981. V. 3. P. 211;
<https://doi.org/10.1002/sia.740030506>
 51. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
 52. *Iyer R.N., Pickering H.W., Zamanzadeh M.* // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. P. 2463;
<https://doi.org/10.1149/1.2097429>
 53. *Popov B.N., Lee J.-W., Djukic M.B.* // Handbook of Environmental Degradation of Materials (3-d ed.). Elsevier Inc, 2018. P. 133–162;
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1>
 54. *Marshakov A.I., Rybkina A.A., Skuratnik A.A.* // Russ. J. Electrochem. 2000. V. 36. P. 1101;
<https://doi.org/10.1007/BF02757529>
 55. *Marshakov A.I., Nenasheva T.A.* // Prot. Met. 2001. V. 37. P. 543;
<https://doi.org/10.1023/A:1012811428981>
 56. *Damaskin B.B., Afanas'ev B.N.* // Soviet Elektrokhimiya. 1977. V. 13. № 8. P. 1099.
 57. *Marshakov A.I., Nenasheva T.A.* // Prot. Met. 2002. V. 38. P. 556; <https://doi.org/10.1023/A:1021265903879>
 58. *Афанасьев Б.Н., Скобочкина Ю.Р., Сердюкова Г.Г.* Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии. Ижевск: Изд-во УдГУ, 1990.
 59. *Kiuchi K., McLellan R.B.* // Acta Metallurgica. 1983. V. 31. P. 961;
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90192-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90192-X)

EFFECT OF ORGANIC CORROSION INHIBITORS ON THE KINETICS OF THE CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON STEEL IN A SULFURIC ACID SOLUTION

Ya. G. Avdeev*, T. A. Nenasheva, A. Yu. Luchkin, A. I. Marshakov, Yu. I. Kuznetsov

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow Russian Federation*

**avdeevavdeev@mail.ru*

The kinetics of hydrogen cathodic reduction on low-carbon steel in a sulfuric acid solution containing a mixture of quaternary ammonium salts (catamine AB) and 3-substituted 1,2,4-triazole (IFKhAN-92 inhibitor) has been studied. The main rate constants of the stages of evolution of gaseous hydrogen and the permeation of hydrogen atoms into the metal are determined. It is shown that these substances reduce the reaction rate of the discharge of H^+ ions, change the ratio between the concentrations of H atoms on the surface and in the phase of the metal, and, as a result, reduce the amount of hydrogen absorbed by steel. The most effective inhibitor of corrosion and hydrogenation of steel is IFKhAN-92, due to the formation of a polymolecular protective layer of the inhibitor on the metal surface. The data of X-ray photoelectron spectroscopy of the steel surface show that the protective layer has a thickness of no more than 4 nm and consists of IFKhAN-92 molecules associated with the steel surface by chemical interaction, and inside the layer by physical interaction.

Keywords: acid corrosion, corrosion inhibitors, hydrogen penetration into metal, triazole, low carbon steel, spring steel, sulfuric acid.

REFERENCES

1. *I.B. Obot, A. Meroufel, I.B. Onyeachu, et al.*, Mol. Liq., 296, 111760 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111760>
2. *C. Verma, M.A. Quraishi and E.E. Ebenso*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 9, 1261 (2020).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-5>
3. *Ya.G. Avdeev, I.G. Gorichev and A.Yu. Luchkin*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 1, 26 (2012).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-026-037>
4. *G. Schmitt*, Br. Corros. J., 19(4), 165 (1984).
<https://doi.org/10.1179/000705984798273100>
5. *Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 10, 1069 (2021).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-15>
6. *Ya.G. Avdeev*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 7, 460 (2018).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-1>
7. *K. Rasheeda, V.D.P. Alva, P.A. Krishnaprasad and S. Samshuddin*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 7, 48 (2018).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-1-5>
8. *H.E. Salman, A.A. Balakit and L.B. Jasim*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 8, 539 (2019).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-5>
9. *M. Zebida, O. Benali, U. Maschke and M. Trainseil*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 8, 613 (2019).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-11>
10. *F.O. Edoziuno, A.A. Adediran, B.U. Odoni, M. Oki and O.S. Adesina*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 9, 1049 (2020).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-17>
11. *Ya.G. Avdeev, E.N. Yurasova, K.L. Anfilov and T.A. Vagrameyan*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 7, 87 (2018).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-1-8>
12. *A. Fawzy, T.A. Farghaly, A.A. Al Bahir, et al.*, Mol. Struct., 1223, 129318 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129318>
13. *M. Goyal, H. Vashisht, S. Kumar, I. Bahadur*, Mol. Liq., 261, 162 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.043>
14. *W. Gong, B. Xu, X. Yin, et al.*, J. Taiwan Instit. Chem. Eng., 97, 466 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.02.018>
15. *Y. Xu, X. Guo, N. Chen, L. Zhang, W. Zhao*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 610, 125974 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125974>
16. *M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenée, F. Bentiss*, Corros. Sci., 48(9), 2831 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.08.019>
17. *A.M. Fekry, Riham R. Mohamed*, Electrochim. Acta, 55(6), 1933 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.011>
18. *L. Tang, X. Li, L. Li, G. Mu, G. Liu*, Materi. Chem. Phys., 97(2–3), 301 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.014>
19. *Sh. Pournazari, M.H. Moayed, M. Rahimizadeh*, Corros. Sci., 71, 20 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.019>
20. *A. Jamal Abdul Nasser, M. Anwar Sathiq*, Arab. J. Chem., 10(1), S261 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.032>
21. *R. Fuchs-Godec*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 280(1–3), 130 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.01.046>
22. *Ya.G. Avdeev, P.A. Belinskii, Yu.I. Kuznetsov and O.O. Zel'*, Prot. Met., 43(6), 587 (2007).
<https://doi.org/10.1134/S0033173207060112>
23. *T. Zheng, J. Liu, M. Wang, et al.*, Corros. Sci., 199, 110199, (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110199>
24. *D. P. Schweinsberg and V. Ashworth*, Corros. Sci., 28(6), 539 (1988).
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90022-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90022-4)
25. *L.-G. Qiu, Y. Wu, Y.-M. Wang, X. Jiang*, Corros. Sci., 50(2), 576 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.07.010>
26. *A.E. Elkholy, F. El-Taib Heakal*, J. Mol. Struct., 1156, 473 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.003>

27. *S.A. Haladu, N.D. Mu'azu, S.A. Ali, et al.*, Mol. Liq., 350, 118533, (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118533>
28. *A.H. Tantawy, K.A. Soliman, H.M. Abd El-Lateef*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 614, 126141, (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126141>
29. *O.A. Hazazi, M. Abdallah, E.A.M. Gad*, Int. J. Electrochem. Sci., 9, 2237 (2014).
30. *H. Pianka, S. Falah, S.Zanna, et al.*, Coatings. 11, 1512 (2021). <https://doi.org/10.3390/coatings11121512>
31. *K.R. Ansari, D.S. Chauhan, A. Singh, V.S. Saji and M.A. Quraishi*, In Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry, Eds.: V.S. Saji and S.A. Umoren, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 153–176. (2020).
<https://doi.org/10.1002/9783527822140.ch6>
32. *M.A. Quraishi, D.S. Chauhan and V.S. Saji*, In Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors, Eds. M.A. Quraishi, D.S. Chauhan and V.S. Saji, Elsevier Inc. All rights reserved, 87–131 (2020).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818558-2.00004-7>
33. *N. Phadke Swathi, V.D.P. Alva, S. Samshuddin*, J. Bio. Tribo. Corros., 3, 42 (2017).
<https://doi.org/10.1007/s40735-017-0102-3>
34. *Ya.G. Avdeev, Yu.I. Kuznetsov*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 10, 480 (2021).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-2-2>
35. *Ya.G. Avdeev, Yu.I. Kuznetsov*, Int. J. Corros. Scale Inhib., 9, 1194 (2020).
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-3>
36. *Pradhan A., Vishwakarma M., Dwivedi S.K.* Mater. Today: Proceed., 26, 3015 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.627>
37. *E. Ohaeri, U. Eduok, J. Szpunar*, Int. J. Hydrogen Energy, 43, 14584 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.064>
38. *Q. Liu, Q. Zhou, J. Venezuela, et al.*, Corros. Rev., 34(3), 127 (2016).
<https://doi.org/10.1515/corrrev-2015-0083>
39. *E. Lunarska, K. Nikiforov*, Corros. Rev., 26(2-3), 173 (2008).
<https://doi.org/10.1515/corrrev.2008.173>
40. *S. Ramamurthy, A. Atrens*, Corros. Rev., 31, 1 (2013).
<https://doi.org/10.1515/corrrev-2012-0018>
41. *N.V. Dokhlikova, S.A. Ozerin, S.V. Doronin, et al.*, Russ. J. Phys. Chem. B, 16(3), 461 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030137>
42. *N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy, et al.*, Russ. J. Phys. Chem. B, 15(4), 732 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040023>
43. *N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy, et al.*, Russ. J. Phys. Chem. B, 16(2), 361 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020166>
44. *N.V. Dokhlikova, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy, et al.*, Russ. J. Phys. Chem. B, 14(5), 733 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120050036>
45. *S. Muralidharan, M.A. Quraishi, S.V.K. Iyer*, Corros. Sci., 37, 1739 (1995).
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00068-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00068-U)
46. *A.I. Marshakov, T.A. Nenasheva, A.A. Rybkina, M.A. Maleeva*, Prot. Met., 43, 77 (2007).
<https://doi.org/10.1134/S0033173207010110/>
47. *S. Hari Kumar, P.A. Vivekanand, P. Kamaraj*, Materials Today: Proceedings, 36, 898 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.027>
48. *M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski*, Proceed. Royals Society. Ser. A. Mathematic. Phys. Sci., 270A, 90 (1962).
<https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205>
49. *M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski*, Journal of The Electrochemical Society, 3, 619 (1964).
<https://doi.org/10.1149/1.2426195>
50. *C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, et al.*, Surf. Interf. Anal., 3, 211 (1981).
<https://doi.org/10.1002/sia.740030506>
51. *D. A. Shirley*, Phys. Rev. B., 5, 4709 (1972).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
52. *R.N. Iyer, H.W. Pickering, M. Zamanzadeh*, Journal of The Electrochemical Society, 136, 2463 (1989).
<https://doi.org/10.1149/1.2097429>
53. *B.N. Popov, J.-W. Lee, M.B. Djukic*, Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition), Elsevier Inc., 133–162 (2018).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1>
54. *A.I. Marshakov, A.A. Rybkina, A.A. Skuratnik*, Russ. J. Electrochem., 36, 101 (2000).
<https://doi.org/10.1007/BF02757529>
55. *A.I. Marshakov, T.A. Nenasheva*, Prot. Met., 37, 543 (2001).
<https://doi.org/10.1023/A:1012811428981>
56. *B.B. Damaskin, B.N. Afanas'ev*, Soviet Elektrokhimiya, 13(8) 1099 (1977).
57. *A.I. Marshakov, T.A. Nenasheva*, Prot. Met., 38, 556 (2002).
<https://doi.org/10.1023/A:1021265903879>
58. *B.N. Afanas'ev, Yu.P. Skobochkina, Serdyukova G.G.*, Physicochemical bases of the action of corrosion inhibitors. Izhevsk: publishing house of UdGu, 1990, 20 p. (In Russian).
59. *K. Kiuchi, R.B. McLellan*, Acta Metallurgica, 31, 961 (1983).
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90192-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90192-X)

УДК 544.15

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СОПРЯЖЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА И ЭТИЛЕНА НА ВЫХОД ПРОПИЛЕНА

© 2024 г. С. Д. Арсентьев^{1*}, А. Г. Давтян¹, З. О. Манукян¹,
Л. А. Тавадян¹, Л. Н. Стрекова², В. С. Арутюнов²

¹ Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна Национальной академии наук
Республики Армения, Ереван, Республика Армения

² Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

* E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022;
после доработки 16.10.2022;
принята в печать 20.10.2022

Исследование окисления пропан-этиленовых смесей методом численного кинетического моделирования позволило установить, что в температурном интервале 400–600 °С при увеличении конверсии пропана с ростом температуры селективность образования пропилена проходит через максимум, положение которого зависит от концентрации этилена в исходной смеси. Увеличение концентрации этилена в исходной смеси приводит к сокращению расхода пропана и увеличению селективности образования пропилена. Определены условия, при которых этилен, вводимый в исходную смесь, не расходуется в ходе процесса, поэтому формально в этом случае его можно рассматривать как катализатор, а процесс окисления пропана как протекающий в псевдокаталитическом режиме.

Ключевые слова: пропан, пропилен, этилен, окисление, кинетическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0207401X24010044 **EDN:** mjknnc

ВВЕДЕНИЕ

Окисление углеводородов представляет собой сложный процесс, протекающий через большое число отдельных стадий. В связи с тем, что наряду с экономической целесообразностью становятся все более острыми проблемы сохранения окружающей среды, разработка методов управления этими процессами для более рациональных и экологически приемлемых методов использования природных ресурсов становится актуальной практической задачей.

Высокие затраты на экспериментальную отработку промышленных установок крекинга, окисления и горения, а также значительная продолжительность такой отработки стимулируют использование компьютерных методов моделирования кинетики этих промышленно значимых процессов. Их использование позволяет существенно сократить как расход материальных ресурсов, так и время на разработку. Поэтому вычислительные методы стали неотъемлемой частью кинетических исследований. Они успешно применяются для интерпретации экспериментальных результатов [1–6], а также позволяют прогнозировать закономерности образования

продуктов реакции [7, 8] на основе экстраполяции результатов моделирования на еще не исследованные области параметров.

Моделирование процессов окислительной конверсии углеводородов требует знания механизма взаимодействия между участвующими в них химическими компонентами. Обычно используются детальные кинетические механизмы, способные на уровне взаимодействия молекул описать превращение реагентов в продукты. В настоящее время в литературе представлен ряд детальных механизмов окислительной конверсии углеводородов, включающих сотни химических компонентов и тысячи элементарных реакций [9–12]. Их анализ показывает, что в низкотемпературной окислительной конверсии легких алканов существенную роль играет сложный комплекс реакций с участием алкилпероксильных радикалов [13–17]. Таким образом, модели, описывающие подобные процессы, должны включать в себя реакции этих радикалов и образующихся при этом продуктов [18], принятые кинетические параметры, многие из которых базируются непосредственно на квантовохимических расчетах [19]. Кроме того, при кинетическом моделировании лаборатор-

ных экспериментов по окислению углеводородов должен учитываться достаточно заметный в этих условиях вклад гетерогенных процессов на поверхности реактора [20].

Если в предшествующий период основное внимание уделяли механизмам окисления индивидуальных углеводородов, то в последние годы большое внимание уделяется процессам окислительной конверсии смесей углеводородов различных классов. Можно отметить работы по окислению метана с алканами [3], метана с пропаном [4], пропана с пропиленом [5], пропана с суррогатами газаolina [21, 22], смесей метана с пропаном и гептаном [8], многокомпонентных смесей $\text{CH}_4\text{--C}_2\text{H}_6\text{--C}_3\text{H}_8\text{--n-C}_4\text{H}_{10}\text{--n-C}_5\text{H}_{12}$ [23]. Особый интерес вызывает сопряженное окисление смесей алканов с олефинами [24–28], которое не только позволяет более гибко управлять процессами окислительной конверсии углеводородов и рационально использовать природное сырье, но и открывает перспективы создания новых процессов получения олефинов [29, 30].

Целью данного исследования был анализ влияния состава исходной смеси и температуры на выход пропилена — целевого продукта сопряженного окисления пропана и этилена.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Кинетическое моделирование проводили для газовых смесей $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{N}_2)$ составов 10:10:5, 10:5:5, 10:1:5 в температурном интервале 400–600 °C на основе кинетической модели NUIGMech1.1 [12], модифицированной для более точного описания процесса окисления пропана в работе [18]. Расчеты проводили с использованием программы Chemkin 19.2, входящей в состав программного пакета ANSYS 19.2 [31] при условиях постоянства температуры и объема.

С целью проверки возможности использования кинетической модели, модифицированной в [18], для описания процессов окисления смесей различных углеводородов предварительно провели сравнение с результатами экспериментов, полученных при окислении пропан-этиленовых [27] и пропан-пропиленовых [32] смесей при постоянной температуре реактора. На рис. 1 представлено сравнение экспериментальных кинетических кривых расхода пропана и пропилена при окислении пропан-пропиленовых смесей, полученных в [32], и расчетных кривых, показывающее вполне удовлетворительное согласие результатов моделирования с экспериментом.

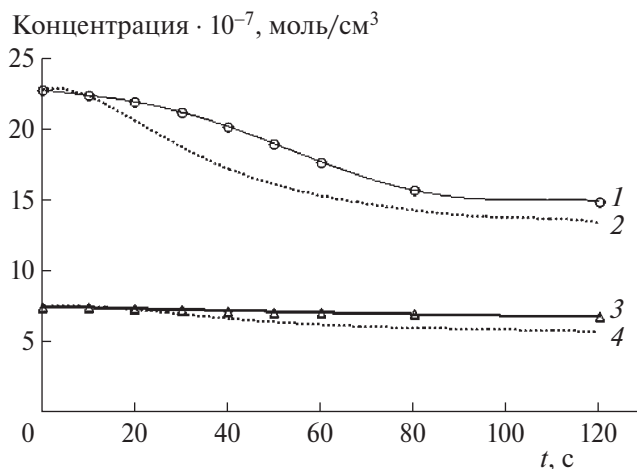


Рис. 1. Кинетические кривые расхода пропана (1, 2) и пропилена (3, 4), полученные экспериментально (1, 3) и при моделировании (2, 4). Смесь $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : (\text{Ar} + \text{C}_3\text{H}_6)$ состава 1 : 1 : (0.67 + 0.33), $T = 360$ °C, $P = 270$ Торр.

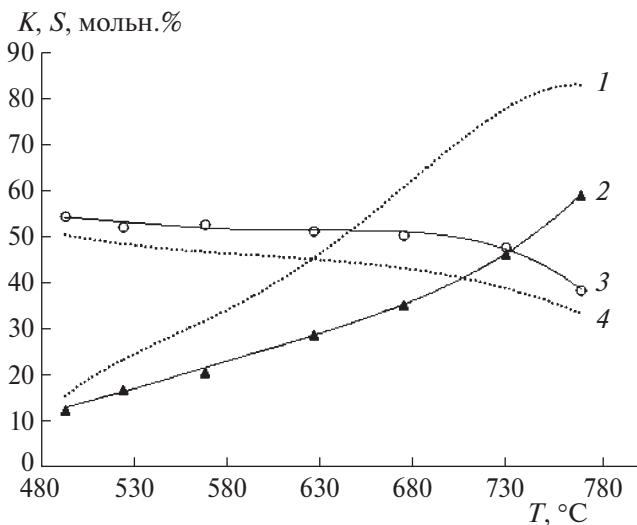


Рис. 2. Зависимость конверсии пропана $K_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (1, 2) и селективности образования пропилена $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (3, 4) от температуры, полученная экспериментально (2, 3) и при моделировании (1, 4). Смесь $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2$ состава 4.5:8:1, $P = 660$ Торр.

На рис. 2 представлено сравнение температурных зависимостей конверсии пропана и селективности образования пропилена для смеси $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 4.5:8:1$ при давлении 660 Торр, полученных экспериментально в [27] и при моделировании. Также можно отметить вполне удовлетворительное согласие.

Как видно из рис. 1 и 2, имеет место достаточно хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов. С учетом этого можно считать, что использование пакета Chemkin 19.2 и модифицированной в работе [18] модели NUIGMech 1.1 позволит адекватно решить поставленную задачу.

При моделировании по расчетным кинетическим кривым накопления пропилена определяли его максимальную концентрацию и время ее достижения. Для этого времени определяли конверсию пропана. Селективность образования пропилена рассчитывали как отношение его максимальной концентрации к расходу пропана на момент ее достижения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты проводили в температурном интервале 400–600 °С для газовых смесей $C_3H_8:O_2:(C_2H_4+N_2)$, взятых в мольных соотношениях 10:10:5, 10:5:5, 10:1:5. При содержании $(C_2H_4+N_2)$, равном 5 мольн. %, долю этилена в соотношении с азотом изменяли от 0 до 5 с шагом 1. Диапазон соотношений пропан/кислород при моделировании выбран от наиболее активной в реакциях окисления смеси $C_3H_8:O_2$ состава 1:1 до смеси с низкой концентрацией кислорода $C_3H_8:O_2$ состава 10:1, характерной для процессов окислительного крекинга. Давление исходной смеси принято равным 1 атм, так как этот режим легко реализовать на практике.

На рис. 3 представлена расчетная зависимость отношения исходной концентрации этилена к его концентрации, установившейся в ходе процесса окисления пропан-этиленовой смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4+N_2)$ состава 10:10:5 при различных температурах.

Результаты, представленные на рис. 3, позволяют определить, при каком содержании этилена в исходной смеси при данной температуре его концентрация в ходе такого псевдокаталитического процесса останется неизменной, т.е. будет выполняться условие $[C_2H_4]_0/[C_2H_4] = 1$. Для температур 400, 450 и 500 °С это условие соблюдается при $[C_2H_4]_0 = 4.4, 10.2$ и 18.3 мольн. % соответственно. При температурах 550 и 600 °С отношение $[C_2H_4]_0/[C_2H_4]$ всегда меньше единицы, т.е. при этих температурах по ходу процесса окисления концентрация этилена возрастает.

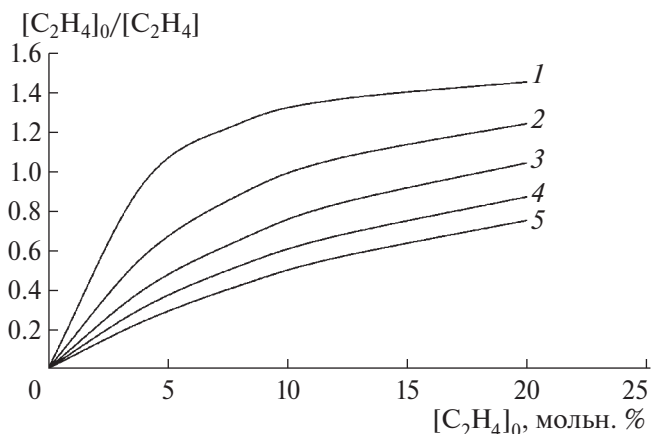


Рис. 3. Зависимость отношения начальной концентрации этилена к его конечной концентрации при окислении пропан-этиленовой смеси от начальной концентрации этилена и температуры процесса: 1 — 400 °С, 2 — 450 °С, 3 — 500 °С, 4 — 550 °С, 5 — 600 °С. Смесь $C_3H_8:O_2:(C_2H_4+N_2)$ состава 10:10:5, $P=1$ атм.

Аналогичные результаты получены и для других исследованных смесей.

С практической точки зрения наиболее важными показателями процесса являются конверсия исходного сырья и селективность образования целевого продукта. В табл. 1–3 приводятся значения конверсии пропана и селективности образования из пропана целевого продукта — пропилена, рассчитанные в диапазоне температур 400–600 °С для всех исследованных смесей.

Как видно из табл. 1, для всех рассмотренных концентраций этилена с увеличением температуры и, соответственно, ростом конверсии пропана, селективность образования пропилена проходит через максимум при $T \sim 490–500$ °С. Аналогичные результаты, представленные в табл. 2 и 3, получены и для смесей с другой начальной концентрацией кислорода.

В табл. 3 приведены значения конверсии пропана и селективности образования пропилена из пропана

Таблица 1. Зависимость конверсии пропана (K) и селективности образования (S) пропилена от температуры, рассчитанная для различных концентраций этилена в смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4+N_2)$ состава 10:10:5 при $P=1$ атм

$T, ^\circ C$	$K, \%$					$S, \%$				
	0	4	8	12	20	0	4	8	12	20
400	50.0	48.1	46.1	44.3	41.2	25.8	26.2	26.8	27.2	27.9
450	50.7	49.5	49.0	47.9	45.8	38.8	39.4	39.4	39.8	40.4
500	52.7	52.4	52.1	51.1	50.0	41.9	41.9	41.8	42.5	43.2
550	55.0	55.2	55.2	54.4	53.4	39.4	39.3	39.3	39.7	40.6
600	56.8	58.6	57.3	59.3	56.3	36.4	35.4	36.3	35.1	37.2

Примечание: расчет проведен для концентрации этилена в смеси $[C_2H_4]_0 = 0, 4, 8, 12$ и 20 мольн. %.

Таблица 2. Зависимость конверсии пропана (K) и селективности образования (S) пропилена от температуры, рассчитанная для различных концентраций этилена в смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2) = 10:5:5$ при $P = 1$ атм

$T, ^\circ C$	$K, \%$					$S, \%$				
	0	5	10	15	25	0	5	10	15	25
400	31.0	29.3	27.9	26.7	24.5	34.3	34.4	34.3	34.2	34.5
450	36.6	34.9	33.6	32.3	29.8	46.2	47.3	47.8	48.3	49.4
500	40.7	39.0	38.1	37.2	35.4	45.0	46.5	47.0	47.5	48.5
550	45.8	45.1	43.9	43.2	42.0	39.2	40.0	41.0	41.4	42.2
600	52.4	51.7	51.4	50.8	49.7	34.1	34.6	34.9	35.3	36.2

Примечание: расчет проведен при $[C_2H_4]_0 = 0, 5, 10, 15$ и 25 мольн. %.

Таблица 3. Зависимость конверсии пропана (K) и селективности образования (S) пропилена от температуры, рассчитанные при различных концентрациях этилена в смеси. $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2) = 10:1:5$ при $P = 1$ атм

$T, ^\circ C$	$K, \%$					$S, \%$				
	0	6.25	12.5	18.75	31.25	0	6.25	12.5	18.75	31.25
400	9.7	8.7	8.1	7.6	7.2	57.3	55.3	52.6	50.8	47.8
450	15.2	14.6	14.2	13.7	12.9	42.9	45.9	48.3	50.6	54.3
500	18.6	17.9	17.4	16.9	16.0	39.3	41.4	43.5	46.7	49.0
550	28.3	27.1	26.2	25.4	24.0	37.9	40.2	42.3	44.0	47.4
600	35.8	34.9	33.9	33.2	32.0	39.4	41.2	43.0	44.4	47.3

Примечание: расчет проведен при $[C_2H_4]_0 = 0, 6.25, 12.5, 18.75$ и 31.25 мольн. %.

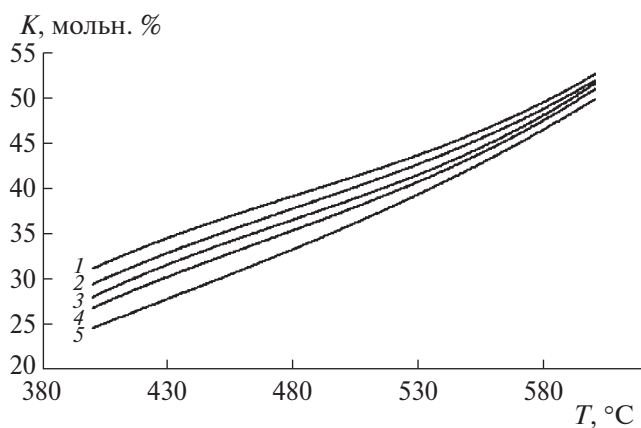


Рис. 4. Расчетная зависимость конверсии пропана $K_{C_3H_8}$ от температуры для различных концентраций этилена в смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ состава $10:5:5$ при $P = 1$ атм: 1 — $[C_2H_4]_0 = 0$, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 25 мольн. %.

для наиболее богатой углеводородами смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ состава $10:1:5$. Как и в предыдущих случаях (табл. 1 и 2), конверсия пропана непрерывно растет с увеличением температуры. Однако зависимость селективности образования пропилена несколько отличается от наблюдавшихся для других соотношений пропан/кислород. В частности, для смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ состава $10:1:(5 + 0)$ с увеличением температуры значение селективности

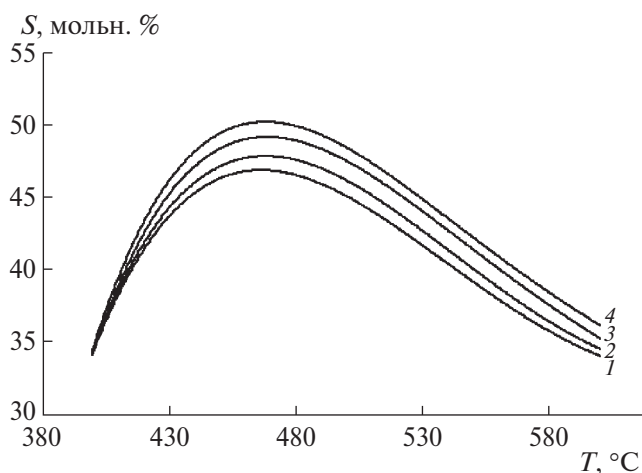


Рис. 5. Расчетная зависимость селективности образования пропилена $K_{C_3H_8}$ от температуры для различных концентраций этилена в смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ состава $10:5:5$ при $P = 1$ атм: 1 — $[C_2H_4]_0 = 0$, 2 — 5, 3 — 15, 4 — 25 мольн. %.

проходит через максимум при $T \sim 450$ $^\circ C$, в то время как для остальных концентраций этилена в исходной смеси она непрерывно понижается в интервале $400\text{--}600$ $^\circ C$.

На рис. 4 и 5 показана зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена от температуры, рассчитанная для различных

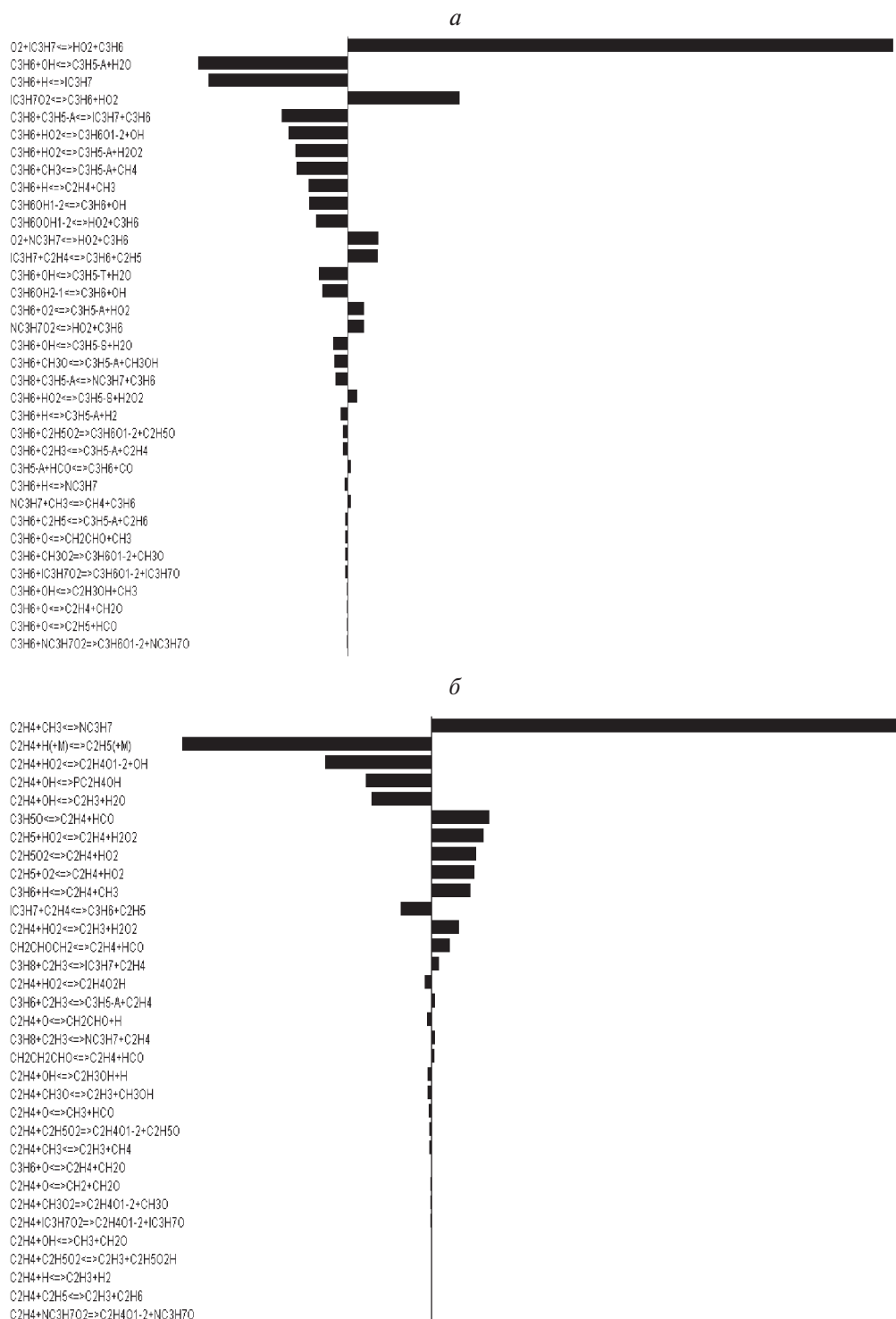


Рис. 6. Относительная скорость отдельных стадий, которые вносят вклад в изменение концентраций пропилена (*a*) и этилена (*б*), рассчитанная в момент достижения максимальной концентрации пропилена в смеси $C_3H_8 : O_2 : (C_2H_4 + N_2)$ состава 10 : 5 : (5 + 0) при $T = 500^\circ C$.

концентраций этилена в исходной смеси $C_3H_8 : O_2 : (C_2H_4 + N_2)$ состава 10 : 5 : 5.

Как можно видеть из табл. 2 и рис. 5, для всех концентраций этилена в смеси $C_3H_8 : O_2 : (C_2H_4 + N_2)$

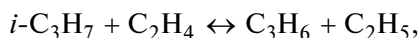
состава 10 : 5 : 5 при росте конверсии пропана с увеличением температуры значение селективности образования пропилена из пропана с увеличением температуры проходит через максимум при $T \sim 460$ — $470^\circ C$. При этом по мере увеличения концентрации

этилена в исходной смеси конверсия пропана снижается, а селективность образования пропилена возрастает (табл. 2). Для смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2) = 10:5:5$ при 475 °С снижение конверсии пропана составляет 5.6 мольн. % при росте селективности до 3.1 мольн. %. Для смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ состава 10:1:5 при 450 °С снижение конверсии пропана составляет 2.3 мольн. % при росте селективности до 11.4 мольн. %.

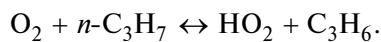
Для выяснения роли этилена при окислительной конверсии пропан-этиленовых смесей был проведен анализ скорости отдельных стадий, которые вносят вклад в изменение концентраций пропана, пропилен и этилена, рассчитанных в момент достижения максимальной концентрации пропилен. Результаты, представленные на рис. 6, показывают, что основным каналом образования пропилен является реакция



Влияние этилена, по-видимому, связано с его реакцией с изопропильным радикалом



которая по значимости не уступает реакции



Тот факт, что при определенных условиях концентрация этилена в ходе процесса не изменяется, т.е. то, что формально его позитивное влияние на селективность образования пропилен может рассматриваться как каталитический эффект, может быть объяснен балансом реакций, приводящих к его образованию и расходу (рис. 6б). По результатам проведенного анализа наиболее существенный вклад в баланс концентрации этилена вносит мономолекулярный распада n -пропильного радикала:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При кинетическом моделировании окисления пропан-этиленовых смесей состава $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ составов 10:10:5, 10:5:5 и 10:1:5 установлено, что в интервале температур 400–600 °С при естественном росте с увеличением температуры конверсии пропана значение селективности образования пропилен проходит через максимум, положение которого зависит от концентрации этилена в исходной смеси. Добавки этилена в исходную смесь приводят к сокращению расхода пропана и увеличению селективности образования пропилен. Определены условия, при которых концентрация этилена, во-

димого в исходную смесь, сохраняется на выходе процесса, т.е. условия, при которых влияние этилена на селективность образования пропилен формально можно рассматривать как каталитический эффект. Анализ вклада отдельных стадий кинетической модели сопряженного окисления пропана и этилена позволил определить элементарные стадии, ответственные за образование пропилен и каталитический эффект добавок этилена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках совместного научного проекта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-53-05001) и Комитета по науке Республики Армения (20RF-002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curran H.J. // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. P. 57; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.054>
2. Zador J., Taatjes C.A., Fernandes R.X. // Prog. in Energy Combust. Sci. 2011. V. 37. P. 371; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.006>
3. Arutyunov A.V., Troshin K.Ya., Nikitin A.V., Belyaev A.A., Arutyunov V.S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1141. P. 012153; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1141/1/012153>
4. Petersen E.L., Kalitan D.M., Simmons S., Curran H.J., Simmie J.M. // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. P. 447; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.034>
5. Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., Curran H., Heufer K.A. // Combust. and Flame. 2021. V. 223. P. 361; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.020>
6. Di He, Yusong Yu, Yucheng Kuang, Chaojun Wang // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 4107; <https://doi.org/10.3390/app11094107>
7. Sieradzka M., Rajca P., Zajemska M., Mlonka-Medrala A., Magdziarz A. // J. Cleaner Production. 2020. V. 248. 119277; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119277>
8. Schuh S., Fröhhaber J., Lauer T., Winter F. // Energies. 2019. V. 12. P. 4396; <https://doi.org/10.3390/en1224396>
9. The San Diego Mechanism; <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
10. GRI-Mech 3.0 http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/releases.html
11. AramcoMech 3.0 <http://c3.nuigalway.ie/combustion-chemistrycentre/mechanismdownloads/>
12. NUIGMech1.1; <http://c3.nuigalway.ie/combustion-chemistrycentre/mechanismdownloads/>
13. Starik A.M., Titova N.S., Yanovskii L.S. // Kinet. Catal. 1999. V. 40. P. 7.
14. Petrova M.V., Williams F.A. // Combust. Flame. 2006. V. 144. P. 526. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUST-FLAME.2005.07.016>

15. Konnov A.A. // Proc. 28-th Sympos. (Intern.) on Combust. Edinburgh, 2000. Abstr. Symp. Pap. P. 317.
16. Koert D.N., Pitz W.J., Bozzelli J.W., Cernansky N.P. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Pittsburg: The Combust. Inst., 1996. V. 26. P. 633;
[https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80270-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80270-0)
17. Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.-C. // Int. J. Chem. Kinet. 1992. V. 24. № 9. P. 813;
<https://doi.org/10.1002/KIN.550240906>
18. Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3.
19. Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 47.
20. Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
21. Piehl J.A., Zyada A., Bravo L., Samimi-Abianeh O. // J. Combust. 2018. Article ID 8406754;
<https://doi.org/10.1155/2018/8406754>
22. Erjiang Hu, Zhaohua Xu, Zhenhua Gao, Jiawei Xu, Zuohua Huang // Fuel. 2019. V. 256. 115933;
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115933>
23. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., et al. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 1521;
<https://doi.org/10.1021/ef9011005>
24. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д. и др. // Хим. физика, 2015. Т. 34. С. 29;
<https://doi.org/10.7868/S0207401X15040147>
25. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 35.
26. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В. и др. // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. С. 83.
27. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д. и др. // Нефтехимия. 2016. Т. 6. С. 612;
<https://doi.org/10.7868/S0028242116060174>
28. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., и др. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. С. 3;
<https://doi.org/10.31857/S002824212003017X>
29. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 30.
30. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И. и др. // Хим. физика 2021. Т. 40. № 5. С. 46;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21050034>
31. ANSYS Academic Research CFD. Лицензия ФИЦ ХФ РАН идентифицируется по Customer ID:1080307.
32. Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Мантасян А.А. // Химия и хим. технология. ЕрГУ. 1983. № 2. С. 15.

KINETIC MODELING OF THE EFFECT OF THE CONDITIONS OF CONJUGATE OXIDATION OF PROPANE AND ETHYLENE ON THE YIELD OF PROPYLENE

S. D. Arsentev¹, A. H. Davtyan¹, Z. H. Manukyan¹,
L. A. Tavadyan¹, L. N. Strekova², V. S. Arutyunov²

¹Institute of Chemical Physics by A.B. Nalbandyan, National Academy of Sciences of Republic of Armenia

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences

The study of the oxidation of propane-ethylene mixtures by numerical kinetic modeling allowed us to establish that in the range of 400–600 °C with an increase in the conversion of propane with an increase in temperature, the selectivity of propylene formation passes through a maximum, the position of which depends on the concentration of ethylene in the initial mixture. The addition of ethylene to the initial mixture leads to a reduction in propane consumption and an increase in the selectivity of propylene formation. The conditions under which ethylene introduced into the initial mixture is not consumed during the process are determined, so formally it can be considered as a catalyst, and the process of propane oxidation as proceeding in a pseudo-catalytic regime.

Keywords: propane, propylene, ethylene, oxidation, kinetic modeling.

REFERENCES

1. H.J. Curran, Proceedings of the Combustion Institute, 37, 57 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.054>
2. J. Zador, C.A. Taatjes, R.X. Fernandes, Progress in Energy and Combustion Science. 37, 371 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.006>
3. A.V. Arutyunov, K.Ya. Troshin, A.V. Nikitin, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov, J. Phys.: Conf. Ser. 1141 012153 (2018);
4. E.L. Petersen, D.M. Kalitan, S. Simmons, H.J. Curran, J.M. Simmie, Proceedings of the Combustion Institute. 31, 447 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.034>
5. A. Ramalingam, S. Panigrahy, Y. Fenard, H. Curran, K.A. Heufer, Combustion and Flame. 223, 361 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.020>
6. Di He, Y. Yu, Y. Kuang, C. Wang, Appl. Sci. 11, 4107 (2021).
<https://doi.org/10.3390/app11094107>
7. M. Sieradzka, P. Rajca, M. Zajemska, A. Mlonka-Medrala, A. Magdziarz, Journal of Cleaner Production. 248, 119277 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119277>

8. *S. Schuh, J. Frühhaber, T. Lauer, F. Winter*, *Energies*. 12, 4396 (2019).
<https://doi.org/10.3390/en12224396>
9. The San Diego Mechanism // URL: <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>.
10. GRI-Mech 3.0 // URL: http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/releases.html.
11. AramcoMech 3.0 // URL: <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>.
12. NUIGMech1.1 // URL: <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>.
13. *A.M. Starik, N.S. Titova, L.S. Yanovskii*, *Kinet. Catal.* 40, 7 (1999).
14. *M.V. Petrova, F.A. Williams*, *Combust. Flame*. 144, 526 (2006).
<https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2005.07.016>
15. *A.A. Konnov* Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons. // 28-th Symposium (Int.) on Combustion. Edinburgh. 2000. Abstr. Symp. Pap. P. 317.
16. *D.N. Koert, W.J. Pitz, J.W. Bozzelli, N.P. Cernansky*, *Proc. Combust. Inst.* 26, 633 (1996).
[https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80270-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80270-0)
17. *P. Dagaut, M. Cathonnet, J.-C. Boettner*, *Int. J. Chem. Kinet.* 24, 813 (1992).
<https://doi.org/10.1002/KIN.550240906>
18. *S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan, M.G. Bryukov, A.S. Palankoeva, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 16, 6, 1019 (2022).
19. *A.H. Davtyan, Z.H. Manukyan, S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 17, 5, 1130 (2023).
20. *A.S. Palankoeva, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 16, 399 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030204>
21. *J.A. Piehl, A. Zyada, L. Bravo, O. Samimi-Abiane*, *Journal of Combustion*. Article ID 8406754 (2018).
<https://doi.org/10.1155/2018/8406754>
22. *E. Hu, Z. Xu, Z. Gao, J. Xu, Z.-H. Huang*, *Fuel*. 256, 115933 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115933>
23. *D. Healy, D.M. Kalitan, C.J. Aul, E.L. Petersen, G. Bourque, H.J. Curran*, *Energy and Fuels*. 24, 1521 (2010).
<https://doi.org/10.1021/ef9011005>
24. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, L.N. Strekova, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 9, 218 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S1990793115020104>
25. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, S.D. Arsentev, L.N. Strekova, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 9, 231 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S199079311502027X>
26. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, O.V. Shapovalova, A.V. Nikitin, L.N. Strekova, V.S. Arutyunov*, *Combustion and Explosion*. 9, 83 (2016).
27. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, S.D. Arsentev, L.N. Strekova, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov*, *Petroleum Chemistry*. 56, 834 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S0965544116090176>
28. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan, L.N. Strekova, V.S. Arutyunov*, *Petroleum Chemistry*. 60, 316 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
29. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, O.V. Shapovalova, A.V. Nikitin, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 10, 907 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S1990793116060075>
30. *S.M. Aldoshin, V.S. Arutyunov, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, A.V. Nikitin, I.G. Fokin*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 15, 498 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030039>
31. ANSYS Academic Research CFD. Лицензия ФИЦ ХФ РАН идентифицируется по Customer ID:1080307
32. *R.R. Grigoryan, S.D. Arsentev, A.A. Mantashyan*, *Chemistry and chemical technology. YersU*. 1983. № 2. P. 15.

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

ВЛИЯНИЕ САМОРАЗОГРЕВА НА КИНЕТИКУ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2024 г. Б.Л. Корсунский^{1, 2}, Н.Г. Самойленко^{1*}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

* E-mail: n.g.samoilenko@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022;
после доработки 25.11.2022;
принята в печать 20.12.2022

Проведены оценки, показывающие, что при протекании экзотермической реакции в изотермической среде (в термостате) возникают саморазогревы, величины которых определяются конкуренцией процессов теплоприхода и теплоотвода. Получены соотношения, позволяющие оценить отклонения наблюдаемых величин кинетических параметров от истинных значений и выявить влияние различных параметров на эти отклонения.

Ключевые слова: кинетика, экзотермическая реакция, теплоперенос.

DOI: 10.31857/S0207401X24010066 **EDN:** mjdeev

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании кинетики экзотермических химических реакций в изотермических условиях обычно предполагается, что температура изучаемого вещества равна температуре окружающей среды (температуре термостата). Иными словами, считается, что вследствие эффективного теплоотвода саморазогревами образца в выбранном интервале температур можно пренебречь.

Заметим, что простые экзотермических реакции осуществляются в квазистационарном режиме охлаждения, когда при равенстве теплоприхода и теплоотвода равновесие между этими процессами смещается в сторону уменьшения разогрева образца за счет увеличения глубины превращения. Таким образом, при исследовании в изотермических условиях простых экзотермических реакций температура реагирующего вещества всегда выше температуры термостата. Измерение температуры такой системы представляет собой сложную экспериментальную задачу, иногда практически невыполнимую. Поэтому при исследовании подобных реакций всегда стремятся осуществить процесс таким образом, чтобы разогрев при переходе в стационарный режим был пренебрежимо мал, вследствие чего температуру реакционной системы можно было бы считать практически равной температуре термостата.

На практике, однако, такое предположение о незначительности разогрева фактически постулируется,

так что не представляется возможным утверждать, насколько оно верно. Между тем имеющиеся немногочисленные данные свидетельствуют о том, что упомянутые разогревы могут иметь место. Так, исследование термического разложения динитроксиэтилнитрамина при относительно невысоких температурах: 103–111 °С, показало, что упомянутые величины разогревов достигают 6–7 °С [1].

Важно и то, что даже небольшие разогревы могут привести к существенному искажению измеряемых активационных параметров, так как эти разогревы зависят от температуры окружающей среды (термостата) и тем самым влияют на определяемые величины энергии активации и предэкспоненциального множителя. Именно такие эффекты наблюдались при изучении кинетики термического разложения ряда нитросоединений [2, 3].

В настоящей работе предпринята попытка оценить величины возможных разогревов в экзотермических реакциях при постоянной температуре окружающей среды и установить, в какой степени эти разогревы могут влиять на наблюдаемые кинетические параметры.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим реакционную систему объемом V с теплоотдающей поверхностью S . В объеме протекает экзотермическая реакция с тепловым эффектом Q , а через поверхность осуществляется теплоотвод

в окружающую среду с коэффициентом теплоотдачи α .

Анализ проводится при следующих предположениях:

- кинетика реакции описывается уравнением первого порядка;
- температура реакционной системы однородна по всему объему;
- теплоотдача в окружающую среду осуществляется путем естественной конвекции.

В этом случае выражение для скорости теплоотвода в окружающую среду можно записать в виде

$$\alpha \frac{S}{V} (T - T_0),$$

а для скорости теплоприхода в объеме — в виде

$$Q k_0 \rho e^{-E/RT} (1 - \eta).$$

Здесь α — коэффициент теплоотдачи, кал/см² × с · град; S — площадь поверхности реакционной системы, см²; V — ее объем, см³; T — температура реакционной системы, К; T_0 — температура окружающей среды (температура термостата), К; Q — тепловой эффект реакции, кал/г; k_0 — предэкспоненциальный множитель, с⁻¹; E — энергия активации, ккал/моль; R — универсальная газовая постоянная, кал/моль · град; ρ — плотность реагирующего вещества, г/см³; η — степень превращения (безразмерная).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уравнение теплового баланса для расчета температуры T реакционной среды при квазистационарном режиме протекания простой экзотермической реакции первого порядка имеет вид

$$Q k_0 \rho e^{-E/RT} [1 - \eta(t)] = \alpha \frac{S}{V} (T - T_0). \quad (1)$$

Для дальнейшего анализа удобно рассчитывать не температуру, а саморазогрев системы $\Delta T = T - T_0$. Для этого воспользуемся разложением экспоненты, предложенным Франк-Каменецким [4]:

$$\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \exp\left(\frac{E\Delta T}{RT_0^2}\right).$$

Тогда уравнение (1) можно переписать в виде

$$Q k_0 \rho \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \exp\left(\frac{E\Delta T}{RT_0^2}\right) [1 - \eta(t)] = \alpha \frac{S}{V} \Delta T. \quad (2)$$

Принимая во внимание, что рассматриваемые разогревы реакционной системы, обусловленные

экзотермичностью процесса, хотя и имеют место, но все же невелики (при больших разогревах, скорее всего, происходил бы тепловой взрыв), можно с приемлемой точностью считать, что изменение степени превращения во времени происходит при (практически) постоянной температуре. Применительно к реакции первого порядка такая зависимость представима в виде

$$\eta = 1 - e^{-kt}, \quad (3)$$

$$\text{где } k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right).$$

Окончательно получаем два уравнения (2) и (3) для расчета временных зависимостей разогрева ΔT и глубины превращения η .

В дальнейших расчетах использовались следующие значения параметров процесса:

$$Q = 1000 \text{ кал/г,}$$

$$k_0 = 10^{14} \text{ с}^{-1},$$

$$E = 40000 \text{ кал/моль,}$$

$$\rho = 1.8 \text{ г/см}^3,$$

$$\alpha = 10^{-4} \text{ кал/(см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град.)},$$

$$S/V = 50 \text{ см}^{-1}.$$

Приведенные выше значения теплоты реакции и плотности реагирующего вещества характерны для многих энергоемких веществ, склонных к экзотермическим превращениям [5]. То же можно сказать об активационных параметрах реакций [6] и коэффициентах теплоотдачи реагирующих веществ [7]. Предполагается, что образец реагирующего вещества имеет форму цилиндра высотой 0.05 см и радиусом основания 0.2 см. Такой образец при плотности 1.8 г/см³ имеет массу 11.3 мг при величине S/V , приведенной выше.

Полученные соотношения (2) и (3) позволяют проанализировать влияние разогрева на кинетику реакции следующим образом. При заданном значении температуры окружающей среды T_0 и приведенных выше величинах параметров для некоторого момента времени t решаем трансцендентное уравнение (2) и находим значение разогрева реакционной системы ΔT , достигаемого в результате реакции. Зная этот разогрев, находим константу скорости реакции k , а затем с помощью уравнения (3) — степень превращения для того же момента времени.

В табл. 1 в качестве примера приведены результаты расчетов для температуры термостата 180 °С. В этой таблице η — степени превращения, рассчитанные по формуле (3), а $\eta_{\text{ист}}$ — степени превращения с учетом саморазогрева, т.е. при температуре

Таблица 1. Кинетика экзотермической реакции при температуре 180 °С и $S/V = 50 \text{ см}^{-1}$

$t, \text{с}$	η	ΔT	$T_0 + \Delta T$	$\eta_{\text{ист}}$
0	0	2.25	455.25	0
3600	0.018	2.20	455.20	0.022
7200	0.035	2.15	455.15	0.044
10800	0.052	2.10	455.10	0.064
14400	0.070	2.06	455.06	0.084
18000	0.086	2.01	455.01	0.104
21600	0.103	1.96	454.96	0.123
25200	0.119	1.92	456.92	0.141
28800	0.134	1.87	456.87	0.159
32400	0.150	1.84	456.84	0.177
36000	0.165	1.80	456.80	0.194
39600	0.180	1.76	456.76	0.210
43200	0.195	1.72	456.72	0.226
46800	0.209	1.68	456.68	0.242
50400	0.223	1.65	456.65	0.257
54000	0.237	1.61	456.61	0.272
57600	0.251	1.58	456.58	0.286
61200	0.264	1.55	456.55	0.300
64800	0.278	1.51	456.51	0.314
68400	0.290	1.48	456.48	0.328
72000	0.303	1.45	456.45	0.340

$T = T_0 + \Delta T$. Трансцендентное уравнение (2) решали с использованием программы Maple.

При рассмотрении табл. 1 может создаться парадоксальное мнение о том, что наиболее сильные разогревы (т.е. величины ΔT) возникают в начальный момент времени, т.е. еще до того, как реакция началась. Суть дела, однако, состоит в том, что все полученные в работе результаты относятся к квазистационарному режиму реакции. Поэтому упомянутые выше разогревы действительно возникают на ранних стадиях процесса (когда исходного вещества еще много и скорость реакции высока), но лишь тогда, когда система выходит на квазистационарный режим.

В табл. 2 приведены кинетические параметры реакции, рассчитанные для интервала температур 150–185 °С. Из этой таблицы видно, что для рассматриваемой системы небольшие разогревы влияют на величины констант скорости, что и проявляется в изменении активационных параметров.

В этой связи представлялось важным выяснить, в какой мере эффекты, обусловленные разогревом, зависят от условий проведения реакции.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции при $S/V = 50 \text{ см}^{-1}$

Температура, °С	Константа скорости, с^{-1}	
	без учета разогрева (I)	с учетом разогрева (II)
150	$2.16 \cdot 10^{-7}$	$2.17 \cdot 10^{-7}$
160	$6.45 \cdot 10^{-7}$	$6.58 \cdot 10^{-7}$
170	$1.83 \cdot 10^{-6}$	$1.96 \cdot 10^{-6}$
180	$5.02 \cdot 10^{-6}$	$5.77 \cdot 10^{-6}$
185	$8.21 \cdot 10^{-6}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$

Примечание: $E = 40.0$ и 42.5 ккал/моль, $A = 10^{14}$ и $10^{15.3}$ с для случаев (I) и (II) соответственно.

Таблица 3. Влияние величины отношения S/V (в см^{-1}) на кинетические параметры экзотермической реакции

Температура, °С	Константы скорости, с^{-1}			
	$S/V = \infty$ (I)	$S/V = 50$ (II)	$S/V = 25$ (III)	$S/V = 12.5$ (IV)
150	$2.16 \cdot 10^{-7}$	$2.17 \cdot 10^{-7}$	—	—
155	$3.78 \cdot 10^{-7}$	—	—	$3.82 \cdot 10^{-7}$
160	$6.45 \cdot 10^{-7}$	$6.58 \cdot 10^{-7}$	$6.77 \cdot 10^{-7}$	$7.35 \cdot 10^{-7}$
165	$1.06 \cdot 10^{-6}$	—	$1.20 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-6}$
170	$1.83 \cdot 10^{-6}$	$1.96 \cdot 10^{-6}$	$2.14 \cdot 10^{-6}$	$2.67 \cdot 10^{-6}$
175	$3.05 \cdot 10^{-6}$	—	$3.93 \cdot 10^{-6}$	—
180	$5.02 \cdot 10^{-6}$	$5.77 \cdot 10^{-6}$	—	—
185	$8.21 \cdot 10^{-6}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$	—	—

Примечание: $E = 40.0, 42.5, 45.1, 48.1$ ккал/моль и $A = 10^{14}, 10^{15.3}, 10^{16.6}, 10^{18.2}$ для случаев (I), (II), (III) и (IV) соответственно.

В табл. 3 показано, как на наблюдаемую кинетику реакции влияет величина отношения S/V (значение $S/V = \infty$ соответствует отсутствию саморазогрева). Уменьшение этой величины, естественно, обуславливает уменьшение теплоотвода и, как видно из этой таблицы, приводит к очень существенному отклонению наблюдаемых величин активационных параметров от истинных значений.

Подобным образом была изучена зависимость наблюдаемых значений активационных параметров от величины истинной энергии активации. Полученные результаты приведены в табл. 4. Оказалось, что при различных значениях истинной энергии активации саморазогрев обуславливает повышение наблюдаемой энергии активации приблизительно на одну и ту же величину: $4.5\text{--}5.5$ ккал/моль. Иная ситуация с предэкспоненциальным множителем — чем ниже истинная энергия активации, тем сильнее его наблюдаемая величина отличается от истинного значения.

Таблица 4. Влияние величины истинной энергии активации на наблюдаемые значения активационных параметров экзотермической реакции при $S/V = 12.5 \text{ см}^{-1}$

E , ккал/моль		A , с^{-1}	
I	II	I	II
30	34.6	10^{14}	$10^{17.2}$
35	39.6	10^{14}	$10^{16.7}$
40	45.3	10^{14}	$10^{16.7}$
45	49.5	10^{14}	$10^{16.1}$

Примечание: I — без учета разогрева, II — с его учетом.

Из соотношения (2) видно, что отклонение наблюдаемых величин активационных параметров от истинных значений может быть обусловлено и другими параметрами процесса, такими как теплота реакции, плотность исходного вещества, коэффициент теплоотдачи. Однако все эти параметры входят в соотношение (2) в качестве сомножителей, совершенно таких же, как и поверхность теплоотдачи, роль которой подробно рассмотрена выше. Поэтому варьирование упомянутых параметров будет влиять на наблюдаемые значения активационных параметров так же, как и величина удельной поверхности.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты показывают, что при протекании экзотермической реакции в изотермической среде (в термостате) возникают разогревы, величины которых определяются соотношением между процессами теплоприхода и теплоотвода. В результате истинная температура реакционной системы превышает температуру термостата, а наблюдаемые величины кинетических параметров (измеренных в предположении того, что температура реакционной системы совпадает с температурой термостата) могут существенно отличаться от истинных значений. Величина отклонений наблюдаемых величин от истинных значений определяется целым

рядом параметров, таких как поверхность теплоотдачи, коэффициент теплоотдачи и др. Чтобы уменьшить упомянутые отклонения, необходимо обеспечить такие условия проведения реакции, при которых минимизируется различие между интенсивностями теплоприхода и теплоотвода. Этого можно добиться путем уменьшения массы исследуемого вещества, интенсификации теплоотвода и др.

В заключение отметим, что ситуация типа той, которая рассмотрена в данной статье, особенно часто складывается при термическом разложении твердых веществ в закрытом сосуде при максимально возможной степени заполнения сосуда веществом: $m/V = \rho$ (m — масса вещества, ρ — его плотность, V — объем сосуда). В этом конкретном случае упомянутая в предыдущем абзаце интенсификация теплоотвода может быть достигнута путем уменьшения величины m/V либо проведения реакции в открытой системе, когда значительная часть выделившегося тепла уносится газообразными продуктами реакции.

Работа выполнена в рамках госзадания №№ АААА-А19-119022690098-3, АААА-А19-119071190040-5, АААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойленко Н.Г., Винокуров А.А., Абрамов В.Г., Мержанов А.Г. // ЖФХ. 1970. Т. 44. № 1. С. 39.
2. Сербинов А.И. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. № 3. С. 627.
3. Сербинов А.И. // ЖФХ. 1959. Т. 33. № 12. С. 2641.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
5. Meyer R., Kohler J., Homburg A. Explosives. Wiley-VCH, 2002. 474 p.
6. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
7. Кутателадзе С.С., Боришанский В.М. Справочник по теплопередаче. Л.-М.: Гос. изд-во энергетич. лит-ры, 1958.

INFLUENCE OF SELF-HEATING ON THE KINETICS OF AN EXOTHERMAL REACTION UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

N. G. Samoilenko¹, B. L. Korsunskiy^{1, 2}

¹ *Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

² *N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Estimates have been made showing that when an exothermal reaction proceeds in an isothermal medium (in a thermostat), self-heating occurs, the values of which are determined by the competition between the processes of heat input and heat removal. Relationships are obtained that make it possible to estimate the deviation of the observed values of the kinetic parameters from the true values and to reveal the influence of various parameters on these deviations.

Keywords: kinetics, exothermal reaction, heat transfer.

REFERENCES

1. N. G. Samoilenko, A. A. Vinokurov, V. G. Abramov, A. G. Merzhanov, *Zhurnal fiz. khimii* 44(1), 39 (1970) [in Russian].
2. A. I. Serbinov, *Doklady akademii nauk SSSR* 129(3), 627 (1959) (in Russian).
3. A. I. Serbinov, *Zhurnal fiz. khimii* 33(12), 2641 (1970) (in Russian).
4. D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics* (Nauka, Moscow, 1987; Springer, Heidelberg, 1995).
5. R. Meyer, J. Kohler, A. Homburg, *Explosives*. (Wiley-VCH, 2002. 474 p.).
6. G. B. Manelis, G. M. Nazin, Yu. I. Rubtsov, V. A. Strunin. *Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellants* G. B. Manelis, s. (Taylor and Francis Group. L.-N.Y. 2003. 362 p.)
7. S. S. Kutateladze, V. M. Borishanskiy. *Spravochnik po teploperedache*. (Gosudarstvennoye izdatel'stvo energeticheskoy literatury. L.-M. 1958. 414 p.) (in Russian).

УДК 544.43

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2024 г. С. В. Молодочкина¹, Д. В. Лошадкин², Е. М. Плисс^{1*}¹ Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, Ярославль, Россия² Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

* E-mail: pliss@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 11.07.2023;

после доработки 27.07.2023;

принята в печать 21.08.2023

Комбинация кинетических и физико-химических методов с компьютерным моделированием позволила получить новую информацию по окислению метиллинолеата (ЛН) в мицеллах додецилсульфата натрия при 310 К. Динамика процесса связана с характером изменения объема мицеллярной фазы ($V_{\text{миц}}$). Постепенное увеличение $V_{\text{миц}}$ приводит к уменьшению концентрации субстрата окисления. Это изменение происходит не только за счет химических реакций, но и за счет изменения объема микрореактора, в котором происходит химическое превращение. Накопление гидропероксидов внутри тех мицелл, в которых происходит окисление ЛН, приводит к трансформации их структуры и образованию смешанных мицелл. Кинетический анализ показывает, что обрыв цепей может осуществляться по смешанному механизму. Порядок реакции по инициатору варьируется от 0.61 до 0.71. Ведущие цепи окисления пероксирадикалы ($\text{LO}_2^\bullet$) участвуют как в квадратичном, так и в линейном обрыве. Линейный обрыв реализуется с участием гидропероксильных радикалов ($\text{HO}_2^\bullet$). Образование $\text{HO}_2^\bullet$ обусловлено реакцией $\text{LO}_2^\bullet \rightarrow \text{Продукт} + \text{HO}_2^\bullet$, происходящей в органической фазе. Образующиеся радикалы $\text{HO}_2^\bullet$ выходят в водную фазу, где скорость их диспропорционирования очень низка. Формально это фиксируется как линейный обрыв цепи.

Ключевые слова: метиллинолеат, додецилсульфат натрия, кинетика окисления, обрыв цепей.

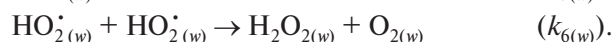
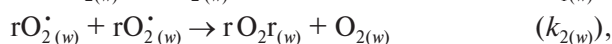
DOI: 10.31857/S0207401X24010063 **EDN:** minjqj

ВВЕДЕНИЕ

Пероксидное окисление липидов (ПОЛ) является сложным многостадийным процессом, протекающим главным образом в липидном слое клеточных мембран [1–10]. Для выяснения детального механизма ПОЛ широко применяют окисление метиллинолеата (ЛН) в качестве модельной реакции [11–18]. Используемые в этих моделях поверхностно-активные вещества (ПАВ) могут быть ионогенными и неионогенными и отличаться по числу агрегации. Кроме того, некоторые ПАВ подвергаются цепному окислению по свободнорадикальному механизму [19–21]. Стадии иницирования и продолжения цепей в данной системе пространственно разделены и сопровождаются диффузией реагирующих частиц в мультифазной системе, модель которой описана *Схемой 1* [21, 22].

Схема 1

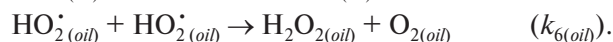
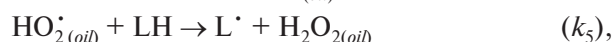
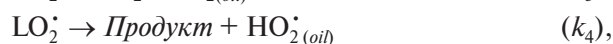
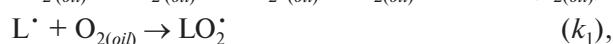
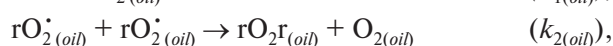
Водная фаза:



Диффузия:



Органическая фаза:



Здесь индексы “w” и “oil” — водная и органическая фазы, индекс “w–oil” — обозначает диффузию частицы из водной фазы в органическую, а “oil–w” — диффузию в обратном направлении.

Метиллинолеат практически не растворим в воде, а инициатор, преимущественно локализован в водной фазе, что существенно влияет на динамику процесса [11, 21, 22]. Значительную роль играет и pH среды [11, 22, 23]. Неоднократно отмечалась необходимость учета непрерывного изменения структуры мицелл [11, 20–22]. Особое место играет и зависимость типа обрыва цепей от соотношения концентраций мицелл, инициатора и ПАВ [11, 18–25].

Эти вопросы пока не нашли четкой трактовки и требуют дальнейшего экспериментального и теоретического исследования. Разумеется, в рамках одной статьи решить все эти проблемы невозможно. На первом этапе представляется перспективным получение новой информации по окислению метиллинолеата в мицеллах додецилсульфата натрия (SDS). Последний практически не окисляется, и имеющиеся в литературе данные требуют уточнения и дополнительного анализа. Цель настоящей работы — получение такой кинетической информации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались: субстрат окисления — метиллинолеат, водорастворимый инициатор — 2,2'-азобис(2-метилпропионамид) дигидрохлорид (AAPH), мицеллообразователь — додецилсульфат натрия (все производства фирмы Sigma-Aldrich (USA))

Буферные растворы получали смешением 0.05 М растворов фосфатов NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 производства компании Merck (Germany), предварительно очищенных от следов переходных металлов с помощью смолы Chelex-100 (Bio-Rad Labs). Растворы инициатора AAPH и SDS готовили в фосфатном буфере. Значение критической концентрации мицеллообразования для SDS составляет $8.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а число агрегации равняется 62 [11, 23].

Кинетику поглощения кислорода при окислении LH в мицеллах SDS изучали с помощью биологического кислородного монитора производства компании Yellow Springs Instruments Co. модели 5300A (USA) с электродом Кларка в качестве датчика. При этом учитывалась межфазная диффузия кислорода и его различная растворимость в органической и водной фазе [22, 24, 25]. Скорость инициирования (W_i) определяли методом ингибиторов по расходованию водо- и маслорастворимого нитроксильного радикала 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила ($>\text{NO}^\bullet$), который обрывает цепи по реакциям, как с алкильными, так и с пероксильными радикалами [1, 21, 24, 25, 27, 28]. За скоростью рас-

ходования $>\text{NO}^\bullet$ следили методом ЭПР (спектрометр Adani CMS8400).

Эксперименты проводили при (310.0 ± 0.1) К в термостатированной ячейке объемом 3 мл в условиях энергичного перемешивания реакционной смеси. Скорость окисления (W_{O_2}) измеряли по тангенсу угла наклона кинетических кривых уменьшения $[\text{O}_2]$ в исследуемом растворе. Все первичные экспериментальные данные обрабатывались по оптимизационной программе Kinetics 2012 версии 2.0 [26].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе не раз отмечалось, что при окислении в мицеллах существенное значение имеет метод определения скорости инициирования [6, 11, 20, 21, 23]. Кроме того, не исключено участие образовавшихся гидропероксидов в вырожденном разветвлении цепей [20–21]. Поэтому для определения W_i был использован водо- и маслорастворимый радикал $>\text{NO}^\bullet$ (см. разд. 2). Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из этой таблицы, значения W_i , определенные по расходованию $>\text{NO}^\bullet$ и рассчитанные по справочным данным, близки. Важно, что эта тенденция соблюдается и для значительных глубин превращения, когда растет концентрация LOOH. Этот факт позволяет заключить, что участие образовавшихся гидропероксидов в инициировании процесса незначительно. Это подтверждается и данными работ [11, 21, 29]: значение скорости вырожденного разветвления составило не более $(1 \div 7) \cdot 10^{-11} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$, что на 1–2 порядка меньше скорости инициирования при распаде инициатора AAPH (табл. 1).

На рис. 1 и 2 представлены типичные зависимости скорости окисления LH от времени при разных концентрациях LH и SDS.

Заметно, что кривые скорости окисления проходят через максимум $(W_{\text{O}_2})_{\text{max}}$. Чем выше [SDS] при [AAPH] и [LH] = const, тем ниже W_{O_2} . Ранее такой

Таблица 1. Значения W_i при окислении LH в мицеллах SDS

$W_i \cdot 10^9, \text{ М} \cdot \text{с}^{-1} (\pm 10\%)$							
$t = 10$		$t = 50$		$t = 100$		$t = 200$	
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
4.3	4.4	8.6	8.5	12.8	13.5	19.1	18.9

Примечания: t — промежуток времени (мин), [LH] = 5 мМ, [SDS] = 100 мМ; *a* — по расходованию $>\text{NO}^\bullet$; *b* — по данным справочника [28].

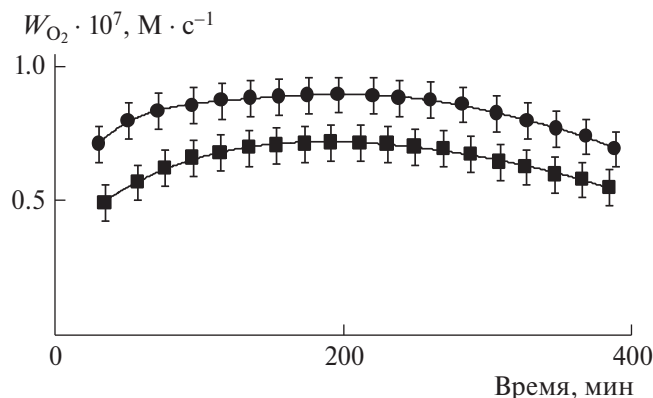


Рис. 1. Зависимость скорости окисления метиллинолеата в мицеллах SDS от времени в фосфатном буферном растворе при pH 7.4.

[AAPH] = 8 мМ, [LH] = 3 мМ, ● — [SDS] = 100 мМ, ■ — [SDS] = 150 мМ.

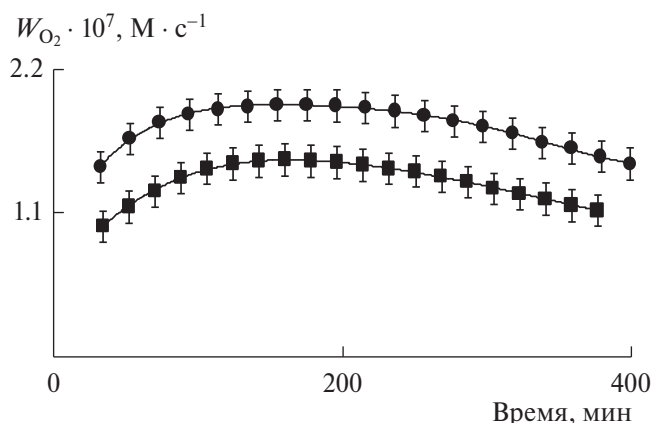


Рис. 2. Зависимость скорости окисления метиллинолеата в мицеллах SDS от времени в фосфатном буферном растворе при pH 7.4.

[AAPH] = 8 мМ, [LH] = 6 мМ, ● — [SDS] = 100 мМ, ■ — [SDS] = 150 мМ.

эффект уже отмечался в работах [11, 18, 20]. Причиной этого является уменьшение среднего числа молекул субстрата, приходящегося на одну мицеллу, и

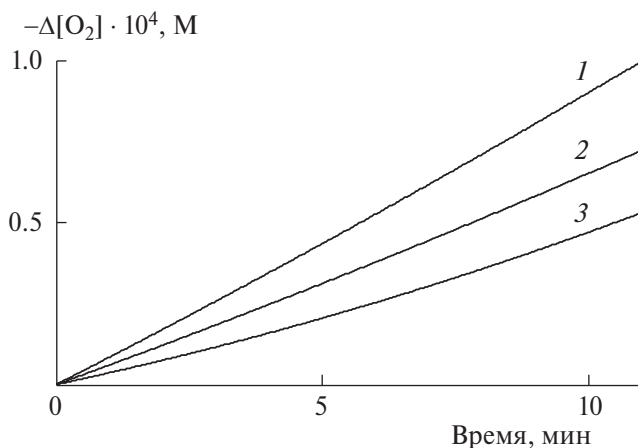


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении метиллинолеата в мицеллах SDS в фосфатном буферном растворе при pH 7.4.

[SDS] = 100 мМ, [LH] = 5 мМ, 1 — [AAPH] = 12 мМ, 2 — [AAPH] = 8 мМ, 3 — [AAPH] = 4 мМ.

падение вклада реакции $LO_2^* + LH \rightarrow L^* + LOOH$ в общую скорость процесса.

Типичная кинетическая кривая поглощения кислорода LH в мицеллах SDS в фосфатном буферном растворе при pH 7.4 в начальный период времени имеет линейный характер (рис. 3). Формально кинетический анализ показывает, что обрыв цепей может осуществляться по смешанному механизму (табл. 2, [11, 18, 21, 22]).

Для определения порядка по инициатору (n_i) зависимость W_i от W_{O_2} преобразовали в двойных логарифмических координатах и вычисляли n_i по формуле $\ln W_{O_2} = n_i \cdot \ln W_i$ [1].

Рассчитанное по тангенсу угла наклона значение n_i варьируется от 0.61 до 0.71, что согласуется с литературными данными [11] и оцененными константами скорости [18, 27]. Подчеркнутые значения n_i при $t \geq 300$ мин, вероятнее всего, объясняются тем обстоятельством, что при этих временах становится ощутимым расход субстрата и существенный вклад в процесс вносят образовавшиеся гидропероксиды.

Таблица 2. Зависимость скорости окисления (W_{O_2} , М · с⁻¹) LH в мицеллах SDS от времени окисления t в фосфатном буферном растворе, составляющем 10, 50, 100, 200, 300 и 400 мин

$W_i \cdot 10^9$ *	$W_{(10)} \cdot 10^7$	$W_{(50)} \cdot 10^7$	$W_{(100)} \cdot 10^7$	$W_{(200)} \cdot 10^7$	$W_{(300)} \cdot 10^7$	$W_{(400)} \cdot 10^7$
4.35	0.80	0.84	0.88	0.89	0.88	0.78
8.55	0.91	1.13	1.37	1.61	1.55	1.20
13.15	1.65	1.79	1.91	1.95	1.74	1.27
	0.61	0.66	0.70	0.71	0.65	0.47

Примечания: [LH] = 5 мМ, [SDS] = мМ; в последней строке приведены значения n_i , соответствующие скоростям окисления LH при разных значениях t .

* Средние значения W_i взяты из табл. 1.

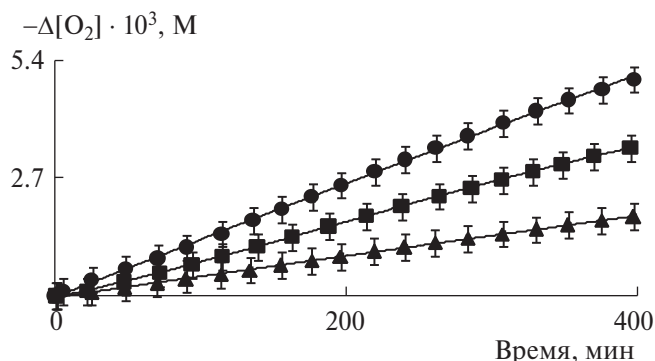


Рис. 4. Зависимость кинетики поглощения кислорода при окислении метиллинолеата в мицеллах SDS в фосфатном буферном растворе от его концентрации при pH = 7.4, [AAPH] = 8 мМ, [SDS] = 100 мМ: ● — [LH] = 7.5 мМ, ■ — [LH] = 5.0 мМ, ▲ — [LH] = 2.5 мМ.

Вероятно, пероксирадикалы, ведущие цепь окисления, принимают участие как в квадратичном, так и в линейном обрыве.

Можно полагать, что квадратичный обрыв цепей может происходить как внутри мицеллы, так и при столкновении двух мицелл с образованием единой мицеллы. Первый процесс маловероятен, поскольку в одной мицелле должны оказаться как минимум два радикала (Схема 1). Полученное авторами [18] значение константы скорости квадратичного обрыва цепи в мицеллах путем компьютерного моделирования существенно ниже (приблизительно на два порядка), чем в истинных растворах. Подобные результаты получены и для окисления липосом [27]. Такая особенность объясняется тем обстоятельством, что процесс, вероятно, происходит не в органической фазе, а в результате диффузионного столкновения двух мицелл.

Конкретный механизм линейного обрыва в литературе до сих пор не установлен. Поскольку вероятность возникновения одновременно двух цепей окисления в одной мицелле пренебрежимо мала, то возрастает время жизни образовавшихся радикалов $\text{LO}_2^\bullet$ (Схема 1, реакция с константой скорости k_1) в органической фазе. Вероятнее всего, линейный обрыв связан с диспропорционированием $\text{LO}_2^\bullet$ (Схема 1, реакция с константой скорости k_4) [11, 21, 22]). Образующиеся $\text{HO}_2^\bullet$ выходят в водную фазу, где скорость их диспропорционирования очень низка. Формально это фиксируется как линейный обрыв цепи.

Из рис. 4 и 5 видно, что чем выше [LH], тем больше $-\Delta[\text{O}_2]$, а следовательно, образуется больше гидропероксидов, приводящих к формированию смешанных мицелл, поскольку увеличивается число молекул субстрата, находящихся внутри мицеллы.

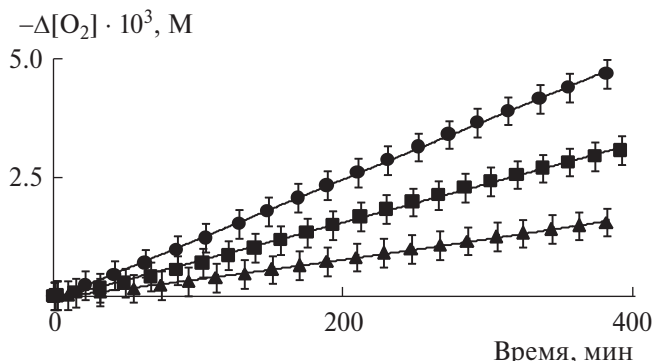


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении метиллинолеата в мицеллах SDS в фосфатном буферном растворе при pH 7.4, [AAPH] = 8 мМ, [SDS] = 150 мМ: ● — [LH] = 9.0 мМ, ■ — [LH] = 6.0 мМ, ▲ — [LH] = 3.0 мМ.

Подчеркнем, что на более глубоких стадиях окисления (время ≥ 200 мин) на величину W_{O_2} влияет расход субстрата, накопление и расходование гидропероксидов. Важно отметить, что SDS в отсутствие LH практически не окисляется, а измеряемая скорость сопоставима со скоростью инициирования $W_i \sim 4 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$.

В работе [11] показано, что за время порядка 100 мин концентрация образующихся гидропероксидов (LOOH) в результате окисления LH не превышает 0.5 мМ. Это означает, что вклад LOOH в генерацию радикалов мал, и можно принять, что $-\Delta[\text{O}_2] \sim [\text{LOOH}]$. Поскольку скорость распада LOOH приблизительно на 1–2 порядка меньше W_i [1, 28], логично предположить, что [LOOH] на участках возрастания скорости (рис. 1 и 2) не превышает концентрации кислорода $[\text{O}_2]$, поглощенного ко времени достижения $(W_{\text{O}_2})_{\text{max}}$. Тогда по кинетике поглощения кислорода (рис. 4, 5) можно оценить количество накопившихся в мицеллах гидроперексидов без учета их распада.

Предполагается, что при окислении LH в мицеллах Triton X-100 при достижении максимальных значений W_{O_2} , система представляет собой смешанные мицеллы с образовавшимися гидропероксидами [20, 21]. В их гидрофобном интерьере сольбилизован LH. То есть в процессе окисления LH распределяется по все большему объему мицеллы, и его концентрация внутри мицеллярной фазы постепенно уменьшается.

После достижения максимальных значений W_{O_2} начинает снижаться. Этот эффект может быть связан не только с расходом субстрата окисления, но и с накоплением гидроперексидов, приводящих к образованию смешанных мицелл. Весьма вероятно, что подобный процесс реализуется и в мицеллах SDS.

Таблица 3. Кинетические параметры цепного окисления LH в мицеллах SDS

[LH], мМ	[SDS], мМ	$W_i \cdot 10^9$, М · с ⁻¹	n	ν	$V_{\text{миц}}$, мкл	[O _{2max}], мМ	$(W_{O_2})_{\text{max}} \cdot 10^7$, М · с ⁻¹
2.5	100	8.55	1.55	9.70	165	0.81	0.83
3.0	150	8.55	1.24	8.89	244	0.74	0.76
3.0	100	8.55	1.86	10.99	181	0.90	0.94
5.0	100	4.35	3.1	20.46	236	1.27	0.89
5.0	100	8.55	3.1	18.24	192	1.32	1.56
5.0	100	13.15	3.1	15.59	173	1.43	2.05
6.0	150	8.55	2.48	17.66	258	1.20	1.51
6.0	100	8.55	3.72	22.57	193	1.50	1.93
7.5	100	8.55	4.65	26.90	204	1.73	2.30
9.0	150	8.55	3.72	25.73	265	1.81	2.20

Примечания: n — среднее число молекул LH, приходящихся на одну мицеллу, ν — длина цепи;

$$n = 62 [\text{LH}] / [\text{SDS}]; \nu = (W_{O_2})_{\text{max}} / W_i.$$

Расчет объема мицеллярной фазы ($V_{\text{миц}}$) при $(W_{O_2})_{\text{max}}$ выполнен по методике, приведенной в статье [21]. Значения n , ν и $V_{\text{миц}}$ рассчитаны по данным, представленным на рис. 1, 2, 4, 5.

Влияние pH на скорость окисления LH в мицеллах SDS иллюстрируют приведенные ниже данные (37 °C):

pH	8.5	7.4	5.5
$(W_{O_2})_{\text{max}} \cdot 10^8$, М · с ⁻¹	9.3	8.9	1.4

Заметно, что скорость процесса в щелочной среде выше, чем при pH < 7.4. Этот результат противоречит данным из [11, 23], где сообщалось, что при pH < 5 скорость окисления возрастает. В качестве причин этого различия отметим следующие.

1. В работе [11] использован водорастворимый инициатор азобис-(4-карбоксиизовалеронитрил), при распаде которого в щелочной среде равновесие смещено в сторону отрицательно-заряженных rO_2^- . Это приводит к электростатическому отталкиванию между полярными головками SDS и образующимися rO_2^- . В нашей работе водорастворимый ААРН при pH ≥ 7.4 образует радикалы $\text{rO}_2^\bullet$ (см. схему 1), имеющие положительный заряд. Поэтому преодоления отрицательно заряженного слоя Штерна в мицеллах SDS не существует. Пероксирадикалы инициатора нейтрализуют заряд на поверхности слоя мицеллы и уменьшают толщину ионного слоя вокруг ионных головок ПАВ, способствуя процессу мицеллизации [11, 29, 30]. Поэтому скорость при pH > 7.4 возрастает.

2. В работе [23] возрастание W_{O_2} при низком pH авторы объясняют дополнительным протонированием диаминового фрагмента ААРН, что повышает степень кулоновского взаимодействия и вероятность выхода из клетки. Этот результат вызывает сомнение. Столь значительное повышение выхода радикалов из клетки противоречит теории клеточного эффекта

[28]. Скорее всего, причина кроется в методе определения W_i . Скорость иницирования в работе [23] определяли методом ингибиторов (ингибитор — фенол) по скорости поглощения кислорода. Различие с нашими результатами, вероятно, объясняется тем, что в настоящей работе W_i определяли методом ЭПР по расходованию водо- и маслорастворимого нитроксильного радикала (см. разд. 2). Отметим, что в [23] значение k_i для липидрастворимого АИБН зависит от pH, хотя он находится внутри мицеллы. Однако авторы объяснения этому факту не приводят. Очевидно, что для мицеллярных растворов использование метода ингибиторов требует уточнения.

Накопление гидропероксидов внутри тех мицелл, в которых происходит окисление LH, приводит к трансформации их структуры и образованию смешанных мицелл к моменту достижения $(W_{O_2})_{\text{max}}$, что влияет на объем мицеллярных агрегатов. Из рис. 1 и 2 видно, что после достижения максимума скорости поглощения кислорода снижение последней происходит с разной интенсивностью, которая зависит от условий эксперимента. Вероятно, что W_{O_2} снижается из-за уменьшения концентрации LH внутри мицеллы [11, 20, 31–33]. Очевидно, что первой причиной уменьшения [LH] является его расходование в результате окисления. Второй причиной может быть увеличение $V_{\text{миц}}$, в ходе процесса окисления, что приводит к “разбавлению” метиллинолеата внутри мицеллы. Для оценки влияния параметров эксперимента на характер изменения $V_{\text{миц}}$ проанализируем данные, представленные в табл. 3.

Заметно, что при [LH] = 5 мМ и [SDS] = 100 мМ с увеличением W_i от $4.3 \cdot 10^{-9}$ до $1.3 \cdot 10^{-8}$ М · с⁻¹ происходит снижение длины цепей ν с 20.46 до 15.59 и,

соответственно, $V_{\text{миц}}$ уменьшается с 236 до 173 мкл. Снижение длины цепей показывает, что уменьшается и число актов продолжения цепи, приходящихся на каждый радикал $\text{LO}_2^\cdot$, ведущий цепь окисления.

На первый взгляд, это приведет к тому, что при меньшей длине цепи будет образовываться меньше LOOH. Но, как видно из табл. 3, $[\text{O}_{2\text{max}}]$ возрастает, а следовательно, должна возрасти и $[\text{LOOH}]$. Однако нельзя забывать, что процесс протекает не в истинном растворе, а в гетерогенной системе, где действует целый ряд разнонаправленных факторов, связанных с распределением компонентов системы в мультифазе и участием в процессе образовавшихся гидропероксидов.

При $W_i = 8.55 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ и $[\text{SDS}] = 100 \text{ мМ}$ с увеличением $[\text{LH}]$ от 2.5 до 7.5 мМ, объем мицеллярной фазы возрастает (с 165 до 204 мкл). Растет длина цепи (с 9.70 до 26.90), и большее число молекул LH (в среднем) находится внутри мицеллы. При этом n возрастает с 1.55 до 4.65 (табл. 3). Видно, что с увеличением $[\text{LH}]$ возрастает и $[\text{O}_{2\text{max}}]$: с 0.81 до 1.73 мМ (табл. 3). Поэтому с ростом числа молекул LH внутри мицеллы увеличивается число образующихся гидропероксидов, что приводит к увеличению $V_{\text{миц}}$. Аналогичная закономерность наблюдается и в опытах, где $W_i = 8.55 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ и $[\text{SDS}] = 150 \text{ мМ}$, а $[\text{LH}]$ увеличивается с 6 до 9 мМ.

С изменением концентрации SDS со 100 до 150 мМ, при $W_i = 8.55 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ и $[\text{LH}] = 3 \text{ мМ}$ $V_{\text{миц}}$ возрастает с 181 до 244 мкл, тогда, как n и v снижаются (табл. 3). Причиной увеличения $V_{\text{миц}}$ является возрастание количества мицелл в системе вследствие увеличения концентрации ПАВ. Снижение длины цепей связано с уменьшением числа молекул LH внутри мицеллы, что, возможно, приводит и к снижению $[\text{O}_{2\text{max}}]$. Так, с увеличением $[\text{SDS}]$ снижается и $[\text{O}_{2\text{max}}]$ с 0.9 до 0.74 мМ (табл. 3). Вероятно, снижение $[\text{O}_{2\text{max}}]$ показывает, на сколько меньше (в среднем) образуется LOOH в тех мицеллах, внутри которых идет цепной процесс. При $W_i = 8.55 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ и $[\text{LH}] = 6 \text{ мМ}$ увеличение концентрации SDS приводит к таким же закономерностям (табл. 3).

Из приведенных результатов видно, что кинетика процесса связана не только с условиями эксперимента, но и с характером изменения объема мицеллярной фазы. Очевидно, что постепенное увеличение $V_{\text{миц}}$ должно приводить к уменьшению концентрации субстрата окисления. Поэтому, если рассматривать окисляющуюся систему как совокупность микрореакторов, где происходит поглощение кислорода, то при разработке кинетической модели надо учитывать

изменение концентрации реагентов не только за счет химических реакций, но и за счет изменения объема микрореактора, в котором происходит химическое превращение. При этом необходимо не только расширять применение кинетического и квантовохимического моделирования, но и использовать для установления детального механизма методы физического воздействия на систему [31–35]. Решение данной задачи открывает пути для моделирования про- и антиоксидантной активности экзогенных и эндогенных модуляторов окислительного стресса.

Авторы искренне признательны проф. О.Т. Касакиной за плодотворную дискуссию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (грант № 14-13-00148).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton—London—N.Y.—Singapore: CRC Press, 2005; <https://doi.org/10.1201/9781420030853>
2. Frankel E. N. Lipid Oxidation. The Oily Press Dundee, UK, 2005.
3. Меньщикова Е.Б., Ланкин В.З., Зенков Н.К. и др. Окислительный стресс. Проксиданты и антиоксиданты. М.: Слово, 2006.
4. Сергеева М.Г., Варфоломеева А.Т. Каскад арахидоновой кислоты. М.: Народное образование, 2006.
5. Pliss E., Safiuli R., Zlotsky S. Inhibited Oxidation of Unsaturated Compounds. In Kinetics, Mechanism, Correlation of Structure with Reactionary Ability; LAP LAMBERT Academic Publishing: Saarbruchen, Germany, 2012.
6. Wilailuk C., Elias R., McClements D., Decker E. // Crit. Rev. Food Sci. Nutrition. 2007. V. 47. № 3. P. 299; <https://doi.org/10.1080/10408390600754248>
7. Niki E. Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials. Chichester, West Sussex; Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.; <https://doi.org/10.1002/9781119953678.rad052>
8. Chatgililoglu C., Studer A. Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials. West Sussex.: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.; <https://doi.org/10.1021/jz500502q>
9. Buchachenko L. Magneto-Biology and Medicine. Hauptpage, NY. USA: Nova Science, 2014.
10. Garrec J., Monari A., Assfeld X. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 1653; <https://doi.org/10.1021/jz500502q>
11. Roginsky V.A. // Kinetics and Catalysis. 1996. V. 37. P. 488.
12. Roginsky V.A., Barsukova T.K. // Chem. Phys. Lipids. 2001. V. 11. P. 87; [https://doi.org/10.1016/s0009-3084\(01\)00148-7](https://doi.org/10.1016/s0009-3084(01)00148-7)

13. Roginsky V.A. // Arch. Biochem. Biophys. 2003. V. 414. P. 261; [https://doi.org/10.1016/s0003-9861\(03\)00143-7](https://doi.org/10.1016/s0003-9861(03)00143-7)
14. Roginsky V.A., Barsukova T.K., Loshadkin D.V. et al. // Chem. Phys. Lipids. 2003. V. 125. P. 49; [https://doi.org/10.1016/S0009-3084\(03\)00068-9](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(03)00068-9)
15. Roginsky V.A. // Chem. Phys. Lipids. 2010. V. 163. P. 127.
16. Yin H., Xu H., Porter N. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 5944; <https://doi.org/10.1021/cr200084z>
17. Porter N.A. // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 3511; <https://doi.org/10.1021/jo4001433>
18. Плосс Е.М., Лошадкин Д.В., Гробов А. М. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 1. С. 72; <https://doi.org/10.7868/S0207401X15010094>
19. Kasaikina O.T., Mengele E.A., Plashchina I.G. // Colloid J. 2016. V. 78. № 6. P. 767; <https://doi.org/10.1134/S1061933X16060065>
20. Loshadkin D.V., Pliss E.M., Kasaikina O.T. // J. Appl. Chem. 2020. V. 93. 1083; <https://doi.org/10.31857/S0044461820070178>
21. Soloviev M.E., Moskalenko I.V., Pliss E.M. // Reac. Kin. Mech. Cat. 2019. V. 127. P. 561; <https://doi.org/10.1007/s11444-019-01613-w>
22. Pliss E.M., Soloviev M.E., Loshadkin D.V. et al. // Chem. Phys. Lipids. 2021. V. 237. P. 7; <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2021.105089>
23. Musialik M., Kita M., Litwinienko G. // Org. Biomol. Chem. 2008. V. 21. P. 667; <https://doi.org/10.1039/b715089j>
24. Тихонов И.В., Плосс Е.М., Бородин Л.И. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 23; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17060152>
25. Тихонов И.В., Бородин Л.И., Плосс Е.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 6; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2011014X>
26. Pliss E.M., Sokolov A.V., Loshadkin D.V., Popov S.V. “Kinetics 2012 — a program for calculating the kinetic parameters of chemical and biological processes”, version 2.0. Official Bulletin of the Federal Service for Intellectual Property Computer Programs. Database. Topologies of integrated circuits, No. 10. 2021. Certificate of state registration of computer programs, 2021665836.
27. Antunes F., Pinto R., Ross L. et al. // Intern. J. Chem. Kin. 1998. V. 30. P. 753.
28. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. Handbook of Free Radical Initiators. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2003. P. 878.
29. Frei B., Stocker R., Ames B. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1988. V. 85. P. 9748; <https://doi.org/10.1073/pnas.85.24.9748>
30. Kortum G., Vogel W., Andrussov K. Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution. N.Y.: Plenum Press, 1961.
31. Buchachenko A.L., Wasserman L.A., Barashkova I.L. et al. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. P. 382; <https://doi.org/10.1134/S1990793118030053>
32. Buchachenko A.L., Kuznetsov D.A. // J. Phys. Chem. B. 2021. V.15. P. 11; <https://doi.org/10.1134/S1990793121010024>
33. Stovbun S.V., Zlenko D.V., Bukhvostov A.A. et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13. P. 465; <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26744-4>
34. Русина И.Ф., Венринцев Т.Л., Васильев Р.Ф. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С.19; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
35. Davtyan A.G., Manukyan Z.O., Arsentev S.D. et al. // J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. P. 336; <https://doi.org/10.1134/S1990793123020239>

KINETIC FEATURES OF THE METHYLINOLEATE OXIDATION IN MICELLES OF SODIUM DODECYL SULFATE

S. V. Molodochkina¹, D. V. Loshadkin², E. M. Pliss^{1*}

¹P.G. Demidov Yaroslavl State University

²Yaroslavl State Technical University

*E-mail: pliss@uniyar.ac.ru

By combining kinetic and physicochemical methods with computer simulation, new information was obtained on the oxidation of methylinoleate (LH) in micelles of sodium dodecyl sulfate (SDS) at 323 K. The dynamics of the process is related to the nature of the change in the volume of the micellar phase (V_{mic}). A gradual increase in V_{mic} leads to a decrease in the concentration of the oxidation substrate. This change occurs not only due to chemical reactions, but also due to a change in the volume of the microreactor in which the chemical transformation takes place. The accumulation of hydroperoxides inside those micelles in which LH is oxidized leads to the transformation of their structure and the formation of mixed micelles. Kinetic analysis shows that chain termination can occur by a mixed mechanism. The reaction order according to the initiator varies from 0.61 to 0.71. Leading oxidation chains, peroxy radicals ($LO_2^{\cdot}$), are involved in both quadratic and linear termination. Linear termination occurs with the participation of hydroperoxyl radicals ($HO_2^{\cdot}$). The formation of $HO_2^{\cdot}$ is due to the reaction $LO_2^{\cdot} \rightarrow \text{product} + HO_2^{\cdot}$ occurring in the organic phase. The resulting $HO_2^{\cdot}$ goes into the aqueous phase, where the rate of their disproportionation is very low. Formally, this is fixed as a linear open circuit.

Keywords: methyl linoleate, sodium dodecyl sulfate, the kinetics of oxidation, the termination of chains.

REFERENCES

1. E. T. Denisov, I. B. Afanas'ev, Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology, CRC, Boca Raton—London—N.Y.—Singapore: CRC Press, (2005). <https://doi.org/10.1201/9781420030853>
2. E. N. Frankel. Lipid Oxidation, The Oily Press Dundee, UK, 488 (2005).
3. E. B. Menshchikova, V. Z. Lankin, N. K. Zenkov, et al., Oxidative stress. Prooxidants and antioxidants. M.: Slovo, 553 (2006).
4. M. G. Sergeeva, A. T. Varfolomeeva, M.: Public education, 256 (2006).
5. E. Pliss, R. Safiuli, S. Zlotsky, Inhibited Oxidation of Unsaturated Compounds, Kinetics, Mechanism, Correlation of Structure with Reactionary Ability, LAP LAMBERT Academic Publishing: Saarbruchen. Germany, 130 (2012).
6. C. Wilailuk, R. Elias, D. McClements, et al., Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47, 299 (2007). <https://doi.org/10.1080/10408390600754248>
7. E. Niki, Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials, Wiley, Chichester, West Sussex; Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Ltd, UK, (2012). <https://doi.org/10.1002/9781119953678.rad052>
8. C. Chatgililoglu, A. Studer, Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials, West Sussex.: John Wiley & Sons, Ltd, 2324 (2012). <https://doi.org/10.1021/jz500502q>
9. L. Buchachenko, Magneto-Biology and Medicine. Nova Science: Hauppauge, NY. USA, 248 (2014).
10. J. Garrec, A. Monari, X. Assfeld, et al., J. Phys. Chem. Lett. 5, 1653 (2014). <https://doi.org/10.1021/jz500502q>
11. V. A. Roginsky, Kinet. Catal. 37, 488 (1996).
12. V. A. Roginsky, T. K. Barsukova, Chem. Phys. Lipids. 11, 87 (2001). [https://doi.org/10.1016/s0009-3084\(01\)00148-7](https://doi.org/10.1016/s0009-3084(01)00148-7)
13. V. A. Roginsky, Arch. Biochem. Biophys. 414, 261 (2003). [https://doi.org/10.1016/s0003-9861\(03\)00143-7](https://doi.org/10.1016/s0003-9861(03)00143-7)
14. V. A. Roginsky, T. K. Barsukova, D. V. Loshadkin, et al., Chem. Phys. 163, 127 (2010).
15. H. Yin, H. Xu, N. Porter, Chem Rev. 111, 5944 (2011).
16. N. A. Porter, J. Org. Chem. 78, 3511 (2013). <https://doi.org/10.1021/jo4001433>
17. E. M. Pliss, D. V. Loshadkin, A. M. Grobov, et al., Russ. J. Phys. Chem. B. 34, 72 (2015). <https://doi.org/10.7868/S0207401X15010094>
18. O. T. Kasaikina, E. A. Mengele, I. G. Plashchina, Colloid J. 78, 767 (2016). <https://doi.org/10.1134/S1061933X16060065>
19. D. V. Loshadkin, E. M. Pliss, O. T. Kasaikina, J. Appl. Chem. 93, 1083 (2020). <https://doi.org/10.31857/S0044461820070178>
20. M. E. Soloviev, I. V. Moskalenko, E. M. Pliss, Reac. Kin. Mech. Cat. 127, 561 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01613-w>
21. E. M. Pliss, M. E. Soloviev, D. V. Loshadkin, et al., Chem. Phys. Lipids. 237, 7 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2021.105089>
22. M. Musialik, M. Kita, G. Litwinienko, Org. Biomol. Chem. 21, 667 (2008). <https://doi.org/10.1039/b715089j>
23. I. V. Tikhonov, E. M. Pliss, L. I. Borodin, et al., Rus. J. Phys. Chem. B. 11, 400 (2017). <https://doi.org/10.7868/S0207401X1706015>
24. I. V. Tikhonov, L. I. Borodin, E. M. Pliss, Rus. J. Phys. Chem. B. 11, 910 (2020). <https://doi.org/10.31857/S0207401X2011014X>
25. E. M. Pliss, A. V. Sokolov, D. V. Loshadkin, S. V. Popov, "Kinetics 2012 — a program for calculating the kinetic parameters of chemical and biological processes", version 2.0, Official Bulletin of the Federal Service for Intellectual Property Computer Programs. Database. Topologies of integrated circuits, No. 10. 2021. Certificate of state registration of computer programs, 2021665836.
26. F. Antunes, R. Pinto, L. Ross, et al., Int. J. Chem. Kin. 30, 753 (1998).
27. E. T. Denisov, T. G. Denisova, T. S. Pokidova, Handbook of Free Radical Initiators, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 878 (2003).
28. B. Frei, R. Stocker, B. Ames, Antioxidant defenses and lipid peroxidation in human blood plasma, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 85, 9748 (1988). <https://doi.org/10.1073/pnas.85.24.9748>
29. G. Kortum, W. Vogel, K. Andrussov, Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution, N.Y.: Plenum Press, 386 (1961).
30. A. L. Buchachenko, L. A. Wasserman, I. L. Barashkova, et al., Rus. J. Phys. Chem. B 12, 382 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1990793118030053>
31. A. L. Buchachenko, D. A. Kuznetsov, Russ. J. Phys. Chem. B 15, 11 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121010024>
32. S. V. Stovbun, D. V. Zlenko, A. A. Bukhvostov, et al., Sci. Rep, 13, 465 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26744-4>
33. I. F. Rusina, T. L. Veprintsev, R. F. Vasil'ev, Russ. J. Phys. Chem. B 16, 50 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010274>
34. A. G. Davtyan, Z. O. Manukyan, S. D. Arsentev, et al., Russ. J. Phys. Chem. B 17, 336 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123020239>

УДК 577;541.124.7

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИНИТРОМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНОВ

© 2024 г. Т. С. Конькова¹, Е. А. Мирошниченко¹, А. В. Шастин²,
М. Н. Махов¹, Ю. Н. Матюшин¹, Б. Л. Корсунский^{1,2,*}¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия² Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* E-mail: taskon@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2022;

после доработки 06.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Калориметрическим методом определены энтальпии сгорания и энтальпии образования трех тринитрометильных производных 1,3,5-триазины. Полученные данные могут быть полезны для расчетов энергетических возможностей родственных соединений методом замены функциональных групп. В качестве примера рассчитаны детонационные характеристики высокоэнергоемкого трис(тринитрометил)-1,3,5-триазины.

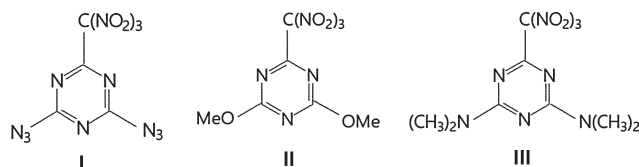
Ключевые слова: взрывчатые вещества, термохимические свойства, детонация, 1,3,5-триазин, нитросоединения.

DOI: 10.31857/S0207401X24010078 EDN: mheoik

ВВЕДЕНИЕ

Проблема создания новых эффективных энергоемких материалов продолжает оставаться актуальной. В этой связи тринитрометильная группа, содержащая большое количество кислорода, представляет значительный интерес как фрагмент молекул энергоемких соединений. Введение этой группы в молекулу энергоемкого вещества, эквивалентное введению в молекулу двух нитрогрупп (в том смысле, что одна из нитрогрупп тринитрометильной группы тратится на окисление атома углерода этой же группы), как правило, повышает его энтальпию образования и плотность. Среди веществ, содержащих тринитрометильную группу, специальный интерес представляют нитропроизводные 1,3,5-триазины, обладающие высокими энергетическими возможностями [1]. Подобно тринитрометильным производным азолов [2], они перспективны в качестве компонентов твердых ракетных топлив.

Целью настоящей работы было исследование термохимических свойств типичных тринитрометильных производных 1,3,5-триазины — 2,4-диазидо-6-тринитрометил-1,3,5-триазины (I), 2,4-диметокси-6-тринитрометил-1,3,5-триазины (II) и 2,4-бис(диметиламино)-6-тринитрометил-1,3,5-триазины (III):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I и II получены по методикам, описанным в работах [3, 4]. Вещество III синтезировано из 2-диметиламино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазины и диметиламина по той же методике. Его строение подтверждено совокупностью физико-химических методов (ИК-, ЯМР-спектроскопия) и данными элементного анализа. Все синтезированные вещества, согласно данным элементного анализа имели чистоту не менее 99%.

Калориметрические измерения энергий сгорания выполнены на прецизионном автоматическом калориметре сжигания с изотермической оболочкой (конструкции лаборатории термодинамики высокоэнергетических систем ИХФ РАН), разработанном специально для сжигания энергоемких соединений. Основные характеристики конструкции использованного в работе калориметра приведены в работе [5], а методика измерений описана в работе [6]. Синтез и калориметрические измерения проводили до совпадения результатов в пределах погрешности эксперимента при использовании нескольких партий образцов. (подробнее см. в следующем разделе).

Скорость детонации и давление в точке Чепмена–Жуге оценивали по методу Камлета–Джейкобса [7]. Теплоту взрыва (ТВ) рассчитывали по методу, описанному в работе [8]. В качестве метательной способности (МС) рассматривалась скорость стальной пластины, измеряемая при испытаниях по методике М-40. Расчет осуществлялся способом, предложенным

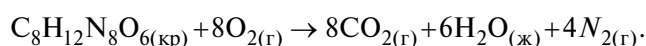
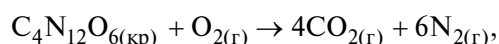
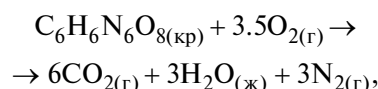
в работе [9]. При этом в качестве эталона использовали октоген (его МС принята равной единице).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты калориметрических измерений представлены в табл. 1–3. Экспериментальные термохимические данные для каждого соединения получали как средневзвешенные величины, найденные в результате независимых измерений 2–3 партий. Поскольку даже незначительное количество примесей может заметно исказить результаты эксперимента, опыты проводили с несколькими партиями образцов, синтезированными по различным методическим схемам. Для расчетов использовали средние значения энергий сгорания исследованных производных 1,3,5-триазинов. В табл. 1–3 приняты следующие обозначения: m_0 — масса образца (г), ΔT — подъем температуры в результате сжигания ($^{\circ}\text{C}$), Q — полное тепловыделение при сжигании (кал), q_i — энергия поджига (кал), q_N — поправка на образование азотной кислоты в калориметрической бомбе (кал), q_{cot} — энергия сгорания хлопчатобумажной нити (кал), q_a — энергия сгорания вспомогательного вещества — бензойной кислоты, марки К-3

(кал), $\Delta U'_B$ — энергия сгорания вещества в условиях бомбы ($\text{кал} \cdot \text{г}^{-1}$).

Реакции сгорания соединений I–III протекают согласно стехиометрии следующих уравнений:



С использованием этих уравнений и данных, приведенных в табл. 1–3, после введения поправки Уошберна [9] для перехода к стандартным условиям легко рассчитать стандартные энтальпии сгорания и образования исследованных соединений (соответственно ΔH_c° и ΔH_f° , $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Экспериментальные термохимические данные, в свою очередь, могут быть использованы для оценки свойств взрывчатых и топливных составов на основе исследованных веществ. Они также могут быть применены к определению термохимических и взрывчатых характеристик родственных соединений. Для этого весьма полезным представляется описанный

Таблица 1. Энергии сгорания соединения I

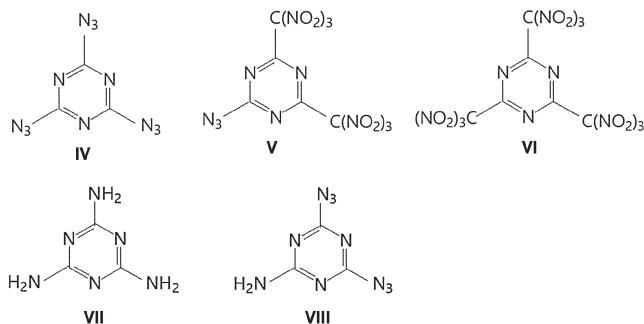
m , г	ΔT , $^{\circ}\text{C}$	Q , кал	q_i , кал	q_N , кал	q_{cot} , кал	q_a , кал	$-\Delta U'_B$, $\text{кал} \cdot \text{г}^{-1}$
Партия 1							
0.056168	1.91762	1027.90	0.52	1.73	8.48	913.67	1842.6
0.065920	1.97595	1059.17	0.52	2.00	6.35	928.67	1845.0
0.061732	1.98743	1065.32	0.52	1.93	6.74	942.13	1846.7
0.063383	1.96883	1055.35	0.52	1.97	6.50	929.52	1843.4
0.060972	1.97601	1059.19	0.52	1.90	6.76	937.75	1841.3
							1843.8 $\pm$ 2.4
Партия 2							
0.035467	1.87203	1003.46	0.52	1.66	6.61	929.30	1843.1
0.030467	1.64624	882.43	0.52	1.24	7.22	817.21	1845.8
0.037812	1.89327	1014.85	0.52	1.79	6.79	935.90	1847.2
0.038243	1.91303	1025.44	0.52	1.79	6.72	945.69	1849.2
0.031249	1.88771	1011.87	0.52	1.31	7.08	945.31	1844.9
							1846.0 $\pm$ 1.0
Партия 3							
0.053804	1.74205	933.79	0.52	1.59	5.36	827.00	1843.1
0.049893	1.97376	1057.99	0.52	1.45	6.21	957.67	1846.8
0.051763	2.06041	1104.44	0.52	1.52	6.45	1000.48	1844.4
0.047964	2.05571	1101.92	0.52	1.31	6.33	1005.38	1842.6
0.050942	2.06837	1108.71	0.52	1.52	6.54	1006.02	1847.3
							1845.4 $\pm$ 2.2

Таблица 2. Энергии сгорания соединения II

<i>m</i> , г	ΔT , °C	<i>Q</i> , кал	<i>q_i</i> , кал	<i>q_N</i> , кал	<i>q_{cor}</i> , кал	<i>q_a</i> , кал	$-\Delta U'_B$, кал·г ⁻¹
Партия 1							
0.048521	1.99447	1072.21	5.21	0.84	7.79	937.44	2496.0
0.044429	1.92060	1032.50	5.23	0.90	6.48	909.00	2495.9
0.068261	2.33179	1253.55	4.63	1.38	7.86	1069.35	2495.3
0.046701	1.07161	1058.92	4.93	0.97	7.39	929.13	2495.7
0.048967	2.00952	1080.30	4.70	0.90	7.13	945.44	2494.2
							2495.4 ± 0.8
Партия 2							
0.081861	2.44633	1315.12	3.82	1.95	7.58	1097.44	2496.1
0.086781	2.43130	1307.04	3.82	1.73	8.12	1076.89	2498.7
0.084637	2.37036	1274.28	3.82	1.96	8.40	1049.02	2493.9
							2496.2 ± 4.4

в работе [10] метод замены функциональных групп. Он основан на том, что при замене одной функциональной группы на другую энтальпия образования изменяется практически на одну и ту же величину при одинаковой природе веществ (алифатические или ароматические), в которую эти группы входят. В сущности, метод замены функциональных групп является одним из вариантов аддитивных методов термодимических расчетов. В то же время, как отмечено в работе [11], этот метод позволяет получить более точные результаты по сравнению с другими аддитивными методами.

Проиллюстрируем сказанное с помощью расчетов термодимических свойств 1,3,5-триазинов, содержащих тринитрометильные и азидные заместители в различных соотношениях. Иными словами, объектами рассмотрения являются соединения **I**, **IV** — **VI** (все эти вещества — кристаллические):



Расчеты проведены с использованием термодимических данных по стандартным энтальпиям образования меламина (2,4,6-триамино-1,3,5-триазина (**VII**)) и 2,4-дiazидо-6-амино-1,3,5-триазина (**VIII**). Термодимические исследования меламина проводились неоднократно. Анализ литературы по-

казал, что измеренные значения стандартной энтальпии образования этого вещества варьируют в диапазоне (–16)– (–21) ккал·моль⁻¹. Поэтому в дальнейших расчетах используем усредненную величину: (–19 ккал·моль⁻¹). Стандартную энтальпию образования 2,4-дiazидо-6-амино-1,3,5-триазина принимаем равной 161.5 ккал·моль⁻¹ [12]. Из этих данных видно, что замена двух аминогрупп меламина на азидные группы сопровождается увеличением энтальпии образования на 180.5 ккал·моль⁻¹. Следовательно, замена одной аминогруппы меламина на азидную группу приводит к росту энтальпии образования на 90.2–90.3 ккал·моль⁻¹, и, следовательно, замена трех аминогрупп меламина на азидные группы, приводящая в конечном итоге к образованию циануртриазида (соединение **IV**), обуславливает повышение энтальпии образования на 270.8 ккал·моль⁻¹. В результате получаем значение стандартной энтальпии образования циануртриазида, равное 251.8 ккал·моль⁻¹. Эта величина прекрасно согласуется с экспериментально найденным значением 251.7 ккал·моль⁻¹ [12].

Зная энтальпию образования циануртриазида, легко найти соответствующую величину для соединения **V**. Действительно, из значения энтальпии образования циануртриазида, равного 251.7 ккал·моль⁻¹ и значения энтальпии образования 2,4-дiazидо-6-тринитрометил-1,3,5-триазина (соединение **I**), составляющего 193.1 ккал·моль⁻¹ (см. табл. 1), находим, что замена азидного заместителя на тринитрометильный фрагмент сопровождается уменьшением энтальпии образования на 58.6 ккал·моль⁻¹. Это и позволяет рассчитать энтальпию образования соединения **V**, равной 134.5 ккал·моль⁻¹.

Таблица 3. Энергии сгорания соединения III

m , г	ΔT , °C	Q , кал	q_i , кал		q_{cor} , кал	q_a , кал	$-\Delta U'_B$, кал · г ⁻¹
Партия 1							
0.068640	2.29342	1232.92	5.41	1.80	6.74	962.97	3729.6
0.079548	2.31439	1244.19	4.95	2.07	6.58	934.36	3724.3
0.075292	2.24428	1206.50	5.08	2.00	7.43	911.75	3722.0
0.078642	2.33068	1252.95	4.95	2.00	6.58	934.36	3724.3
0.077214	2.33549	1255.54	4.81	2.00	7.21	953.65	3728.2
							3726.0 ± 3.5
Партия 2							
0.080594	2.38390	1281.56	3.82	2.82	7.09	967.13	3731.5
0.079117	2.35969	1268.55	3.82	2.82	6.89	959.96	3729.3
0.073581	2.31298	1243.43	3.82	2.59	7.71	955.03	3727.5
0.076698	2.26551	1217.92	3.82	2.61	6.96	918.66	3727.2
0.078657	2.33412	1254.80	3.82	2.69	7.37	947.63	3728.7
							3728.4 ± 2.5

Таблица 4. Термохимические свойства тринитрометильных производных 1,3,5-триазины

Соединение	$-\Delta U'_B$, кал·г ⁻¹	$-\Delta H_c^\circ$, ккал·моль ⁻¹	ΔH_f° , ккал·моль ⁻¹
I (C ₄ N ₁₂ O ₆)	1843.8 ± 0.8	568.9 ± 0.7	192.7 ± 0.7
	1846.0 ± 1.0	569.6 ± 0.3	193.4 ± 0.3
	1845.4 ± 2.2	569.4 ± 0.6	193.2 ± 0.6
	193.1 ± 0.3		
II (C ₆ H ₆ N ₆ O ₈)	249-5.4 ± 0.8	719.7 ± 0.2	-49.6 ± 0.2
		719.9 ± 1.3	-49.4 ± 1.3
	2496.2 ± 4.4	-49.6 ± 0.2	
III (C ₈ H ₁₂ N ₈ O ₆)	3726.0 ± 3.5	1173.6 ± 1.1	11.3 ± 1.1
	3728.4 ± 2.5	1174.3 ± 0.8	12.0 ± 0.8
	11.7 ± 0.6		

Весьма интересным представителем тринитрометильных производных 1,3,5-триазины является трис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (VI) [13], содержащий значительное количество азота и имеющий положительный кислородный баланс. Прямое экспериментальное определение энтальпии образования этого вещества затруднено в силу его невысокой гидролитической устойчивости.

Расчет проводится точно так же, как и для соединения V, поскольку трис(тринитрометил)-1,3,5-триазин формально получается из циануртриазида путем замены всех азидных групп на тринитрометильные. В результате расчета значение энтальпии образования соединения VI найдено равным 75.9 ккал·моль⁻¹.

Следует отметить, что энтальпию образования соединения VI пытались определить и раньше. Этот вопрос подробно рассмотрен в работе [14]. Однако, авторы [14] в своих расчетах пользовались методом изодесмических реакций, который основан на весьма грубых предположениях и поэтому позволяет получать лишь ориентировочные результаты.

Определив энтальпию образования соединения VI, можно рассчитать некоторые его взрывчатые свойства. Плотность VI примем равной 1.91 г/см³ [1]. Полученные результаты приведены в табл. 5. Там же с целью сравнения представлены соответствующие данные для ряда хорошо известных взрывчатых веществ (ВВ) — гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20), октогена, гексогена и тротила. Из этой таблицы видно, что детонационные свойства соединения VI близки к таковым для гексогена, и в этом смысле оно как индивидуальное ВВ большого интереса не представляет. В то же время следует иметь в виду, что, в отличие от подавляющего большинства мощных ВВ, оно имеет весьма значительный положительный кислородный баланс (+18.2%), а это означает, что на его основе можно получить весьма интересные взрывчатые составы типа окислитель—горючее.

На рис. 1 приведены результаты расчетов ТВ композиций октоген — соединение VI различного состава, а на рис. 2 — данные по МС тех же композиций, а также алюминизированного состава (содержание алюминия — 12.5% вес. %, размер частиц 7 мкм). Из полученных результатов видно, что кривые зависимостей проходят через максимальные значения, которые превышают величины ТВ и МС

Таблица 5. Взрывчатые свойства некоторых ВВ

ВВ	КБ, %	ρ , г·см ⁻³	D , км·с ⁻¹	P_{CJ} , ГПа	Q , МДж·кг ⁻¹	W
VI	+18.2	1.91	8.52	33.4	5.08	0.883
CL-20	-11.0	2.035	9.60	43.9	6.14	1.061
Октоген	-21.6	1.904	9.15	38.3	5.70	1.000
Гексоген	-21.6	1.806	8.82	34.6	5.67	0.960
Тротил	-74.0	1.654	7.00	20.7	4.44	0.757

Примечания: КБ — кислородный баланс, ρ — плотность, D — скорость детонации, P_{CJ} — давление в точке Чепмена–Жуге, Q — теплота взрыва, W — относительная скорость пластины в условиях испытаний по методике М-40 (эталон — октоген).

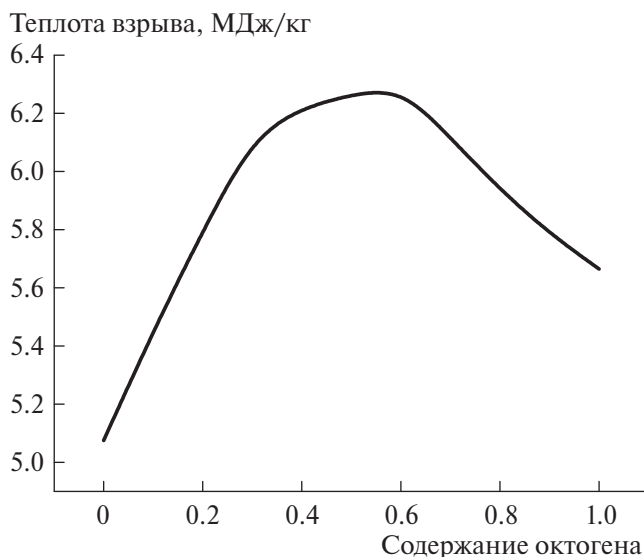


Рис. 1. Зависимость ТВ от содержания октогена в смеси с соединением VI.

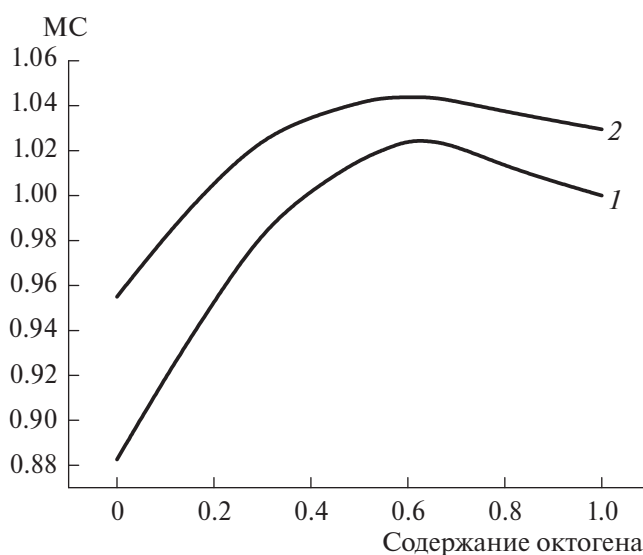


Рис. 2. Зависимость МС взрывчатых составов от содержания октогена. 1 — состав октоген — соединение VI, 2 — состав октоген — соединение VI — алюминий.

как самого соединения VI, так и октогена. Более того, максимальное значение ТВ бинарной смеси превосходит таковое для CL-20. Оптимальная по ТВ и МС концентрация октогена близка к 60%. Из рис. 2 также видно, что введение алюминия в бинарную композицию заметно повышает МС. В целом же можно сделать вывод, что максимальное значение МС алюминизированного состава октоген — соединение VI соответствует уровню таких мощных ВВ, как гексанитробензол и бис(дифтор-аминодинитро-этил)нитрамин.

Работа выполнена в рамках госзадания (темы №№ АААА-А21-121011990037-8, АААА-А19-119022690098-3, АААА-А19-119071190040-5, АААА-А18-118031490034-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шастин А.В., Годовикова Т.И., Корсунский Б.Л. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 311.
2. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52.
3. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 11. С. 1881.
4. Шастин А.В., Годовикова Т.И., Корсунский Б.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 6. С. 1194.
5. Иноземцев Я.О., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Матюшин Ю.Н. // Горение и взрыв. / Под ред. С.М. Фролова. Вып. 7. М.: Торус Пресс, 2014. С. 260.
6. Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Мирошниченко Е.А., Воробьев А.Б. // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 10. С. 1958.
7. Kamlet M.J., Jacobs S.J. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 23.
8. Махов М.Н., Архипов В.И. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. № 3. С. 87.
9. Махов М.Н., Архипов В.И. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 8. С. 36.
10. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. II. М.: Изд-во МГУ, 1966.

11. Мирошниченко Е.А., Лебедев В.П., Матюшин Ю.Н. // ДАН. 2002. Т. 382. № 4. С. 497.
12. Huynh M.-H.V., Hiskey M.A., Hartline E.L., Montoya D.P., Gilardi R. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2004. V. 43. P. 4924.
13. Shastin A.V., Godovikova T.I., Golova S.P., Kuz'min V.S., Khmel'nitskii L.I., Korsunskii B.L. // Mendeleev Comm. 1995. V. 5. № 1. P. 17.
14. Шастин А.В., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 44.

THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF TRINITROMETHYL-1,3,5-TRIAZINES

T. S. Kon'kova¹, E. A. Miroshnichenko¹, A. V. Shastin²,
M. N. Makhov¹, Yu. N. Matyushin¹, B. L. Korsunskiy^{1, 2}

¹ *Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *Institute of problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

The enthalpies of combustion and enthalpies of formation of three trinitromethyl derivatives of 1,3,5-triazine were determined by calorimetric method. The data obtained can be used for calculating the energy capabilities of related compounds by the method of replacing functional groups. As an example, the detonation characteristics of high-energy tris(trinitromethyl)-1,3,5-triazine are calculated.

Keywords: explosives, thermochemical properties, detonation, 1,3,5-triazine, nitrocompounds.

REFERENCES

1. A. V. Shastin, T. I. Godovikova, B. L. Korsunskiy. Rus. Chem. Revs, 72(3), 279 (2003).
2. I. N. Zyuzin, I. Yu. Gudkova, D. B. Lempert. Rus. J. Phys. Chem. B, 14(5), 804 (2020).
3. R. S. Stepanov, L. A. Kruglyakova, A. M. Astakhov, Zhurnal Obschey Khimii, 77(11), 1881 (2007) [in Russian].
4. A. V. Shastin, T. I. Godovikova, B. L. Korsunskiy, Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya, No. 6, 1194 (2011) [in Russian].
5. Ya. O. Inozemtsev, A. B. Vorobyev, A. V. Inozemtsev, Yu. N. Matyushin. Goreniye I Vzryv, No. 7, 260 (2014) [in Russian].
6. T. S. Kon'kova, Yu. N. Matyushin, E. A. Miroshnichenko, A. B. Vorobyev, Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya, No. 10, 1958 (2009) [in Russian].
7. M. J. Kamlet, S. J. Jacobs // J. Chem. Phys., 48 (3), 23 (1968).
8. M. N. Makhov, V. I. Arkhipov, Fiz. Goreniya Vzryva 25 (3), 87 (1989) [in Russian].
9. M. N. Makhov and V. I. Arkhipov, Russ. J. Phys. Chem. B 2, 602 (2008).
10. S. M. Skuratov, V. P. Kolesov, A. F. Vorob'ev. Thermochemistry (Part II), Moscow University, 1966.
11. E. A. Miroshnichenko, V. P. Lebedev, Yu. N. Matyushin, Doklady Akademii Nauk, 382(4), 497 (2002) [in Russian].
12. M.-H. V. Huynh, M. A. Hiskey, E. L. Hartline, D. P. Montoya, R. Gilardi, Angew. Chem. Int. Ed. 43, 4924 (2004).
13. A. V. Shastin, T. I. Godovikova, S. P. Golova, V. S. Kuz'min, L. I. Khmel'nitskii, B. L. Korsunskii, Mendeleev Comm., 5(1), 17 (1995).
14. A. V. Shastin, D. B. Lempert, Khimicheskaya fizika, 35(8), 44 (2016) [in Russian].

УДК 662.1.4+ 536.662+544.169

ПРОПАРГИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАЗАНОАЗЕПИНОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

© 2024 г. Д. Б. Лемперт^{1*}, Е. Л. Игнатьева¹, А. И. Степанов², Д. В. Дашко², А. И. Казаков¹,
А. В. Набатова¹, Г. В. Шилов¹, Г. В. Лагодзинская¹, Д. В. Корчагин¹, С. М. Алдошин¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²СКТБ “Технолог”, 193076 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022;

после доработки 02.09.2022;

принята в печать 20.09.2022

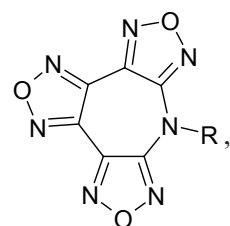
Впервые синтезированы 7-пропаргил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фураксано[3'',4''-*d*]азепин (**Az(O)Prg**) и 7-пропаргил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин (**AzPrg**) как потенциальные диспергаторы твердых топлив для газогенерирующих двигателей; определена их молекулярная структура, энтальпии сгорания и образования; оценена относительная дальность полета летательного аппарата при использовании **Az(O)Prg** и **AzPrg** в качестве диспергаторов твердого топлива.

Ключевые слова: 7-пропаргильные производные 7-трифуразаноазепинов и 7-дифуразанофураксаноазепинов, синтез, строение, энтальпия образования, баллистическая эффективность.

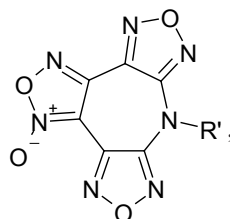
DOI: 10.31857/S0207401X24010084 EDN: mfhzhjw

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие химии высокоэнтальпийных полиазотистых *N*-гетероциклов в течение пары последних десятилетий [1–8] привело к заметному повышению потенциала энергетических компонентов и энергоемких композиций. В последние несколько лет появилось много исследований высокоэнтальпийных *N*-гетероциклических соединений с невысоким содержанием кислорода (с коэффициентом насыщенности кислородом α ($\alpha = 2O/(4C + H)$) на уровне 0.15–0.30) [9–18]. Было показано [13, 14, 16, 18], что такие соединения, как, например,



где R =
 $-\text{NH}_2 \rightarrow \text{AzNH}_2$,
 $-\text{H} \rightarrow \text{AzH}$,
 $-\text{CH}_3 \rightarrow \text{AzCH}_3$,
 $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{AzAll}$,
 $-\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{AzCH}_2\text{CN}$;

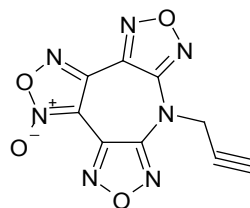


где R' =
 $-\text{NH}_2 \rightarrow \text{Az(O)NH}_2$,
 $-\text{H} \rightarrow \text{Az(O)H}$,
 $-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Az(O)CH}_3$,
 $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{Az(O)All}$,
 $-\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{Az(O)CH}_2\text{CN}$.

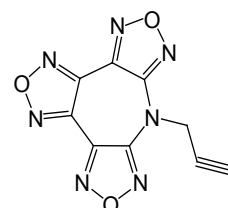
могут стать высокоэффективными диспергаторами твердых топлив для газогенерирующих двигателей. Эффективность диспергатора в отношении повышения дальности полета зависит от многих его параметров (энтальпия образования, плотность, элементный состав), поэтому ведется постоянный поиск новых компонентов, способных обеспечить повышение баллистических и других эксплуатационных параметров твердых топлив.

Настоящая работа посвящена синтезу новых энергоемких компонентов:

7-пропаргил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фураксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)Prg**) и 7-пропаргил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzPrg**) и исследованию их основных свойств:



Az(O)Prg



AzPrg

Соединения **Az(O)Prg** и **AzPrg** были синтезированы целенаправленно, их величины энтальпии образования должны быть заведомо выше, чем у аминных или недавно описанных аллильных [14],

метильных [18] и цианометильных [16] производных, а это при прочих равных условиях должно повысить и энергоёмкость топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Az(O)Prg и AzPrg

В основу синтеза **Az(O)Prg** и **AzPrg** был положен способ, близкий к описанному в работе [14], а именно, в 150 мл ацетонитрила растворяют 0.1 моль соответствующего азепина, при интенсивном перемешивании присыпают 20.7 г (0.15 моль) K_2CO_3 ; при этом наблюдается интенсивное окрашивание реакционной массы в красный цвет за счет образования калиевой соли азепина. Затем приливают 14.3 г (9.1 мл, 1.3 моль) пропаргилбромида. Реакционную массу нагревают до 50 °С и перемешивают при этой температуре до исчезновения красной окраски раствора (5–6 ч). Далее продукт выделяют способом, описанным в работе [14].

Для получения прецизионно чистых образцов соединений применили двукратную перекристаллизацию из водного метанола с добавлением активированного угля. Удаление остаточных растворителей осуществлялось высушиванием в вакууме (15–20 Торр) при 90 °С. Контроль чистоты полученных соединений осуществляли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Содержание примесей не превышало 0.1%. Анализ образцов проводили на хроматографе серии 20 фирмы “Shimadzu” с термостатом колонок и диодно-матричным детектором. Колонка Luna C18(2) 250 × 4.6 × 5 μ (“Phenomenex”, USA). Подвижная фаза: 70% MeCN и 30% H_2O . Температура термостата и детектора — 40 °С; скорость подачи элюента — 0.8 мл/мин. Детектирование осуществлялось на длине волны 220 нм.

Элементный анализ образцов на С, Н, N проведен так же, как для аллильных и цианометильных производных [14] на универсальном анализаторе модели Vario EL cube (“Elementar” Germany, 2016 г.) с использованием классического метода Дюма–Прегля — сжигании пробы в присутствии окислителя (кислорода) в токе инертного газа (гелия) с точностью 0.1% от абсолютной величины при одновременном определении С, Н, N. Процентное содержание элемента рассчитывали по вычисленному абсолютному содержанию элемента и навески образца.

AzPrg (брутто-формула $C_9H_3N_7O_3$, $M = 257.17$). Найдено (мас. %): С — 41.89, Н — 1.28, N — 38.18. Вычислено (мас. %): С — 42.03, Н — 1.18, N — 38.12.

Az(O)Prg (брутто-формула $C_9H_3N_7O_4$, $M = 273.17$). Найдено (мас. %): С — 39.52, Н — 1.08, N — 35.39. Вычислено (мас. %): С — 39.57, Н — 1.11, N — 35.89.

Спектры высокого разрешения ЯМР- 1H сняты на фурье-ЯМР-спектрометре AVANCE III 500 МГц (фирмы “Bruker”, USA) с рабочей частотой 500 МГц. Эксперименты проводили при температуре (22.2 ± 1) °С. Исследуемые растворы в дейтерированном диметилсульфоксиде (ДМСО- d_6) помещали в стандартные ЯМР-ампулы внешним диаметром 5 мм. Калибровка шкалы химического сдвига проводилась относительно сигнала ДМСО (2.50 м.д.). Получены следующие химические сдвиги: м.д.: 4.98 (2H), 3.45 (1H) для **AzPrg** и 4.96 (2H), 3.47 (1H) для **Az(O)Prg**.

Инфракрасные спектры кристаллических образцов регистрировали на фурье-спектрометре ALPNA фирмы “BRUKER” с приставкой для измерения в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне 600–4000 до 600 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} . Количество сканов для каждого спектра составляло 16.

Волновые числа полос ИК-спектров, cm^{-1} :

AzPrg: 3309, 3298, 3286, 1622, 1587, 1585, 1544, 1503, 1464, 1446, 1422, 1370, 1344, 1327, 1259, 1189, 1111, 1040, 1026, 996, 983, 938, 929, 897, 884, 870, 809, 722, 680, 657, 645, 611, 598.

Az(O)Prg: 3305, 1650, 1612, 1592, 1565, 1532, 1481, 1453, 1421, 1390, 1359, 1350, 1289, 1230, 1163, 1094, 1044, 1024, 993, 970, 936, 917, 899, 888, 827, 786, 726, 683, 639, 595, 582.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) строения AzPrg и Az(O)Prg: проводили на монокристалльном дифрактометре модели XCalibur, оснащенном детектором EOS (“Agilent Technologies”) при температуре 100 К. Структуры соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов (МНК). Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездника”. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [19].

Калориметрическое измерение энергии сгорания и энтальпии образования AzPrg выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборатории термодинамики Института химической физики РАН. Работы проводились по стандартной методике, описанной в работах [14, 16, 18, 20].

Испытания на чувствительность к удару проводили на приборе Копер К-44-II: масса груза — 10 кг, высота — 25 см, роликовый прибор № 1, температура 20 °С.

Чувствительность к трению — на приборе Копер К-44-III: масса груза — 1.5 кг, температура — 20 °С.

Предварительная оценка эффективности AzPrg и Az(O)Prg как диспергаторов твердых топлив для газогенерирующих двигателей

Оценку относительной баллистической эффективности **AzPrg** и **Az(O)Prg** проводили приближенным методом, разработанным в ИПХФ

РАН [21] — определяют для какой бинарной композиции “X% диспергатор + (100–X)% каучук марки СКИ-3” обеспечивается температура адиабатического превращения T_{ad} , равная 1500 К при 50 атм, а затем рассчитывают величину низшей объемной теплоты сгорания $Q_v^{low}(1500)$ такого состава. Показано [21], что зависимость дальности полета от $Q_v^{low}(1500)$ практически линейна, поэтому в первом приближении можно судить об относительной дальности полета именно по этой величине.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР-¹H-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементный анализ гарантируют идентичность и высокий уровень чистоты веществ. Температуры плавления образцов равны 179.6 °С (**AzPrg**) и 196.3 °С (**Az(O)Prg**), плотности по данным РСА составляют 1.647 и 1.562 г/см³ соответственно.

Оценка чувствительности к механическим воздействиям (табл. 1) показала, что чувствительность к удару для **AzPrg** составила (16 ± 4)% и (56 ± 4)% для **Az(O)Prg**. Испытания на чувствительность к трению для **AzPrg** и **Az(O)Prg** показали одинаковые величины 3400 ± 200 кг/см². Сравнение чувствительности **AzPrg** и **Az(O)Prg** с их аминными, аллильными и цианометильными аналогами представлено в табл. 1.

Пропаргильные производные по чувствительности к трению близки к своим аналогам, представленным в табл. 1, поскольку чувствительность этих соединений определяется, в основном, свойствами базового каркаса — фуразаноазепина, боковые же заместители занимают незначительную массовую долю (ниже 20%) и не являются эксплозофорными группами. В то же время чувствительность к удару у **Az(O)Prg** значительно ниже, чем у **Az(O)NH₂**, но выше, чем у остальных соединений из табл. 1.

Сравнение полученных результатов с данными известных энергоемких соединений показывает, что

Таблица 1. Сравнение чувствительности образцов AzPrg и Az(O)Prg к удару и трению с их аминными, аллильными и цианометильными аналогами

Соединение	Чувствительность к удару, %	Чувствительность к трению, кг/см ²
AzPrg	16 ± 4	3400 ± 200
Az(O)Prg	56 ± 4	3400 ± 200
AzCH ₂ CN	24 ± 4	3600 ± 200
Az(O)CH ₂ CN	32 ± 4	3400 ± 200
AzAll	0	3400 ± 200
Az(O)All	4	2900 ± 200
AzNH ₂	32 ± 4	3400 ± 200
Az(O)NH ₂	94 ± 4	3100 ± 200

чувствительность к удару для соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** существенно ниже, чем у октогена. Чувствительность к трению для **AzPrg** и **Az(O)Prg** сравнима с чувствительностью малочувствительного вещества 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7), поэтому можно констатировать, что и **AzPrg**, и **Az(O)Prg** могут быть так же отнесены к классу малочувствительных энергоемких соединений.

Кристаллические структуры AzPrg и Az(O)Prg

Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные **AzPrg** представлены в табл. 2. В табл. 3 представлены координаты атомов и их эквивалентные изотропные смещения.

Соединение **AzPrg** кристаллизуется в моноклинной сингонии, структура уточнена в centrosymmetric пространственной группе P2₁/n. На рис. 1 представлена молекулярная структура соединения. Независимая часть включает две кристаллографически независимые молекулы.

На одну элементарную ячейку приходится 8 молекул. В табл. 4, 5 представлены длины связей и углы в молекулах **AzPrg**. В пределах ошибок длины связей и валентные углы в молекулах совпадают.

Угол между средними плоскостями молекул (средние плоскости N1, C1–C6 и N9, C9–C14) составляет ~99.1°, молекулы повернуты друг относительно друга на угол ~83.1° (скрещенный угол между линиями N1–O2 и N9–O5).

На рис. 2 показана упаковка кристаллической структуры **AzPrg**.

Кристаллическая структура соединения стабилизируется за счет невалентных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В табл. 6 представлены значения, а на рис. 3 — фрагмент кристаллической структуры, где показаны ван-дер-ваальсовы взаимодействия (контакты).

Таблица 2. Основные кристаллографические данные соединения AzPrg

Формула	$C_9H_3N_7O_3$
Молекулярный вес	257.18
Температура, К	100.0(1)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония, пространственная группа	моноклинная, $P2_1/n$
a , Å	16.7697(4)
b , Å	7.3865(2)
c , Å	16.9292(4)
α , град	90
β , град	106.435(3)
γ , град	90
V , Å ³	2011.31(9)
Z , рассчитанная плотность, г/см ³	8, 1.699
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0.135
$F(000)$	1040
Размер кристалла, мм	0.45 × 0.10 × 0.10 мм
Диапазон съемки по Θ , град	3.019–29.070 град.
Общее количество измеренных отражений/независимых отражений	10825/5368 [$R_{int} = 0.0263$]
Отражения / ограничения / параметры	5368 / 0 / 349
Показатель добротности подгонки	0.974
Финальные R -факторы для [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0416$, $wR_2 = 0.0911$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0664$, $wR_2 = 0.1009$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.304 / –0.246

Таблица 3. Атомные координаты (10^4 , Å) в структуре образца AzPrg и параметры эквивалентных изотропных смещений (10^3 , Å²)

Атом	x	y	z	$U_{эkv}^*$	Атом	x	y	z	$U_{эkv}^*$
O(3)	3829(1)	5711(1)	2195(1)	25(1)	O(5)	5247(1)	6925(2)	447(1)	27(1)
O(1)	980(1)	11902(1)	517(1)	24(1)	N(9)	6417(1)	9692(2)	3340(1)	16(1)
N(2)	1807(1)	11535(2)	558(1)	22(1)	O(4)	6044(1)	5212(1)	3750(1)	25(1)
O(2)	442(1)	5072(2)	1588(1)	27(1)	N(15)	7058(1)	12082(2)	2849(1)	21(1)
N(7)	3770(1)	7240(2)	1706(1)	21(1)	N(13)	5633(1)	8592(2)	599(1)	24(1)
N(1)	2690(1)	9028(2)	911(1)	18(1)	N(10)	6319(1)	6954(2)	4002(1)	22(1)
C(4)	1638(1)	6115(2)	1634(1)	17(1)	O(6)	7088(1)	12669(1)	2073(1)	26(1)
N(3)	614(1)	10459(2)	779(1)	22(1)	N(11)	5800(1)	5074(2)	2909(1)	23(1)
C(6)	2975(1)	7605(2)	1446(1)	17(1)	C(9)	6236(1)	7860(2)	3319(1)	16(1)
N(6)	3059(1)	5155(2)	2235(1)	22(1)	N(14)	6681(1)	11483(2)	1464(1)	25(1)
C(3)	1025(1)	7426(2)	1267(1)	18(1)	C(13)	6390(1)	10214(2)	1839(1)	17(1)
C(1)	1932(1)	9876(2)	831(1)	16(1)	C(14)	6620(1)	10586(2)	2706(1)	16(1)
C(5)	2531(1)	6296(2)	1776(1)	17(1)	C(15)	6659(1)	10574(2)	4158(1)	20(1)
N(4)	289(1)	6783(2)	1241(1)	25(1)	N(12)	5303(1)	5996(2)	1172(1)	23(1)
C(2)	1181(1)	9198(2)	969(1)	17(1)	C(16)	7542(1)	10295(2)	4605(1)	19(1)
N(5)	1280(1)	4677(2)	1829(1)	23(1)	C(10)	5909(1)	6673(2)	2630(1)	17(1)
C(18)	4397(1)	11979(2)	1651(1)	25(1)	C(12)	5921(1)	8683(2)	1402(1)	17(1)
C(7)	3306(1)	9950(2)	573(1)	22(1)	C(17)	8249(1)	10105(2)	4972(1)	23(1)
C(8)	3903(1)	11071(2)	1183(1)	21(1)	C(11)	5714(1)	7083(2)	1756(1)	17(1)

Примечание: параметр $U_{эkv}$ определяется как 1/3 следа ортогонизированного U_{ij} -тензора.

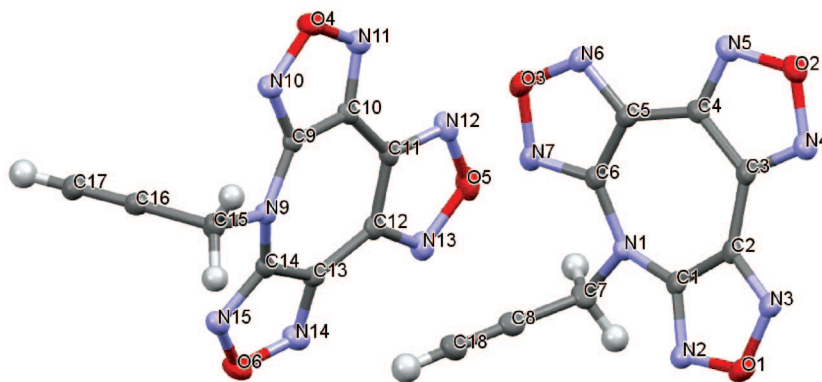


Рис. 1. Молекулярная структура **AzPrg**. Атомы изображены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности. Атомы водорода не обозначены.

Таблица 4. Длины связей в молекулах **AzPrg**

Тип связи	<i>d</i> , Å	Тип связи	<i>d</i> , Å
O(3)—N(6)	1.3758(16)	O(5)—N(13)	1.3807(17)
O(3)—N(7)	1.3879(16)	O(5)—N(12)	1.3856(17)
O(1)—N(3)	1.3658(16)	N(9)—C(14)	1.3828(19)
O(1)—N(2)	1.3943(16)	N(9)—C(9)	1.3851(18)
N(2)—C(1)	1.3050(19)	N(9)—C(15)	1.4797(19)
O(2)—N(5)	1.3792(15)	O(4)—N(11)	1.3691(17)
O(2)—N(4)	1.3869(17)	O(4)—N(10)	1.3924(16)
N(7)—C(6)	1.3085(17)	N(15)—C(14)	1.3107(18)
N(1)—C(6)	1.3821(19)	N(15)—O(6)	1.3973(17)
N(1)—C(1)	1.3888(18)	N(13)—C(12)	1.3086(19)
N(1)—C(7)	1.4808(19)	N(10)—C(9)	1.3094(19)
C(4)—N(5)	1.3077(19)	O(6)—N(14)	1.3783(16)
C(4)—C(3)	1.421(2)	N(11)—C(10)	1.3036(18)
C(4)—C(5)	1.4540(19)	C(9)—C(10)	1.438(2)
N(3)—C(2)	1.3052(19)	N(14)—C(13)	1.3024(19)
C(6)—C(5)	1.427(2)	C(13)—C(14)	1.433(2)
N(6)—C(5)	1.3070(18)	C(13)—C(12)	1.455(2)
C(3)—N(4)	1.3111(18)	C(15)—C(16)	1.475(2)
C(3)—C(2)	1.453(2)	N(12)—C(11)	1.3089(18)
C(1)—C(2)	1.435(2)	C(16)—C(17)	1.182(2)
C(18)—C(8)	1.180(2)	C(10)—C(11)	1.454(2)
C(7)—C(8)	1.473(2)	C(12)—C(11)	1.413(2)

Расчетами определена элементарная ячейка соединения и уточнены ее параметры при температуре 295 К. В табл. 7 представлены значения параметров элементарной ячейки при 295 К. Никаких полиморфных превращений в температурном интервале 100—295 К не происходило. Принимая во внимание объемы элементарных ячеек при температурах 100 и 295 К и значение плотности при 100К, рассчитана плотность при температуре 295 К (1.647 г/см³).

При увеличении температуры на 195 К значение плотности уменьшилось на 0.052 г/см³.

Молекулярная и кристаллическая структура **Az(O)Prg**.

В табл. 8 представлены основные кристаллографические данные, а в табл. 9 координаты атомов и их эквивалентные изотропные смещения.

Соединение **Az(O)Prg** кристаллизуется в тригональной сингонии, кристаллическая структура уточнена в пространственной группе R3c. На рис. 4 показана молекулярная структура соединения, на одну ячейку приходится 18 молекул.

Атомы имеют большие среднеквадратичные смещения, что указывает на неупорядоченность молекулы в кристалле. Следует отметить невысокое качество представленных для рентгеноструктурных исследований кристаллов **Az(O)Prg**, поэтому точность в определении валентных длин связей и углов в **Az(O)Prg** низкая и здесь они не обсуждаются.

На рис. 5 показана упаковка кристаллической структуры **Az(O)Prg**.

Видно, что в ячейке кристаллической структуры **Az(O)Prg** наблюдаются пустоты в виде сквозных каналов, пронизывающих ее вдоль оси ячейки *c*. На одну ячейку приходится три канала, их суммарный объем составляет около 549.7 Å³, т.е. на эти пустоты приходится 11% от объема элементарной ячейки. Кристаллическая структура стабилизируется за счет невалентных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В табл. 10 представлены значения ван-дер-ваальсовых взаимодействий (контактов) молекулы **Az(O)Prg**.

Расчетами определена и уточнена элементарная ячейка **Az(O)Prg** при температуре 295 К (табл. 7). Исходя из величин объемов элементарной ячейки при температурах 100 и 295 К и значений плотности при 100К, была рассчитана плотность соединения при 295 К (1.562 г/см³). Эта величина на 0.085 г/см³ меньше, чем плотность соединения **AzPrg** при ком-

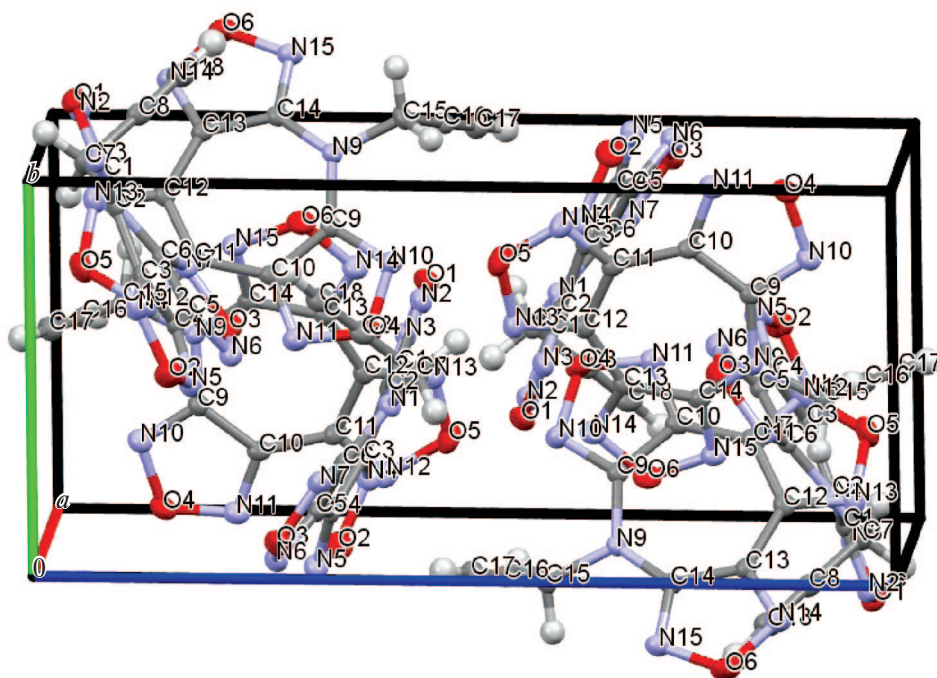


Рис. 2. Упаковка кристаллической структуры **AzPrg**. Атомы изображены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

Таблица 5. Валентные углы в молекулах **AzPrg**

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
N(6)–O(3)–N(7)	111.28(10)	N(6)–C(5)–C(6)	109.22(12)	N(9)–C(9)–C(10)	130.34(14)
N(3)–O(1)–N(2)	111.37(10)	N(6)–C(5)–C(4)	122.14(13)	C(13)–N(14)–O(6)	105.45(13)
C(1)–N(2)–O(1)	104.99(12)	C(6)–C(5)–C(4)	128.61(13)	N(14)–C(13)–C(14)	109.40(13)
N(5)–O(2)–N(4)	111.66(10)	C(3)–N(4)–O(2)	104.85(11)	N(14)–C(13)–C(12)	122.26(14)
C(6)–N(7)–O(3)	105.17(12)	N(3)–C(2)–C(1)	108.84(13)	C(14)–C(13)–C(12)	128.33(13)
C(6)–N(1)–C(1)	122.96(12)	N(3)–C(2)–C(3)	122.56(13)	N(15)–C(14)–N(9)	120.46(14)
C(6)–N(1)–C(7)	116.98(11)	C(1)–C(2)–C(3)	128.60(13)	N(15)–C(14)–C(13)	108.99(14)
C(1)–N(1)–C(7)	118.31(12)	C(4)–N(5)–O(2)	104.80(12)	N(9)–C(14)–C(13)	130.47(13)
N(5)–C(4)–C(3)	109.69(12)	C(8)–C(7)–N(1)	113.43(13)	C(16)–C(15)–N(9)	112.83(12)
N(5)–C(4)–C(5)	123.86(13)	C(8)–C(8)–C(7)	177.55(17)	C(11)–N(12)–O(5)	104.78(12)
C(3)–C(4)–C(5)	126.45(13)	N(13)–O(5)–N(12)	111.45(11)	C(17)–C(16)–C(15)	178.63(17)
C(2)–N(3)–O(1)	105.85(11)	C(14)–N(9)–C(9)	123.17(13)	N(11)–C(10)–C(9)	108.62(14)
N(7)–C(6)–N(1)	120.47(13)	C(14)–N(9)–C(15)	117.03(12)	N(11)–C(10)–C(11)	122.89(13)
N(7)–C(6)–C(5)	108.92(13)	C(9)–N(9)–C(15)	117.01(13)	C(9)–C(10)–C(11)	128.49(13)
N(1)–C(6)–C(5)	130.55(12)	N(11)–O(4)–N(10)	111.30(11)	N(13)–C(12)–C(11)	109.61(13)
C(5)–N(6)–O(3)	105.40(12)	C(14)–N(15)–O(6)	104.77(12)	N(13)–C(12)–C(13)	123.80(14)
N(4)–C(3)–C(4)	109.00(13)	C(12)–N(13)–O(5)	104.79(13)	C(11)–C(12)–C(13)	126.59(14)
N(4)–C(3)–C(2)	125.11(13)	C(9)–N(10)–O(4)	104.97(12)	N(12)–C(11)–C(12)	109.37(14)
C(4)–C(3)–C(2)	125.89(13)	N(14)–O(6)–N(15)	111.37(10)	N(12)–C(11)–C(10)	124.09(14)
N(2)–C(1)–N(1)	120.60(13)	C(10)–N(11)–O(4)	106.14(12)	C(12)–C(11)–C(10)	126.54(13)
N(2)–C(1)–C(2)	108.94(12)	N(10)–C(9)–N(9)	120.60(14)		
N(1)–C(1)–C(2)	130.39(13)	N(10)–C(9)–C(10)	108.98(13)		

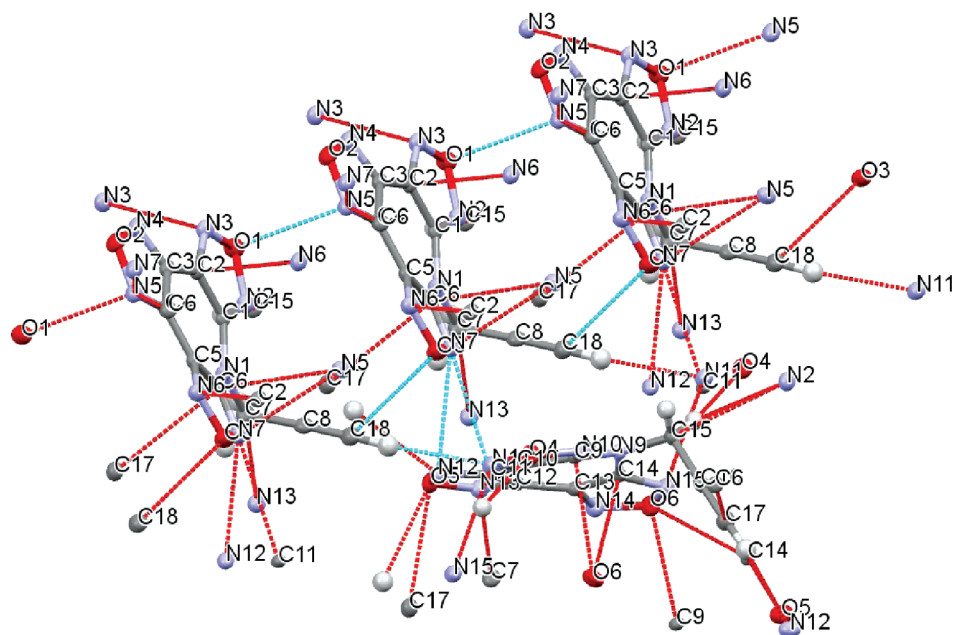


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры **AzPrg**. Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности. Штриховыми линиями показаны ванн-дер-ваальсовы взаимодействия (контакты).

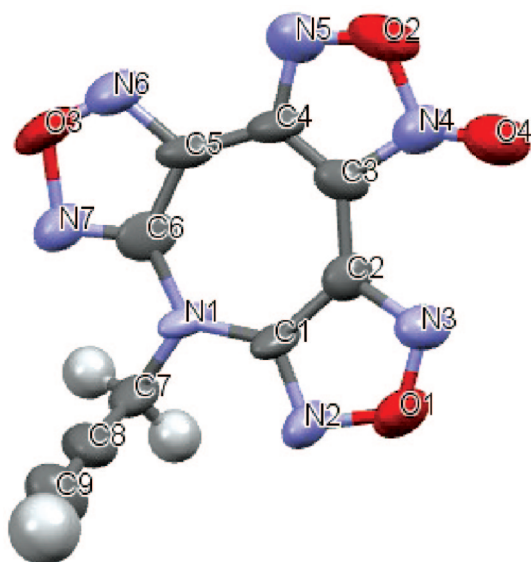


Рис. 4. Молекулярная структура **Az(O)Prg**. Атомы изображены в виде эллипсоидов 50% вероятности. Атомы водорода не обозначены.

натной температуре. По всей видимости, наличие в кристаллической структуре соединения **Az(O)Prg** пустот в виде каналов и приводит к тому, что плотность кристаллов этого соединения заметно меньше, чем плотность **AzPrg**.

Как показали рентгеновские исследования соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg**, увеличение молекулярного веса не привело к увеличению плотности вещества.

Таблица 6. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия (контакты) молекулы **AzPrg** в кристаллической структуре

Атом1—Атом2	Длина, Å
O3—C18	3.138
N5—O1	2.959
N6—C2	3.029
N5—N7	3.086
N5—C6	3.220
N3—N3	2.928
N7—N12	3.096
N7—C11	3.238
C7—N13	3.203
C6—C17	3.332
N2—C15	3.148
N11—N15	3.076
O5—C17	3.111
C9—O6	3.069
C14—O6	3.003

Для рассматриваемых соединений выполнена оценка энергий кристаллической упаковки и межмолекулярных парных взаимодействий в отдельности [22, 23]. Значения энергии кристаллических упаковок для соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** близки и составляют -153.6 и -136.8 кДж/моль соответственно. Основной вклад в энергию кристаллических упаковок обоих соединений, в основном, вносят межмолекулярные невалентные взаимодействия

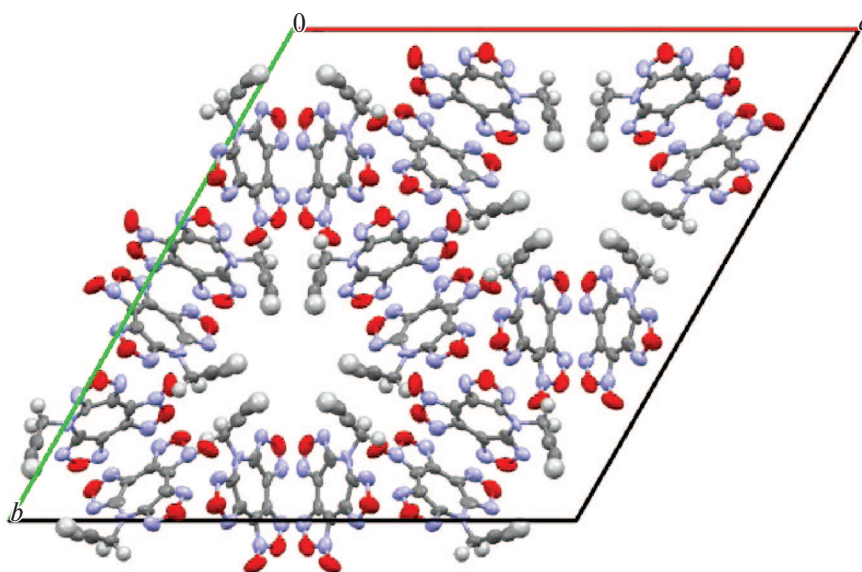


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры **Az(O)Prg** на плоскость вдоль оси ячейки *ab*.

Таблица 7. Параметры элементарных ячеек соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** при температуре 295 К

Параметр	Значения параметров	
	AzPrg	Az(O)Prg
<i>a</i> , Å	6.9062(12)	29.087(4)
<i>b</i> , Å	7.4937(4)	29.087(4)
<i>c</i> , Å	17.1109(14)	7.1376(10)
α , град	90.0	90.0
β , град	106.786(8)	90.0
γ , град	90.0	120.0
<i>V</i> , Å ³	2075.4(2)	5230(1)

между неподеленными парами атомов азота и кислорода с π -системами соседних молекул (рис. 6).

Энергии этих взаимодействий лежат в интервалах 35.6–42.7 и 20.9–40.6 кДж/моль для **AzPrg** и **Az(O)Prg** соответственно. Обнаружено, что замена одного фуразанового цикла на фуроксановый (переход от **AzPrg** к **Az(O)Prg**) несколько понижает как энергию отдельных парных взаимодействий, так и общую энергию кристаллической упаковки. Таким образом, соединение **Az(O)Prg** является не только менее плотным в силу наличия пустот в кристаллической структуре, но и энергетически менее выгодным по сравнению со структурой **AzPrg**.

Экспериментальные значения энтальпий сгорания и образования **AzPrg**

В табл. 11 представлены результаты по теплоте сгорания соединения **AzPrg**.

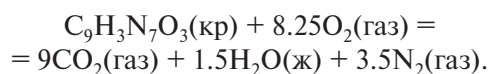
Среднее значение теплоты сгорания **AzPrg** в стандартных условиях, $-\Delta U_c^\circ$ составляет 4886.7 $\pm$ 5.5 кДж/моль соответственно.

Погрешность полученных результатов оценивали по формуле

$$\sigma = k \sqrt{\frac{\sum x^2}{N(N-1)}}$$

для 95%-ного доверительного интервала, где x — отклонение каждого результата от среднеарифметического, N — число опытов, k — соответствующий коэффициент Стьюдента.

Уравнение реакции сгорания **AzPrg**, имеет следующий вид:



По среднему значению величины ΔU° с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе ΔnR , где Δn — разность между количеством молей газа в правой и левой частях химического уравнения, выражающего процесс сгорания одного моля вещества, были вычислены стандартные энтальпии сгорания ΔH_c° и образования ΔH_f° соединения **AzPrg**:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= -4876.5 \pm 5.5 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta H_f^\circ &= 906.1 \pm 5.5 \text{ кДж/моль} (3523 \pm 21 \text{ кДж/кг}). \end{aligned}$$

При расчетах стандартной энтальпии образования соединения **AzPrg** использовали следующие значения стандартных энтальпий образования известных соединений: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393.514$ кДж/моль; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285.830$ кДж/моль [25].

Разница в величинах экспериментальных энтальпий образования **AzPrg** и 7-аллил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzAll**) [14] составляет 182 кДж/моль, что близко в пределах ошибки измерения к величине разности энергетиче-

Таблица 8. Основные кристаллографические данные соединения **Az(O)Prg**

Формула	$C_9H_3N_7O_4$
Молекулярный вес	273.18
Температура, К	100(1)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония, пространственная. Группа	тригональная, R3c
a , Å	28.7579(13)
b , Å	28.7579(13)
c , Å	7.0657(3)
α , град	90
β , град	90
γ , град	120
V , Å ³	5060.6(5)
Z	18,
Рассчитанная плотность, г/см ³	1.614
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0.133
$F(000)$	2484
Размер кристалла, мм	$0.30 \times 0.22 \times 0.12$
Диапазон съемки по Θ , град	0.606–26.061
Общее количество измеренных отражений / независимых отражений	11583/2229 [$R_{int} = 0.0224$]
Отражения / ограничения / параметры	2229 / 1 / 181
Показатель добротности подгонки	1.270
Финальные R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1641$, $wR_2 = 0.4130$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.1897$, $wR_2 = 0.4472$
Остаточная электронная плотность (max/min). е/Å ³	0.713 / –0.493

ческих инкрементов пропаргильной и аллильной групп (171 кДж/моль) по данным работы [26].

Для оценки величины энтальпии образования **Az(O)Prg** можно предположить, что разница в энтальпиях образования **AzPrg** и **Az(O)Prg** будет такой же, как и между величинами энтальпий образования **AzAll** и 7-аллил-7-*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)All**) [14] вследствие вероятной одинаковости вида и числа укороченных диполь-дипольных взаимодействий (контактов) между функциональными группами при упаковке в кристалле молекул, содержащих близкие по строению пропаргильные и аллильные группы. При этом предположении энтальпия образования **Az(O)Prg** должна составлять 904.4 кДж/моль.

Относительная эффективность соединений **AzPrg и **Az(O)Prg** как диспергаторов твердых топлив для газогенерирующих двигателей**

Специально было подтверждено, что в отличие от ряда многих высокоэнтальпийных компонентов с заниженным содержанием кислорода [27–29] **AzPrg** и **Az(O)Prg** не показывают хороших энергетических

показателей в качестве компонент смесового ракетного топлива, так как их величины — достаточно малы (~ 0.15 – 0.20), но они могут оказаться эффективными диспергаторами твердых топлив для газогенерирующих двигателей. Предварительная оценка эффективности **AzPrg** и **Az(O)Prg** как диспергаторов проведена методом, описанным выше.

На основании найденных в настоящей работе значений энтальпии образования и плотности соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** рассчитано, что в смесях **AzPrg** и **Az(O)Prg** с каучуком марки СКИ-3 величины $Q_v^{low}(1500)$ (достигаются при содержании диспергатора 57–58% в смеси с каучуком) равны 35.4 (**AzPrg**) и 34.0 (**Az(O)Prg**) МДж/л, тогда как для других соединений, а именно: **Az(O)NH₂** $Q_v^{low}(1500) = 33.1$, **AzAll** — 33.45, **AzCH₂CN** — 33.7, **AzCH₃** — 33.5, **Az(O)All** — 33.0, **Az(O)CH₃** — 32.6 МДж/л. Следовательно, **Az(O)Prg** по дальности полета должен выигрывать у остальных вышеперечисленных соединений от 1 до 4%, а **AzPrg** — от 5 до 8%, что весьма существенно для продвижения данного направления развития энергетики газогенераторных двигателей. Если сравнивать потенциалы **AzPrg** и **Az(O)Prg** с широко разра-

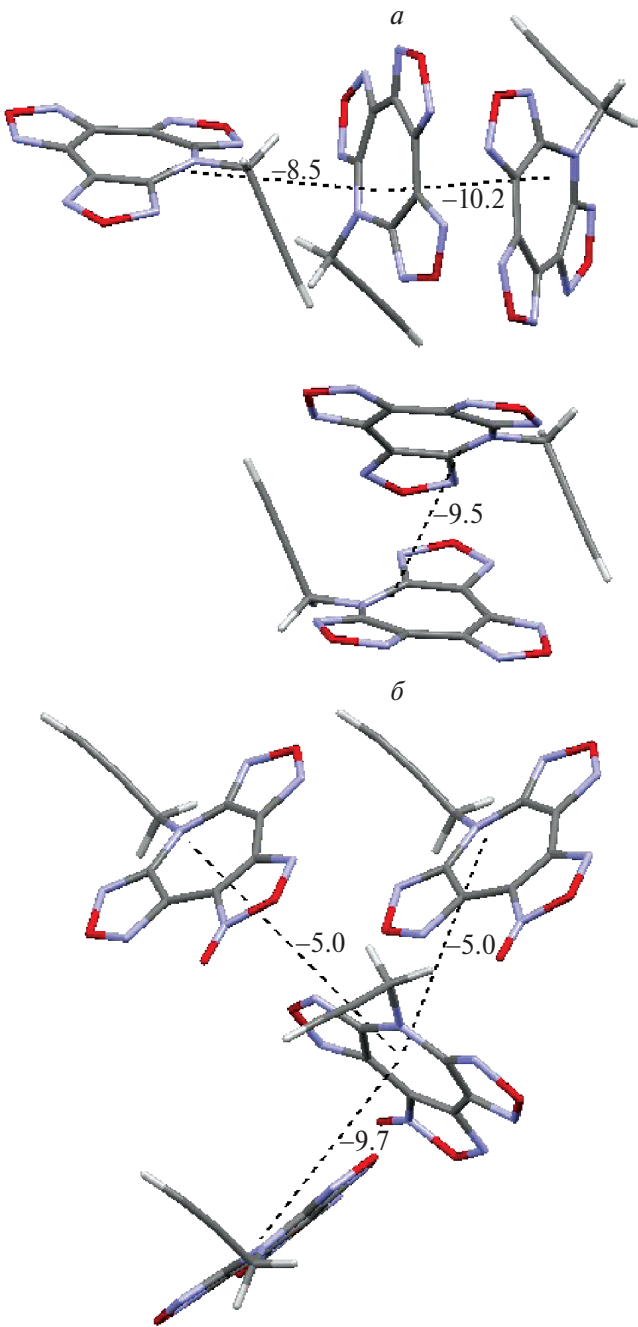


Рис. 6. Энергетика и топология наиболее сильных парных межмолекулярных взаимодействий в кристаллических структурах: а — AzPrg, б — Az(O)Prg.

батываемым сегодня **соединением** Az(O)NH₂, то **Az(O)Prg** выигрывает у Az(O)NH₂ 2.7%, а AzPrg — 7.0%.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы новые энергоемкие соединения **AzPrg** (7-пропаргил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепин) и **Az(O)Prg** (7-пропаргил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепин).

Таблица 9. Атомные координаты (10⁴, Å) в структуре образца Az(O)Prg и параметры эквивалентных изотропных смещений (10³, Å²)

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв}
C(1)	208(5)	2511(7)	230(20)	91(5)
O(3)	628(10)	1756(10)	5160(20)	130(6)
N(1)	68(3)	2074(6)	1362(14)	86(4)
C(5)	798(6)	2479(11)	3784(16)	104(7)
O(1)	156(8)	3014(8)	−1900(20)	168(9)
N(6)	915(10)	2232(15)	5170(20)	137(9)
N(7)	266(6)	1619(7)	3640(20)	98(4)
C(4)	1081(6)	3057(8)	3476(18)	83(4)
O(2)	1673(8)	3865(8)	3760(20)	137(6)
C(6)	381(5)	2067(8)	2868(18)	85(4)
N(3)	559(7)	3357(8)	−790(20)	131(7)
C(3)	983(6)	3281(6)	2100(20)	92(5)
N(5)	1509(9)	3388(11)	4570(20)	129(7)
C(7)	−419(5)	1579(8)	860(30)	99(6)
N(2)	−66(7)	2474(7)	−1300(30)	135(8)
C(2)	603(7)	3071(8)	590(20)	94(5)
O(4)	1468(8)	4224(8)	1390(30)	157(8)
N(4)	1353(7)	3835(10)	2230(20)	112(5)
C(8)	−315(8)	1277(9)	−480(30)	118(7)
C(9)	−240(9)	1035(11)	−1660(40)	145(10)

* Параметр *U*_{экв} определяется как 1/3 следа ортогонизированного *U*_{*ij*}-тензора.

Таблица 10. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия (контакты) молекулы Az(O)Prg в кристаллической структуре

Атом1 ... Атом2	Длина, Å
C5 ... N6	3.182
C6 ... N6	3.132
C3 ... N5	3.048
H7B ... O2	2.636
N2 ... O2	3.016
N2 ... N4	2.950
C1 ... N3	3.061
N1 ... O4	2.890
N7 ... O4	2.915
C6 ... O4	2.807
C7 ... O4	2.965
H7A ... O4	2.426

Таблица 11. Результаты опытов по определению теплоты сгорания AzPrg

№ опыта	m_s , г	Q	q_t	q_{HNO_3}	q_{ba}	$-\Delta U_B$, Дж/г	$-\Delta U_c^\circ$, кДж/моль
		Дж					
1	0.497146	27091.0	31.7	82.4	17501.2	19027.9	4886.9
2	0.497271	27080.2	30.1	73.7	17481.9	19061.2	4895.5
3	0.495131	26994.9	34.0	82.4	17438.3	19033.9	4888.5
4	0.498141	26967.0	30.2	83.4	17371.7	19001.9	4880.3
5	0.497261	27058.9	20.3	82.4	17484.8	19014.9	4883.6
6	0.507498	27309.8	20.8	83.7	17536.3	19020.9	4885.2

Примечание: m_s — масса вещества, приведенная к вакууму; $Q = W \Delta T$ — общее количество тепла, выделившегося в результате опыта; ΔT — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен; q_t — энергия сгорания хлопчатобумажной (х/б) нити; q_{HNO_3} — поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания; q_{ba} — поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты; $-\Delta U_B$ — теплота сгорания вещества в условиях бомбы; $-\Delta U_c^\circ$ — теплота сгорания вещества в стандартных условиях, рассчитанная с учетом поправки Уошберна [24].

2. Определены молекулярная и кристаллическая структуры кристаллов **AzPrg** и **Az(O)Prg**. Установлено, что в структуре соединения **Az(O)Prg** наблюдаются пустоты, которые составляют 11% от объема элементарной ячейки и, как следствие, кристаллы **Az(O)Prg** имеют меньшую плотность по сравнению с **AzPrg** (1.562 против 1.647 г/см³). Расчеты показали, что энергии кристаллических упаковок для соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** составляют –153.6 и –136.8 кДж/моль соответственно.

3. Экспериментально определена величина стандартной энтальпии образования **AzPrg**, равная 906.1 ± 5.5 кДж/моль, для **Az(O)Prg** энтальпия образования оценена как 904.4 кДж/моль.

4. Термодинамическим анализом установлено, что применение соединений **Az(O)Prg** или **AzPrg** в качестве диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей может повысить дальность полета на 2 и 7%, соответственно, чем этот доступно при применении **Az(O)NH₂**.

Работа выполнена по темам госзадания № АААА-А19-119101690058-9, № АААА-А19-119120690042-9 и № АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chavez D.E. Topics in Heterocyclic Chemistry / Eds.: Larionov O.V., Berlin: Springer, 2017. V. 53. P. 1–27. https://doi.org/10.1007/7081_2017_5
- Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 38. P. 11472. <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
- Klapötke T.M. Chemistry of High-Energy Materials. 3rd ed. Berlin: De Gruyter GmbH, 2015.
- Wei H., Gao H., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 51. P. 16943. <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
- Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1996. V. 6. № 1. P. 20. <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>
- Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1995. V. 5. № 6. P. 227. <https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539>
- Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L., Imler G.H. // Angew. Chem., Int. Ed. 2017. V. 56. № 13. P. 3575. <https://doi.org/10.1002/anie.201612496>
- Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Aleksandrova N.S. et al. // Propellants, Explos., Pyrotech. 1998. V. 23. P. 142.
- Степанов А.И., Астрат'ев А.А., Дашко Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 5. С. 1019.
- Astrat'ev A.A., Dashko D.V., Stepanov A.I. // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 4. P. 1087. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0020-7>
- Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
- Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 2. С. 29. <https://doi.org/10.15372/FGV20190203>
- Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 3. С. 322; <https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
- Лемперт Д.Б., Игнат'ева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
- Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 3.
- Лемперт Д.Б., Игнат'ева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 11.
- Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 3.
- Лемперт Д.Б., Игнат'ева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 20.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. Part 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>

20. Иноземцев Я.О., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Матюшин Ю.Н. // Горение и взрыв. 2014. № 7. С. 260.
21. Leonov N.E., Semenov S.E., Klenov M.S. et al // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 6. P. 789. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.006>
22. Gavezzotti A. // Acc. Chem. Res. 1994. V. 27. P. 309.
23. Gavezzotti A., Filippini G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 18. P. 4831.
24. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry. New York: Interscience Publishers, 1956.
25. Термические константы веществ. Справ. в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, ВИНТИ, 1965.
26. Кизин А.Н., Дворкин П.А., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 372.
27. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
28. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
29. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>

PROPARGYL-SUBSTITUTED FURAZANOAZEPINES: SYNTHESIS, STRUCTURE, ENTHALPY OF FORMATION, BALLISTIC EFFICIENCY

D. B. Lempert^{1*}, E. L. Ignatieva¹, A. I. Stepanov², D. V. Dashko², A. I. Kazakov¹, A. V. Nabatova¹, G. V. Shilov¹, G. V. Lagodzinskaya¹, D. V. Korchagin¹, S. M. Aldoshin¹

¹Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

²“Tekhnolog” Special Design and Technological Bureau, St. Petersburg, 193076 Russia

7-Propargyl-7H-difurazano[3,4-b:3',4'-f]furoxano[3",4"-d]azepine (**Az(O)Prg**) and 7-propargyl-7H-trifurazano[3,4-b:3',4'-d:3",4"-f]azepine (**AzPrg**) as potential dispersants of solid fuels for gas-generating engines were synthesized for the first time. Their molecular structure, enthalpies of combustion and formation are determined. The relative aircraft flight range is estimated when using **Az(O)Prg** and **AzPrg** as fuel dispersants.

Keywords: 7-propargyl derivatives of 7-H-trifurazanoazepines and 7-H-difurazano-furoxanoazepines, synthesis, structure, enthalpy of formation, ballistic efficiency.

REFERENCES

1. D. E. Chavez, Topics in Heterocyclic Chemistry, (Eds.: O. V. Larionov), Berlin: Springer, 53, 1–27 (2017). https://doi.org/10.1007/7081_2017_5
2. M. S. Klenov, A. A. Guskov, O. V. Anikin et al., Angew. Chem., 55 (38), 11472 (2016). <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
3. T. M. Klapötke, Chemistry of High-Energy Materials. 3rd ed. Berlin: de Gruyter GmbH, 2015. ISBN-10: 3110439328
4. H. Wei, H. Gao, J. M. Shreeve, Chem. Eur. J., 20 (51), 16943 (2014). <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
5. A. M. Churakov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovsky, Mendeleev Commun., 6 (1), 20 (1996). <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>
6. A. M. Churakov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovsky, Mendeleev Commun., 5 (6), 227 (1995). <https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539>
7. D. E. Chavez, D. A. Parrish, L. Mitchell, G. H. Imler, Angew. Chem., Int. Ed., 56 (13), 3575 (2017). <https://doi.org/10.1002/anie.201612496>
8. A. B. Sheremetev, V. O. Kulagina, N. S. Aleksandrova et al., Propellants, Explosives, Pyrotechnics., 23, 142 (1998).
9. A. I. Stepanov, A. A. Astrat'ev, D. V. Dashko et al., Russian Chemical Bulletin, International Edition., 61 (5), 1024 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0132-4>
10. A. A. Astrat'ev, D. V. Dashko, A. I. Stepanov, Central European Journal of Chemistry, 10 (4), 1087 (2012). <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0020-7>
11. A. I. Stepanov, D. V. Dashko, A. A. Astrat'ev, Central European Journal of Energetic Materials., 9, (4), 329 (2012).
12. D. B. Lempert, A. I. Kazakov, V. S. Sannikov et al., Comb. Explos. Shock Waves, 55 (2), 148 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0010508219020035>
13. L. S. Yanovskii, D. B. Lempert, V. V. Raznoschikov, I. S. Aver'kov, Russian Journal of Applied Chemistry, 92, (3), 367 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1070427219030078>
14. D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov et al, Russ. J. Phys. Chem. B, 17(1), 1 (2023); <https://doi.org/10.1134/S1990793123010256>
15. A. I. Kazakov, D. B. Lempert, A. V. Nabatova et al, Russ. J. Phys. Chem. B, 17(3), 673 (2023); <https://doi.org/10.1134/S1990793123030041>
16. D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov et al, Russ. J. Phys. Chem. B, 17(3), 702 (2023); <https://doi.org/10.1134/S1990793123030065>

17. *A. I. Kazakov, D. B. Lempert, A. V. Nabatova et al*, Russ. J. Phys. Chem. B, 17(5), 1083 (2023); <https://doi.org/10.1134/S1990793123050032>
18. *D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov et al*, Russ. J. Phys. Chem. B, 17(5), 1106 (2023); <https://doi.org/10.1134/S1990793123050068>
19. *G. M. Sheldrick*, Acta Cryst. C, 71(2), 3 (2015). <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
20. *Ya. O. Inozemtsev, A. B. Vorobjov, A. V. Inozemtsev, Yu. N. Matyushin*, Gorenje i vzvast, 7, 260 (2014).
21. *N. E. Leonov, S. E. Semenov, M. S. Klenov et. al.*, Mendeleev Commun., 31, 789 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.006>
22. *A. Gavezzotti*, Acc. Chem. Res., 27, 309 (1994).
23. *A. Gavezzotti, G. Filippini*, J. Phys. Chem., 98 (18), 4831 (1994).
24. *F. D. Rossini*. Experimental Thermochemistry. New York, 1956.
25. *V. P. Glushko*, Thermal constants of substances. М.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1965.
26. *A. N. Kizin, P. A. Dvorkin, G. L. Ryzhova, Yu. A. Lebedev*, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences, 35 (2), 343 (1986). <https://doi.org/10.1007/BF00952920>
27. *I. Yu. Gudkova, I. N. Zyuzin, and D. B. Lempert*, Russ. J. Phys. Chem. B, 14 (2), 302 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1990793120020062>
28. *V. M. Volokhov, T. S. Zyubina, A. V. Volokhov et. al.*, 15 (1), 12 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121010127>
29. *I. Yu. Gudkova, I. N. Zyuzin, and D. B. Lempert*, Russ. J. Phys. Chem. B, 14 (2), 302 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793120020062>

УДК 534.222.2

ЗАВИСИМОСТЬ ТРОТИЛОВОГО ЭКВИВАЛЕНТА ПОДВОДНОГО ВЗРЫВА ОТ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

© 2024 г. М. Н. Махов*

Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: mmn13makhov@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023;

после доработки 14.06.2023;

принята в печать 20.06.2023

Полученные результаты продемонстрировали возможность существенного повышения теплоты взрыва (ТВ) и тротилового эквивалента (ТЭ) по энергии ударной волны при подводном взрыве за счет добавления алюминия (Al) и гидрида алюминия (AlH_3) к взрывчатому веществу (ВВ). Несмотря на то, что составы с AlH_3 уступают по ТВ алюминийсодержащим аналогам, по количеству молей газообразных продуктов преимущество принадлежит композициям с AlH_3 . Замена Al на AlH_3 в смеси с ВВ приводит к повышению массовых значений ТЭ. Последнее особенно заметно в случае, когда базовое ВВ имеет положительный кислородный баланс. Однако составы с AlH_3 проигрывают композициям с Al по величине объемного эквивалента.

Ключевые слова: взрывчатое вещество, алюминий, гидрид алюминия, теплота взрыва, ударная волна, тротильный эквивалент.

DOI: 10.31857/S0207401X24010093 **EDN:** mfxngy

ВВЕДЕНИЕ

Порошкообразный алюминий широко используется в качестве горючей добавки для повышения мощности взрывчатых веществ (ВВ). Однако неполнота его окисления и потери, связанные с образованием конденсированной фазы, препятствуют трансформации запасенной энергии в работу расширяющихся продуктов взрыва. Замена Al в смеси с ВВ на AlH_3 может в значительной мере ослабить влияние отмеченных негативных факторов. Основанием для такого вывода является, прежде всего, возможность образования дополнительного количества газообразных продуктов при разложении AlH_3 . Кроме того, можно предположить, что выделение водорода из AlH_3 будет способствовать созданию активной поверхности и увеличению скорости горения металла. Однако эффекты, связанные с высвобождением водорода, могут проявляться по-разному в зависимости от характера процесса. Так, авторы работы [1], анализируя данные по горению модельных композиций на основе перхлората аммония, пришли к выводу, что «механизм влияния AlH_3 на скорость горения твердых ракетных топлив обусловлен не образованием активного, непокрытого окисной пленкой Al, а выделением водорода в области вблизи поверхности горения». Результаты, представленные в [1], показали, что замена Al марки

АСД-6 и нанодисперсного Al на AlH_3 с размером частиц 20 мкм в рассмотренных системах приводит, как правило, к увеличению скорости горения и снижению показателя степени в законе горения. По мнению авторов [1], полученные данные позволяют рассматривать AlH_3 «как модификатор горения топливных композиций».

В работе [2] расчетным путем показано, что добавление AlH_3 в систему перхлорат аммония — качущек в большей степени повышает удельный импульс, чем введение Al. Аналогичные результаты получены авторами работы [3] при расчете удельного импульса ракетных топлив на основе перхлората аммония, в состав которых включены Al и AlH_3 . Расчетные данные по удельному импульсу и скорости ракеты, приведенные в работе [4], также свидетельствуют о высокой баллистической эффективности модельных топлив, содержащих AlH_3 .

В литературе имеется ограниченный объем информации о свойствах смесей ВВ с AlH_3 . Из расчетных результатов, представленных в работе [5], следует, что AlH_3 в меньшей степени, чем Al, снижает скорость детонации тетранитрат пентаэритрита (ТЭН).

Метательная способность характеризует один из важнейших видов действия ВВ. Методика исследования торцевого метания, известная как М-40 (ана-

лог мктодики М-60), в нашей стране принята в качестве базовой [6]. Проведенные ранее исследования продемонстрировали возможность повышения метательной способности ВВ за счет добавления порошкообразного AlH_3 [7]. Расчетным путем показано, что дополнительный прирост метательной способности при замене Al на AlH_3 может быть получен для композиций на основе ВВ с положительным кислородным балансом (КБ).

Одной из областей применения взрывчатых материалов является проведение взрывных работ под водой. В экспериментах по исследованию параметров подводного взрыва определяются профили давления в ударной волне и фазы колебаний газового пузыря, в частности период первой пульсации. Обычно с использованием результатов измерения профиля давления и в соответствии с законом подобия строятся зависимости избыточного давления, удельного импульса и плотности потока энергии в ударной волне от величины отношения $(M^{1/3}/R)$, где M — масса заряда, R — расстояние от центра взрыва [8]. Обобщающей характеристикой является энергия ударной волны.

При разработке способа расчета тротилового эквивалента (ТЭ) подводного взрыва, предложенного в работе [9], принималось во внимание, что процесс отбора энергии при взрыве зависит от свойств продуктов взрыва и, прежде всего, от количества выделившегося газа. С учетом этого был введен характеристический параметр:

$$\varphi = QN^{1/4}, \quad (1)$$

где Q — теплота взрыва (ТВ), N — число молей газообразных продуктов взрыва. Входящие в (1) характеристики нормированы на соответствующие значения для тротила: $Q = 4.354$ МДж/кг, $N = 32.12$ моль/кг).

Статистической обработкой массива экспериментальных данных получено соотношение для оценки ТЭ по энергии ударной волны:

$$G = \varphi(1 - 1.294\alpha^2), \quad (2)$$

где α — массовая доля Al в смеси с ВВ.

В работе [9] представлены расчетные данные, полученные для модельных композиций, содержащих ВВ с различным КБ. Результаты расчета подтвердили возможность существенного повышения ТЭ за счет добавления Al к ВВ. Максимальный прирост ТЭ следует ожидать в случае композиций на основе ВВ с положительным КБ. Расчет показал также слабое различие значений ТЭ для составов, содержащих Al с размером частиц 0.1, 7 и 15 мкм.

Для анализа перспектив использования энергетического материала требуется наличие данных не только по целевому параметру, но и по комплексу характеристик этого материала. К таким характеристикам, в частности, относится чувствительность к внешним воздействиям. В связи с тем, что наиболее распространенным видом несанкционированного воздействия является механическое (удар, трение), чувствительности к такому виду действия уделяется особое внимание исследователей. Современные представления о чувствительности энергетических материалов и методах ее определения отражены, в частности, в публикациях А.В. Дубовика [10–12]. Важные результаты получены авторами работы [13], которые установили корреляционную связь критической температуры самовоспламенения ВВ с критическим давлением инициирования взрыва, а также проанализировали влияние скорости реакции термического разложения и ТВ на чувствительность ВВ.

Предлагаемая работа посвящена сравнению смесей ВВ с Al и AlH_3 по тротиловому эквиваленту, учитывающему энергию ударной волны при подводном взрыве. Вопросы, связанные с чувствительностью и другими характеристиками составов, заслуживают отдельного рассмотрения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований рассматривались модельные композиции на основе двух известных мощных ВВ с различным КБ. Октоген (циклотетраметилентетранитрамин) обладает отрицательным КБ, равным -21.6% . Бис(тринитроэтил)нитрамин (БТНЭН) относится к классу ВВ-окислителей. Кислородный баланс этого ВВ равен $+16.5\%$.

Гидрид алюминия имеет несколько полиморфных модификаций. Однако лишь α -фаза стабильна при нормальных условиях. При расчетах энтальпия образования AlH_3 принималась равной -11.42 кДж/моль, а плотность — 1.47 г/см³ [14]. В формулах (1) и (2) в качестве базовой характеристики используется ТВ. На рис. 1 и 2 представлены расчетные кривые, отражающие влияние массовой доли Al и AlH_3 в композициях с ВВ на теплоту взрыва и число молей газообразных продуктов. Оценки выполнены по разработанным ранее методам [15, 16]. При расчетах предполагалось, что металл и водород гидроксида участвуют в реакции. Размер частиц ВВ, Al и AlH_3 принимался равным 15 мкм при плотности заряда, составляющей 0.95 от теоретически максимальной плотности. Символами на рис. 1 и 2 обозначены экспериментальные значения ТВ составов с Al .

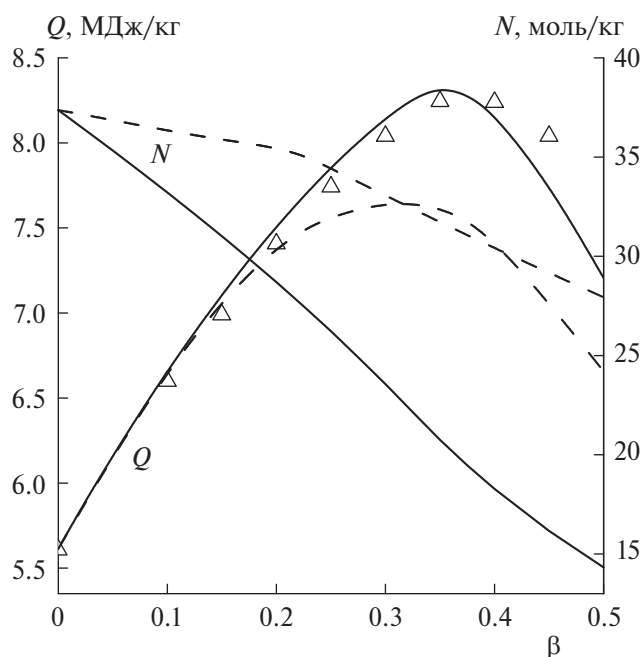


Рис. 1. Теплота взрыва (Q) и число молей газообразных продуктов взрыва (N) в зависимости от β массовой доли Al (сплошные линии) и AlH_3 (штриховые линии) в смеси с октогеном. Символы — экспериментальные значения теплоты взрыва алюминийсодержащих составов.

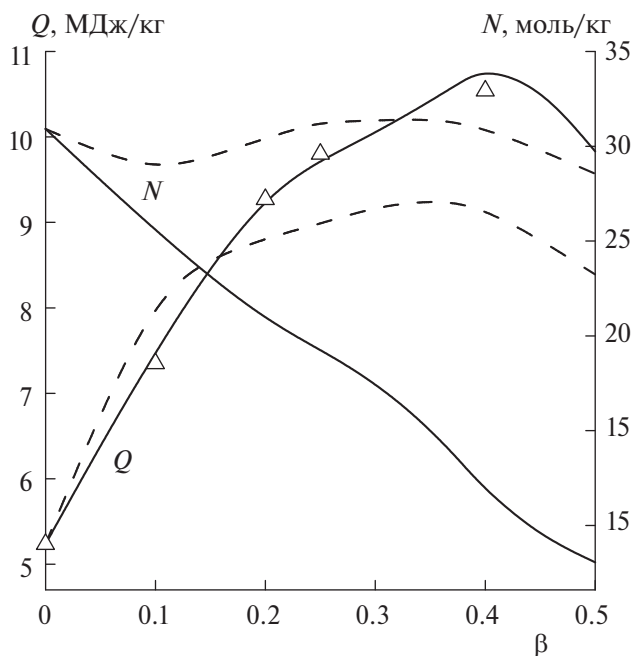


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но для композиции с веществом БТНЭН.

Измерения ТВ осуществлялись с использованием калориметрической установки с бомбой внутренним объемом 1.7 л. В состав вводили Al с размером частиц 15 мкм и активностью (массовой долей несвязанного металла) 0.99. Заряд состоял из прессованных таблеток диаметром 12 мм. Вес образца составлял 12—15 г.

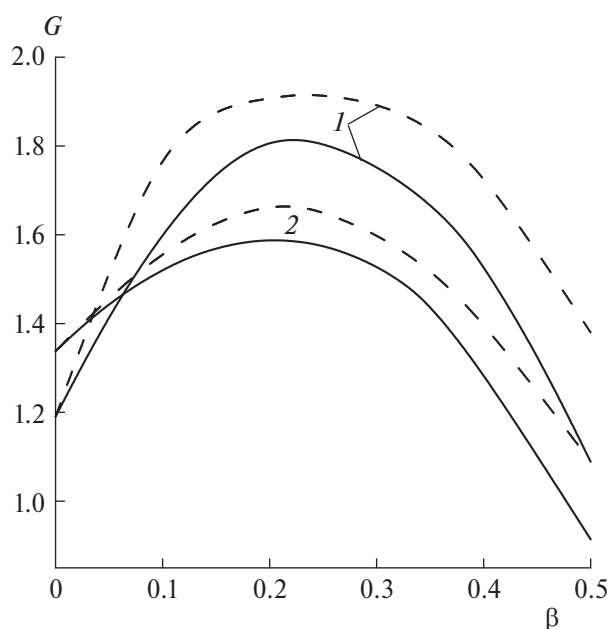


Рис. 3. Зависимость тротилового эквивалента по энергии ударной волны от массовой доли Al (сплошные линии) и AlH_3 (штриховые линии) в смеси с БТНЭН (1) и октогеном (2).

Заряд помещали в оболочку из нержавеющей стали с толщиной стенки 6 мм. Особенности экспериментального определения ТВ алюминизированных ВВ рассмотрены в работе [17].

Как следует из рис. 1 и 2, добавление Al и AlH_3 к ВВ существенно повышает ТВ. Сопоставление данных, представленных на этих рисунках, свидетельствует о том, что ТВ выше у смесей, содержащих БТНЭН, то есть ВВ с положительным КБ. Композиции с AlH_3 по теплоте взрыва уступают составам с Al как в случае октогена, так и БТНЭН. Основная причина этого — отрицательная энтальпия образования AlH_3 . Однако количество молей газообразных продуктов значительно выше у смесей с AlH_3 .

Расчетные кривые на рис. 3 иллюстрируют влияние массовой доли Al и AlH_3 в композициях с октогеном и БТНЭН на тротильный эквивалент. Из полученных данных следует, что использование Al и AlH_3 в качестве добавки к ВВ существенно увеличивает ТЭ, причем в большей степени у составов с БТНЭН. При этом значения ТЭ выше у композиций с AlH_3 . Последнее особенно заметно для составов на основе БТНЭН (см. рис. 4).

В практике применения взрывчатых материалов часто фиксируется объем заряда, что обусловлено, например, калибром. Однако рассмотренные выше значения ТЭ отражают соотношение «эквивалентных» масс. Для перехода на «эквивалентные» объемы необходимо эти значения умножить на от-

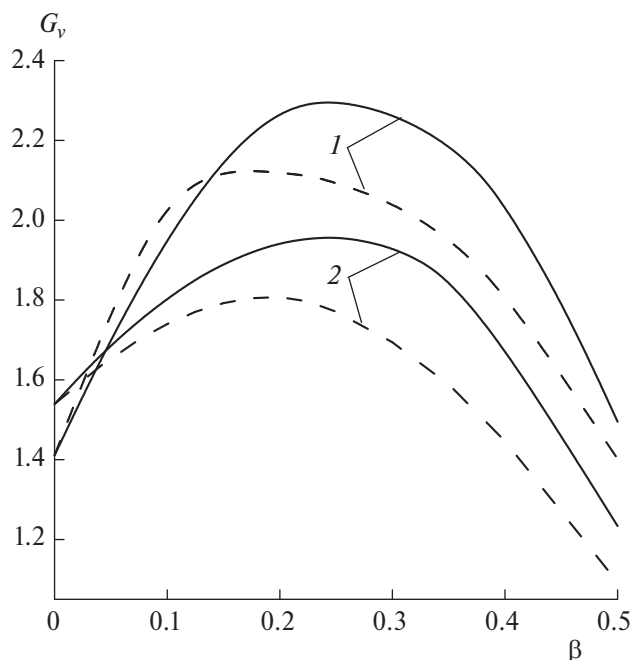


Рис. 4. Зависимость объемного тротилового эквивалента по энергии ударной волны от массовой доли добавки. Обозначения те же, что и на рис. 3

ношение плотностей зарядов исследуемого материала и тротила. В случае «эквивалентных» объемов наблюдается иная картина, чем при рассмотрении «эквивалентных» масс, а именно: составы с AlH_3 проигрывают композициям с Al по объемному ТЭ (рис. 4). Причина этого заключается в более низкой плотности зарядов с AlH_3 по сравнению с алюминийсодержащими системами.

Таким образом, результаты показали, что замена Al на AlH_3 во взрывчатом составе может обеспечить дополнительное повышение массового ТЭ по энергии ударной волны подводного взрыва. Однако указанное преимущество композиций с AlH_3 теряется при переходе к объемным эквивалентам.

Работа выполнена в рамках госзадания по теме «1.5. Фундаментальное исследование энергонасыщенных материалов и электрохимических систем с целью повышения эффективности и безопасности их применения».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черный А.Н., Наумов Б.А., Березин М.В., Левшенков А.И., Синдицкий В.П. // Успехи в химии и хим. технологии. 2008. Т. 22. № 4. С. 45.
2. Паушкин Я.М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива / Под ред. Фокина А.И. М.: Наука, 1978.
3. Weiser V., Eisenreich N., Koleczko A., Roth E. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2007. V. 32. № 3. P. 213; <https://doi.org/10.1002/prep.200700022>
4. Лемперт Д.А., Нечипоренко Г.Н., Шастин А.В. и др. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 4. С. 64.
5. Селезнев А.А., Крекнин Д.А., Лашков В.Н. и др. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 1. С. 76.
6. Андреев С.Г., Бабкин А.В., Баум Ф.А. и др. Физика взрыва (в 2-х томах) / Под ред. Орленко Л.П. Т. 1. М.: Физматлит, 2002.
7. Махов М.Н. // Горение и взрыв. 2021. Т. 14. № 1. С. 83; <https://doi.org/10.30826/CE21140111>
8. Bjarnholt G. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1980. V. 5. P. 67; <https://doi.org/10.1002/prep.19800050213>
9. Махов М.Н. // Горение и взрыв. 2022. Т. 15. № 4. С. 105; <https://doi.org/10.30826/CE22150411>
10. Дубовик А.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 76; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21080021>
11. Дубовик А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030050>
12. Дубовик А.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 11; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23030056>
13. Назин Г.М., Корсунский Б.Л., Казаков А.И., Набатова А.В., Самойленко Н.Г. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23030123>
14. Энергетические конденсированные системы, 3-е изд. / Под ред. Жукова Б.П. М.: Янус-К, 2000.
15. Makhov M.N. // Proc. 33rd Intern. Annual Conf. of ICT. Pfnztal: Fraunhofer Institute for Chemical Technology, 2002. P. 73.
16. Makhov M.N. // Proc. 36th Intern. Annual Conf. of ICT and 32nd Intern. Pyrotechnics Seminar. Pfnztal: Fraunhofer Institute for Chemical Technology, 2005. P. 122.
17. Махов М.Н. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090083>

DEPENDENCE OF THE TNT EQUIVALENT OF AN UNDERWATER EXPLOSION ON THE CONTENT OF ALUMINUM HYDRIDE IN THE ENERGY MATERIAL

M. N. Makhov

*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia**e-mail: mmn13makhov@yandex.ru*

Abstract—The results obtained show that the addition of aluminum (Al) and aluminum hydride (AlH_3) to the explosive significantly increases the heat of explosion and the TNT equivalent (TE) of an underwater explosion. The compositions with AlH_3 are inferior to the Al-containing counterparts in the heat of explosion. However, the formulations with AlH_3 have the advantage in terms of the number of moles of gaseous products. Replacing Al with AlH_3 weakly affects the TE in terms of the energy of gas bubble, while the TE in terms of the energy of shock wave is higher for the mixtures with AlH_3 . The latter is especially noticeable in the case of the explosive with a positive oxygen balance. However, the compositions with AlH_3 are inferior to the Al-containing mixtures in the volumetric TE.

Keywords: explosion, aluminum, aluminum hydride, heat of explosion, shock wave, TNT equivalent.

REFERENCES

1. N. Chernyy, B. A. Naumov, M. V. Berezin, A. I. Levshenkov, and V. P. Sinditskiy, *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* (Mosk.) — Advances in Chemistry and Chemical Technology 22(4), 45 (2008).
2. Ya. M. Paushkin, in *Liquid and Solid Chemical Rocket Fuels*, Ed. by A. I. Fokin (Nauka, Moscow, 1978) [in Russian].
3. V. Weiser, N. Eisenreich, A. Koleczko, and E. Roth, *Propellants, Explosives, Pyrotech.* 32(3), 213 (2007). <https://doi.org/10.1002/prep.200700022>
4. Lempert, G. N. Nechiporenko, A. V. Shastin, et al., *Khim. Fiz.* 22(4), 64 (2003)
5. Seleznev, A. A., D. A. Kreknin, V. N. Lashkov, et al., *Khim. Fiz.* 17(1), 76 (1998).
6. S. G. Andreev, A. V. Babkin, F. A. Baum, et al., *Physics of Explosion*, Ed. by L. P. Orlenko (Fizmatlit, Moscow, 2002), Vol. 1 [in Russian].
7. M. N. Makhov, *Gorenie Vzryv* 14(1), 83 (2021). <https://doi.org/10.30826/CE21140111>
8. G. Bjarnholt, *Propellants, Explosives, Pyrotech.* 5, 67 (1980). <https://doi.org/10.1002/prep.19800050213>
9. M. N. Makhov, *Gorenie Vzryv* 15(4), 105 (2022). <https://doi.org/10.30826/CE22150411>
10. A. V. Dubovik, *Russ. J. Phys. Chem. B* 15(4), 696 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121040151>
11. A. V. Dubovik, *Russ. J. Phys. Chem. B* 16(2), 260 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122020051>
12. A. V. Dubovik, *Russ. J. Phys. Chem. B* 17(2), 369 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123020057>
13. G. M. Nazin, B. L. Korsunskiy, A. I. Kazakov, A. V. Nabatova, and N. G. Samoylenko, *J. Phys. Chem. B* 17(2), 406 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123020124>
14. *Energy condensed systems*, 3rd ed. Ed. by B. P. Zhukov (Yanus-K, Moscow, 2000) [in Russian].
15. M. N. Makhov, in *Proceedings of the 33rd International Annual Conference of ICT (Fraunhofer Inst. Chem. Technol., Pfinztal, 2002)*, p. 73.
16. M. N. Makhov, in *Proceedings of the 36th International Annual Conference of ICT and 32nd International Pyrotechnics Seminar (Fraunhofer Inst. Chem. Technol., Pfinztal, 2005)*, p. 122.
17. M. N. Makhov, *Russ. J. Phys. Chem. B* 14(5), 821 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1990793120050085>

УДК 538.945+537.621

МЕХАНИЗМ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ Sm_2MoO_6 ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ ОКСИДОВ© 2024 г. Е. Д. Балдин^{1*}, Г. А. Воробьева¹, И. В. Колбанев¹,
Н. В. Лысков^{2,3}, А. В. Шляхтина¹¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия² Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия³ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

*E-mail: baldin.ed16@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 31.03.2023;
после доработки 27.04.2023;
принята в печать 22.05.2023

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в атмосфере кислорода исследован механизм фазообразования из исходной либо механически активированной смеси оксидов $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$. Показано, что в двух этих случаях реализуются различные механизмы синтеза оксимолибдата самария. В результате механохимического воздействия при комнатной температуре образуется смесь наноразмерных частиц $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ и Sm_2O_3 . При ее нагревании на первом этапе происходит кристаллизация соединения $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, взаимодействие которого с Sm_2O_3 на втором этапе при 900 °С приводит к образованию оксимолибдата Sm_2MoO_6 со структурой шеелита, и этот структурный тип устойчив вплоть до 1400 °С. Кинетический эксперимент в ДСК-ячейке дает видимость сходства механизма фазообразования со снижением основных экзоэффектов на 70 °С для механически активированной смеси оксидов. При этом исследование механизма фазообразования методом изотермической выдержки при различных температурах выявляет основные преимущества синтеза керамики из активированной оксидной смеси. Исследована общая проводимость Sm_2MoO_6 со структурой шеелита на воздухе, которая оказалась электронной р-типа ($1 \cdot 10^{-6}$ См/см при 600 °С).

Ключевые слова: механоактивация, фазообразование, методы РФА и ДСК, оксимолибдат самария, дырочная проводимость.

DOI: 10.31857/S0207401X24010108 EDN: mfombu

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения типа Ln_2MoO_6 , их структура и полиморфизм привлекают внимание исследователей с середины прошлого века. В работах [1–3] структура так называемых оксимолибдатов редкоземельных элементов (РЗЭ) была описана для соединений, полученных традиционным твердофазным методом при температурах выше 1000 °С. Оксимолибдаты крупных редкоземельных катионов, таких как La, Pr, Nd, обладали слоистой тетрагональной структурой (пространственная группа $I4_1/acd$), тогда как оксимолибдаты более мелких РЗЭ кристаллизовались в структуру типа шеелита (моноклинная ячейка, пространственная группа $C2/c$) [1, 3]. Настоящая работа посвящена синтезу оксимолибдата самария с использованием метода механической активации оксидов. Оксимолибдат самария Sm_2MoO_6 представляет интерес для решения таких прикладных задач, как синтез нанодисперсных люминофоров [4] и гетероструктурных фотокатализаторов [5]. Из-

вестна попытка применения легированной керамики на его основе в качестве анодного материала для твердотельных топливных элементов [6].

Традиционно [1–3, 7, 8] для синтеза молибдатов РЗЭ различного состава использовали длительные отжиги в интервале температур 900–1100 °С с промежуточными перетираниями без учета особенностей этих сложных оксидов, связанных с летучестью оксида молибдена [9]. Недавно показано, что длительные отжиги молибдатов РЗЭ при температуре 1200 °С могут привести к нарушению стехиометрии состава из-за летучести оксида молибдена из молибдатов средних РЗЭ $\text{Ln}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [10]. Кроме того, температура плавления чистого оксида молибдена составляет 795 °С, а возгоняться он начинает уже при 700 °С, а иногда – и при более низких температурах [9]. Поэтому представляется крайне важным исследовать возможность синтеза молибдатов РЗЭ при температурах ниже 700 °С. Известно, что использование метода механической

активации зачастую приводит к изменению механизма фазообразования сложных оксидов [11, 12], а в некоторых случаях — к механосинтезу соединений при комнатной температуре [13]. Известно, например, что молибдат самария $\text{Sm}_6\text{MoO}_{12-8}$ был успешно синтезирован при комнатной температуре в результате трехчасового помола смеси, состоящей из Sm_2O_3 и нанодисперсного MoO_3 [14]. Молибдат самария $\text{Sm}_6\text{MoO}_{12-8}$, полученный при комнатной температуре, имел ту же структуру, что и исходный оксид самария $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$ (пространственная группа $\text{C2}/m$, № 12) [14]. Известны также другие неравновесные методы (соосаждение, гидротермальный метод, золь-гель, пиролиз аэрозолей), которые обеспечивают образование нанодисперсных прекурсоров для получения твердофазных материалов с заданными свойствами [15–18].

Следует отметить, что механизм фазообразования оксимолибдата самария Sm_2MoO_6 из нанодисперсных прекурсоров, полученных с использованием механоактивации смеси оксидов самария и молибдена $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ при повышении температуры, ранее не был исследован. Методом импеданс-спектроскопии в работе исследована электропроводность оксимолибдата самария Sm_2MoO_6 со структурой шеелита.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов оксимолибдата самария Sm_2MoO_6 был проведен с использованием механически активированной смеси оксида Sm_2O_3 (марки $\text{СмО-Л ТУ 48-4-523-89}$) (чистоты 99.9%) и оксида MoO_3 производства компании Hunan, (China), взятых в молярном соотношении 1 : 1. Оксид самария непосредственно перед взвешиванием отжигали при температуре 1000 °С на протяжении 2 ч с целью удаления воды и разложения карбонатов самария. Помол оксидов проводили в шаровой мельнице SPEX8000 в течение 60 мин. Отжиг предварительно спрессованных в таблетки порошков (давление — 296 МПа) проводили при температурах от 900 до 1600 °С в течение различного времени: от 1 до 96 ч, на воздухе с использованием высокотемпературной муфельной печи F46100 компании Barnstead International (USA). Тип нагревателей — Super Kanthal 33 (MoSi_2).

Дифрактограммы для рентгенофазового анализа (РФА) были получены при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН–3М: $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$ -излучение с $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, диапазон углов $2\theta = 10\text{--}75^\circ$, шаг — 0.1° , время экспозиции на каждом шаге $\tau = 3 \text{ с}$. Некоторые из порошков дополнительно

исследовались на дифрактометре компании Rigaku (Japan) Smartlab SE ($\text{Cu(K}\alpha\text{)}$ -излучение, 40 кВ, 50 мА) в непрерывном режиме. Диапазон углов составлял $2\theta = 10\text{--}70^\circ$, шаг — 0.1° , скорость сканирования — $5^\circ/\text{мин}$.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (ТГ) осуществлялись с использованием термоанализатора NETZSCH (Germany) STA 449C (диапазон измерения 50–1000 °С, скорость нагрева — $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, тигель из Al_2O_3) в кислородной атмосфере.

Для измерений проводимости на образец керамики Sm_2MoO_6 , синтезированный при 1400 °С в течение 1 ч, а затем при 1500 °С также в течение 1 ч и представляющий собой цилиндр диаметром 9 мм и высотой 4 мм, были нанесены электроды путем вжигания платиновой пасты ChemPur C3605 при температуре 1000 °С. Измерение проводимости методом импеданс-спектроскопии проводили при помощи потенциостата/гальваностата Р-5Х в частотном диапазоне от 0.1 Гц до 500 кГц и интервале температур 500–900 °С в сухом и влажном воздухе в режиме охлаждения. Сухая атмосфера создавалась при прохождении воздушного потока через КОН ($p\text{H}_2\text{O} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$), а влажная — при прохождении воздушного потока через водяной сатуратор, выдерживаемый при 20 °С, что обеспечивало постоянную влажность в 2.3% ($p\text{H}_2\text{O} = 0.023 \text{ атм}$). С целью достижения равновесного состояния перед измерением проводимости образец выдерживали при каждой температуре в течение по меньшей мере 40 мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез Sm_2MoO_6 из механоактивированной смеси оксидов $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$

Результаты РФА механически активированной смеси оксидов представлены на рис. 1 (кривая 1). По данным РФА механически активированный (м/а) порошок является нанодисперсным: на дифрактограмме 1 видны уширенные линии моноклинной формы $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$ (номер карточки в базе данных — PDF#00-42-1464), тогда как линии MoO_3 не наблюдаются. Можно предположить, что механохимический синтез оксимолибдата самария Sm_2MoO_6 , как и $\text{Sm}_6\text{MoO}_{12-8}$ [14], возможен при комнатной температуре. В работе [14] реакцию механосинтеза $\text{Sm}_6\text{MoO}_{12-8}$ из смеси оксидов при комнатной температуре исследовали не только методом РФА, но и методом ЭПР, и в результате было доказано, что молибдат самария наследует структурный тип оксида РЗЭ. В данном случае по аналогии с [14] можно предположить, что в результате механической акти-

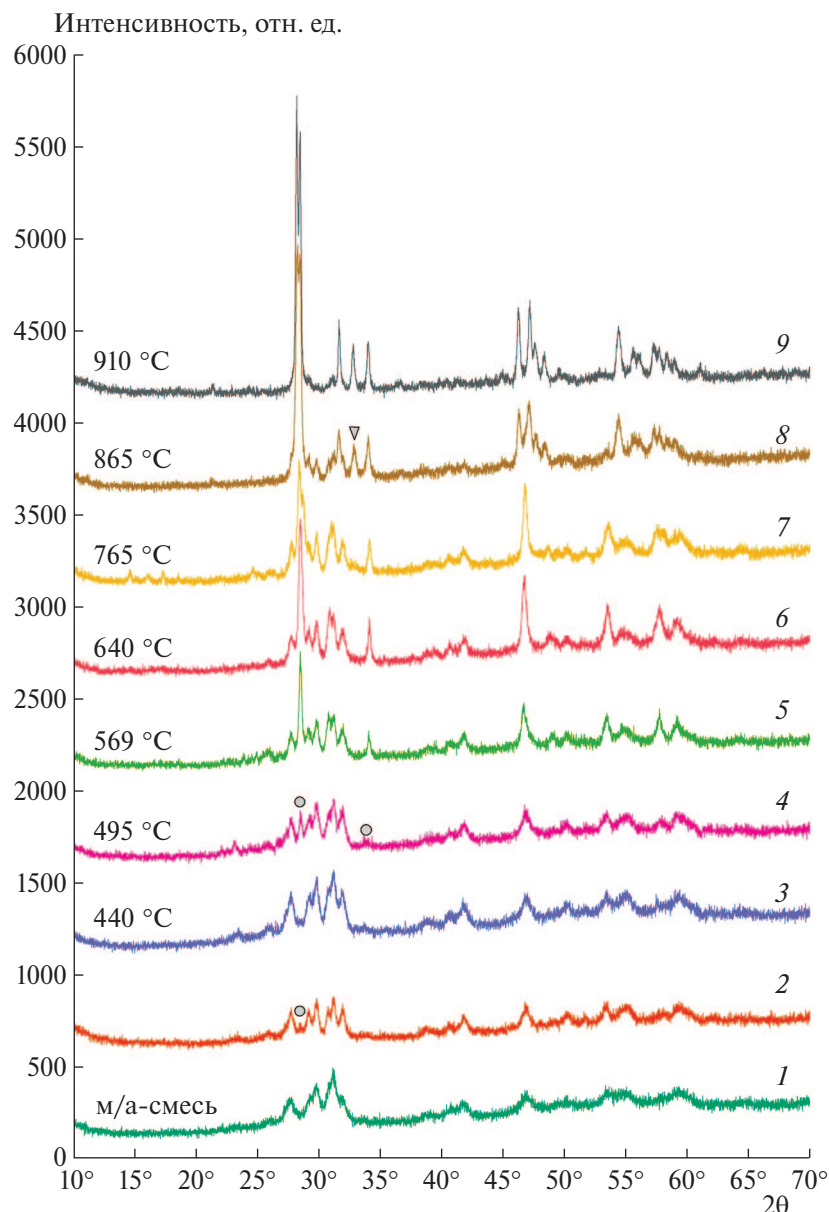


Рис. 1. Дифрактограммы смеси оксидов $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$: 1 — после механической активации при комнатной температуре в течение 1 ч, 2 — после изотермической выдержки в течение 220 ч м/а-смеси при температуре 340 °С, после нагрева м/а-смеси в камере ДСК до (3) 440, (4) 495, (5) 569, (6) 640, (7) 765, (8) 865, (9) 910 °С. Кругами отмечены положения линий фазы $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$. Треугольник указывает на пик плоскости (202) фазы шеелита Sm_2MoO_6 .

вации оксид $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$ (пространственная группа $C2/m$, № 12) взаимодействует с MoO_3 с образованием молибдата Sm_2MoO_6 с моноклинной структурой (пространственная группа $C12/c1$, № 15), близкой к $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$. При дальнейшем синтезе керамики из такого нанодисперсного прекурсора диффузионные затруднения должны заметно уменьшиться.

Исходная смесь оксидов $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ после механической активации в шаровой мельнице SPEX8000 была помещена в измерительную камеру ДСК и нагрета со скоростью 10 °С/мин до 1000 °С. На полученной кривой ДСК (рис. 2, кривая 1) на-

блюдаются две пары экзотермических пиков в областях 460–550 и 800–900 °С соответственно. При охлаждении никаких эффектов не обнаружено. Это свидетельствует о протекании необратимых процессов, связанных с образованием промежуточных фаз, подробное описание которых будет приведено далее.

Дополнительно провели аналогичное ДСК-исследование исходной смеси оксидов такого же состава: $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$, которую не подвергали предварительной механической активации, а лишь перетирали в агатовой ступке на протяжении 2 мин. В этом случае наблюдаются те же экзотермические

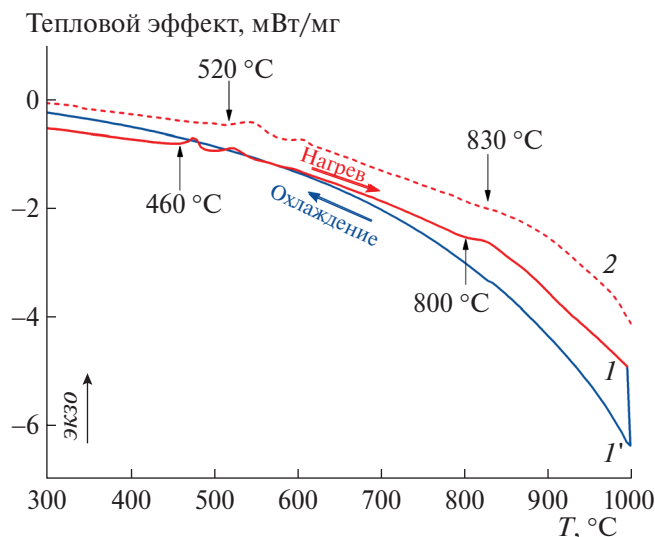


Рис. 2. Данные ДСК м/а-смеси оксидов $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ в режиме нагрева (I), охлаждения (I') и смеси, измельченной в ступке без предварительной активации, в режиме нагрева (2) со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

эффекты, что и в случае м/а-смеси, однако они сдвинуты в область более высоких температур (рис. 2, кривая 2).

Для того чтобы определить, каким именно процессам соответствуют экзотермические пики, представленные на рис. 2, порошки м/а-смеси $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$, нагретые в той же измерительной камере ДСК до температур, соответствующих температурам начала и конца каждого эффекта, были исследованы методом РФА. Полученные дифрактограммы представлены на рис. 1.

После нагрева до 440°C пики на дифрактограмме (рис. 1, кривая 3) становятся более узкими, что свидетельствует о росте размера кристаллитов. На дифрактограмме образца, нагретого до 495°C , помимо линий оксида самария появляются пики, соответствующие фазе $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Sm}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3$ — фаза 1 : 3), содержащей гораздо больше молибдена (PDF #01-080-9758 или CSD 423512) по сравнению с оксимолибдатом самария Sm_2MoO_6 . На рис. 1 кружками отмечены пики, принадлежащие плоскостям (112) и (200) этой фазы. В работе [19] структура соединения $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Sm}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3$) характеризуется как тетрагональная типа дефектного шеелита (пространственная группа $I4_1/a$, № 88). Таким образом, можно полагать, что первый экзотермический пик на кривой ДСК связан с образованием фазы $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$. По-видимому, продуктом механосинтеза в данном случае оказался не оксимолибдат самария, а $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ в смеси с оксидом самария. Длительный отжиг в течение 220 ч при температуре 340°C подтверждает этот вывод: наблюдается уси-

ление основного пика фазы $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 1, кривая 2). В силу того, что все три соединения являются структурно близкими фазами, мы не можем однозначно утверждать, что фаза Sm_2MoO_6 отсутствует в нанодисперстном прекурсор — продукте механохимической реакции.

При дальнейшем увеличении температуры до 569°C наблюдается рост интенсивности линий фазы 1 : 3 с одновременным уменьшением интенсивности линий оксида самария Sm_2O_3 . Вплоть до 765°C никаких фазовых превращений не происходит, общая форма профиля сохраняется (рис. 1, кривые 5–7). Дифрактограмма смеси, нагретой до 865°C (рис. 1 кривая 8), практически полностью соответствует моноклинной фазе оксимолибдата Sm_2MoO_6 (PDF #00-024-0997 или CSD 4186). Присутствуют остатки линий оксида самария, однако их интенсивность значительно меньше, чем на дифрактограммах образцов, нагретых до более низких температур. Стоит отметить схожесть рентгеновских дифрактограмм тетрагональной фазы $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ и моноклинного оксимолибдата самария Sm_2MoO_6 . Явным их отличием может служить пик, принадлежащий плоскости (202), отмеченный треугольником на кривой 8 рис. 1, которого на дифрактограмме $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ не должно быть. Следовательно, можно полагать, что экзотермический пик на кривой ДСК, начинающийся при 800°C соответствует образованию моноклинной фазы Sm_2MoO_6 . Кривая 9 (рис. 1) представляет собой дифрактограмму чистой моноклинной фазы Sm_2MoO_6 (шеелит), полученной после нагрева м/а-смеси оксидов в камере ДСК до 910°C . Таким образом, метод механоактивации позволяет получить это соединение без длительной выдержки при высокой температуре, характерной для традиционного твердофазного синтеза. Реакция механосинтеза способствует в этом случае формированию промежуточной нанодисперсной фазы $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, в смеси с которой остается непрореагировавший нанодисперсный оксид самария.

Рентгенофазовый анализ смеси оксидов, перетертой в ступке без предварительной механической активации, показал, что синтез оксимолибдата самария проходит схожим образом. Первая пара пиков при 520°C (рис. 2, кривая 2) связана с образованием промежуточной фазы $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$. В то время как вторая пара пиков при 830°C вызвана перестройкой структуры в моноклинную фазу Sm_2MoO_6 . Стоит отметить, что после нагрева такой смеси до 1000°C на РФА-кривых помимо линий Sm_2MoO_6 присутствуют остаточные линии Sm_2O_3 (данные РФА для этого эксперимента в статье не приводятся). Таким образом, нагрева смеси $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ до 1000°C без

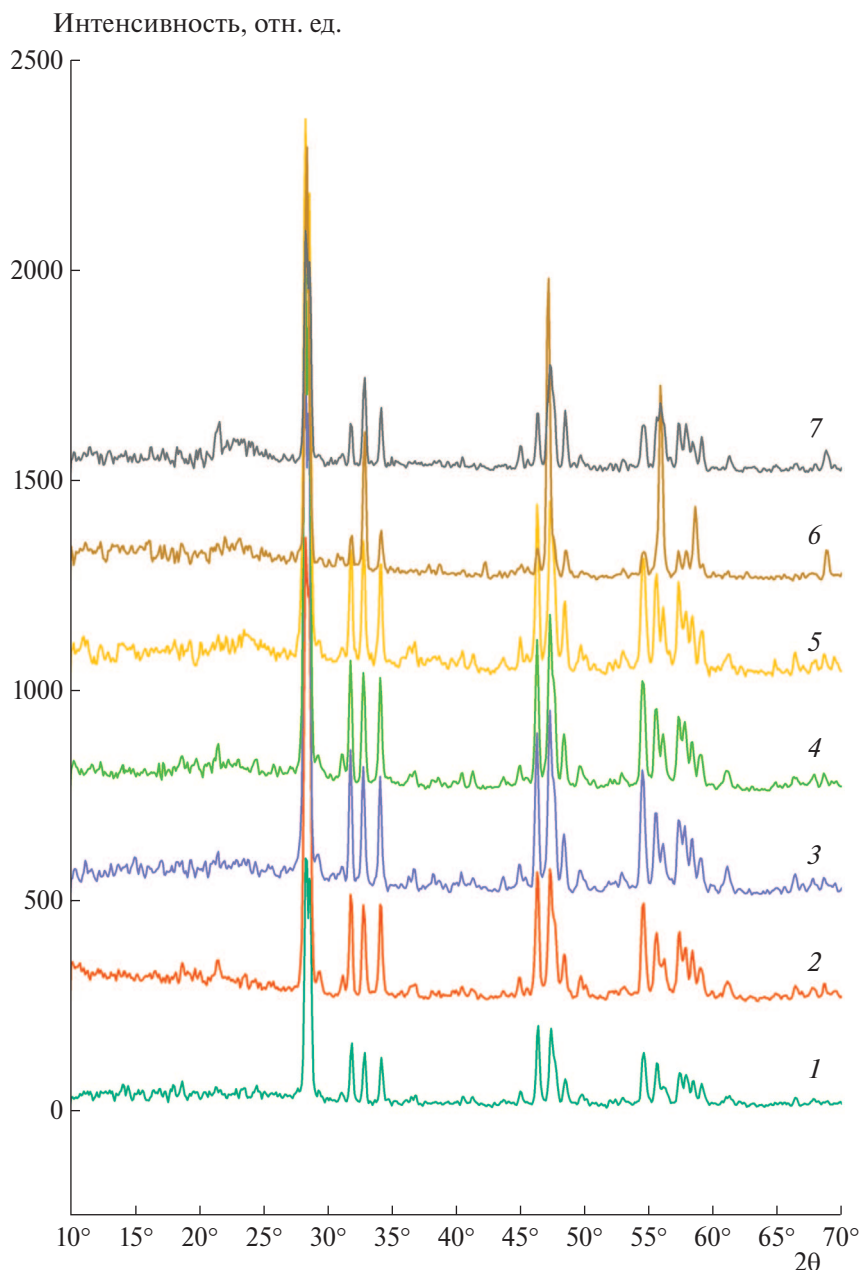


Рис. 3. Дифрактограммы керамик, полученных при отжиге механоактивированной смеси оксидов $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$: 1 – 900 °С 48 ч; 2 – 1200 °С 4 ч; 3 – 1300 °С 2 ч; 4 – 1400 °С 1 ч; 5 – 1400 °С 1 ч + 1500 °С 1 ч; 6 – 1500 °С 1 ч; 7 – 1600 °С 1 ч.

предварительной механической активации недостаточно для окончательного синтеза оксимолибдата Sm_2MoO_6 .

На рис. 3 представлены дифрактограммы порошков из таблеток, спрессованных из м/а-смеси и отожженных при различных температурах в интервале 900–1600 °С. Как можно видеть, моноклинная структура Sm_2MoO_6 сохраняется вплоть до 1500 °С (рис. 3, кривые 1–5). Причем значительную роль играет термическая предыстория. Так, например, дифрактограммы образцов с одинаковой конечной температурой синтеза: 1500 °С существенно различаются.

Предварительно нагретый до 1400 °С образец сохранил свою моноклинную структуру (рис. 3, кривая 5). С другой стороны, на дифрактограммах образцов, отожженных сразу при 1500 °С и 1600 °С (рис. 3, кривые 6 и 7), присутствуют линии другой фазы. Обе керамики имели признаки плавления: темные пятна на блестящей поверхности. Рентгенофазовый анализ показал, что этой примесной фазой является кубический молибдат самария $\text{Sm}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (пространственная группа $R\bar{3}m$, № 222), структура которого описана ранее в работе [20]. Вероятно, эта фаза образуется в результате частичного плавления и после-

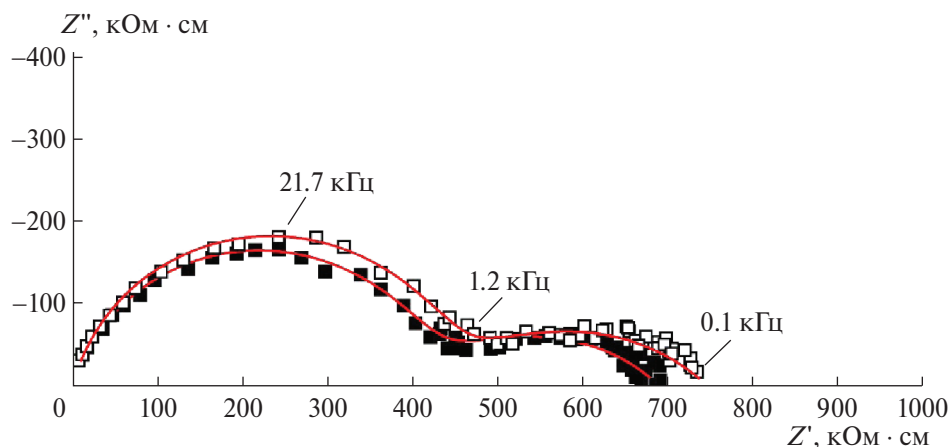


Рис. 4. Годограф импеданса моноклинной фазы Sm_2MoO_6 в сухом (■) и влажном (□) воздухе при 613 °C; сплошные линии — подгоночные кривые.

дующей кристаллизации при охлаждении от высоких температур. Получить чистую тетрагональную фазу Sm_2MoO_6 (пространственная группа $I4_2m$, № 121), синтезированную в работе [2], не удалось. Однако это не удивительно, поскольку самариевые соединения часто проявляют диморфизм в зависимости от условий синтеза [21]. Отметим, что отжиг в работе [2] проводили в запечатанных платиновых капсулах, а не на воздухе.

Проводимость высокотемпературной моноклинной фазы Sm_2MoO_6

Проводимость моноклинного образца Sm_2MoO_6 была измерена методом импеданс-спектроскопии. Пример типичного годографа импеданса приведен на рис. 4. Первая полуокружность спектра импеданса соответствует сопротивлению внутри зерна, а вторая, судя по порядку величины кажущейся емкости: 10^{-7} – 10^{-8} Ф/см, соответствует зернограничному сопротивлению. Анализ импеданс-спектра оксимолибдата самария Sm_2MoO_6 со структурой шеелита (представлен спектр, измеренный при температуре 613 °C) показывает отсутствие электродной дисперсии, типичной для кислород-ионных проводников [14]. Таким образом, можно утверждать, что керамика Sm_2MoO_6 со структурой шеелита демонстрирует преобладающую электронную проводимость при 613 °C. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса имеют линейный вид и практически не реагируют на увлажнение атмосферы (рис. 5). Энергия активации составляет 1.22 эВ. Очевидно, что протонная составляющая проводимости у материала отсутствует и во всем интервале исследования образец является электронным проводником с дырочной проводимостью, что типично для оксимолибдатов легких РЗЭ на

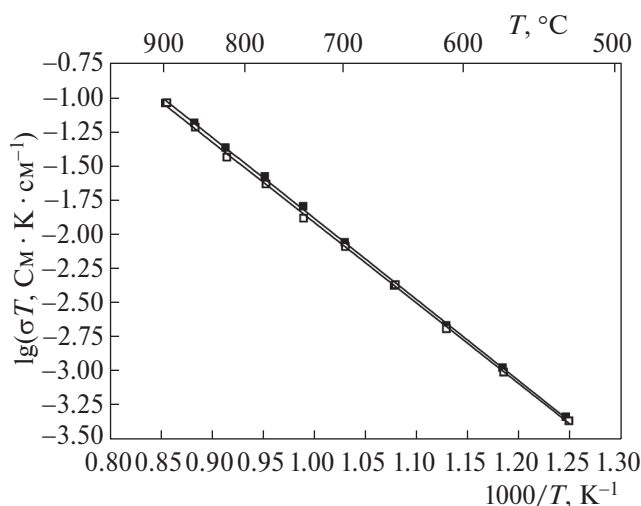


Рис. 5. Температурные зависимости объемной проводимости моноклинной фазы Sm_2MoO_6 , измеренные в сухом (■) и влажном (□) воздухе.

воздухе [8]. Общая проводимость оксимолибдата самария Sm_2MoO_6 со структурой шеелита на воздухе составляет $1 \cdot 10^{-6}$ См/см при 600 °C.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате использования механической активации смеси оксидов Sm_2O_3 и MoO_3 , взятых в молярном соотношении 1 : 1, при комнатной температуре получена смесь нанодисперстных оксидов $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Sm_2O_3 : 3MoO_3) и оксида самария. Механизм фазообразования отличается от традиционного твердофазного синтеза оксимолибдатов при высокой температуре. Синтез из нанодисперстных прекурсоров проходит стадию кристаллизации фазы $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, обогащенной молибденом, из которой затем формируется моноклинная фаза Sm_2MoO_6 , устойчивая в температурном интервале 900–1400 °C. Часть $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ образуется в результате реакции

механосинтеза при комнатной температуре, что подтверждается длительным в течение 220 ч отжигом при 340 °С. При более высоких температурах начинается плавление Sm_2MoO_6 , причем в продукте охлаждения в небольшом количестве: ~ 7–8 мол. %. обнаружена примесная кубическая фаза $\text{Sm}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Исследована общая проводимость моноклинного Sm_2MoO_6 в сухом и влажном воздухе. Протонный вклад не обнаружен. Проводимость дырочного типа у оксимолибдата самария Sm_2MoO_6 со структурой шеелита на воздухе составляет $1 \cdot 10^{-6}$ См/см при 600 °С. Маловероятен вклад кислород-ионной составляющей во всем интервале измерений, поскольку какие-либо изменения энергии активации проводимости отсутствуют.

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания (тема №122040500071-0). Измерения проводимости образцов выполнены в рамках темы госзадания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер темкарты FFSG-2024-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blasse G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 1488.
2. Brixner L.H., Sleight A.W., Lics M.S. // J. Sol. State Chem. 1972. V. 5. № 2. P. 186.
3. Xue J. S., Antonio M. R., Soderholm L. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 333.
4. Mani K.P., Vimal G., Biju P.R., Joseph C. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015. V. 4. № 5. P. 67.
5. Selvakumar K., Oh T.H., Vijayaraj T., Gokul Raja K. et al. // Colloids Surf. A: 2022. V. 650. P. 129545.
6. Li Q., Thangadurai V. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 1. P. 169.
7. Яновский В.К., Воронкова В.И. // ФТТ. 1977. № 19. С. 3318.
8. Orlova E.I., Morkhova, Y.A., Egorova, A.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. № 23. P. 9623
9. Chychko A., Teng L., Seetharaman S. // Steel Res. Int. 2010. V. 81. № 9. P. 784.
10. Shlyakhtina A.V., Avdeev M., Lyskov N.V. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 9. P. 2833.
11. Шляхтина А.В., Колбанев И. В., Щербакова Л. Г. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 8. С. 57.
12. Шляхтина А.В., Колбанев И. В., Щербакова Л. Г. // Хим. физика. 2001. Т. 20. С. 94.
13. Kolbanev I. V., Shlyakhtina A. V., Degtyarev E. N. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 11. P. 5698.
14. Shlyakhtina A.V., Kolbanev I.V., Degtyarev E.N. et al. // Solid State Ionics. 2018. V. 320. P. 272.
15. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 84.
16. Мамсурова Л.Г., Трусевич Н.Г., Вишнев А.А. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 66.
17. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18.
18. Алымов М. И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т.40. № 4. С. 85.
19. Schustereit T., Müller S.L., Schleid T., et al. // Crystals. 2011. V. 1. № 4. P. 244.
20. Чебышев К.А., Бережная Т.С., Чайка Э.В. и др. // Химические проблемы современности 2022. Сб. матер. VI Междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Донецк: Донецкий национ. ун-т, 2022. С. 70.
21. Bondarenko T.N., Uvarov V.N., Borisenko S.V. et al. // J. Korean Phys. Soc. 1998. V. 32. P. S65.

MECHANISM OF Sm_2MoO_6 PHASE FORMATION FROM A MECHANICALLY ACTIVATED OXIDE MIXTURE

E. D. Baldin^{1*}, G. A. Vorobieva¹, I. V. Kolbanev¹, N. V. Lyskov^{2,3}, A. V. Shlyakhtina¹

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS, Moscow region, Chernogolovka, Russia

³National Research University "Higher School of Economics", Moscow, Russia

The mechanism of phase formation from (1) the initial and (2) the mechanically activated mixture of $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ oxides has been studied by DSC in an oxygen atmosphere. It is shown that different mechanisms of samarium oxymolybdate synthesis are realised in these two cases. As a result of the mechanochemical action at room temperature, a nano-sized mixture of $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ and Sm_2O_3 was obtained. Upon heating, the first stage is the crystallisation of $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, whose interaction with Sm_2O_3 in the second stage at 900 °C leads to the synthesis of oxymolybdate Sm_2MoO_6 with the scheelite structure, and this structure type is stable up to 1400 °C. The kinetic experiment in a DSC cell shows only an apparent similarity of the phase formation mechanism with a decrease of the main exoeffects by 70 °C for a mechanically activated mixture of oxides. At the same time, the study of the mechanism of phase formation by isothermal exposure at different temperatures reveals the main advantages of ceramic synthesis from an activated oxide mixture:

1) partially mechanochemical synthesis of the intermediate compound $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ takes place at room temperature;

2) the high degree of interaction between the mechanically activated oxides allows single phase ceramics to be synthesised in a single step over a wide temperature range.

The total conductivity of Sm_2MoO_6 with a scheelite structure, which turned out to be p-type ($1 \cdot 10^{-6}$ S/cm at 600 °C), was studied.

Keywords: mechanoactivation, phase formation, XRD, samarium oxymolybdate, hole conductivity.

REFERENCES

1. G. Blasse, J. inorg. nucl. Chem. 28, 1488 (1966). [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80185-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80185-9)
2. L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Lici, Journal of Solid State Chemistry. 5, 2, 186 (1972). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(72\)90027-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(72)90027-8)
3. J.S. Xue, M. R. Antonio, L. Soderholm, Chem. Mater. 7. <https://doi.org/10.1021/cm00050a015>
4. K.P. Mani, G. Vimal., P.R. Biju, C. Joseph et al., ECS J. Solid State Sci. Technol. 4, 5, 67 (2015). <https://doi.org/10.1149/2.0131505jss>
5. K. Selvakumar, T.H. Oh, T. Vijayaraj, R. K Gokul. et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 650, 129545. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129545>
6. Q. Li, V. Thangadurai, Journal of Power Sources. 196, 1, 169 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.055>
7. V.K. Yanovskii, V.I. Voronkova, Fizika Tverdogo Tela (In Russian). <https://doi.org/10.1016/j.fizt.1977.03.019>
8. E.I. Orlova, Y.A. Morkhova, A.V. Egorova et al., J. Phys. Chem. C. 126, 23, 9623 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01837>
9. A.V. Shlyakhtina, M. Avdeev, N.V. Lyskov et al., Dalton Trans. 49, 9, 2833 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9DT04724G>
10. A. Chychko, L. Teng, S. Seetharaman, Steel Research Int. 81, 9, 784 (2010). <https://doi.org/10.1002/srin.201000055>
11. A.V. Shlyakhtina, I.V. Kolbanev, L.G. Shcherbakova, Chemical Physics Reports 17, 8, 1463 (1998).
12. A.V. Shlyakhtina, I.V. Kolbanev, L.G. Shcherbakova, Khimicheskaya Fizika (In Russian) 20, 94 (2001).
13. I.V. Kolbanev, E.N. Degtyarev et al., J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104, 11, 5698 (2021). <https://doi.org/10.1111/jace.17939>
14. A.V. Shlyakhtina, I.V. Kolbanev, E.N. Degtyarev et al., Solid State Ionics. 320, 272 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.004>
15. Bayan, E.M., Lupeiko, T.G., Pustovaya, L.E., Russ. J. Phys. Chem. B 13, 383 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1990793119020131>
16. L.G. Mamsurova, N.G. Trusevich, A.A. Vishnev et al., Russ. J. Phys. Chem. B 14, 986 (2020). <https://doi.org/10.1134/S199079312006024X>
17. A.A. Vasilev, E.L. Dzidziguri, M.N. Efimov, et al., Russ. J. Phys. Chem. B 15, 381 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121030313>
18. M.I. Alymov, B.S. Seplyarskii, S.G. Vadchenko, et al., Russ. J. Phys. Chem. B 15, 352 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121020135>
19. T. Schustereit, S.L. Müller, T. Schleid, et al., Crystals. 1, 4, 244 (2011). <https://doi.org/10.3390/cryst1040244>
20. Чебышев К. А., Бережная Т.С., Чайка Э.В. и др. // Химические проблемы современности 2022: Сборник материалов VI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Донецк, 2022, С. 70.
21. T.N. Bondarenko, V.N. Uvarov, S.V. Borisenko et al., Journal of the Korean Physical Society. 32, S65 (1998).

УДК 66.086

ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ФОРМИРОВАНИЙ В ПЛЕНКАХ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

© 2024 г. Л. С. Шибряева^{1, 2}, Н. Н. Комова^{2*}, В. А. Чиженок², И. А. Богинская³

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук, Москва, Россия

² МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких
химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт теоретической и прикладной электродинамики
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: komova_n@mirea.ru

Поступила в редакцию 24.10.2022;

после доработки 07.12.2022;

принята в печать 20.12.2022

Исследовано влияние направленности постоянного электрического поля на свойства и структурные особенности пленок бутадиен-нитрильного синтетического каучука (БНКС), сформированных на медных подложках из раствора в хлороформе. Показано, что модификация свойств, связанных со структурными преобразованиями в процессе формирования пленок эластомера, происходит в основном на отрицательном электроде — катоде, когда силовые линии электрического поля направлены к поверхности электрода. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показаны структурные различия пленок, сформированных вне и в присутствии электрических полей. Сформированные в полях пленки обладают электротехническими характеристиками, отличными от аналогичных характеристик пленок, сформированных вне поля. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния подтверждено протекание структурирования и циклизации молекул БНКС на поверхности пленки, сформированной на катоде.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, постоянное электрическое поле, дифференциальная сканирующая калориметрия, спектроскопия комбинационного рассеяния, электротехнические характеристики.

DOI: 10.31857/S0207401X24010113 EDN: mfaxcj

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрос интерес к нетрадиционным методам синтеза и модификации полимерных материалов под действием электрических и магнитных полей, переменного электрического поля и электромагнитного излучения [1, 2]. Формирование полимерных структур под действием различных внешних условий приводит к изменениям характеристик материалов и предопределяет конечные свойства и, как следствие, их применение.

Воздействие как постоянного, так и переменного электрических полей на полимеры приводит к изменению электрофизических, механических и прочностных характеристик материала. Особенно четко такое воздействие проявляется в процессе деструкции полимерных цепей [3–5]. Воздействие электрических полей на полимер в зависимости от его природы может приводить к изменению в структуре макромолекул. Так, в работе [6] исследовано явление электромеханического отклика (деформации под

действием электрического поля), которое заключается в выраженном изменении степени набухания образца при воздействии электрического поля на композиционные системы хитозан–полианилин, что является результатом ориентационного вытягивания цепей в электрических полях.

В работе [7] доказано, что электропроводящие полимеры (полианилин, полипиррол и т.п.) способны проявлять электромеханический отклик, обусловленный индуцированными электрохимическим методом конформационными переходами в макромолекулах. В работе [8] проанализировано изменение состояния макромолекулярной цепи протонированного полиэтиленоксида при совместном действии температуры и высокочастотного электрического поля с помощью компьютерного моделирования. Результаты моделирования подтверждены экспериментально.

В процессе ориентирующего действия электрических полей (в большей степени на полярные ма-

кромолекулы) [9] появляется возможность увеличения проводимости полимеров [10]. Механизм такой проводимости определяется состоянием полимера в различных температурных интервалах [11]. Столь сильное влияние электрических полей на структурную организацию макромолекул, в особенности полярных полимеров, дает основание для их применения с целью модификации свойств полимерных материалов.

Типичным полярным полимером является бутадиен-нитрильный синтетический каучук (БНКС), в состав которого входят такие полярные группы, как $-\text{CN}$ и $-\text{C}=\text{CH}_2$. Резины на основе БНКС нашли широкое применение в технике, поскольку обладают стойкостью к агрессивным средам [12], в том числе к продуктам нефтепроизводства. Они имеют высокую устойчивость к воде, пластичным смазкам, минеральным маслам, алифатическим углеводородам, хладагентам, животным и растительным жирам и маслам, дизельному топливу с добавлением ароматических углеводородов до 40% [13]. Бутадиен-нитрильный каучук хорошо совместим со смесями каучуков благодаря межфазному взаимодействию таких материалов [14]. Материалы на основе БНКС можно подвергать эксплуатации при температурах в пределах от -30 до $+100$ °С. Специальные материалы на основе БНКС, можно эксплуатировать в более широком температурном диапазоне. Этот каучук отличается высокой адгезионной способностью к металлам, поэтому широко используется для изготовления резиноталлических деталей, контактирующих с маслами и топливом.

В связи с использованием пленок БНКС в качестве покрытий для металлов актуальным является вопрос об электропроводности и электротехнических характеристиках этого материала в температурных диапазонах его эксплуатации. Цель настоящей статьи — исследование возможности регулирования таких характеристик в процессе формирования полимерных покрытий металлических поверхностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является синтетический бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-28 АМН (производитель — Красноярский завод синтетического каучука (СИБУР), ТУ 38.30313-2006). Пленки этого эластомера получали методом нанесения его раствора с концентрацией 6 мас. % в хлороформе на медные пластинки размером 1200 мм^2 . Пластины покрывали в несколько слоев и оставляли при комнатной температуре до полного высыхания при воздействии направленного постоянного электриче-

ского поля. Для создания постоянного электрического поля к пластинам подключали отрицательные и положительные полюса источника постоянного поля напряжением 100 В. Полноту высыхания полимерных пленок на электродах контролировали гравиметрическим методом. Толщины образованных пленочных покрытий составляли от 70 до 100 мкм. Исследовали от 5 до 7 образцов, полученных при одинаковых условиях. Зависимости электрического сопротивления образованных пленок от температуры, а также температурные зависимости электроемкости и тангенса диэлектрических потерь исследовали с использованием прецизионного измерителя LCR модели HP 4284A производства компании Agilent Technologies (USA) в эквивалентной схеме параллельно соединенных резистора и конденсатора при частоте 1 кГц в термостате с контролируемой температурой прогрева с точностью до 2 К в интервале 293–373 К. Температуру образцов контролировали с помощью термопары хромель-копель.

Теплофизические исследования образцов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC3 серии Excellence фирмы Меттлер Толодо (Швейцария). Скорость сканирования составляла 10 град/мин, навеску варьировали от 8 до 15 мг, калибровку осуществляли по индию с $T_{\text{пл}} = 156.6$ °С.

Определение химической структуры характерных групп макромолекул на поверхности образующейся пленки осуществляли методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием спектрометра Alpha 300 R компании WITec (Germany) на основе конфокального микроскопа [15] в режиме «на отражение». Для возбуждения спектров использовали лазер мощностью 54 мВт с длиной волны 785 нм. Время накопления одного спектра составляло 20 с, количество усреднений — одно. Для измерений использовали объектив 50X/0.8 Carl Zeiss, (Germany) с коррекцией хроматических аберраций. В качестве регистрирующей системы использовали спектрограф UNITS 300 производства компании Andor (Irish) с безлинзовой системой передачи оптического сигнала, что позволяет снизить потери на передаче сигнала на 20%. Для детектирования сигнала использовалась матрица электронного умножителя с зарядовой связью (EMCCD) DU970N-BV (Andor, Irish) с охлаждением до -60 °С, что на порядок снижает темновой шум. Спектры обрабатывали с помощью программы OPUS 7.0 (Bruker, Germany) с использованием встроенных алгоритмов обрезки в заданный диапазон и вычитания базовой линии методом «скорректированной эластичной ленты».

Для оценки эффективности сигнала использовали структурно-чувствительные полосы комбинационного рассеяния при 1615, 2045 и 2112 см^{-1} [16]. Интенсивность сигнала SERS этих полос рассчитывали как среднее значение по измерениям в десяти точках образца после вычитания базовой линии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости относительного удельного сопротивления пленок бутадиен-нитрильного каучука, сформированных на медной подложке при разных условиях воздействия постоянного электрического поля. Из представленных зависимостей видно, что наи-

большим электрическим сопротивлением до $T = 50^\circ\text{C}$ обладают пленки эластомера, образованные на катоде. Наименьшим относительным электрическим сопротивлением в рассматриваемых условиях обладают пленки, сформированные вне поля.

Полученные зависимости на рис. 2 аппроксимируются прямыми линиями в координатах $\ln(R/R_\infty) - 1/T$ (метод линейной аппроксимации). Результаты обработки соответствующих зависимостей позволяют определить энергии активации уменьшения относительного удельного сопротивления сформированных пленок БНКС.

Энергия активации уменьшения электрического сопротивления имеет наименьшее значение для

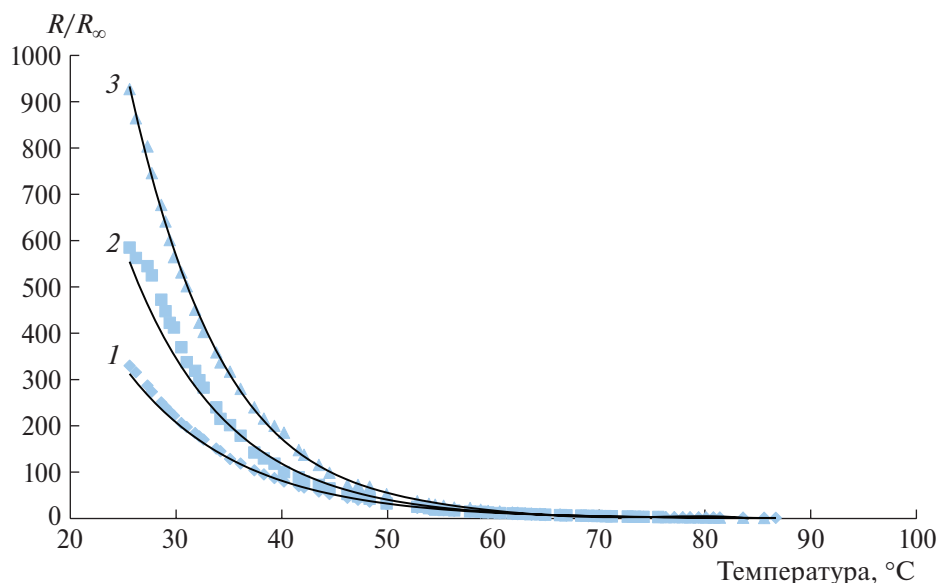


Рис. 1. Температурные зависимости относительного удельного сопротивления пленок бутадиен-нитрильного каучука, сформированных на медной пластине в отсутствии электрического поля (1), на аноде (2), на катоде (3).

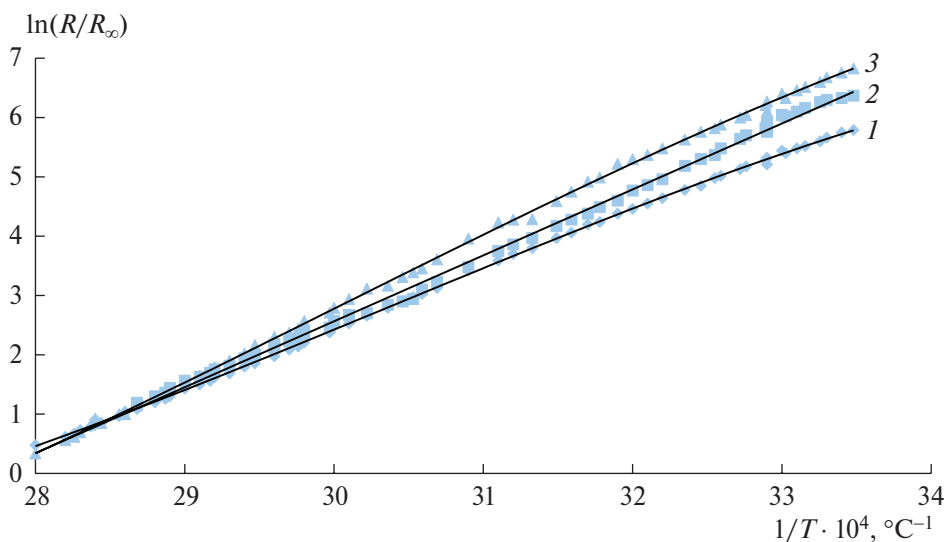


Рис. 2. Полулогарифмическая анаморфоза зависимости относительного удельного сопротивления от обратной температуры для пленки БНКС, —сформированной в отсутствие поля (1), на аноде (2), на катоде (3).

пленки, сформированной вне поля: (82.647 ± 2.810) кДж/моль; для пленки, сформированной на аноде — 92.424 ± 1.121 кДж/моль; для пленки, сформированной на катоде — 100.127 ± 2.863 кДж/моль. Таким образом, для изменения электрического сопротивления необходимо затратить наибольшую энергию для образца, сформированного на катоде. Различные энергетические характеристики электропроводности для пленок, сформированных в разных условиях (отсутствие или разное направление электрического поля), определяются разными структурными образованиями в этих пленках. При изучении термических превращений БНКС путем определения степени структурирования после нагревания по линейному режиму в работах [17, 18]. Показано, что энергии активации термоструктурирования растут при увеличении концентрации нитрильных групп в БНКС от 18 до 40%: от (92 ± 4) до (125 ± 4) кДж/моль. Эти значения близки к найденным в работе величинам энергии активации изменения электросопротивления для пленок, сформированных на аноде и катоде. Такое соответствие дает основания полагать, что изменения электросопротивления определяются изменением в структуре молекул БНКС. В наибольшей степени процесс имеет место на катоде. Этот факт подтверждает положение о том, что функциональные и технологические свойства каучуков обусловлены характеристиками иерархии структурных элементов (сегментов,

макромолекул, надмолекулярных структур) и зависят от их композиционной однородности по химическому составу и объему материала [19].

Температурная зависимость электроемкости образцов, сформированных при разных условиях, представлена на рис. 3. Зависимости экстраполируются степенными уравнениями третьего порядка. Резкий рост электроемкости наблюдается для всех трех образцов в районе $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Исходя из того факта, что электроемкость пропорциональна параметру поляризованности материала, можно утверждать, что в этом температурном диапазоне происходит рост локальных дипольных моментов полимерной среды, что отражается на увеличении поляризованности всей полимерной системы. В наибольшей степени это проявляется для образцов, сформированных вне электрического поля и на аноде. Если до указанного температурного диапазона ход зависимостей различается незначительно, то после 60°C наблюдается резкое различие в характере соответствующих кривых (рис. 3).

В случае формирования пленки на катоде, где электрическое поле направлено к поверхности электрода, изменение электроемкости с ростом температуры гораздо меньше. Такой эффект связан с меньшей концентрацией полярных групп, что приводит к меньшей поляризованности материала при растормаживании полимерной системы при нагревании. Уменьшение же полярных групп на поверх-

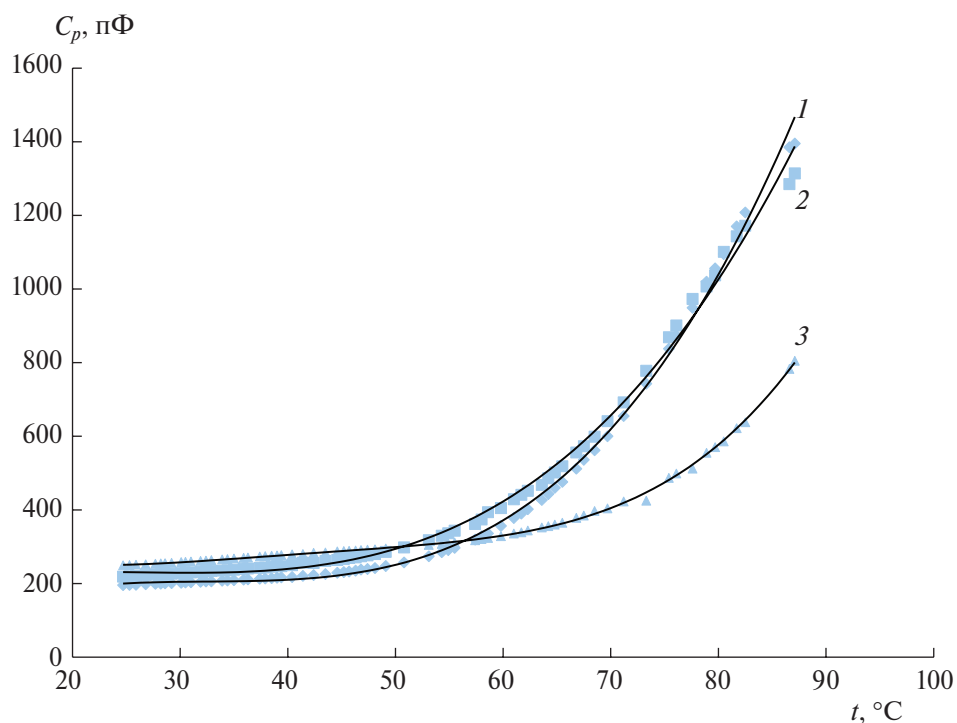
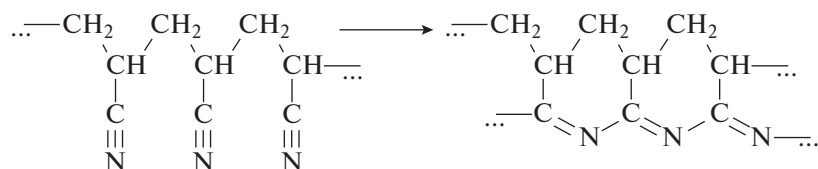
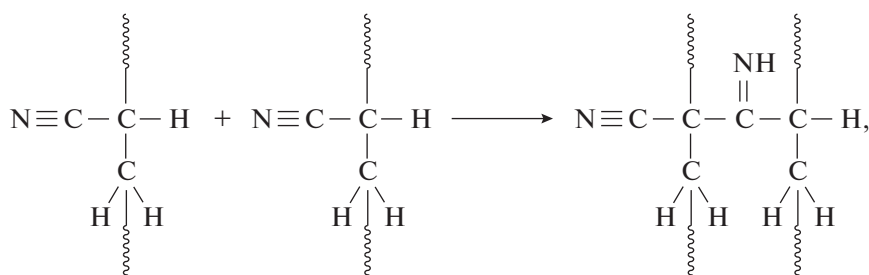


Рис. 3. Температурная зависимость электроемкости образцов пленок, сформированных вне электрического поля (1), на аноде (2), на катоде (3).

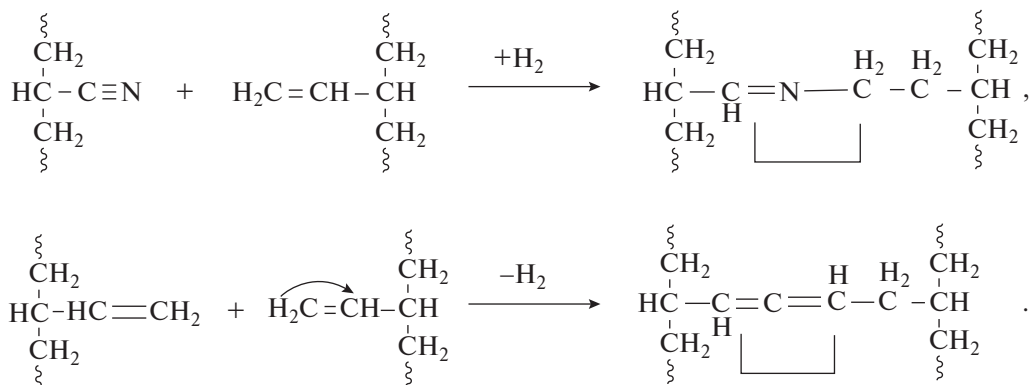
ности пленки есть результат структурирования и циклизации полимерной системы. Циклизация молекул БНКС описывается схемой [17]



Структурирование на поверхности пленки может происходить в результате сшивания по двойным связям между молекулами с образованием групп $-\text{C}=\text{NH}$ [19]:



а также за счет раскрытия двойных связей в боковых группах $-\text{CH}=\text{CH}_2$ по схемам



Структурные особенности при формировании пленок под воздействием электрического поля в разных направлениях определяют различие температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь этих формирований (рис. 4). Такие зависимости аппроксимируются степенными функциями пятого порядка, и наибольшее расхождение таких зависимостей наблюдается после 60 °С. При этом наименьшие изменения претерпевает зависимость для образца, сформированного вне электрического поля, а наибольшее — для образца, сформированного на катоде. Анализируя полученные зависимости, можно заключить, что наиболее прочным с позиций электрофизических свойств структурным образованием БНКС является то, которое формируется на катоде, т.е. при направленности электрического поля к поверхности формируемой пленки.

Калориметрические исследования позволяют связать изменения в электрофизических свойствах пленок БНКС, сформированных при разных условиях, со структурными преобразованиями, проис-

ходящими в них в процессе изменения температуры. Как видно из рис. 5, для образцов, сформированных на катоде, на аноде и вне поля наблюдаются значительные отличия хода кривых. Для катодного образца при 48.2 °С наблюдается пик, который характеризует плавление. Нормированный интеграл этого пика составляет 1.14 Дж⁻¹. Процесс плавления этого образца при дальнейшем нагреве сопровождается стеклованием при 76.8 °С, так как после этой температуры наблюдается изменение теплоемкости от 0.6 до 1.3 кДж/кг град. Пик кривой ДСК при отрицательной температуре (–39 °С), так же как и для двух других образцов, соответствует релаксационному α -переходу, который отражает увеличение сегментарной подвижности макромолекул при нагревании [20, 21].

Особенности формирования структуры пленки БНКС на катоде следует рассмотреть с учетом того, что этот эластомер является полярным и имеет в своем составе группы $-\text{CN}$ и $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Электроотрицательность группы $-\text{CN}$ по Полингу [22] со-

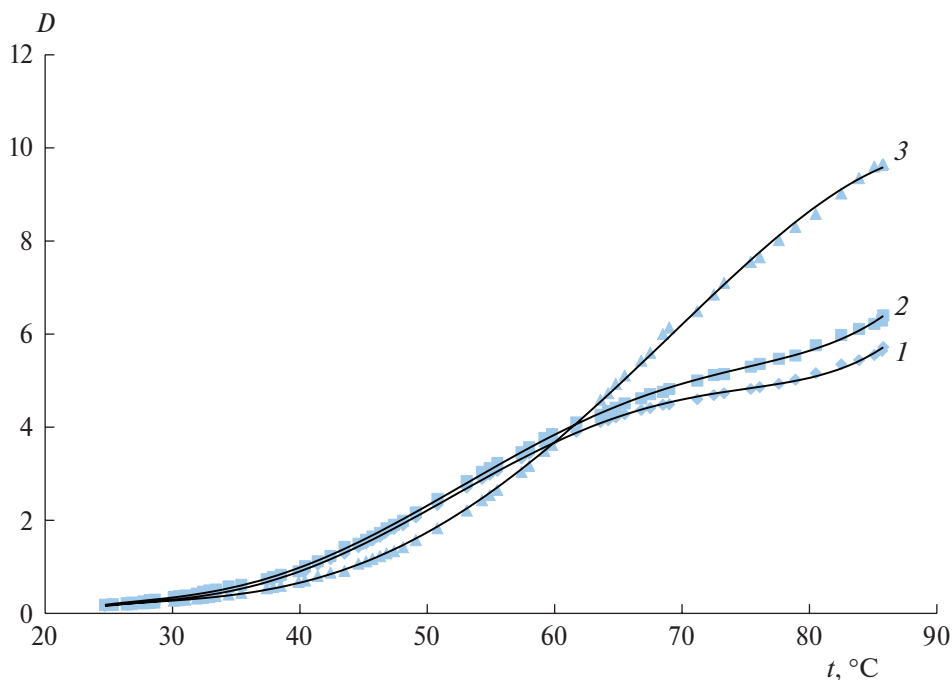


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок БНКС, сформированных на медных подложках: 1 — вне электрического поля, 2 — на аноде, 3 — на катоде.

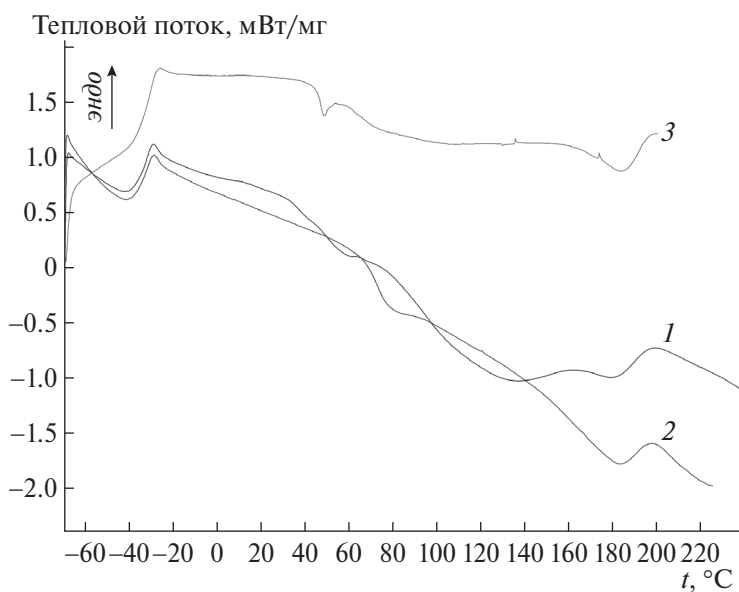


Рис. 5. Кривые ДСК при нагреве образцов со скоростью 10 град/мин, сформированных вне поля (1), на аноде (2), на катоде (3).

ставляет 3.4 единицы. Для установления распределения электронной плотности на группе $-\text{CH}=\text{CH}_2$ следует учесть, что у несимметричных алкеновых групп электронная плотность распределена неравномерно. Под влиянием метильной группы, связанной непосредственно с двойной связью, происходит смещение электронной плотности в сторону этой связи (на крайний углеродный атом), поэтому крайний атом углерода этой группы приобретает частичный отрицательный заряд.

Если к раствору такой полярной системы приложено электрическое поле, направленное к поверхности электрода, т.е. система находится на катоде, то все группы, содержащие отрицательный заряд, сориентируются таким образом, что их положение будет в основном локализовано с противоположной стороны отрицательной подложки (рис. 6).

Локализация полярных групп на поверхности пленки создает условия образования диполь-дипольных связей. Согласование и фиксация в процессе

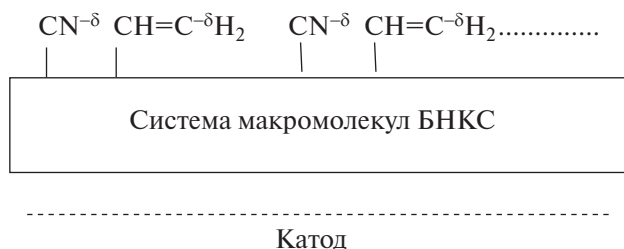


Рис. 6. Схематическое представление формирования структуры пленки БНКС на катоде.

удаления растворителя таких связей дает возможность образования квазикристаллического состояния на поверхности образующейся пленки. Из работ [23, 24] известно, что в кристаллическом состоянии полимеры обладают большим электрическим сопротивлением, так как поляронный или механизм передачи зарядов с помощью так называемых «зарядных ловушек» [25] требует достаточной локальной активности полярных групп, что связано с уменьшением кристалличности системы. Поэтому образец пленки, сформированный на катоде, обладает большим электрическим сопротивлением, чем образец, сформированный вне поля (рис. 1). Подтверждением высказанного механизма может служить кривая ДСК (кривая 3, рис. 5), где в районе температуры 48.2 °С фиксируется пик плавления.

По всей вероятности, процесс плавления для этого образца сопровождается распадом диполь-дипольных связей, который вызывает λ_2 -релаксацию. Этот процесс для БНКС подробно изучен в работах Бартенева [20, 21] и проявляется в температурном интервале 45–52 °С. Распад диполь-дипольных связей в БНКС завершается после 85 °С, а при более высоких температурах происходит распад λ -узлов по аналогии со случаем для неполярного полимера. Однако, для образца, сформированного на катоде, согласно данным ДСК (рис. 5) такой распад определяет процесс расстеклования при 76.8 °С.

В исследованиях образцов, проведенных методом ИК-спектроскопии при температурах 70–85 °С, наблюдали структурную релаксацию, которая подтвердилась методами механической релаксации и была интерпретирована как структурный π_N -переход [26]. Это связано с увеличением свободы вращения полярных групп вокруг оси полимерных групп и оси полимерной цепи [26].

Что касается образца, сформированного на аноде, то в процессе нагрева, как видно по кривым ДСК (рис. 5, кривая 2), происходит релаксационный процесс в интервалах температур 60–100 и 170–200 °С. Первый соответствует λ_3 -переходу, который отражает

разрушение микрообъемных физических λ -узлов молекулярной сетки [26], сформированных в объеме пленки. Положительный заряд на аноде притягивает отрицательные группы полимерной системы, но объемные затруднения не позволяют и даже препятствуют локальной ориентации макромолекул, содержащих полярные группы. В результате на аноде формируется строго аморфная структура, так как структурирование за счет взаимодействия полярных групп происходит в гораздо меньшей степени. Результатом таких процессов является проявление меньшего электрического сопротивления, чем в системе, содержащей более упорядоченные (квазикристаллические) области. В области 170–200 °С реализуется λ_1 релаксационный процесс, скорее всего, определяемый разрушением редких и не столь прочных диполь-дипольных связей и двойных связей групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Образец, сформированный в отсутствие электрического поля, не подвергается воздействию каких-либо ориентирующих сил. Структурообразование в этом случае имеет равновесный характер. Согласно данным ДСК (рис. 3, кривая 1), при нагревании для этого образца имеют место несколько мелкомасштабных релаксационных процессов, больше их по количеству, чем для образца, сформированного на аноде. Температурные интервалы этих процессов следующие: 40–70; 90–150; 170–200 °С. Первый процесс соответствует релаксационному π_s -переходу (распад локальных физических узлов). Второй — релаксационный λ''' -переход (распад микрообъемных физических λ -узлов молекулярной сетки). Третий — λ_1 -релаксационный переход.

Отсутствие достаточно упорядоченных областей в пленках, сформированных вне поля и на аноде, приводят к уменьшению электрического сопротивления. Причем значения этого параметра выравниваются для всех образцов в результате разрушения диполь-дипольных связей в полимерной системе. Но при таком разрушении происходит увеличение поляризованности пленок — увеличивается электроемкость образцов (рис. 3). Наибольшее значение поляризованности, отражающей локальные дипольные моменты молекул, проявляется для пленок, сформированных вне поля и на аноде.

Изменение электроемкости согласуется с изменением теплоемкости. Так, наименьшее значение и теплоемкости, и электроемкости наблюдается у образца, сформированного на катоде, а наибольшее — для двух других образцов.

Данные спектров комбинационного рассеяния свидетельствуют о различии структурных групп, обра-

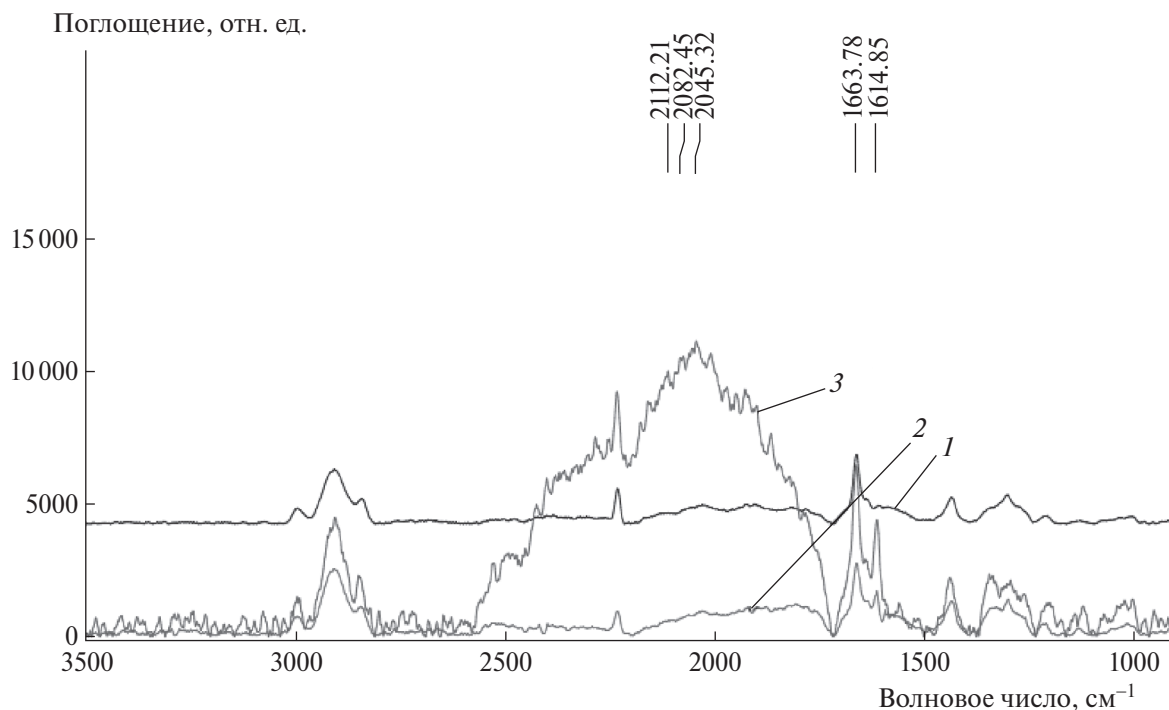


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния пленок БНКС, пленка, сформированных вне поля (1), на аноде (2), на катоде (3).

зованных в пленках БНКС при различной направленности электрического поля и в его отсутствие. Идентификация групп на поверхности пленок по спектрам комбинационного рассеяния подтверждает предложенный механизм процессов структурирования и циклизации макромолекул на поверхности пленок, сформированных в поле, направленном к их поверхности (рис. 7). В спектре пленки, образованной на катоде (рис. 7, кривая 3), появляются пики поглощения: пик при длине волны 2112 см^{-1} , который соответствует группе $\text{R}-\text{N}-\text{C}$; пики при длине волны 2045 см^{-1} , соответствующие поглощению группы $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, а также при длине волны 1615 см^{-1} , что соответствует поглощению группы $-\text{C}=\text{N}-$. Пиков поглощения при таких длинах волн не наблюдается в спектрах для образцов, сформированных вне электрического поля и при направленности электрического поля от поверхности пленки (рис. 7, кривые 1 и 2).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что пленки БНКС, сформированные на катоде, обладают большим электрическим сопротивлением, чем аналогичные пленки, сформированные вне поля и на аноде.

2. Проанализировано влияние структурообразования пленок БНКС при различных внешних условиях на электрофизические свойства.

3. Показано, что при формировании пленок БНКС на катоде на поверхности пленки происходит образование более упорядоченного слоя, который является результатом изменения химической структуры макромолекул.

4. Представлена наиболее вероятная схема химических процессов между структурными элементами макромолекул БНКС при действии постоянного электрического поля.

5. Показана возможность с помощью направленного воздействия электрических полей при формировании пленок полярного БНКС регулировать структуру пленок и их электрофизические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин П.П., Ефремин А.Ф., Худяков И.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 59.
2. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 57.
3. Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Гиляров В.И. // ЖТФ. 2006. Т. 2006. Вып. 12. С. 52.
4. Kai Wu, Dissado L.A., Okamoto T. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 19. P. 4454.
5. Гуль В.Е., Басин В.Е. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 5. С. 45.
6. Дмитриев И.Ю., Розова Е.Ю., Зоологов З.Ф. др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2018. Т. 60. № 3. С. 217.

7. Smirnov M.A., Bobrova N.V., Dmitriev I.Yu., Bukolšek V., Elyashevich G.K. // Polym. Sci. A. 2011. V. 53. P.67.
8. Дудровский С.А., Балабаев Н.К. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2018. Т. 60. № 3. С. 249.
9. Svorcik V., Gardasova R., Rybka V. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. P. 40–45.
10. Pallavi G., Mohit R. et al. // J. Polymer. 2016. V. 89. № 10. P. 1016.
11. Комова Н.Н. // Тонкие хим. технологии. 2018. № 1. Т. 13. С. 75.
12. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 81.
13. Энциклопедия полимеров. В 3-х т. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1977. С. 310.
14. Ливанова Н.М., Хазова В.А., Правада Е.С., Адрианов Ю.О. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 67.
15. Boginskaya I., Sedova M., Baburin A. et al. // Appl. Sci. 2019. № 9. P. 3988; <https://doi.org/10.3390/app9193988>
16. Малышев А.И., Помогайбо А.С. Анализ резин. М.: Химия, 1977.
17. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. М.: Химия, 1986.
18. Панков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-нитрильные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж: Воронежский гос. Ун-т инж. технологий, 2014.
19. Гайдукова Л.В., Агибалова Л.В., Баранец И.В. и др. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2021. № 57. С. 83.
20. Бартнев Г.М., Алигулиев Р.М., Хитеева Д.М. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
21. Бартнев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
22. Полинг Л. Химическая связь. Итака, Нью-Йорк: Изд-во Корнельского ун-та, 1967.
23. Diaz A.F., Logan J.A. // J Electroanal. Chem. 1980. V. 111. P. 111; [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80081-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80081-7)
24. Аверкин А.А., Айрапетянц А.В., Илсавский Ю.В. и др. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. С. 1140.
25. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008.
26. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.

FEATURES OF STRUCTURAL FORMATIONS IN BUTADIENE-NITRILE RUBBER FILMS UNDER THE ACTION OF A DIRECTED ELECTRIC FIELD

L. S. Shibryaeva^{1,2}, N. N. Komova², V.A. Chizhenok², I.A. Boginskay³

¹ Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² Russian Technological University/Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

³ Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Theoretical and Applied Electrodynamics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received by the editorial office

Abstract. The influence of the direction of a constant electric field on the properties and structural features of thin films of nitrile rubber (NBR) formed on copper substrates from a solution in chloroform has been studied. It is shown that the greatest effect in the modification of properties associated with structural transformations in the process of formation of elastomer films occurs on the negative electrode – the cathode, when the electric field lines are directed to the electrode surface. The method of differential scanning calorimetry shows the structural differences between films formed outside and in the presence of electric fields. The films formed in the fields have different electrical characteristics from the films formed outside the field. IR spectroscopy methods confirmed the structuring and cyclization of BNKS molecules on the surface of the film formed on the cathode.

Keywords: nitrile butadiene rubber, constant electric field, differential scanning calorimetry, IR spectroscopy, electrical characteristics.

REFERENCES

1. Levin P.P., Efremkin A.F., Khudyakov I.V. Recombination Kinetics of Radicals in Polymers: Magnetic Field Effects // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14, №3. P.522–525. <https://doi.org/10.1134/S1990793120030197>
2. Tertyshnaya Yu.V., Podzorova M.V. Effect of UV Irradiation on the Structural and Dynamic Characteristics of Polylactide and Its Blends with Polyethylene // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14, № 1. P.167–175. <https://doi.org/10.1134/S1990793120010170>
3. Slutsker A.I., Polikarpov Yu.I., Gilyarov B.JI. On elementary acts and kinetics of electrical destruction of polymers. // JTF. 2006. V. 2006, issue. 12. S. 52.
4. Kai Wu, Dissado L. A., Okamoto T. Percolation model for electrical breakdown in insulating polymers. // Appl. Phys. Letters. 2004. V. 85. № 19. P. 4454. <https://doi.org/10.1063/1.1819526>
5. Gul V.E., Basin V.E. Destruction of polymers in the field of mechanical and electrical forces.// Reports of the Academy of Sciences of the USSR. 1978. V.241. № 5. S. 45.

6. *Dmitriyev I.YU., Rozova Ye.YU., Zoolshoyev Z.F., Nest-erov P.V., Kuryndin I.S., Kraynyukov Ye.S., Lebedev S.V., Yel'yashevich G.K.* Elektromekhanicheskiy otklik i struk-tura kompozitsionnoy sistemy khitozan-polianilin. // Vysokomolek. Soyed. Seriya A. 2018. V. 60. № 3. P. 217.
7. *Smirnov MA, Bobrova NV, Dmitriev IYu, Bukol'shek V, Elyashevich G.K.* Electroactive hydrogels based on poly(acrylic acid) and polypyrrole. // Polym. Sci. A. 2011. V. 53. P. 67.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X11010068>
8. *Dudrovskiy S.A., Balabayev N.K.* Komp'yuteronoye modelirovaniye vysokochastotnogo nagreva tsepi protonirovannogo polietilenoksida v vakuume // Vysoko-molek. Soyed. A. 2018. V.60. № 3. P.249.
9. *Svorcik V., Gardasova R., Rybka V., Hnatowicz V., Cer-vena J., Plesek J.* Effect of Electrical Field on Dipoles in Polymer Composites // Journal of Applied Polymer Science. 2004. V. 91. P.40.
10. *Pallavi G., Mohit R. et.al.* Electric field and current as-sisted alignment of CNT inside polymer matrix and its effects on electrical and mechanical properties. // J.Polymer. 2016. V.89. № 10. P.1016.
11. *Komova N.N.* AC conductance of thin polychloroprene films formed in an electric field. // Fine chemical technologies. 2018. № 1. V.13. P.75.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-1-75-92>
12. *Livanova N.M., Popov A.A* Free Volume and the Rates of the Ozone Degradation of Vulcanizates' Statistical and Block Nitrile–Butadiene Rubbers. // Russian Jour-nal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14, № 3. P. 541–546.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120030215>
13. Encyclopedia of polymers: in 3 volumes. Moscow: So-viet Encyclopedia, 1977. Vol. 1. P. 310–320.
14. *Livanova N.M., Khazova V.A., Pravda E.S., Adri-asyan Yu.O.* Topological, Micromolecular, and Supra-molecular Structure of Ethylene-Propylenediene Elas-tomers and Patterns of their Combination with Nitrile Butadiene Rubbers // Russian Journal of Physical Chem-istry B. 2022. V. 16, № 4. P. 756–764.
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040108>
15. *Boginskaya I., Sedova M., Baburin A., Afanas'ev K., Zverev A., Echeistov V., Ryzhkov V., Rodionov I., Tona-naiskii B., Ryzhikov I., Lagarkov A.* SERS-Active Sub-strates Nanoengineering Based on e-Beam Evaporated Self-Assembled Silver Films. Appl. Sci. 2019, № 9. P. 988. <https://doi.org/10.3390/app9193988>
16. *Malyshev A.I., Help A.S.* Rubber analysis M.: Chemis-try, 1977. 179 p.
17. *Zuev Yu.S., Degtev T.G.* Durability of elastomers under operational conditions / M.: Chemistry, 1986. 264 p.
18. *Papkov, V.N.* Butadiyen-nitril'nyye kauchuki. Sintez i svoystva / V.N. Papkov, YU.K. Gusev, E.M. Rivin, Ye.V. Blinov. — Voronezh, 2014. — 218 s.
19. *Gaydukova L.V., Agibalova L.V., Baranets I.V., Nader-vel' T.A., Kurlyand S.K.* Effektivnost' kompleksnogo issledovaniya sopolimerov na primere promyshlennykh butadiyen-nitril'nykh kauchukov. // Izvestiya SPbGTI(TU) 2021. № 57. P.83.
20. *Bartenev G.M., Aliguliyev R.M., Khiteyeva D.M.* Relak-satsionnyye perekhody v polietilene. // Vysokomolek. Soyed. A. 1981. T. 23. № 9. S. 2003.
21. *Bartenev G.M.* Struktura i relaksatsionnyye svoystva elastomerov. M.: Khimiya, 1979. 288 s.
22. *Pauling L.* Chemical bond. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1967.
23. *Diaz A.F., Logan J.A.* Electroactive polyaniline films // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1980. V. 111. P. 111. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80081-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80081-7)
24. *Averkin A.A., Ayrapetyants A.V, Ilisavskiy Yu.V. and al.* Vliyaniye rastyazheniya i vsestoronnego davleniya na elektroprovodnost' termicheski obrabotannogo po-liakrilonitrila // Doklady AN SSSR. 1963. V. 152. S. 1140.
25. *Blythe T., Bloor D.* Electrical properties of polymer. Cambridge university press, 2005. 376 p.
26. *Bartenev G.M., Barteneva A.G.* Relaksatsionnyye svoys-tva polimerov. M.: Khimiya, 1992. 383 s.

УДК 543.27

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ ZnO–In₂O₃ НА ИХ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРОВОДИМОСТЬ

© 2024 г. М. И. Иким^{1*}, Е. Ю. Спиридонова¹, В. Ф. Громов¹,
Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2022;
после доработки 01.11.2022;
принята в печать 21.11.2022

Композиты на основе оксида индия, содержащие разные количества оксида цинка, синтезированы гидротермальным способом и методом импрегнирования. Исследованы фазовый состав, структура и удельная поверхность полученных композитов различными физико-химическими методами и проведено их сравнение электрофизических свойств. Показано, что способ формирования оказывает значительное влияние на структурные характеристики композитов, что в свою очередь, приводит к реализации различных механизмов проводимости.

Ключевые слова: металлоксидные композиты, оксид индия, оксид цинка, гидротермальный метод, метод импрегнирования, удельная поверхность, проводимость.

DOI: 10.31857/S0207401X24010128 EDN: mdvshc

1. ВВЕДЕНИЕ

Наблюдаемое в последнее время ухудшение экологической обстановки, связанное с интенсивным развитием промышленного производства и попаданием в атмосферу различных вредных веществ, требует проведения непрерывного контроля за состоянием окружающей среды. Наиболее эффективным средством такого контроля являются сенсоры на основе структурированных на наноуровне частиц полупроводниковых металлоксидов [1], имеющих размер в диапазоне от 1 до 100 нм. Такие материалы обладают высокой площадью поверхности на единицу массы, что обуславливает их относительно высокую поверхностную энергию, которая может быть использована для преодоления энергии активации поверхностных реакций [2]. Кроме того, нанометровый размер частиц способствует появлению новых физико-химических свойств. Важно также, что удельная поверхность, а также отношение поверхности к объему резко возрастают при уменьшении размера материала.

Согласно существующей в настоящее время модели сенсорного процесса (см, например, [3, 4]) одним из основных факторов, определяющих проводимость структурированных на наноуровне систем, а также их сенсорный эффект при детектировании восстановительных соединений, является

хемосорбция детектируемого газа и кислорода на поверхности отдельных металлоксидных частиц. Способность газов адсорбироваться на поверхности твердых тел во многом зависит от морфологии чувствительного сенсорного слоя, а именно размера частиц, их пористости и т.п. [5, 6]. Различие в размере частиц металлоксидных частиц позволяет полагать, что такие частицы имеют различную морфологию, что может приводить, в частности, к изменению адсорбционных свойств чувствительных металлоксидных слоев по отношению к различным газам и, как следствие, к изменению их сенсорной активности.

Размер и структура структурированных на наноуровне сенсорных частиц зависят от метода формирования металлоксидного композита [7]. Ранее нами были изучены сенсорные свойства композитных бинарных систем ZnO–In₂O₃, сформированных методом трафаретной печати из смеси коммерческих порошков оксидов индия и цинка с размером частиц порядка 50 нм [8], а также исследованы проводящие и сенсорные свойства при детектировании водорода, паров спирта [9]. В данной работе с помощью современных методов физико-химического анализа проведено сравнение структурных характеристик и проводимости структурированных на наноуровне частиц композитов ZnO–In₂O₃, полученных двумя

другими методами, а именно гидротермальным [10] и методом импрегнирования [11]. Известно, что гидротермальный метод синтеза композитных материалов позволяет формировать системы, которые включают наночастицы обоих оксидов, имеющих узкое распределение по размеру – в пределах 10–20 нм. С другой стороны, при использовании метода импрегнирования образуются композиты, состоящие из довольно крупных наночастиц (размером до 50–100 нм) матричного металлоксида, на поверхности которых расположены более мелкие нанокластеры (размером от 3 до 15 нм) другого компонента.

Сравнение структурных данных композитов ZnO–In₂O₃, полученных различными методами, позволило сделать определенные выводы о влиянии размера входящих в состав композита металлоксидных частиц на морфологию образующихся пленок и их электрические свойства.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты ZnO–In₂O₃ были получены двумя методами. Для синтеза гидротермальным методом в качестве источников индия и цинка использовали химические реактивы In(NO₃)₃·4H₂O и Zn(NO₃)₂·6H₂O соответственно. Для синтеза композитов ZnO–In₂O₃ соли индия и цинка смешивали в разных весовых соотношениях и при постоянном перемешивании к смеси добавляли раствор Na(OH), взятый в большом избытке, для поддержания постоянного значения pH. Полученный в результате реакции осадок отделяли центрифугированием и несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления нитрата натрия. Для проведения гидротермальных реакций полученные суспензии перемещали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием объемом 25 мл и выдерживали при 180 °C в течение 1 ч, а затем охлаждали естественным путем до комнатной температуры. Полученный осадок несколько раз промывали дистиллированной водой, затем собирали центрифугированием при 4000 об/мин в течение 15 мин, сушили при 80 °C в течение 24 ч и прокаливали при 500 °C в течение 3 ч на воздухе для преобразования в металлоксидные композиты ZnO–In₂O₃. Гидротермальным методом были получены композиты с содержанием оксида цинка 5, 10, 20, 40, 65, 85 вес. %.

Также для сравнения структуры, проводимости и сенсорных свойств были синтезированы композиты ZnO–In₂O₃ с содержанием оксида цинка 5, 10, 20, 40, 65, 85 вес. % методом импрегнирования. Метод импрегнирования заключается в том, что нанодисперсный порошок оксида индия помещают в вод-

ный раствор соли нитрата цинка и выдерживают полученную суспензию в течение длительного времени. Такая обработка приводит к полному смачиванию поверхности твердого оксида раствором соли. При этом молекулы соли не только адсорбируются на поверхности твердого порошка, но и диффундируют в его приповерхностные слои. После удаления воды и соответствующей термической обработки образуется конечный продукт, представляющий собой нанодисперсный порошок оксида индия, на поверхности которого располагаются малые кластеры второго оксида.

Структуру композитов определяли методами рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (SEM и TEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Удельную площадь поверхность и средний размер пор определяли методами BET и BJH. Спектры XRD записывали с помощью рентгеновского дифрактометра Smartlab SE компании Rigaku (USA) с использованием излучения Cu(K_α) с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Средний размер наночастиц определяли по данным XRD согласно формуле Дебая–Шеррера: $D = 0,9\lambda / (\beta \cos\theta)$, где β — полуширина пика, θ — дифракционный угол, соответствующий данному пику. Структуру частиц в композитах и распределение ионов металлов между компонентами композита, определяли методами SEM и EDX с использованием электронного микроскопа JCM-6000PLUS, фирмы JEOL (Japan), снабженного системой энергодисперсионного анализа. Удельную поверхность и пористость композитов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA Series 1200e компании Quantachrome (USA).

Для определения проводимости синтезированных композитов их смешивали с дистиллированной водой. Полученную пасту наносили на поликорковые пластины, снабженные платиновым нагревателем и контактами для снятия соответствующих электрофизических характеристик, и формировали, постепенно поднимая температуру до 550 °C до достижения постоянного сопротивления полученной пленки. Проводимость на воздухе измеряли на специальной установке в диапазоне температур 300–550 °C.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены XRD-спектры композитов ZnO–In₂O₃ с различным содержанием оксида цинка, синтезированных гидротермальным методом. Независимо от содержания оксида цинка в компо-

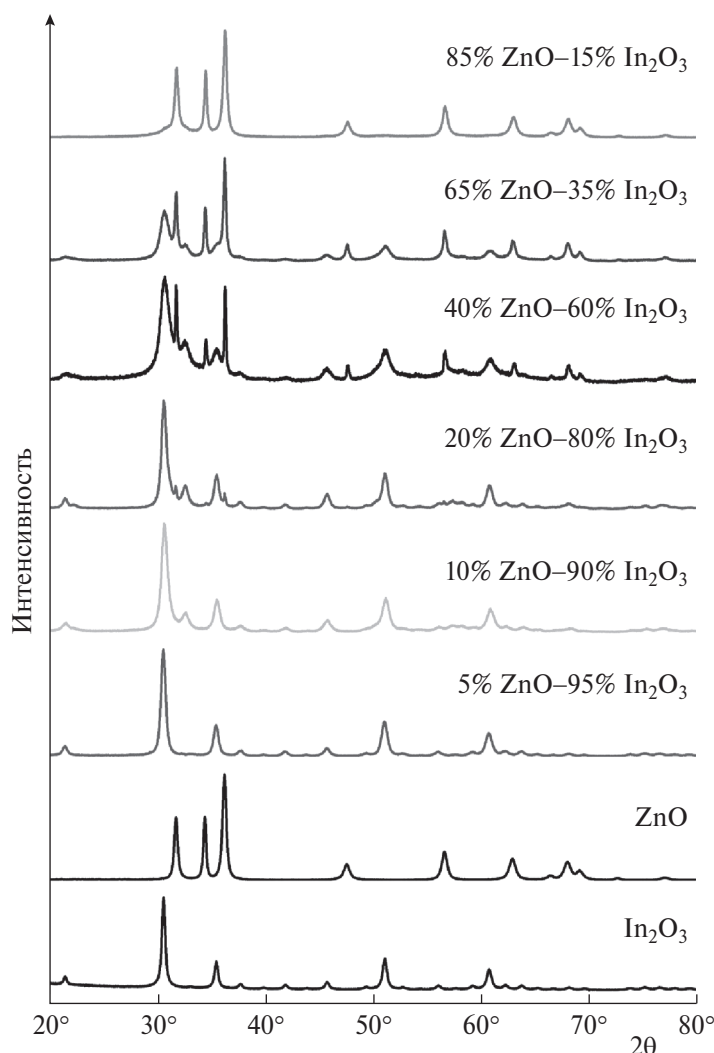


Рис. 1. Обзорные рентгеновские спектры композитов ZnO–In₂O₃ различного состава, полученных гидротермальным методом.

зитах во всех синтезированных композитах регистрируются пики при дифракционных углах 21.5°, 30.6°, 35.5°, 51.0°, 60.6°, которые относятся соответственно к плоскостям (211), (222), (400), (440) и (622) кубической модификации In₂O₃. В композитах, синтезированных гидротермальным способом и содержащих до 20% ZnO, не наблюдалось явных дифракционных пиков ZnO, что может быть связано с внедрением ионов Zn в решетку оксида индия или образованием рентгенаморфной оксидной фазы. При содержании оксида цинка в композитах более 20% на спектрах появляются пики при углах 31.79°, 34.44°, 36.26°, 47.53°, 56.59°, 62.85°, 67.97°, соответствующие рефлексам ZnO со структурой вюрцита. В гидротермальных композитах положение дифракционного пика, соответствующего плоскости (222) оксида индия, смещается в сторону больших углов по сравнению с положением чистого In₂O₃, синтезированным также гидротермальным методом в от-

сутствие ZnO (см. табл. 1). Поскольку ионный радиус Zn (0.74 Å) меньше, чем радиус In (0.81 Å), смещение этого пика указывает на то, что Zn частично встраивается в структуру In₂O₃.

Внедрение Zn в структуру оксида индия в таких композитах подтверждается и данными, полученными методами SEM и EDX. На рис. 2 показано SEM-изображение гидротермального композита 5%ZnO–95%In₂O₃, состоящего из частиц оксида индия неоднородной рыхлой структурой, в которых равномерно по поверхности распределены ионы цинка согласно EDX. Кроме того, средний размер наночастиц оксида индия в гидротермальных композитах, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера, уменьшается от 25 до 9 нм при увеличении содержания оксида цинка в композите по сравнению с чистым оксидом индия. Это еще раз подтверждает, что ионы Zn внедряются в решетку In₂O₃, так как легирование может эффективно сдерживать рост

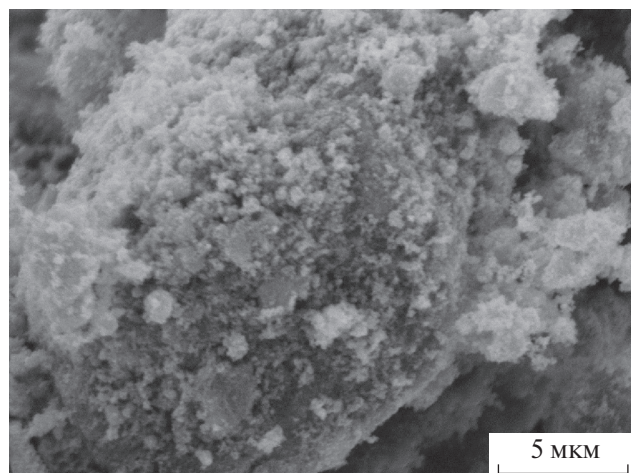


Рис. 2. SEM-изображение гидротермального композита 5% ZnO–95% In₂O₃.

зерна. При этом размер частиц оксида цинка намного больше, чем размер частиц In₂O₃, однако по мере увеличения содержания ZnO в композите от 20 до 85 вес. % он уменьшается от 72 до 25 нм. Такое большое различие в размерах частиц композита и их удельной поверхности может приводить к полному покрытию поверхности одного оксида другим оксидом, т. е. к образованию структуры типа ядро–оболочка.

В отличие от гидротермального метода, метод импрегнирования приводит к образованию только двухфазных систем ZnO–In₂O₃ при различном содержании оксида цинка (см. табл. 1). Согласно данным XRD размер частиц оксидов индия и цинка в

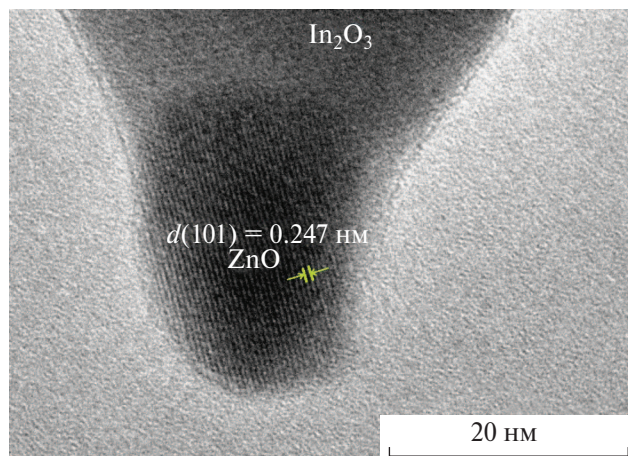


Рис. 3. ТЭМ-изображение композита 10% ZnO–90% In₂O₃, полученного методом импрегнирования.

композитах, полученных методом импрегнирования, практически не изменяется в зависимости от содержания ZnO (табл. 1). Однако данные ТЭМ показали, что размер наночастиц оксида цинка, наблюдаемых в импрегнированных образцах ZnO–In₂O₃ при концентрации оксида цинка от 5 до 60%, составляет приблизительно 20–25 нм (см. рис. 3), а при содержании ZnO более 60% размер частиц последнего уменьшается и составляет приблизительно 5–10 нм. Из рис. 3 видно, что на поверхности относительно крупных наночастиц оксида индия (до 100 нм) появляются наночастицы оксида цинка с близкой к сферической формой.

Как известно, большая удельная поверхность и высокая пористость способствуют улучшению сен-

Таблица 1. Данные, полученные методом XRD для композитов ZnO–In₂O₃, синтезированных разными методами

Образец	θ, град	d_{222} , нм	D , нм	θ, град	d_{101} , нм	D , нм
		In ₂ O ₃ (222)			ZnO(101)	
Гидротермальный метод						
In ₂ O ₃	30.562	0.29196	24.74	—	—	—
5% ZnO–95% In ₂ O ₃	30.596	0.29227	16.72	—	—	—
10% ZnO–90% In ₂ O ₃	30.656	0.2914	13.18	—	—	—
20% ZnO–80% In ₂ O ₃	30.634	0.29160	15.31	36.260	0.247544	72.2
40% ZnO–60% In ₂ O ₃	30.608	0.29184	8.53	36.2724	0.247463	65.7
65% ZnO–35% In ₂ O ₃	30.682	0.29116	8.90	36.254	0.247587	33.4
85% ZnO–15% In ₂ O ₃	30.809	0.28999	9.9	36.3398	0.247020	25.4
Метод импрегнирования						
In ₂ O ₃	30.586	2.9215	33.48	—	—	—
5% ZnO–95% In ₂ O ₃	30.588	2.9203	31.52	36.253	2.4759	31.53
10% ZnO–90% In ₂ O ₃	30.589	2.9201	30.96	36.267	2.4750	33.72
20% ZnO–80% In ₂ O ₃	30.595	2.9196	30.30	36.260	2.4754	35.65
40% ZnO–60% In ₂ O ₃	30.592	2.9199	31.18	36.260	2.47539	35.22
85% ZnO–15% In ₂ O ₃	30.600	2.9191	31.99	36.256	2.47565	33.34

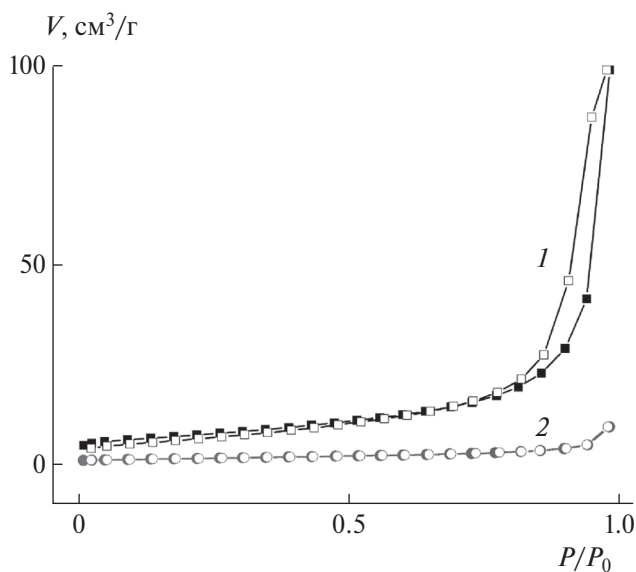


Рис. 4. Изотермы адсорбции (заполненные символы) и десорбции (пустые символы) N_2 при температуре 77 К: 1 — импрегнированный образец 5%ZnO–95% In_2O_3 , 2 — гидротермальный образец 5%ZnO–95% In_2O_3 .

сорных характеристик материала. На рис. 4 представлены изотермы адсорбции и десорбции азота N_2 для синтезированных разными методами композитов, содержащих 5% оксида цинка. Изотерма десорбции повторяет ход изотермы адсорбции. Изотермы импрегнированного образца имеют вид, характерный для макропористых образцов. В случае гидротермального композита изотермы адсорбции и десорбции образуют гистерезис, что характерно для образцов с наличием мезопор. Удельная поверхность образцов составляет $25 \text{ м}^2/\text{г}$ для гидротермального образца и $5 \text{ м}^2/\text{г}$ для импрегнированного образца. Более высокая удельная площадь поверхности и меньший средний размер пор (19 нм) гидротермального образца по сравнению с импрегнированным композитом облегчают адсорбцию O_2 и целевого газа, что дополнительно может приводить к ускорению процессов отклика–восстановления на соответствующий детектируемый газ.

Следует отметить, что, по своему характеру приведенная на рис. 5 кривая изменения сопротивления импрегнированного композита в зависимости от его состава сильно отличается от кривой, наблюдаемой для композита ZnO– In_2O_3 , сформированного гидротермальным методом. Как отмечалось выше, импрегнированные композиты содержат две фазы — оксид индия и оксид цинка, т.е. такие композитные пленки обладают электронным типом проводимости. Контакты между кристаллами этих оксидов приводят к переносу электронов от In_2O_3 к ZnO, поскольку

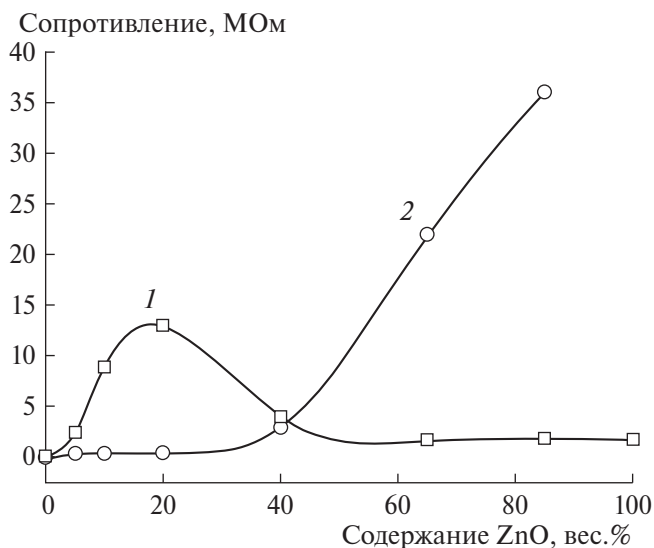


Рис. 5. Концентрационная зависимость сопротивления на воздухе нанокompозитных пленок ZnO– In_2O_3 : 1 — гидротермальный метод, 2 — метод импрегнирования ($T = 330^\circ \text{C}$).

работа выхода электрона из ZnO (5.2 эВ) больше работы выхода электрона из In_2O_3 (4.3 эВ). Поэтому в пленках композита ZnO– In_2O_3 проводимость можно рассматривать на основе известной перколяционной модели [12]. В результате нанокристаллы In_2O_3 приобретают положительный заряд, а кристаллы ZnO заряжаются отрицательно. Такой перенос электронов увеличивает сопротивление композита, поскольку вызывает уменьшение концентрации электронов в проводящих кластерах In_2O_3 при увеличении содержания оксида цинка в композите (см. рис. 5). Таким образом, между контактирующими нанокристаллами In_2O_3 и ZnO возникает электрическое поле, которое в зависимости от своего направления этого поля по отношению к внешнему полю может как повышать, так и понижать барьер для переноса электрона.

При рассмотрении композитов ZnO– In_2O_3 , полученных гидротермальным методом следует иметь в виду, что при содержании оксида цинка до 20% в системе не формируется частицы ZnO, а ионы цинка внедряются в матрицу оксида индия. Это приводит к модификации электронной структуры In_2O_3 и снижению концентрации электронов проводимости, что повышает сопротивление нанокристаллов In_2O_3 (рис. 5). Увеличение сопротивления в композитах, содержащих до 20% оксида цинка, обусловлено образованием дырок, так как ионы Zn^{2+} будут являться акцепторами при замещении In^{3+} в кристаллической решетке In_2O_3 . При этом электроны будут компенсироваться дырками, генериру-

емыми акцепторами и, следовательно, сопротивление *будет* увеличиваться. Внедрение цинка в структуру оксида индия способствует образованию дефектов *p*-типа и, следовательно, увеличивает сопротивление гидротермальных образцов, содержащих до 20% оксида цинка в системе.

При содержании ZnO в смеси более 20% в композите уже появляются кристаллы оксида цинка, которые контактируют с модифицированными кристаллами In₂O₃; при этом резко снижается сопротивление пленок. При замещении In³⁺ на Zn²⁺ в структуре оксида индия образуются дополнительные кислородные вакансии, а при увеличении содержания ZnO количество кислородных вакансий сделает структуру еще более неустойчивой. Дальнейшее увеличение содержания может приводить к образованию различного рода структурных дефектов, таких как твердый раствор внедрения с целью сохранения структуры. Уменьшение сопротивления связано с изменением твердого раствора замещения на твердый раствор внедрения для сохранения стабильности кубической структуры оксида индия.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии способа формирования металлоксидных композитов на их структурные характеристики и проводимость. В рассмотренных композитах реализуются различные виды взаимодействия между компонентами. Метод импрегнирования приводит к взаимодействию, которое обусловлено специфическими контактами между разнородными металлоксидными частицами, составляющими композит, а именно между частицами оксидов индия и цинка. Проводимость этой системы монотонно понижается с увеличением концентрации оксида цинка в композите. В свою очередь, взаимодействие наночастиц в гидротермальных композитах приво-

дит к изменению структуры этих частиц в результате встраивания ионов металла одного металлоксида в кристаллическую решетку другого оксида, которое происходит в процессе формирования композита. При этом сопротивление такого композита достигает максимума при содержании ZnO 20%. Таким образом, различный тип взаимодействия наночастиц в композитах ZnO–In₂O₃, синтезированных разными методами, приводит к различной зависимости их проводимости от состава.

Работа выполнена в рамках госзадания тема № 122040500071-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U. // Sens. Actuators B. 2007. V. 121. P. 18.
2. Walker J. M J.M., Akbar S. A S.A., Morris P. A P.A. // Ibid. 2019. V. 286. P. 624.
3. Moseley P.T. // Meas. Sci. Technol. 2017. V. 28. P. 082001.
4. Курмангалеев К.С., Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 89.
5. Wang L., Yin L., Zhang D., Xiang R. G R.G. // Sensors. 2010. V. 10. P. 2088.
6. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 65.
7. Korotcenkov G., Cho B.K. // Progr. Cryst. Growth Charact. Mater. 2012. V. 58. P. 167.
8. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Pegbusi O.J. // Sens. Actuators B. 2013. V. 187. P. 514.
9. Бельшева Т.В., Спиридонова Е.Ю., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 39.
10. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 1.
11. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
12. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.

EFFECT OF THE FORMATION METHOD OF ZNO-IN₂O₃ COMPOSITES ON THEIR STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND CONDUCTIVITY

**M.I. Ikim^{1*}, E.Yu. Spiridonova¹, V.F. Gromov¹,
G.N. Gerasimov¹, L.I. Trakhtenberg^{1,2}**

¹*Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

**E-mail: ikimmary1104@gmail.com*

Composites based on indium oxide containing different amounts of zinc oxide were synthesized by hydrothermal and impregnation methods. The phase composition, structure, and specific surface of the obtained composites were studied by various physicochemical methods. The electrophysical properties of composites synthesized by different methods are compared. It is shown that the method of formation has a significant effect on the structural characteristics of the composites, which in turn leads to the implementation of various conduction mechanisms.

Key words: metal oxide composites, indium oxide, zinc oxide, hydrothermal method, impregnation method, specific surface area, conductivity.

REFERENCES

1. N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, *Sens. Actuators B*. 121, 18 (2007).
2. J.M. Walker, S.A. Akbar, P.A. Morris, *Sens. Actuators B*. 286, 624 (2019).
3. P.T. Moseley, *Meas. Sci. Technol.* 28, 082001 (2017).
4. K.S. Kurmangaleev, M.A. Kozhushner, L.I. Trakhtenberg, *Russ. J. Phys. Chem. B* 14, 1063 (2020).
5. L. Wang, L. Yin, D. Zhang, R.G. Xiang, *Sensors*. 10, 2088 (2010).
6. G. N. Gerasimov, V. F. Gromov, M. I. Ikim, L. I. Trakhtenberg, *Russ. J. Phys. Chem. B* 15, 1072 (2021).
7. G. Korotcenkov, B.K. Cho, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 58, 167 (2012).
8. L.I. Trakhtenberg, G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, T.V. Belysheva, O.J. Ilegbusi, *Sens. Actuators B*. 187, 514 (2013).
9. T.V. Belysheva, E.Y. Spiridonova, M.I. Ikim et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* 14, 298 (2020).
10. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg, *Russ. J. Phys. Chem. B* 16, 1 (2022).
11. V. F. Gromov, M. I. Ikim, G. N. Gerasimov, L. I. Trakhtenberg, *Russ. J. Phys. Chem. B* 15, 1084 (2021).
12. A.L. Efros, *The Physics and the Geometry of Disorder* (Nauka, Moscow, 1982) [in Russian].

0+

Свидетельство о регистрации средства массовой информации:
ПИ № ФС 77-77569 от 31.12.2019 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати г. Формат 60×88¹/₈ Усл. печ. л. 13,2
Уч.-изд. л. 13,5. Тираж экз. Зак. Бесплатно

Учредители: Российская академия наук
Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

Исполнитель: ФГБУ «Издательство «Наука»: 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»: 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

- Автоматика и телемеханика
Агрохимия
Азия и Африка сегодня
Акустический журнал
Алгебра и анализ
Астрономический вестник
Астрономический журнал
Биологические мембраны
Биология внутренних вод
Биология моря
Биоорганическая химия
Биофизика
Биохимия
Ботанический журнал
Вестник РАН
Вестник древней истории
Вестник Южного научного центра
Водные ресурсы
Вопросы истории естествознания и техники
Вопросы ихтиологии
Вопросы философии
Вопросы языкознания
Восток
Вулканология и сейсмология
Высокомолекулярные соединения (Сер. А, В, С)
Генетика
Геология рудных месторождений
Геомагнетизм и аэрономия
Геоморфология и палеогеография
Геотектоника
Геохимия
Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология
Государство и право
Дефектоскопия
Дискретная математика
Дифференциальные уравнения
Доклады Академии наук
Журнал аналитической химии
Журнал высшей нервной деятельности имени И.П. Павлова
Журнал вычислительной математики и математической физики
Журнал неорганической химии
Журнал общей биологии
Журнал общей химии
Журнал органической химии
Журнал прикладной химии
Журнал технической физики
Журнал физической химии
Журнал эволюционной биохимии и физиологии
Журнал экспериментальной и теоретической физики
Записки Российского минералогического общества
Земля и Вселенная
Зоологический журнал
Известия РАН. Механика жидкости и газа
Известия РАН. Механика твердого тела
Известия РАН. Серия биологическая
Известия РАН. Серия географическая
Известия РАН. Серия литературы и языка
Известия РАН. Серия математическая
Известия РАН. Серия физическая
Известия РАН. Теория и системы управления
Известия РАН. Физика атмосферы и океана
Известия РАН. Энергетика
Известия русского географического общества
Исследование Земли из космоса
Кинетика и катализ
Коллоидный журнал
Координационная химия
Космические исследования
Кристаллография
Латинская Америка
Лесоведение
Лёд и Снег
Литология и полезные ископаемые
Математические заметки
Математический сборник
Математическое моделирование
Микология и фитопатология
Микробиология
Микроэлектроника
Мировая экономика и международные отношения
Молекулярная биология
Наука в России
Научное приборостроение
Нейрохимия
Неорганические материалы
Нефтехимия
Новая и новейшая история
Общественные науки и современность
Общество и экономика
Океанология
Онтогенез
Оптика и спектроскопия
Палеонтологический журнал
Паразитология
Петрология
Письма в Астрономический журнал
Письма в Журнал технической физики
Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
Поверхность
Почвоведение
Приборы и техника эксперимента
Прикладная биохимия и микробиология
Прикладная математика и механика
Природа
Проблемы Дальнего Востока
Проблемы машиностроения и надежности машин
Проблемы передачи информации
Программирование
Психологический журнал
Радиационная биология. Радиоэкология
Радиотехника и электроника
Радиохимия
Расплавы
Растительные ресурсы
Российская археология
Российская история
Российский иммунологический журнал
Российский физиологический журнал имени И.М. Сеченова
Русская литература
Русская речь
Сенсорные системы
Славяноведение
Социологические исследования
Стратиграфия. Геологическая корреляция
США. Канада. Экономика - политика - культура
Теоретическая и математическая физика
Теоретические основы химической технологии
Теория вероятностей и ее применение
Теплофизика высоких температур
Труды Математического института имени В.А. Стеклова
Успехи математических наук
Успехи современной биологии
Успехи физиологических наук
Физика Земли
Физика и техника полупроводников
Физика и химия стекла
Физика металлов и металловедение
Физика плазмы
Физика твердого тела
Физикохимия поверхности и защита материалов
Физиология растений
Физиология человека
Функциональный анализ и его применение
Химическая физика
Химия высоких энергий
Химия твердого топлива
Цитология
Человек
Экология
Экономика и математические методы
Электрохимия
Энергия, экономика, техника, экология
Этнографическое обозрение
Энтомологическое обозрение
Ядерная физика