



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 43, номер 4, 2024

Элементарные физико-химические процессы

Петин В.И., Тимин В.М., Боженко К.В., Утеньшев А.Н.

Свечение атомов магния и кальция при взаимодействии их с атомами водорода 3

Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Махаев В.Д., Петрова Л.А., Шилов Г.В., Боженко К.В., Утеньшев А.Н., Алдошин С.М.

Строение тетраядерного пивалата циркония $Zr_4O_2[(CH_3)_3CCO_2]_{12}$ по данным рентгеноструктурного анализа и квантовохимических расчетов 8

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Корчак В.Н., Кули-заде А.М., Сильченкова О.Н., Удалова О.В.

Окисление бензола в фенол закисью азота на Me-ZSM-5 цеолитах с низкой концентрацией активных центров. Роль единичных активных центров 18

Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Игнатьева Е.Л., Дашко Д.В., Разносчиков В.В., Яновский Л.С.

Кинетика термического разложения метильных производных 7*H*-дифуразанофуросаноазепина и 7*H*-трифуразаноазепина 29

Назин Г.М., Казаков А.И., Набатова А.В., Ферштат Л.Л., Ларин А.А.

Зависимость скорости разложения фуросанов от полярности растворителя 37

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

Исследование поверхности потенциальной энергии реакций в системе, содержащей *i*-пропильный и *n*-пропильный радикалы 43

Горение, взрыв и ударные волны

Васильев Д.С., Кочетков Р.А., Сеплярский Б.С.

Закономерности и механизмы горения порошковой и гранулированной системы Ti–C–V 53

Кочетов Н.А., Ковалев И.Д.

Влияние содержания кобальта и механической активации на горение в системе Ni + Al + Co 66

Химическая физика биологических процессов

Лобанов А.В., Апашева Л.М., Смурова Л.А., Овчаренко Е.Н., Будник М.И., Савранский В.В.

Двухчастотное импульсное лазерное облучение для стимулирования развития хвойных пород деревьев 74

**Юрина Л.В., Васильева А.Д., Евтушенко Е.Г., Гаврилина Е.С., Обыденный С.И.,
Чабин И.А., Индейкина М.И., Кононихин А.С., Николаев Е.Н., Розенфельд М.А.**
Влияние индуцированного гипохлоритом окисления на структуру фибриногена,
самосборку фибрина и фибринолиз 81

Ольховская И.П., Крохмаль И.И., Глушенко Н.Н.
Улучшение морфофизиологических параметров растения перца
при предпосевной обработке семян наночастицами цинка 88

Химическая физика полимерных материалов

Трушляков В.И., Федюхин А.В., Давыдович Д.Ю.
Разработка комплексной теоретико-экспериментальной методики оценки параметров
утилизации методом пиролиза полимерных композиционных материалов
на основе поликарбоната и полиэтилена 97

Тертышная Ю.В., Подзорова М.В., Карпова С.Г., Кривандин А.В.
Структурные особенности пленок полилактида и натурального каучука, полученных из раствора 110

УДК 541.182.024+539.194

СВЕЧЕНИЕ АТОМОВ Mg И Ca ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИХ С АТОМАМИ H

© 2024 г. В. И. Петин, В. М. Тимин, К. В. Боженко*, А. Н. Утеньшев

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, 142432, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 18.05.2023

После доработки 24.07.2023

Принята к публикации 21.08.2023

При испарении магния и кальция в частично диссоциированном H_2 обнаружено свечение с длинами волн $\lambda = 4571.15$ и $\lambda = 6572.78$ Å, соответствующее переходам $^3P_1^0 \rightarrow ^1S_0$ у возбужденных атомов Mg^* и Ca^* . Предполагается, что это явление связано с хемилюминесценцией этих атомов при взаимодействии их с атомами H.

Ключевые слова: щелочноземельные металлы, атомы H, хемилюминесценция, квантовохимические расчеты.

DOI: 10.31857/S0207401X24040015 EDN: VFLBSM

При получении наночастиц магния и кальция способом Гена–Миллера [1, 2], в котором поток инертного газа был заменен частично диссоциированным водородом, неожиданно в области испарения этих металлов возникло интенсивное свечение. Было предположено, что наблюдаемое свечение обусловлено электронным возбуждением атомов Mg и Ca в результате химического взаи-

модействия этих металлов с атомами H, т.е. с явлением хемилюминесценции.

Для проверки этих предположений была использована вакуумная установка, схема которой показана на рис. 1. Основой ее является кварцевая колба 4 радиусом $R \sim 10$ см, размещенная внутри прозрачного сосуда Дьюара 1, частично заполненного (до уровня дна колбы) жидким азотом.

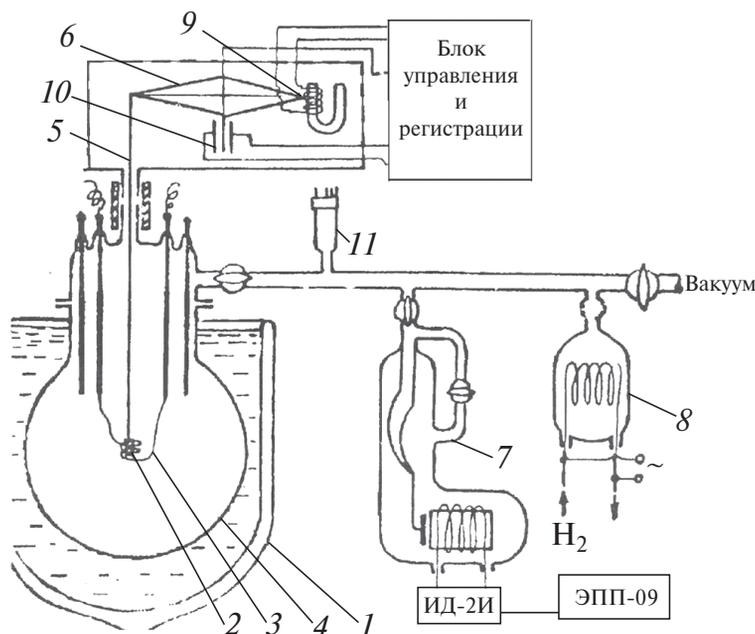


Рис. 1. Схема установки для исследования природы свечения возбужденных атомов Mg^* и Ca^* при взаимодействии их с частично диссоциированным водородом (описание см. в тексте).

Это позволяло при нагреве металла растворенный в нем кислород быстро превращать в среде частично диссоциированного водорода в воде, которая затем мгновенно вымораживалась на дне охлаждаемой части колбы.

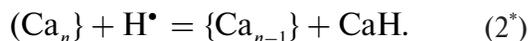
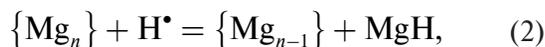
Навеска металла 2 (рис. 1) подвешивалась на кварцевой нити 5 внутри атомизатора водорода 3, который, в свою очередь, располагался в центре колбы. Другой конец нити крепился непосредственно к коромыслу электронных весов 6, способных измерять скорость испарения навески металла с точностью до 0.5 мг/с. Давление H_2 регистрировалось мембранным манометром 7. На рис. 1: 8 – никелевый натекатель водорода; 9 – катушка электромагнитного компенсатора веса; 10 – дифференциальная емкость, регистрирующая поворот коромысла весов; 11 – термомонометрическая лампа. Атомизатором служили два витка вольфрамовой проволоки диаметром 0.1 мм, способные разогреваться до 2500 К. Известно [3, 4], что молекулы H_2 каталитически распадаются на атомы Н при столкновении молекул H_2 с разогретой до высокой температуры поверхностью вольфрама. Количество атомов Н, производимое в секунду при столкновении молекул H_2 с поверхностью вольфрама можно грубо оценить, используя формулу [4]:

$$N_H \sim 2 \cdot 10^{25} p^{1/2} \cdot \exp(-D/2RT)S, \quad (1)$$

где p – давление H_2 (Торр), D – энергия диссоциации молекул H_2 (103.5 ккал/моль); S (см²) – часть поверхности вольфрама, разогретой до высокой температуры.

После вакуумирования установку многократно промывали чистым водородом. Предварительно водород очищали от примесей за счет селективной диффузии H_2 сквозь стенку никелевого капилляра 8 (рис. 1), нагреваемого электрическим током при одновременном протоке технического водорода внутри капилляра. Было установлено, что при испарении каждого из металлов проявляется практически линейная зависимость между скоростями испарения металлов и скоростью $N_H/p^{1/2}$ атомизации H_2 при постоянной T .

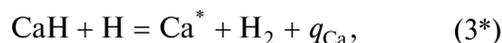
На основании этого, предполагается, что испарение навесок Mg и Ca осуществляется в основном за счет сублимации молекул MgH и CaH при бомбардировке их твердой поверхности металлов атомами Н, согласно реакциям:



Здесь $\{Mg_n\}$ и $\{Ca_n\}$, а также $\{Mg_{n-1}\}$ и $\{Ca_{n-1}\}$ условно отражают массу навески до бомбардировки ее атомом Н и после испарения с ее поверхности молекул MgH и CaH. Присутствие MgH и CaH в высокой концентрации молекулярных радикалов в частично диссоциированном водороде, как и атомов Mg и Ca, подтверждено спектральными данными.

Отметим, что образование молекул MgH и CaH в газовой фазе при давлении водорода в области 1–40 Торр маловероятно из-за небольшого числа необходимых тройных столкновений Н, H_2 и атома металла в указанной области давлений.

Обнаружено влияние давления водорода на размер r области свечения атомов Mg^* и Ca^* , возбужденных в результате двух последовательных химических реакций, включая одну гетерогенную (2) и (2^{*}) и вторую, в газовой фазе (3) и (3^{*}):



где q_{mg} и q_{Ca} – теплоты, приобретенные соответственно в реакциях (3) и (3^{*}) молекулами H_2 .

Испаренные с твердой поверхности радикалы MgH и CaH сразу попадают в среду частично диссоциированного водорода и диффундируют в ней к стенке колбы вдоль градиента температуры. Естественно, они сталкиваются как с молекулами H_2 , так и с атомами водорода, концентрацию которого при низком давлении (~1 Торр) удалось оценивать на уровне 5–7%. В первом случае радикалы иногда без затрат энергии способны совершать обмен протонами с молекулами H_2 . Во втором случае они погибают при столкновении с атомами Н, выделяя в реакциях (3) и (3^{*}) энергию, достаточную как для электронного перехода в триплетное состояние атомов Mg и Ca, так и для увеличения тепловой энергии молекул H_2 .

На рис. 2 представлена для примера экспериментальная зависимость радиуса r области свечения возбужденных химической реакцией атомов Mg от давления p частично диссоциированного водорода. Линейный характер, приведенной на рис. 2 зависимости r от p сложно объяснить без

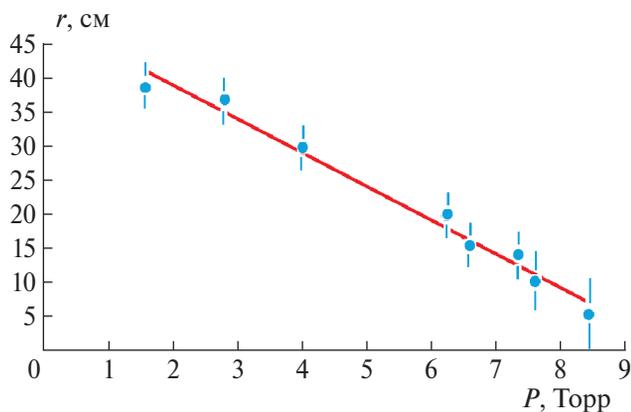
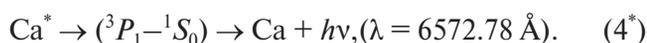
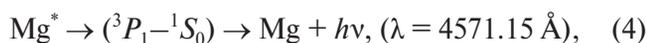


Рис. 2. Зависимость размера области свечения возбужденного атома от давления водорода.

знания реального распределения температуры внутри реактора, а также особенности термодиффузии активных частиц в нем. И все это усложнено конвекционными процессами в газовой среде реактора.

Природа возникновения сравнительно четкой границы свечения атомов Mg^* и Ca^* пока осталась не выясненной. Возможно, что зависимость r от давления p возникает из-за резкого падения скорости термодиффузии радикалов MgH и CaH .

Возбужденные атомы Mg^* и Ca^* спонтанно переходят в основное состояние, излучая квант света при триплет-синглетном переходе, [5] по схеме



Визуально установлено, что давление водорода p влияет не только на размер областей свечения атомов Mg^* , и Ca^* , но также и на интенсивность свечения этих областей. Оказалось, что в наших экспериментальных условиях наиболее интенсивные области хемилюминесцентного свечения атомов Mg^* в частично диссоциированном H_2 и аналогично атомов Ca^* реализуются при оптимальных давлениях вблизи ~ 9 Торр для атома Mg^* и ~ 6 Торр для атомов Ca^* . При этом интенсивности голубого свечения Mg^* почти на порядок превышают интенсивности свечения паров этих металлов в дуговом разряде [5].

Представляет интерес рассмотреть в качестве примера энергетический баланс реакций (3) и (3^{*}) с тем, чтобы на основе этого оценить характер распределения энергии на электронное возбуждение атомов Mg^* и Ca^* , а также на тепловую энер-

гию в основном молекул H_2 . Наиболее простое физическое решение появляется, когда суммарная энергия химической реакции, ϵ , заметно больше величины триплет-синглетного расщепления (Δ_T) в атомах Mg^* и Ca^* , т.е. когда $\epsilon > \Delta_T$, где ϵ — суммарная энергия, выделившаяся в результате химических реакций (3) и (3^{*}).

Для выяснения энергетического баланса реакций (3) и (3^{*}) были определены их тепловые эффекты q_{Mg} и q_{Ca} посредством квантовохимических расчетов. При выборе приближения для квантовохимических расчетов в качестве основного критерия была использована соответствующая схемам (4) и (4^{*}) энергия триплет-синглетного перехода, найденная экспериментально. Расчеты выполнены по программе GAUSSIAN-09 [6]. Как показали расчеты в нескольких приближениях, для реакции (3) с атомом Mg таким приближением является CASSCF(2,4)/UGBS [7], а для аналогичной реакции (3^{*}) с Ca — приближение MP4(SDQ)/Def2tzvp [8]. Оба метода и базиса включены в программу GAUSSIAN-09. Все расчеты были выполнены с оптимизацией межъядерных расстояний в молекулах MgH , CaH и H_2 .

Радикалы MeH , H и молекулы H_2 были рассчитаны в основном энергетическом состоянии, то есть их спиновые мультиплетности соответствовали $2S + 1 = 2$ для радикалов MeH и H , и $2S + 1 = 1$ для молекулы H_2 . Атомы Me^* рассчитаны в возбужденном состоянии, и их спиновые мультиплетности $2S + 1$ у обоих возбужденных атомов Me^* равны трем. Отметим, что S — полный спиновый магнитный момент частицы. Таким образом, полный спин в процессе каждой реакции сохраняется. Результаты расчетов энергий триплет-синглетных переходов (${}^3P_1 - {}^1S_0$) реакций (3) и (3^{*}) в сравнении с их экспериментальными значениями приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные значения энергий (ΔE , эВ) переходов (${}^3P_1 - {}^1S_0$) для Mg и Ca

Атом	ΔE , эВ	
	расчет	эксперимент
Mg	2.70	2.71
Ca	1.89	1.89

Расчеты подтверждают, что реакции (3) и (3^{*}) являются экзотермическими с тепловыми эффектами, равными соответственно $q_{Mg} = 1.26$ и $q_{Ca} = 1.21$ эВ, которые рассчитаны по разности полных энергий продуктов и реагентов. То есть обе реак-

ции идут с выделением тепла и энергетически выгодны.

Работа выполнена в рамках госзаданий, темы № 124013100858-3 и № 124013000692-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ген М.Я., Миллер А.В. // Поверхность. 1983. № 2. С. 150.
2. Петин В.И. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 7. С. 1032.
3. Гордон Е.Б., Пономарев А.Н., Тальрозе В.Л. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. № 4. С. 577.
4. Fletcher G, Branan I. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1959. V. 250. P. 389.
5. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия М.: Эдиториал УРСС, 2001.
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B. Fox D.J., Gaussian 09. Rev. D. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
7. De Castro E.V.R., Jorge F.E. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 5225. <https://doi.org/10.1063/1.478392>
8. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>

THE GLOW OF Mg AND Ca ATOMS WHEN THEY INTERACT WITH H ATOMS

V. I. Petinov, V. M. Timin, K. V. Bozhenko*, A. N. Utenyshev

*Federal Research Center of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia***E-mail: bogenko@icp.ac.ru*

During the evaporation of magnesium and calcium in partially dissociated H₂, a glow with $\lambda = 4571.15 \text{ \AA}$ and $\lambda = 6572.78 \text{ \AA}$ was detected, corresponding to the transitions $^3P_1^0 \rightarrow ^1S_0$ in excited Mg* and Ca* atoms. It is assumed that this phenomenon is associated with the chemiluminescence of these atoms when they interact with H atoms.

Keywords: alkaline earth metals, H atoms, chemiluminescence, quantum chemical calculations.

REFERENCES

1. M. Ya. Gen, A.V. Miller, Russ. J. Poverxnost **2**, 150 (1983).
2. V. I. Petinov, Russ. J. Phys. Chem. A **90** (7) 1413 (2016).
<https://doi.org/10.7868/S0044453716070232>
3. E. D. Gordon, A. N. Ponomarev, V. L. Talroze, Russ. J. Kinetika I Kataliz **7**, 577 (1966).
4. G. Fletcher, I. Branan, Proc. Roy. Soc. **A250**, 389 (1959).
5. Elyashevich. Atomnaya I Molekulyarnaya spektroskopiya. M.: Aditorial, URSS (2001).
6. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
7. E. V. R. de Castro and F. E. Jorge, J. Chem. Phys. **108**, 5225 (1998).
<https://doi.org/10.1063/1.478392>
8. F. Weigend and R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297 (2005).
<https://doi.org/10.1039/b508541a>

УДК 535.71

СТРОЕНИЕ ТЕТРАЯДЕРНОГО ПИВАЛАТА ЦИРКОНИЯ $Zr_4O_2[(CH_3)_3CCO_2]_{12}$ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. В. Д. Махаев*, Л. А. Петрова, Г. В. Шилов,
 К. В. Боженко, А. Н. Утеньшев, С. М. Алдошин

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

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

Поступила в редакцию 10.02.2023

После доработки 06.03.2023

Принята к публикации 20.03.2023

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура полиядерного пивалатного комплекса, полученного при взаимодействии $ZrCl_4$ с пивалевой кислотой. Соединение $C_{71}H_{124}O_{28}Zr_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в нестандартной пространственной группе I2. Асимметричная часть структуры включает три атома Zr, шесть пивалатных лигандов, μ_3 -мостиковый атом кислорода, а также разупорядоченные кристаллизационные молекулы пивалевой кислоты и бензола с заселенностью 50%. Молекула циркониевого комплекса представляет собой тетраядерный кластер, который содержит три типа атомов Zr, различающихся по типам лигандного окружения. Сопоставление результатов квантовохимических расчетов модельной реакции $ZrCl_4$ с уксусной кислотой с литературными данными по реакциям $ZrCl_4$ с алифатическими кислотами показало возможность образования как моноядерного $Zr(RCO_2)_4$, так и полиядерных кластеров в этой реакции, что представляет собой новый метод получения полиядерных кластеров циркония. Строение образующихся кластеров зависит от стерических свойств карбоксилатных лигандов.

Ключевые слова: цирконий, полиядерные карбоксилаты, пивалаты, синтез, рентгеноструктурный анализ, квантовохимические расчеты.

DOI: 10.31857/S0207401X24040023 EDN: VFКCYU

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлы четвертой группы (Ti, Zr, Hf) способны образовывать разнообразные типы карбоксилатных комплексов – моноядерные карбоксилаты [1, 2], полиядерные кластеры [3, 4], каркасные структуры (MOFs) [5, 6], макроциклы [7]. Карбоксилаты металлов четвертой группы и их производные применяются в промышленных процессах олигомеризации олефинов [8] для создания высокотехнологичных керамических и наноматериалов [9, 10], используются как прекурсоры при получении материалов для электроники [11, 12], водородной энергетики [13], медицины [14] и во многих других отраслях промышленности [2]. Практическая важность карбоксилатов металлов четвертой группы обуславливает значительный интерес к изучению их свойств, строения и реакционной способности.

В настоящее время для синтеза тетракарбоксилатов циркония и гафния состава $M(RCO_2)_4$ исполь-

зуется взаимодействие хлоридов указанных металлов с избытком соответствующей органической кислоты [1, 2]. В то же время влияние условий синтеза на состав продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ с алифатическими кислотами исследовано недостаточно. Нами было показано, что при продолжительном кипячении $ZrCl_4$ с пивалевой или 2,2-диметилбутановой кислотами основным продуктом реакции являются не моноядерные тетракарбоксилаты $Zr(O_2CR)_4$, а полиядерные комплексы состава $Zr_2O(O_2CR)_6$ [15, 16].

Цель данной работы – проверка предположения об общем характере реакции образования полиядерных комплексов при получении тетракарбоксилатов циркония посредством взаимодействия $ZrCl_4$ с алифатическими кислотами. Для достижения цели по реакции $ZrCl_4$ с пивалевой кислотой получены монокристаллы полиядерного пивалата циркония, проведены их структурные исследования методом

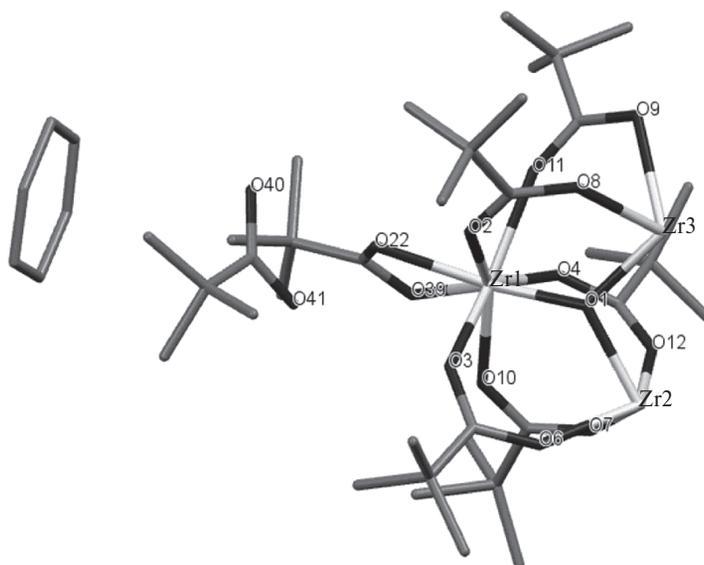


Рис. 1. Асимметричная часть структуры соединения 1. Атомы водорода не показаны. Атомы углерода не обозначены.

рентгеноструктурного анализа, квантово-химические расчеты модельной реакции $ZrCl_4$ с уксусной кислотой и сопоставление результатов расчетов с полученными структурными данными.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы для рентгеноструктурного исследования получали путем перекристаллизации продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ с пивалевой кислотой [15] из бензола. Рентгенодифракционный эксперимент проводили на CCD дифрактометре XCalibur производства компании Oxford Diffraction (Great Britain) с детектором EOS. Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программе CrysAlis PRO. Экс-

перимент проводили при температуре 100 К. Структура расшифрована прямым методом. Позиции и температурные параметры атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в схеме “наездник”. Строение молекул сольвентов – бензола и пивалевой кислоты уточнялось с ограничением по длинам связей и тепловым параметрам. Атомы водорода разупорядоченных молекул сольвентов не локализованы. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [17]. Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для соединения 1 $C_{71}H_{124}O_{28}Zr_4$

Параметры	Значения параметров
Молекулярный вес	1783.52
Температура, К	100(1)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония, пространственная группа	Моноклинная, $I2$
a , Å	13.7385(18)
b , Å	17.6710(11)
c , Å	18.1172(10)
α , град	90
β , град	96.520(8)
γ , град	90
V , Å ³	4369.9(7)
Z (количество атомов в ячейке)	2
Расчетная плотность, г/см ³	1.355

Параметры	Значения параметров
Коэффициент поглощения, мм^{-1}	0.535
$F(000)$	1854
Размер кристалла, мм	$0.2 \cdot 0.1 \cdot 0.07$
Диапазон съемки по Θ , град	от 2.905 до 26.061
Собранные отражения/независимые	9026/6987 ($R_{int} = 0.0437$)
Завершенность для $\Theta = 25.242$	99.3%
Данные/ограничения/параметры*	6987/244/507
Фактор Goof	0.977
Финальные R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1026$, $wR_2 = 0.2580$
R -факторы по всем данным (all data)	$R_1 = 0.1354$, $wR_2 = 0.3084$
Остаточная электронная плотность**, $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	2.127 и -1.641

* Пояснения см. в тексте (раздел “Экспериментальная часть”).

** Приводятся два значения – максимальное (пик) и минимальное (впадина).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты состава $\text{Zr}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$ известны в химии карбоксилатов циркония. Их получают путем взаимодействия изопропилата циркония с избытком алифатической кислоты (например, стеариновой, пальмитиновой, лауриловой или капроновой) [18]. Для подобного производного метакриловой кислоты показано, что его молекулярная структура представляет собой тетраядерный комплекс $[\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{Mc})_{12}]$, где Mc – анион метакриловой кислоты [3]. В данной работе изучено строение кристаллов сольватированного кластера $\text{Zr}_4\text{O}_2[\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3]_{12}$ (соединение **1**), имеющего более стерически загруженные пивалатные лиганды и полученного другим методом – путем взаимодействия ZrCl_4 с пивалевой кислотой.

Кристаллическая структура

Соединение **1** кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в нестандартной пространственной группе $I2$. На рис. 1 представлена асимметричная часть молекулярной структуры соединения **1**. Асимметричная часть включает три атома Zr, шесть пивалатных лигандов, μ_3 -мостиковый атом кислорода ($\mu_3\text{-O}$), а также разупорядоченную кристаллизационную молекулу пивалевой кислоты с заселенностью 50% и разупорядоченную молекулу бензола с заселенностью 50%.

На рис. 2 представлена молекулярная структура соединения **1**. Молекула представляет собой тетраядерный кластер $\text{Zr}_4\text{O}_2[\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3]_{12}$, который образуется при повороте асимметричной части вокруг двойной оси, проходящей через атомы Zr2 и Zr3.

В координационном окружении Zr1 содержится восемь атомов кислорода. Пять из них принадлежат

пяти карбоксилатным группам мостиковых пивалатных лигандов, два – хелатному пивалатному лиганду и один – это атом $\mu_3\text{-O}$. Три из пяти пивалатных лигандов карбоксилатными группами связывают Zr1 с Zr2, а два – с Zr3. Таким образом, в координационном окружении Zr2 содержится шесть атомов кислорода пивалатных лигандов и два атома $\mu_3\text{-O}$. В координационном окружении Zr3, в отличие от Zr1 и Zr2, содержится шесть атомов кислорода. Четыре из них принадлежат карбоксилатным группам мостиковых пивалатных лигандов, а два являются μ_3 -мостиковыми. На четыре атома Zr приходится двенадцать пивалатных лигандов и два мостиковых кислорода O^{2-} . Исходя из принципа электронейтральности, степень окисления Zr составляет +4.

На рис. 3 показана кристаллическая упаковка соединения **1**, включающая, наряду с тетраядерным кластером, сольватирующие молекулы бензола и пивалевой кислоты. Структура стабилизируется за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В табл. 2 приведены атомные координаты (10^4) и эквивалентные тепловые смещения (10^3Å^2) для соединения **1**. В табл. 3, 4 представлены основные межатомные расстояния и углы в тетраядерном комплексе.

Квантовохимические расчеты

Поскольку сопоставление экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов во многих случаях используется для изучения механизмов реакций [20], нами по программе Gaussian-09 [19] в приближении B3LYP/LANL2DZ с полной оптимизацией геометрических параметров выполнены квантово-химические расчеты тепловых

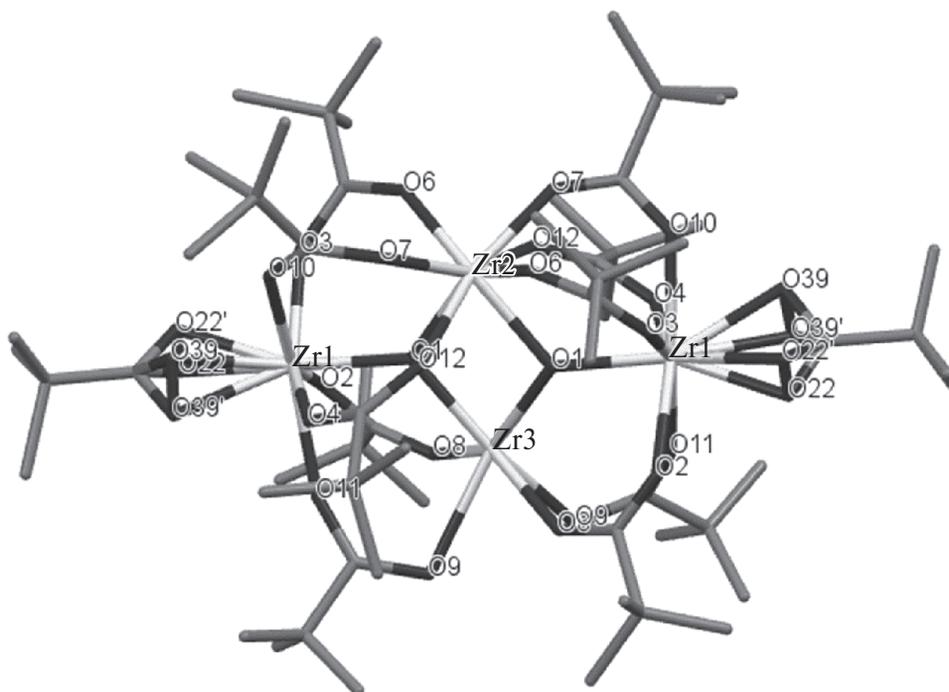


Рис. 2. Молекулярная структура 1. Атомы углерода не обозначены.

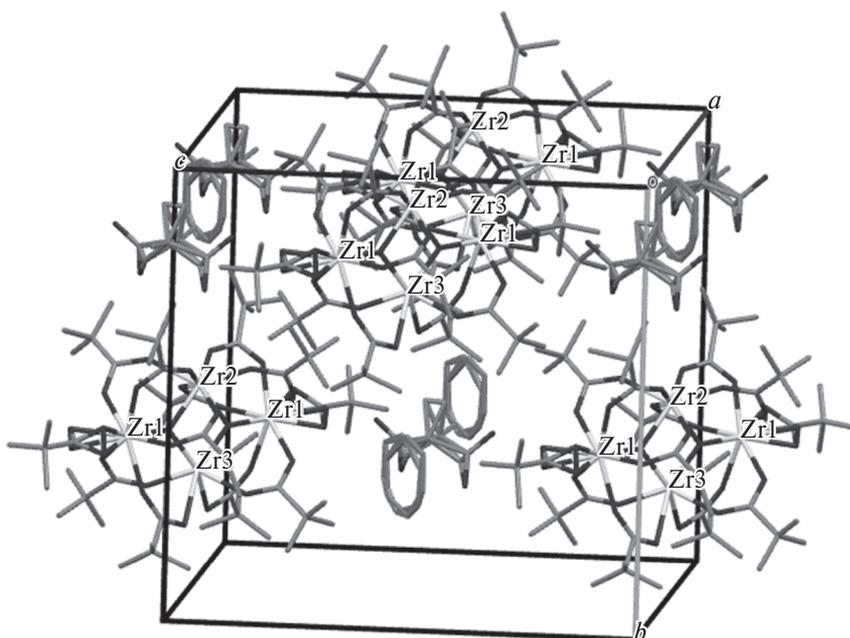


Рис. 3. Кристаллическая упаковка 1. Атомы водорода не показаны.

эффектов реакций в системе $ZrCl_4-CH_3COOH$ и строения продуктов дальнейших превращений ацетата циркония (IV). Результаты расчетов показывают, что для всех комплексных и молекулярных структур отсутствуют отрицательные частоты. Ниже приведены рассчитанные тепловые эффекты (ΔH , ккал/моль) рассмотренных в соответствии с литературными данными [2, 15, 16] следующих реакций:

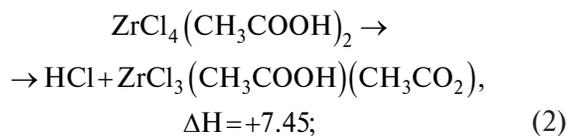
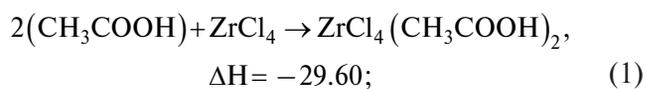
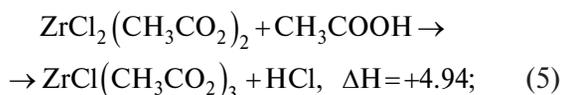
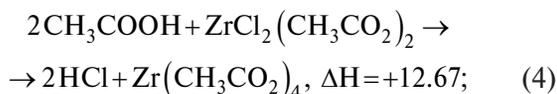
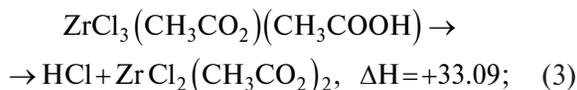


Таблица 2. Атомные координаты x, y, z (10^4) и эквивалентные тепловые смещения U_{eg} (10^3 \AA^2) для соединения (1). U_{eg} определены как одна треть от следа ортогонализованного U_{ij} -тензора

Атом	x	y	z	U_{eg}
Zr(1)	1431(1)	1575(1)	3689(1)	20(1)
Zr(2)	0	638	5000	40(1)
Zr(3)	0	2511(1)	5000	43(1)
O(1)	423(4)	1593(6)	4422(3)	18(1)
O(2)	319(5)	2305(5)	3023(4)	26(2)
O(3)	440(7)	830(5)	3049(5)	34(2)
O(4)	2409(4)	1573(8)	4752(3)	29(1)
O(6)	-329(6)	187(5)	3872(4)	35(2)
O(8)	-287(7)	2969(5)	3912(5)	40(3)
C(10)	-189(7)	296(6)	3180(6)	24(3)
C(1)	-130(8)	2819(7)	3252(6)	26(3)
C(11)	-651(9)	-179(8)	2626(7)	31(3)
C(27)	3552(7)	1535(11)	2214(5)	35(2)
C(2)	-635(10)	3348(8)	2582(8)	39(3)
C(29)	3089(6)	1580(15)	1414(5)	39(3)
O(7)	1282(6)	113(6)	4946(5)	42(2)
O(10)	1871(8)	437(5)	3911(6)	49(3)
C(52)	2457(15)	-896(12)	3562(7)	84(5)
C(17)	3504(10)	-417(10)	4372(11)	67(5)
C(18)	2200(20)	-1518(10)	4688(14)	125(7)
C(15)	1786(9)	10(8)	4439(6)	56(4)
C(3)	-1343(12)	2892(10)	2113(8)	56(5)
O(11)	1702(11)	2783(6)	4090(8)	89(4)
O(9)	1015(7)	3573(6)	4891(6)	61(3)
C(19)	1693(9)	3353(7)	4500(6)	54(4)
C(20)	2480(9)	3913(7)	4423(6)	63(5)
C(22)	3502(13)	3596(16)	4545(19)	142(8)
C(23)	2586(18)	4250(13)	5193(9)	102(6)
C(48)	2152(19)	4339(14)	3718(10)	115(4)
C(4)	148(11)	3628(8)	2126(8)	49(4)



Окончание табл. 2

Атом	x	y	z	U_{eg}
C(12)	144(12)	-463(11)	2138(9)	64(4)
C(5)	-1143(11)	4017(8)	2896(8)	47(4)
C(13)	-1121(13)	-880(9)	2958(9)	53(5)
C(14)	-1433(12)	305(9)	2131(9)	51(4)
C(16)	2456(8)	-726(6)	4409(6)	45(4)
C(30)	4137(12)	861(10)	2381(8)	53(5)
C(31)	4177(10)	2302(9)	2367(9)	51(4)
C(26)	2760(5)	1527(6)	2741(4)	29(2)
O(22)	1936(9)	1816(9)	2577(7)	40(3)
O(39)	2868(8)	1168(8)	3361(6)	29(3)
O(22')	1876(7)	1394(7)	2539(6)	25(3)
O(39')	2981(9)	1732(10)	3406(7)	49(4)
O(12)	-1579(5)	995(5)	4405(4)	36(2)
C(9)	2325(7)	1323(8)	5411(6)	40(4)
C(21)	3177(6)	1660(8)	5984(5)	46(3)
C(24)	3318(14)	2462(9)	6331(12)	90(6)
C(25)	4147(7)	1549(17)	5652(6)	65(4)
C(61)	2992(14)	1149(10)	6608(9)	76(5)
O(41)	532(16)	1362(11)	1304(10)	73(6)
O(40)	871(17)	2494(10)	790(15)	72(6)
C(40)	538(10)	1831(8)	787(6)	53(6)
C(45)	-1255(8)	1520(20)	278(12)	58(8)
C(44)	-80(40)	804(8)	-218(13)	114(8)
C(42)	-194(8)	1598(7)	98(6)	44(7)
C(46)	-190(20)	2086(13)	-604(7)	72(7)
C(47)	4295	1768	-505	86
C(54)	4327	969	-488	86
C(49)	5096	701	67	86
C(50)	5607	1335	442	86
C(51)	5526	2134	389	86
C(53)	4769	2426	-148	86

Примечание: цифры со штрихами – разупорядоченные атомы.

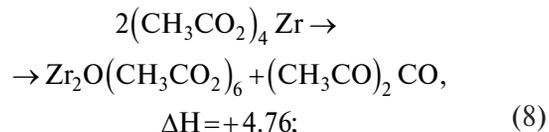
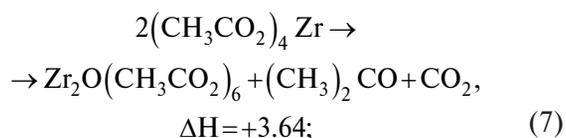
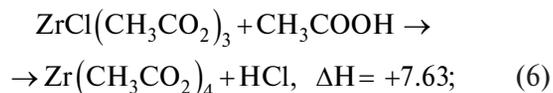
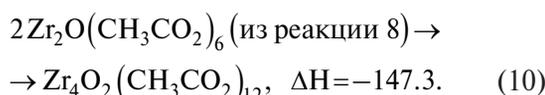
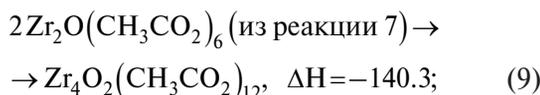


Таблица 3. Длины связей (Å) и углы (град) для соединения 1

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Zr(1)–O(1)	2.025(5)	Zr(2)–O(7)	2.003(9)
Zr(1)–O(10)	2.125(9)	Zr(2)–O(7)#1	2.003(9)
Zr(1)–O(3)	2.138(8)	Zr(2)–O(1)	2.101(9)
Zr(1)–O(4)	2.219(6)	Zr(2)–O(1)#1	2.101(9)
Zr(1)–O(2)	2.244(8)	Zr(2)–O(6)	2.193(8)
Zr(1)–O(22)	2.245(12)	Zr(2)–O(6)#1	2.193(8)
Zr(1)–O(39)	2.244(11)	Zr(2)–O(12)#1	2.395(7)
Zr(1)–O(22')	2.259(10)	Zr(2)–O(12)	2.395(7)
Zr(1)–O(39')	2.263(12)	Zr(2)–Zr(3)	3.3093(16)
Zr(1)–O(11)	2.272(11)	Zr(3)–O(1)#1	2.051(10)
Zr(1)–C(26)	2.646(8)	Zr(3)–O(1)	2.051(10)
Zr(1)–Zr(3)	3.6474(13)	Zr(3)–O(8)	2.127(9)
Zr(3)–O(8)#1	2.127(9)	Zr(3)–O(9)	2.360(10)
Zr(3)–O(9)#1	2.360(10)		
O(1)–Zr(1)–O(10)	95.2(4)	O(1)–Zr(2)–O(1)#1	73.3(4)
O(1)–Zr(1)–O(3)	85.7(3)	O(7)–Zr(2)–O(6)	82.9(3)
O(10)–Zr(1)–O(3)	70.7(4)	O(7)#1–Zr(2)–O(6)	77.7(3)
O(1)–Zr(1)–O(4)	79.8(2)	O(1)–Zr(2)–O(6)	82.4(3)
O(10)–Zr(1)–O(4)	72.7(5)	O(1)#1–Zr(2)–O(6)	135.8(3)
O(3)–Zr(1)–O(4)	139.0(4)	O(7)–Zr(2)–O(6)#1	77.7(3)
O(1)–Zr(1)–O(2)	82.5(3)	O(7)#1–Zr(2)–O(6)#1	82.9(3)
O(10)–Zr(1)–O(2)	143.9(3)	O(1)–Zr(2)–O(6)#1	135.8(3)
O(3)–Zr(1)–O(2)	73.2(3)	O(1)#1–Zr(2)–O(6)#1	82.4(3)
O(4)–Zr(1)–O(2)	140.8(4)	O(6)–Zr(2)–O(6)#1	137.3(5)
O(1)–Zr(1)–O(22)	152.8(4)	O(7)–Zr(2)–O(12)#1	52.2(3)
O(10)–Zr(1)–O(22)	103.9(5)	O(7)#1–Zr(2)–O(12)#1	148.9(3)
O(3)–Zr(1)–O(22)	82.7(4)	O(1)–Zr(2)–O(12)#1	74.1(2)
O(4)–Zr(1)–O(22)	124.1(4)	O(1)#1–Zr(2)–O(12)#1	81.5(3)
O(2)–Zr(1)–O(22)	70.7(4)	O(6)–Zr(2)–O(12)#1	126.6(3)
O(1)–Zr(1)–O(39)	150.1(4)	O(6)#1–Zr(2)–(12)#1	66.1(3)
O(10)–Zr(1)–(39)	60.5(4)	O(7)–Zr(2)–O(12)	148.9(3)
O(3)–Zr(1)–O(39)	100.6(4)	O(7)#1–Zr(2)–O(12)	52.2(3)
O(4)–Zr(1)–O(39)	76.4(4)	O(1)–Zr(2)–O(12)	81.5(3)
O(2)–Zr(1)–O(39)	127.4(4)	O(1)#1–Zr(2)–O(12)	74.1(2)
O(22)–Zr(1)–(39)	56.8(4)	O(6)–Zr(2)–O(12)	66.1(3)
O(1)–Zr(1)–O(11)	82.8(5)	O(6)#1–Zr(2)–O(12)	126.6(3)
O(10)–Zr(1)–(11)	142.7(4)	O(12)#1–Zr(2)–O(12)	149.5(5)
O(3)–Zr(1)–O(11)	145.4(4)	O(1)#1–Zr(3)–O(1)	75.4(4)
O(4)–Zr(1)–O(11)	70.3(5)	O(1)#1–Zr(3)–O(8)	137.8(3)
O(2)–Zr(1)–O(11)	73.0(4)	O(1)–Zr(3)–O(8)	82.0(3)
O(22)–Zr(1)–(11)	93.0(5)	O(1)#1–Zr(3)–O(8)#1	82.0(3)
O(39)–Zr(1)–(11)	105.6(5)	O(1)–Zr(3)–O(8)#1	137.8(3)
O(1)–Zr(1)–C(26)	178.9(4)	O(8)–Zr(3)–O(8)#1	135.3(5)
O(10)–Zr(1)–C(26)	83.7(4)	O(1)#1–Zr(3)–O(9)#1	112.5(3)
O(3)–Zr(1)–C(26)	94.1(3)	O(1)–Zr(3)–O(9)#1	151.2(3)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
O(4)–Zr(1)–C(26)	99.7(2)	O(8)–Zr(3)–O(9)#1	74.1(4)
O(2)–Zr(1)–C(26)	98.5(3)	O(8)#1–Zr(3)–O(9)#1	70.7(4)
O(22)–Zr(1)–C(26)	28.0(3)	O(1)#1–Zr(3)–O(9)	151.2(3)
O(39)–Zr(1)–C(26)	29.0(3)	O(1)–Zr(3)–O(9)	112.5(3)
O(11)–Zr(1)–C(26)	97.9(5)	O(8)–Zr(3)–O(9)	70.7(4)
O(7)–Zr(2)–(7)#1	124.8(5)	O(8)#1–Zr(3)–O(9)	74.1(4)
O(7)–Zr(2)–O(1)	93.1(3)	O(9)#1–Zr(3)–O(9)	74.6(5)
O(7)#1–Zr(2)–(1)	133.7(3)	O(7)#1–Zr(2)–O(1)#1	93.1(3)
O(7)–Zr(2)–(1)#1	133.7(3)		

Примечание: # – матрица преобразования. Цифры со штрихами – разупорядоченные атомы.



Реакция 1 – комплексообразование ZrCl_4 с уксусной кислотой – является экзотермической с выделением тепла 29.60 ккал/моль, что соответствует литературным данным [2]. Реакции (2)–(6) – замещение хлора на ацетатные лиганды – являются эндотермическими и идут с поглощением тепла: 7.45, 33.09, 12.67, 4.94, 7.63 ккал/моль соответственно. Из них наименее энергетически затратной является реакция (5), а наиболее невыгодной – реакция (3).

Экспериментальные данные показали, что длительное кипячение реакционной смеси (“мягкий” термолит карбоксилатов циркония) приводит к образованию полиядерных комплексов – продуктов конденсации образующихся тетракарбоксилатов $\text{Zr}(\text{RCO}_2)_4$ [15, 16]. Известно, что карбоксилаты металлов (например, ацетат кальция) при нагревании разлагаются с образованием соответствующих кетонов [20]. Можно предположить также возможное протекание реакции термолита по пути образования ангидрида соответствующей кислоты. Нами проведены расчеты для обоих этих вариантов.

Конденсация по реакции (7) протекает с образованием ацетона и отщеплением CO_2 , а по реакции (8) – с образованием ангидрида уксусной кислоты. Реакции (7) и (8) эндотермические, идущие с затратами энергии. Реакция (7) $\Delta H = 3.64$ ккал/моль энергетически выгоднее на 1.12 ккал/моль. Сопоставление тепловых эффектов реакций (7) и (8) с таковыми для реакций (2)–(6): соответственно $\Delta H = 7.45, 33.09, 12.67, 4.94, 7.63$ ккал/моль показывает, что реакции (7), (8) менее эндотермичны и могут про-

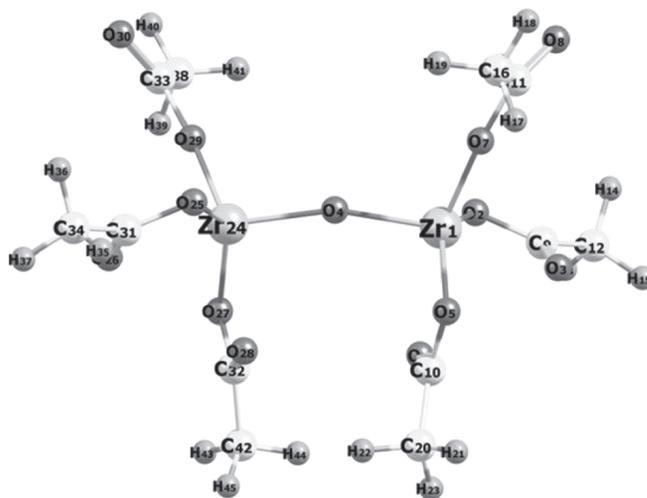


Рис. 4. Общий вид комплекса $\text{Zr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ с оптимизированной геометрией.

ходить в условиях протекания реакций (2)–(6). Следовательно, образование тетраацетата $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ должно сопровождаться получением продукта его конденсации состава $\text{Zr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$.

Общий вид комплекса $\text{Zr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, полученный в результате полной оптимизации, показан на рис. 4.

Из этого рисунка видно, что атом циркония в комплексе координационно ненасыщен, поскольку для циркония (IV) характерны координационные числа (КЧ) 7 и 8. Поэтому следует ожидать, что для достижения координационного насыщения такие комплексы будут вступать в реакции межмолекулярного взаимодействия. Действительно, данные термодинамических расчетов (*vide supra*) показывают, что образующиеся в результате реакции конденсации тетраацетата $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ по реакциям (7) и (8) комплексы $\text{Zr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ экзотермически димеризуются с образованием тетраядерных комплексов $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{12}$ – реакции (9) (10). В этих реакциях

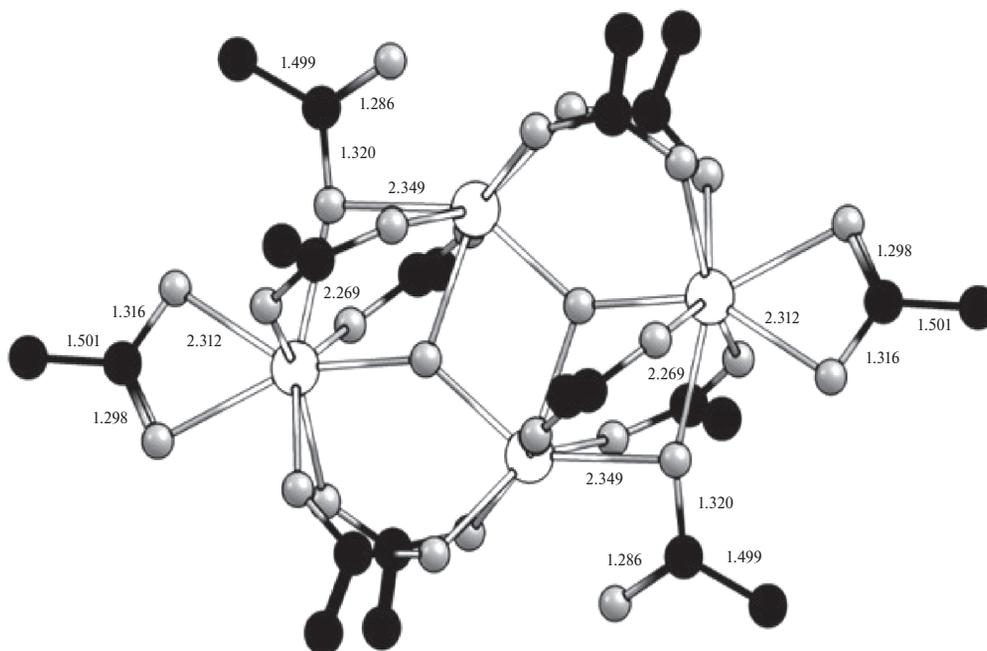


Рис. 5. Общий вид тетраядерного комплекса $Zr_4(\mu_3-O)_2(CH_3COO)_{12}$, образующегося по реакции (9). Атомы циркония – крупные белые кружки, атомы кислорода – светло-серые кружки, атомы углерода – темно-серые кружки. Атомы водорода не показаны. Числа около связей – длины связей в Å.

полная энергия продуктов лежит глубже энергии реагента. То есть обе реакции сильно экзотермические. В реакции (9) выделяется энергии больше на 7 ккал/моль. В этом смысле она предпочтительнее. Результаты квантовохимических расчетов показывают, что реакции (9) и (10) приводят к образованию тетраядерных комплексов различного строения. Обе структуры содержат два вида атомов циркония, различающихся по типу координации с ацетатными лигандами.

В структуре комплекса, образующегося по реакции (9), имеется три типа ацетатных групп (рис. 5):

1. две хелатные ацетатные группы (каждая из них связана с одним атомом Zr);

2. две ацетатные группы: C25C24O10O9 с мостиковым атомом кислорода O9, который образует связи с двумя атомами Zr1 и Zr2, и C52C51O37O36 с мостиковым атомом кислорода O36, который образует связи с другими двумя атомами – Zr28 и Zr29;

3. остальные восемь ацетатных групп являются мостиковыми.

Каждая из двух группы $(\eta^2-CH_3COO)Zr$ связана мостиковым лигандом $CH_3CO(\mu_2-O)$ и двумя мостиками μ_2-CH_3COO с одним из апикальных атомов Zr, а также двумя мостиками μ_2-CH_3COO со вторым апикальным атомом Zr. Каждый из двух лигандов μ_3-O связывает два апикальных атома Zr с одной из групп $(\eta^2-CH_3COO)Zr$. Следовательно, строение

этого комплекса может быть описано формулой $[(\eta^2-CH_3COO)Zr]_2Zr_2[CH_3CO(\mu_2-O)]_2(\mu_2-CH_3COO)_8(\mu_3-O)_2$. Два экваториальных атома Zr имеют КЧ8, а два апикальных – КЧ7.

Реакция (10) приводит к другому типу координации ацетатных лигандов. В структуре кластера $Zr_4O_2(CH_3CO_2)_{12}$, образующегося по реакции (10), найдено два типа координации ацетатных групп – два монодентатных ацетатных лиганда η^1-CH_3COO и 10 мостиковых бидентатных лигандов μ_2-CH_3COO . Каждый из двух экваториальных атомов Zr имеет один монодентатный ацетатный лиганд η^1-CH_3COO и связан с двумя апикальными атомами Zr пятью мостиковыми бидентатными лигандами μ_2-CH_3COO . Каждый апикальный атом Zr связан с пятью мостиковыми бидентатными лигандами μ_2-CH_3COO и двумя кислородными лигандами μ_3-O . Каждый из лигандов μ_3-O связывает два апикальных атома Zr с одним из экваториальных атомов Zr. Следовательно, строение этого комплекса может быть описано формулой $[(\eta^1-CH_3COO)Zr]_2Zr_2(\mu_2-CH_3COO)_{10}(\mu_3-O)_2$. Все атомы Zr в комплексе имеют КЧ7, но представляют собой два типа координации ацетатных лигандов.

Результаты расчетов отличаются от литературных данных по строению аналогичного метакрилатного комплекса [3] и рассматриваемого в настоящей статье пивалатного комплекса, в структуре которых имеется три типа координации атомов циркония.

В обоих комплексах (метакрилатном и пивалатном) три атома Zr имеют КЧ8; один атом Zr в метакрилатном комплексе имеет КЧ7, а в пивалатном – КЧ6. Данное расхождение можно объяснить влиянием стерических факторов на строение комплексов: при переходе от ацетатных лигандов к метакрилатным и далее – к пивалатным наблюдается возрастание размеров углеводородных радикалов карбоксилатных лигандов, что приводит к изменению геометрии образующихся комплексов. Для проверки данного предположения нами проведены расчеты с полной оптимизацией геометрии пивалатного комплекса $Zr_4O_2[(CH_3)_3CCO_2]_{12}$, в котором для атомов Zr КЧ было равным 8. В результате оптимизации получено строение пивалатного комплекса, соответствующее экспериментальным данным (три атома Zr с КЧ8 и один атом Zr с КЧ6).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура полиядерного пивалатного комплекса, полученного при взаимодействии $ZrCl_4$ с пивалево́й кислотой – соединение **1**. Полученное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в нестандартной пространственной группе I2. Асимметричная часть молекулярной структуры соединения **1** включает в себя три атома Zr, шесть пивалатных лигандов, мостиковый атом кислорода μ_3 -O, а также разупорядоченную кристаллизационную молекулу пивалево́й кислоты с заселенностью 50% и разупорядоченную молекулу бензола с заселенностью 50%. Молекула представляет собой тетраядерный кластер, который образуется при повороте асимметричной части вокруг двойной оси, проходящей через атомы Zr2 и Zr3. Кластер содержит три типа атомов Zr, различающихся по типам лигандного окружения и по координационному числу. Квантовохимические расчеты продуктов реакции $ZrCl_4$ с уксусной кислотой и сопоставление результатов расчета этой модельной реакции с литературными данными показали возможность образования как моноядерного тетраацетата циркония, так и полиядерных кластеров в этой реакции, что представляет собой новый метод получения полиядерных кластеров циркония. Строение образующихся кластеров зависит от стерических свойств карбоксилатных лигандов.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ПХФ и МХ РАН, темы № 124013100858-3 и № 124013000692-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mehrotra R.C., Bohra R. Metal Carboxylates. London: Academic Press, 1983.
2. Ludvig J., Schwarz D. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 3. P. 607. <https://doi.org/10.1021/ic50085a034>
3. Kickelbick G., Schubert U. // Chem. Ber. Recueil. 1997. V.130. № 4. P. 473. <https://doi.org/10.1002/cber.19971300406>
4. Piszczek P., Radtke A., Grodzicki A., Wojtczak A., Chojnacki J. // Polyhedron. 2007. V. 26. № 3. P. 679. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.08.025>
5. Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 42. P. 13850. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
6. Chen Z., Hanna S.L., Redfern L.R. et al. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 386. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.017>
7. Frot T., Cochet S., Laurent G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. № 36. P. 5650. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000807>
8. Comyns A.E. Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology. Fourth Edition. Boca Raton, London, New York: CRC Press Inc., 2014.
9. Mishra A.K. Smart Ceramics: Preparation, Properties and Applications. Singapore. Jenny Stanford Publishing, 2018.
10. Sugimoto T. Monodispersed Particles. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2019.
11. Boyle T.J., Otley L.A.M., Rodriguez M.A. // Polyhedron. 2005. V. 24. № 13. P. 1727. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.05.005>
12. Schneider J.J., Hoffmann R.C., Issanin A., Dilfer S. // Mater. Sci. Eng., B. 2011. V. 176. № 13. P. 965. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.05.024>
13. Wang Xue, Sun Meng // Int. J. Electrochem. Sci. 2021. V. 16. 210530. <https://doi.org/10.20964/2021.05.42>
14. Salehipour M., Rezaei S., Rezaei M., Yazdani M., Mogharabi-Manzari M. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2021. V. 31. № 12. P. 4443. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02118-7>
15. Махаев В.Д., Петрова Л.А. // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 2. С. 343. <https://doi.org/10.1134/S0036023611020185>
16. Махаев В.Д., Петрова Л.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 7. С. 1138. <https://doi.org/10.1134/S1070363218070137>
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., Wallingford, CT 06492.
19. Kapoor R.N., Mehrotra R.C. // J. Chem. Soc. 1959. № 1. P. 422. <https://doi.org/10.1039/JR9590000422>
20. Заиков Г.Е., Арцис М.И., Андреев Д.С., Игнатов А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 23. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070169>
21. Hites R.A., Biemann K. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 16. P. 5772. <https://doi.org/10.1021/ja00771a039>

THE STRUCTURE OF TETRANUCLEAR ZIRCONIUM PIVALATE $Zr_4O_2[(CH_3)_3CCO_2]_{12}$ ACCORDING TO X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

V. D. Makhaev*, L. A. Petrova, G. V. Shilov, K. V. Bozhenko,
A. N. Utenyshev, S. M. Aldoshin

Federal Research Center of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences Chernogolovka, Russia

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

The crystal and molecular structure of a polynuclear pivalate complex obtained by the interaction of $ZrCl_4$ with pivalic acid was determined by X-ray diffraction analysis. The compound $C_{71}H_{124}O_{28}Zr_4$ (compound **1**) crystallizes in the monoclinic crystal system. The crystal structure was refined in the nonstandard space group I2. The asymmetric part of the structure includes three Zr atoms, six pivalate ligands, a bridging μ_3 -O oxygen atom, as well as disordered crystallization molecules of pivalic acid with an occupancy of 50% and benzene with an occupancy of 50%. The zirconium complex molecule is a tetranuclear cluster that contains three types of Zr atoms that differ in ligand environment. Comparison of the results of quantum chemical calculations of the model reaction $ZrCl_4$ with acetic acid with the literature data on reactions of $ZrCl_4$ with aliphatic acids have shown the possibility of the formation of both mononuclear $Zr(RCO_2)_4$ and polynuclear clusters in this reaction, which is a new route for obtaining polynuclear zirconium clusters. The structure of the clusters formed depends on the steric properties of carboxylate ligands.

Keywords: zirconium, polynuclear carboxylates, pivalates, synthesis, X-ray diffraction analysis, quantum chemical calculations.

REFERENCES

- R. C. Mehrotra, R. Bohra, Metal Carboxylates. London: Academic Press, (1983).
- J. Ludvig, D. Schwarz, Inorg. Chem. **9**, 607 (1970).
<https://doi.org/doi:10.1021/ic50085a034>
- G. Kickelbick, U. Schubert, Chem. Ber. Recueil. **130**, 473 (1997).
<https://doi.org/doi:10.1002/cber.19971300406>
- P. Piszczek, A. Radtke, A. Grodzicki, A. Wojtczak, J. Chojnacki, Polyhedron. **26**, 679 (2007).
<https://doi.org/doi:10.1016/j.poly.2006.08.025>
- J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, et al., J. Am. Chem. Soc. **130**, 13850 (2008).
<https://doi.org/doi:10.1021/ja8057953>
- Z. Chen, S.L. Hanna, L.R. Redfern, et al., Coord. Chem. Rev. **386**, 32 (2019).
<https://doi.org/doi:10.1016/j.ccr.2019.01.017>
- T. Frot, S. Cochet, G. Laurent, et al., Eur. J. Inorg. Chem. **36**, 5650 (2010).
<https://doi.org/doi:10.1002/ejic.201000807>
- A. E. Comyns. Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology. Fourth Edition. Boca Raton, London, New York: CRC Press Inc. (2014).
- A. K. Mishra. Smart Ceramics: Preparation, Properties, and Applications. Singapore: Jenny Stanford Publishing, (2018) ISBN 1351671642.
- T. Sugimoto. Monodispersed Particles. 2nd Edition. Amsterdam: Elsevier (2019). ISBN 9780444627490
- T. J. Boyle, L. A. M. Ottley, M. A. Rodriguez. Polyhedron. **24**, 1727 (2005).
<https://doi.org/doi:10.1016/j.poly.2005.05.005>
- J. J. Schneider, R. C. Hoffmann, A. Issanin, S. Dilfer. Mater. Sci. Eng.: B. **176**, 965 (2011).
<https://doi.org/doi:10.1016/j.mseb.2011.05.024>
- Xue Wang, Meng Sun. Int. J. Electrochem. Sci. **16**, 210530 (2021).
<https://doi.org/doi:10.20964/2021.05.42>
- M. Salehipour, S. Rezaei, M. Rezaei, M. Yazdani, M. Mogharabi-Manzari, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. **31**, 4443 (2021).
<https://doi.org/doi:10.1007/s10904-021-02118-7>
- V. D. Makhaev, L. A. Petrova. Russ. J. Inorg. Chem. **56**, 304 (2011).
<https://doi.org/doi:10.1134/S0036023611020185>
- V. D. Makhaev, L. A. Petrova. Russ. J. Gen. Chem. **88**, 1430 (2018).
<https://doi.org/doi:10.1134/S1070363218070137>
- G. M. Sheldrick. Acta Cryst., **C71**, 3 (2015).
<https://doi.org/doi:10.1107/S2053229614024218>
- Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., Wallingford, CT 06492.
- R. N. Kapoor, R. C. Mehrotra. J. Chem. Soc. 1, 422 (1959).
- G. E. Zaikov, M. I. Artsis, D. S. Andreev, A. V. Ignatov, Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 606 (2022).
<https://doi.org/doi:10.1134/S1990793122040169>
- R. A. Hites, K. Biemann. J. Am. Chem. Soc. **94**, 5772 (1972).
<https://doi.org/doi:10.1021/ja00771a039>

УДК 541.943.7: 547.532: 547.562.1: 546.172.5

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ ЗАКИСЬЮ АЗОТА НА Me-ZSM-5 ЦЕОЛИТАХ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ. РОЛЬ ЕДИНИЧНЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

© 2024 г. В. Н. Корчак^{1*}, А. М. Кули-заде², О. Н. Сильченкова¹, О. В. Удалова¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия.

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: korchak@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023

После доработки 06.03.2023

Принята к публикации 20.03.2023

Синтезированы и исследованы в реакции окисления бензола в фенол закисью азота катализаторы на основе высококремнистых цеолитов с отношением Si/Al, равным 50 и 80 (ZSM-5-50 и ZSM-5-80), модифицированные Ca-, Sr-, Cr-, Mn- и Sb-ионами. Установлено, что наиболее активными и селективными в реакции прямого окисления бензола в фенол закисью азота являются катализаторы, содержащие около 0.1–0.2 вес. % ионов сурьмы. В присутствии образца состава ZSM-5-50 + 1/12Sb при температуре 450 °С и времени контакта в 1 с был достигнут выход фенола, равный 61.2% при селективности 96%, что примерно в два раза превышает показатели, известные в литературе для других Me-ZSM-5 катализаторов. В то же время образец состава ZSM-5-50 + 1/6Sb оказался более стабильным в сравнении с другими катализаторами на основе ZSM-5 цеолитов. Предложена также модель активации закиси азота на единичных (достаточно удаленных друг от друга) активных центрах катализатора, которая позволяет объяснить более высокую эффективность закиси азота в качестве окислителя (по сравнению с молекулярным кислородом в реакции прямого окисления бензола в фенол) в присутствии Me-ZSM-5 катализаторов с низким (менее 0.1%) содержанием ионов Me.

Ключевые слова: бензол, фенол, цеолит, катализ, окисление, закись азота, единичный активный центр.

DOI: 10.31857/S0207401X24040038 EDN: VFJUMP

1. ВВЕДЕНИЕ

Процесс прямого окисления бензола в фенол представляет большой практический интерес, поскольку фенол находит широкое применение в качестве исходного компонентов в синтезе различных органических веществ. В настоящее время основным способом получения фенола является так называемый кумольный процесс. Несмотря на отлаженную технологию, кумольный процесс не лишен ряда недостатков, среди которых можно отметить многостадийность, образование взрывоопасного промежуточного продукта гидроперекиси кумола, и побочного продукта ацетона [1, 2].

В этой связи в течение многих лет не ослабевает интерес исследователей к поиску эффективных катализаторов одностадийного процесса

окисления бензола в фенол. Многочисленные попытки решить данную проблему традиционным путем, а именно использованием в качестве катализаторов оксидных систем и молекулярного кислорода, как окислителя, не привели до сих пор к каким-либо существенным результатам. Так, например, в присутствии наиболее эффективных оксидных систем выход фенола при окислении бензола молекулярным кислородом не превышал 3% [3]. Заметное увеличение выхода фенола (7%) было достигнуто, когда в качестве окислителя стали использовать закись азота.

Впервые закись азота, как донор активного кислорода, была использована в реакции окисления бензола в фенол в присутствии традиционных катализаторов парциального окисления: оксидов ванадия, молибдена или вольфрама, нанесенных

на силикагель. Селективность по фенолу в этом случае достигала 70–72%, конверсия бензола не превышала 10% [3]. Однако наиболее существенного увеличения селективности и конверсии, а соответственно, и выхода фенола удалось достигнуть, когда в качестве катализаторов стали использовать системы на основе высококремнистых ZSM-5 цеолитов [4–10].

Наиболее детальное исследование реакции окисления бензола в фенол закисью азота в присутствии катализаторов на основе ZSM-5 цеолитов проведено в работах Панова и соавт. [5–9], в которых было показано, что активными и селективными оказались исключительно железосодержащие ZSM-5 цеолиты. При этом авторы объяснили это наличием так называемых α -центров железа, обладающих уникальной (по их мнению) способностью к образованию при взаимодействии с молекулами N_2O особо активной формы “ α -кислорода”, образование которой невозможно в случае адсорбции молекулярного кислорода.

Ранее нами [10] при изучении реакции окисления бензола было показано, что из нанесенных оксидных систем даже наиболее эффективные медно-фосфатные катализаторы не обеспечивают достаточно высоких выходов фенола при использовании в качестве окислителя как молекулярного кислорода, так и закиси азота. Однако существенного увеличения селективности и выхода фенола удалось достигнуть, путем использования в качестве катализаторов систем на основе высококремнистых ZSM-5 цеолитов, а в качестве окислителя – закиси азота.

В частности, было показано, что катализатор на основе высококремнистого ZSM-5 цеолита, модифицированного кальцием [11], после предварительной высокотемпературной обработки исходного цеолита проявлял достаточно высокую активность и селективность, однако быстро терял активность в результате высокой скорости образования побочных продуктов, в частности гидрохинона, что в конечном итоге приводило к осмолению катализатора. Введение в цеолит модифицирующих добавок, уменьшающих число кислотных центров на поверхности образца, заметно снижало скорость образования побочных продуктов и приводило к увеличению селективности образования фенола до 80–85%. Из этой серии катализаторов наиболее перспективным оказался образец, содержащий 0.2 мас. % ионов Ca, кото-

рый при температуре реакции 475 °С и двукратном избытке закиси азота в реакционной смеси обеспечивал выход фенола более 53% при относительно невысокой селективности, равной 86%, но при высокой конверсии бензола – 62%. Это существенно превышало выход фенола, составивший 30–33%, достигнутый в присутствии Fe-ZSM-5 катализаторов, при конверсии, равной 30–35%, но при более высокой селективности – 98–99% [5–9].

В настоящей работе поставлена задача поиска новых катализаторов на основе Me-ZSM-5 цеолитов, обладающих не только высокой активностью, но и высокой селективностью и стабильностью в реакции окисления бензола в фенол закисью азота.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов в качестве носителей цеолиты типа ZSM-5 (ZEOCHEM) с модулями использовали (отношением Si/Al) 50 и 80, а в качестве модифицирующих добавок – ионы кальция, стронция, хрома, церия, марганца и сурьмы. Добавки вводили путем пропитки исходного цеолита водным раствором, содержащим необходимое количество соли соответствующего металла [11–13]. Количество вводимых добавок составляло от 0.1 до 1.5 вес. %, что формально соответствовало замене в цеолите от 1/12 до 1/4 части ионов водорода. Поскольку зарядовое состояние вводимых катионов не исследовали, то используемые обозначения образцов являются удобными для их классификации. Затем образцы сушили в течение 5–6 ч при температуре 110–120 °С и прокачивали в токе воздуха при 500 °С в течение 2–3 ч, а после – 3 ч при 750 или 850 °С. Полученные порошки таблетировали, дробили и отбирали фракцию с размером гранул в диапазоне 0.5–1 мм. Объемная плотность образцов составляла от 0.48 до 0.52 г/мл, удельная поверхность – 280–390 м²/г.

Перед проведением реакции образцы дополнительно прокачивали в токе воздуха в интервале температур 500–900 °С. Реакцию проводили в проточном режиме в кварцевом реакторе внутренним диаметром 6 мм и карманом для термпары, позволяющем контролировать температуру непосредственно в слое катализатора. Эксперименты проводили в следующих условиях: интервал температур – 350–450 °С, время контакта –

Таблица 1. Каталитические свойства катализаторов на основе цеолитов в реакции окисления бензола закисью азота

Образец	Конверсия бензола, %	Селективность по фенолу, %	Выход фенола, %	Баланс, %
ZSM-5-80	47	75	35	93
ZSM-5-50	49.5	75.8	37.5	96
ZSM-5-50 + 1/4Ca*	48.4	74	35.7	94
ZSM-5-50 + 1/4Sr	52.9	80	42.3	92
ZSM-5-50 + 1/4Cr	50.3	82.8	41.6	93
ZSM-5-50 + 1/4Mn	57.1	77.1	44.0	92
ZSM-5-50 + 1/4Sb	64.3	93.0	60.0	99

* Символ +1/4 означает, что весовая концентрация металла в образце формально соответствует замещению 1/4 части ионов водорода в цеолите на ионы соответствующего металла в соотношении 1 : 1.

1–2 с, объем катализатора – 0.8–1 см³ (фракция 0.5–1.0 мм) и стандартный состав реакционной смеси, содержащей 5–6 об. % бензола, 10–11 об. % закиси азота, остальное – гелий. Перед тестированием катализатор “тренировали” при температуре 500 °С в течение 1 ч в смеси гелия и закиси азота. Объемная скорость потока реакционной смеси составляла 60 мл/мин. Продукты реакции исследовали на хроматографе “Кристалл-2000” с металлической колонкой длиной 2 м, диаметром 2 мм, содержащей носитель “Интертон-Супер”, фазу – 5% OV-225 (метилсилоксан) фракции 0.125–0.160 мм, объемом 6.3 мл. Анализ CO₂ и N₂O осуществляли с использованием металлической колонки длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненной носителем Рогарак-Q. Молекулярные сита (5Å) использовали для анализа CO, азота и кислорода на металлической колонке длиной 2 м и диаметром 2 мм.

2.1. Каталитические свойства Me-ZSM-5 цеолитов в реакции окисления бензола закисью азота

В табл. 1 приведены сравнительные данные по каталитической активности исходных цеолитов с модулями 50 и 80 и цеолитов, модифицированных добавками ионов кальция, стронция, церия, марганца и сурьмы в реакции окисления бензола в стандартных условиях. Как можно видеть из представленных данных, исходные цеолиты обладают достаточно высокой активностью, наиболее перспективным является катализатор, содержащий ионы сурьмы. В работе [11] уже отмечалась более высокая эффективность образца с добавкой ионов кальция, однако применение этого катализатора не снимало вопроса о снижении образования в ходе реакции окисления бензола побочных про-

дуктов с последующим их осмолением и, соответственно, образованием углерода на поверхности катализатора. Введение ионов сурьмы повышает конверсию бензола, селективность и выход фенола на 10–15% и снижает количество образующихся побочных продуктов с 5–7 до 1–2%.

Можно предположить, что уменьшение образования смолы при введении в цеолит ионов сурьмы, вероятно, связано с определенной степенью аморфности соединений сурьмы, обеспечивающих, с одной стороны уменьшение кислотных центров на поверхности катализатора, а с другой – сохранение высокой конверсии бензола и селективности по фенолу. В связи с этим в данной работе более подробно были исследованы катализаторы на основе ZSM-5 цеолитов, модифицированные ионами сурьмы.

В табл. 2 представлены результаты изучения катализаторов на основе цеолитов ZSM-5-50 и ZSM-5-80, модифицированных разным количеством ионов сурьмы, что (как уже упоминалось выше) формально соответствует замене в цеолите 1/12, 1/6 и 1/4 ионов водорода на ионы сурьмы. Для сравнения приведены данные для двух образцов: один – модифицирован добавкой ионов кальция, другой – двойной добавкой ионов кальция и сурьмы. Предварительно образцы прокаливали при температуре 750 °С в течение 3 ч. Реакцию проводили в стандартных условиях: температура – 450 °С, время контакта – 1 с и состав реакционной смеси 5–6% бензола, 10–11% закиси азота и остальное – гелий. Перед проведением реакции катализатор “тренировали” при 450 °С в токе гелия с закисью азота.

Из приведенных в таблице данных можно заключить, что лучшие результаты получены для

Таблица 2. Каталитические свойства цеолитов ZSM-5 в реакции окисления бензола в зависимости от содержания ионов сурьмы в образце

Образец	Конверсия бензола, %	Селективность по фенолу, %	Выход фенола, %	Выход CO + CO ₂ , %	Баланс, %
ZSM-5-50 + 1/4Sb	64,3	93	60	3.5	99
ZSM-5-50 + 1/6Sb	64	91.7	58.8	5.3	100
ZSM-5-50 + 1/12Sb	64.1	96	61.2	2.1	99
ZSM-5-80 + 1/12Sb	58.0	93	54.2	0.9	97
ZSM-5-80 + 1/6Sb	62	93	57.8	3.1	99
ZSM-5-50 + 1/8Ca	53.7	80.3	43.5	2.1	92
ZSM-5-50 + 1/8Sb + 1/8Ca	67.3	87.3	58.8	5.1	99

Таблица 3. Каталитические свойства цеолита, модифицированных добавкой ионов сурьмы в зависимости от температуры реакции

Образец	T реакции, °C	Конверсия бензола, %	Селективность по фенолу, %	Выход фенола, %	Выход CO + CO ₂ , %	Конверсия N ₂ O, %	Баланс, %
ZSM-5-80 + 1/12Sb	425	45.3	96.9	43.9	Следы	40	97
	450	58.0	93.0	54.2	0.9	61	97
	475	64.7	92.7	60.0	2.0	100	98
ZSM-5-50 + 1/12Sb	400	43.3	93.0	40.3	Следы	36	97
	425	50.0	89.0	44.2	1.4	46	98
	450	64.1	96.0	61.2	2.1	69	99
	475	66.1	94.0	62.3	3.0	70	99

Таблица 4. Данные по конверсии бензола, селективности и выходу фенола в зависимости от содержания закиси азота в реакционной смеси на примере катализатора ZSM-5-50 + 1/12Sb

Состав смеси, об. %		Конверсия бензола, %	Селективность по фенолу, %	Выход фенола, %	Выход CO + CO ₂ , %	Конверсия N ₂ O, %	Баланс, %
N ₂ O	бензол						
1.2	5	28.2	73.4	20.7	1.6	100	94
1.8	5	26.3	74.1	19.5	1.0	94	94
2.5	5	30.8	90.8	28.0	2.6	95	99
5	5	35.9	85.0	30.5	1.6	56	96
7	5	50.0	93.0	46.5	2.4	56	99
10	5	64.1	96.0	61.2	2.1	50	99

катализаторов на основе цеолита с модулем 50 и при меньшем содержании в образце ионов сурьмы. Введение двойной добавки несколько увеличивает конверсию бензола, но снижает селективность по фенолу. Снижение количества сурьмы в цеолите приводит также к уменьшению образования продуктов глубокого окисления.

При исследовании зависимости каталитических свойств цеолитов от температуры реакции было показано, что для всех образцов при повышении температуры реакции происходит рост общей конверсии бензола и выхода фенола. Одновременно наблюдается некоторое увеличение смолообразования, выхода продуктов глубокого окисления и степени использования закиси азота.

В качестве примера в табл. 3 приведены данные для образцов ZSM-5-50 + 1/12Sb и ZSM-5-80 + 1/12Sb, модифицированных ионами сурьмы в количестве, формально соответствующем замене 1/12 части ионов водорода в структуре цеолита.

В табл. 4 представлены данные по изучению зависимости конверсии бензола, селективности и выхода фенола, а также степени использования в реакции закиси азота от содержания закиси азота в реакционной смеси на примере катализатора ZSM-5-50, модифицированного ионами сурьмы. Как можно видеть, уменьшение закиси азота в реакционной смеси не приводит к снижению образования побочных продуктов и вызывает резкое падение конверсии бензола, селективности

Таблица 5. Активность исходных и регенерированных образцов цеолита ZSM-5-50, модифицированных ионами сурьмы

Образец	Первоначальные значения конверсии X_0 , селективности S_0 и выхода Y_0 , %			Конверсия, селективность и выход после 5 ч работы, %				Конверсия, селективность и выход % после регенерации при 850 °С			
	X_0	S_0	Y_0	X	S	Y	X/X_0	X_1	S_1	Y_1	X_1/X_0
ZSM-5-50 + 1/6Sb	64	92	58.9	62	92	57	0.96	76	86	65.4	1.2
ZSM-5-50 + 1/2Sb	64	96	61.5	39	87	34	0.6	70	90	63.0	1.1

по фенолу и, соответственно, выхода фенола. В то же время с ростом содержания в смеси закиси азота снижается степень ее использования в реакции. Двукратный избыток закиси азота является оптимальным по степени конверсии бензола и селективности по фенолу.

Активность катализаторов, как правило, снижается со временем. Совокупность полученных нами данных позволяет заключить, что в реакции окисления активность катализаторов на основе цеолитов, модифицированных ионами разных металлов, падает после 5–7 ч работы на 30–50%. Однако наиболее стабильными среди исследованных катализаторов оказались катализаторы, модифицированные сурьмой.

В табл. 5 представлены результаты изучения первоначальной активности цеолита с добавкой ионов сурьмы, после 5 ч работы и после регенерации при температуре 850 °С в течение 2 ч в токе воздуха. Начальную конверсию бензола (X_0), селективность по отношению к фенолу (S_0) и выход фенола (Y_0) определяли через 30 мин после начала подачи на катализатор стандартной реакционной смеси. Из приведенных данных можно видеть, что в ходе реакции через 5 ч работы катализатора конверсия бензола (X) снижается, что свидетельствует об уменьшении активности образца. Отношение величины данной конверсии бензола к ее начальному значению характеризует стабильность работы катализатора (X/X_0). Активность снижается всего на 10–15%, а после регенерации начальная активность катализатора, как по общей конверсии бензола (X_1), так и по выходу фенола (Y_1) превышает активность исходного образца на 7–10%. Такая закономерность сохраняется и после 4–5 циклов работы катализатора с периодической его регенерацией. Из данных табл. 5 также видно, что образец состава ZSM-5-50 + 1/6Sb, обладающий более низкой начальной активностью по сравнению с образцом состава ZSM-5-50 + 1/12Sb, оказался более стабильным,

а после регенерации обеспечил более высокий выход фенола, но при меньшей селективности.

Представленные результаты показывают, что использование в реакции окисления бензола в фенол катализаторов на основе цеолита ZSM-5, модифицированного ионами сурьмы, обеспечивает, по сравнению с введением других добавок, увеличение конверсии бензола и выхода фенола на 7–10% с одновременным снижением образования побочных продуктов с 7 до 1–2%. Наиболее заметный эффект дает введение малых количеств ионов сурьмы. В этом случае снижение активности в ходе реакции для образцов, содержащих менее 1 вес. % сурьмы, составляет всего 7–15% по сравнению с 30–50% для других образцов. Увеличение температуры и времени предварительной прокалки катализатора до 850–900 °С, также как и повышение температуры проведения реакции, приводит к росту общей конверсии бензола и выхода фенола с одновременным некоторым снижением селективности по фенолу и, соответственно, возрастанием количества побочных продуктов и продуктов глубокого окисления. Стабильность работы катализатора обеспечивается его периодической регенерацией, причем начальная активность образца после его прокалывания в токе воздуха при температуре 800–850 °С превышает по степени конверсии и выходу фенола активность исходного катализатора

2.2. Закись азота как альтернативный окислитель в реакции прямого окисления бензола в фенол на Me-ZSM-5 цеолитах с низким содержанием ионов Me

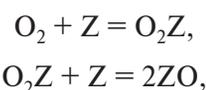
В литературе существуют различные точки зрения относительно природы активных центров и механизма активации закиси азота на катализаторах. Например, в работах [5–9, 14–16] по исследованию окисления бензола в фенол в присутствии железосодержащих катализаторов ZSM-5 с малым содержанием ионов железа показано, что

активными являются так называемые α -центры железа, на которых при разложении закиси азота образуется атомарный кислород, являющийся весьма активным в реакциях окисления. По данным, приведенным в работах [10–12], некоторые из ряда металлсодержащих ZSM-5 цеолитов проявляют достаточно высокую активность в окислении бензола в фенол при содержании металла в цеолите порядка 0.1–0.2 вес. %. Как было показано в работах Кустова и соавт. [17–20], а также в работе [21], активными в окислении бензола в фенол являются ZSM-5 цеолиты, подвергнутые высокотемпературной обработке. Было установлено, что такая обработка образцов приводит к снижению концентрации брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) и к росту концентрации сильных льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), на которых активация и разложение закиси азота протекает весьма эффективно и сопровождается образованием адсорбированных атомов кислорода, обладающих высокой активностью в реакции окисления бензола. К тому же селективность образования фенола возрастает со снижением концентрации активных ЛКЦ до значений менее 10^{19} центров/грамм цеолита [21], что соответствует концентрации примерно 0.1% от суммарного количества ионов алюминия и кремния в цеолите.

Несмотря на различие данных о природе активных центров, можно отметить общее свойство всех катализаторов, проявляющих высокую эффективность в мягком окислении бензола закисью азота, а именно низкую концентрацию активных центров. В этом случае активные центры цеолита достаточно удалены друг от друга и фактически являются изолированными или единичными. Это обстоятельство, по-видимому, является решающим, так как в присутствии массивных оксидных катализаторов не обнаружено существенного различия между действием закиси азота и кислорода как окислителей. Кроме того, кислород при окислении бензола, например, в присутствии массивного Fe_2O_3 [8] проявил себя более активным окислителем, чем закись азота, однако в обоих случаях имело место лишь глубокое окисление бензола до CO_2 и воды. Природа такого различия между кислородом и закисью азота при окислении бензола в присутствии исследованных катализаторов становится более очевидной, если для описания закономерностей адсорбции и разложения закиси азота на цеолитах использовать

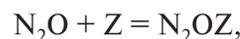
модель активной поверхности с изолированными и/или единичными активными центрами, достаточно удаленными друг от друга.

В этом случае разницу в адсорбционных и окислительных свойствах между кислородом и закисью азота на наиболее эффективных катализаторах окисления бензола в фенол можно объяснить тем, что диссоциация адсорбированных молекул кислорода будет маловероятна, так как для этого необходимо наличие соседнего активного центра в соответствии со схемой:

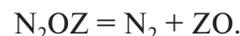


где Z – активный центр катализатора.

Для молекулы закиси азота наличие рядом двух активных центров необязательно, поскольку она может адсорбироваться и на единичном центре поверхности, например, по реакции



с образованием в результате последующего разложения адсорбированного атома кислорода:



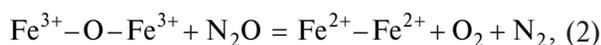
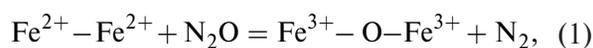
Учитывая, что энергия связи в молекуле закиси азота (38–40 ккал/моль) существенно ниже энергии связи атомов в молекуле кислорода (118 ккал/моль), разложение адсорбированных молекул закиси азота может стационарно протекать при достаточно низких (250–350 °С) температурах с образованием атомарного адсорбированного кислорода. При большом расстоянии между активными центрами на поверхности цеолита возможность рекомбинации атомов кислорода, образовавшихся при диссоциации закиси азота, является маловероятной при умеренных температурах. Как было показано в проведенном исследовании взаимодействия закиси азота с ZSM-5 цеолитами [16], энергия активации реакции рекомбинации атомов кислорода, образовавшихся при разложении закиси азота, составляет ≈ 60 ккал/моль, что соответствует температурам, существенно превышающим интервал температур, при котором происходит процесс парциального окисления бензола закисью азота.

Таким образом, с точки зрения кинетической теории при адсорбции и последующем разложении молекулы закиси азота возможно образование атомарной формы кислорода, отличающейся

оптимальной прочностью связи с поверхностью катализатора, необходимой для проведения мягкого окисления углеводородов, в частности бензола. С учетом более высокого значения энергии связи в молекуле кислорода трудно предположить, что такая форма атомарного кислорода может образоваться на единичных центрах при адсорбции кислорода, по крайней мере, в области температур, при которых протекает реакция парциального окисления молекул ароматических углеводородов. Это, по-видимому, может являться одной из главных причин того, что кислород менее эффективен, чем закись азота в реакциях мягкого окисления в присутствии катализаторов с низкой концентрацией активных центров.

В пользу такого объяснения различия между закисью азота и кислорода как окислителей в реакции окисления бензола в фенол в присутствии катализаторов с изолированными активными центрами свидетельствуют кинетические закономерности разложения закиси азота на цеолитах с низким содержанием активных центров, т.е. изолированными активными центрами.

Как впервые показано в работе [22], разложение закиси азота на цеолите типа FeY с выделением N_2 и O_2 в газовую фазу может протекать по окислительно-восстановительному механизму без стадии рекомбинации адсорбированных атомов кислорода:



где $k_{\text{окис}}$ — константа стадии окисления (1), $k_{\text{восст}}$ — константа стадии восстановления (2).

При стационарном протекании реакции, когда скорости стадий окисления и восстановления равны, скорость разложения закиси азота $V = -dP_{N_2O}/dt$ (где P_{N_2O} — давление) будет описываться уравнением вида

$$V = k_{\text{восст}} k_{\text{окис}} P_{N_2O} / (k_{\text{восст}} + k_{\text{окис}}),$$

где $k_{\text{окис}}$ — константа стадии окисления (1), $k_{\text{восст}}$ — константа стадии восстановления (2).

Если активные центры на поверхности катализатора изолированы друг от друга, то молекула закиси азота может выступать как в качестве окислителя, так и восстановителя. При этом авторы работы [22] показали, что скорость разложения

закиси азота описывается простым кинетическим уравнением первого порядка:

$$-dP_{N_2O}/dt = k_{\text{восст}} C_0 P_{N_2O},$$

где C_0 — концентрация $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$ центров, которая при стационарном протекании процесса разложения закиси азота существенно не отличается от начальной концентрации активных центров цеолита типа FeY вследствие практически полного окисления активных центров, $Fe^{2+} - Fe^{2+}$ в $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$, так как $k_{\text{окис}}$ значительно больше $k_{\text{восст}}$, что подтверждается данными, полученными в экспериментах по изменению веса образца непосредственно в ходе реакции разложения N_2O . Было зафиксировано увеличение веса образца, соответствующее практически полностью его окисленной форме, что обусловлено тем, что лимитирующей стадией процесса разложения N_2O является стадия (2) восстановления мостиковых $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$ центров, которые локализованы в содалитовых ячейках цеолита типа FeY. По этой причине регенерация $Fe^{2+} - Fe^{2+}$ центров в результате рекомбинационной десорбции кислорода является практически невозможной в отличие от классического механизма разложения закиси азота в присутствии оксидных катализаторов [23], что также подтверждается результатами экспериментов по изотопному обмену активного кислорода [22]. При этом энергия активации разложения закиси азота на цеолите типа FeY (38 ккал/моль) практически равна величине энергии связи в молекуле закиси азота (38–40 ккал/моль), что существенно ниже энергии активации разложения закиси азота в газовой фазе (59–65 ккал/моль) [24].

Окислительно-восстановительный механизм разложения закиси азота был впоследствии рассмотрен в качестве основного в присутствии металл-цеолитных катализаторов как в работах по исследованию окисления бензола в фенол закисью азота [25–28], так и в теоретических исследованиях разложения закиси азота и окисления бензола закисью азота методом теории функционала плотности [29, 30]. Детальный механизм адсорбции и взаимодействия на единичных центрах поверхности для ряда модельных систем был исследован также в работах [31–34].

Таким образом, наиболее вероятной, в случае поверхности с единичными активными центрами, является точечная (или одно-центровая) модель адсорбции и разложения закиси азота по окислительно-восстановительному механизму, где закись азота может быть не только окислителем, но и восстановителем. В этом случае становится понятной, по крайней мере, с кинетической точки зрения более высокая эффективность закиси азота как окислителя в реакциях парциального окисления углеводородов на катализаторах с низкой (0.1–0.2%) концентрацией активных центров по сравнению с эффективностью молекулярного кислорода, так как его локализация на одиночном центре возможна только в слабосвязанной молекулярной форме [20], концентрация которой в области температур выше 300 °С практически равна нулю. Поэтому конверсия бензола при окислении молекулярным кислородом на исследованных катализаторах, характеризующихся достаточно удаленными друг от друга активными центрами, не превышает, как правило, 1–3%.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые эффективные катализаторы окисления бензола в фенол на основе ZSM-5 цеолитов, модифицированных сурьмой. Предложена точечная модель активации закиси азота, позволяющая объяснить ее более высокую эффективность в качестве окислителя по сравнению с молекулярным кислородом в реакции прямого окисления бензола в фенол в присутствии катализаторов с низкой концентрацией активных центров.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122040500058-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук Ю.А. Кумольный способ получения фенола и ацетона. Л.: Химия, 1983.
2. Закошанский В.М. // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII. № 4. С. 53.
3. Iwamoto M., Hirata J., Matsukami K., Kagawa S. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 6. P. 903. <https://doi.org/10.1021/j100229a001>
4. Suzuki E., Nakashiro K., Ono Y. // Chem. Lett. 1988. V. 17. P. 953. <https://doi.org/10.1246/cl.1988.953>
5. Panov G.I., Sobolev V.I., Kharitonov A.S. // J. Mol. Catal. 1990. V. 61. P. 85. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85197-P](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85197-P)
6. Sobolev V.I., Panov G.I., Kharitonov A.S. et al. // J. Catal. 1993. V. 139. P. 435. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1038>
7. Харитонов А.С., Панов Г.И., Соболев В.И. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 6. С. 1512.
8. Panov G.I., Sheveleva G.A., Kharitonov A.S. et al. // Appl. Catal. A. 1992. V. 82. P. 31. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80003-U](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80003-U)
9. Харитонов А.С., Панов Г.И., Соболев И.И. // Успехи химии. 1992. Т. 61. вып. 11. С. 2062.
10. Удалова О.В., Быховский М.Я., Шибанова М.Д., Селезнев В.А., Кули-заде А.М., Корчак В.Н. // Наука и технология углеводородов. 2001. № 6. С. 60.
11. Удалова О.В., Фирсова А.А., Шибанова М.Д., Селезнев В.А., Кули-заде А.М., Корчак В.Н. // Там же. 2002. № 1. С. 23.
12. Корчак В.Н., Удалова О.В., Шибанова М.Д., Селезнев В.А., Кули-заде А.М., Сильченкова О.Н. Способ окисления бензола в фенол: Патент РФ 2184722. 2001. // Б.И. 2002. № 19.
13. Кучеров А.В., Слинкин А.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 9. С. 1687.
14. Ivanov A.A., Chernyavsky V.S., Gross M.I. et al. // Appl. Catal. A. 2003. V. 249. P. 327. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00224-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00224-2)
15. Chernyavsky V.S., Pirutko I.V., Uriarte A.K., Kharitonov A.S., Panov G.I. // J. Catal. 2007. V. 245. P. 466. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.10.023>
16. Pirutko I.V., Chernyavsky V.S., Starokon E.V. et al. // Appl. Catal. B. 2009. V. 91. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.021>
17. Kustov L., Tarasov A., Bogdan V., Tyrlov A., Fulmer J. // Catal. Today. 2000. V. 61. P. 123. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00354-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00354-0)
18. Tarasov A.L., Kustov L.M., Tyrlov A.A., Kuli-zade A.M., Sholobenko V.L. // Proc. 4th World Congress on Oxidation Catalysis. Potsdam (Germany). 2001. P. 151.
19. Kustov L.M., Tarasov A.L., Kuli-zade A.M., Tyrlov A.A. // Ibid. P. 153.
20. Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Кустов А.Л. // ЖФХ. 2021. V. 95. № 9. P. 1339. <https://doi.org/10.31857/S0044453721090119>
21. Ouvang C., Li Y., Li J. // Catalysts. 2019. V. 9. № 1. P. 44. <https://doi.org/10.3390/catal9010044>
22. Fu C.M., Korchak V.N., Hall W.Keith // J. Catal. 1981. V. 68. P. 166. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90049-X)
23. Winter E.R.S. // Ibid. 1974. V. 34. P. 431. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90056-6)
24. Reuben B.G., Linnett J.W. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 1543.
25. Wood B.R., Reiner J.A., Bell A.T. et al. // J. Catal. 2004. V. 224. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.025>

26. *Yakovlev A.L., Zhidomirov G.M., van Santen R.A.* // *Catal. Lett.* 2001. V. 75. P. 45.
27. *Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Renken A.* // *J. Catal.* 2004. V. 222. P. 389.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.012>
28. *Zhdanov V.P.* // *Surf. Rev. Lett.* 2009. V. 16. № 5. P. 757. <https://doi.org/10.1142/S0218625X09013116>
29. *Ryder J.A., Chakroborty A.K., Bell A.T.* // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 7059.
<https://doi.org/10.1021/jp014705e>
30. *Ryder J.A., Chakroborty A.K., Bell A.T.* // *J. Catal.* 2003. V. 220. P. 84.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00275-6)
31. *Дохлаикова Н.В., Озерин С.А., Доронин С.В. и др.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 6. С. 72.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060024>
32. *Дохлаикова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 7. С. 76.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22070044>
33. *Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 7. С. 63.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20070067>
34. *Дохлаикова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 67.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070025>

OXIDATION OF BENZENE TO PHENOL BY NITROUS OXIDE OVER Me-ZSM-5-ZEOLITES WITH A LOW CONCENTRATION OF ACTIVE SITES. ROLE OF SINGLE ACTIVE SITES

V. N. Korchak^{a*}, A. M. Kuli-zade^b, O. N. Silchenkova^a, O. V. Udalova^a

^a*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Moscow, Russia*

^b*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*E-mail: korchak@chph.ras.ru

The ZSM-5 zeolites with Si/Al ratio 50 and 80 (ZSM-5-50 и ZSM-5-80) modified by Ca-, Sr-, Cr-, Mn- и Sb-ions were synthesized and investigated in oxidation of benzene to phenol. It was shown that more active and selective in direct oxidation of benzene by nitrous oxide are catalysts containing about 0.1–0.2% of Sb. It formally corresponds to substitution of 1/12 and 1/6 ions of H-ions by Sb-ions in ratio 1 : 1 of zeolite. Yield of phenol equal to 61.2% was obtained at 450°C and contact time 1 sec. with selectivity to phenol 96% in the presence of (ZSM-5-50 + 1/12 Sb) sample. It is about twice as much than an average value of yield reported in literature for other Me-ZSM-5 catalysts. Also, (ZSM-5-50 + 1/6 Sb) sample revealed much higher stability than other catalysts based on ZSM-5 zeolites. A model of nitrous oxide activation over single active sites (located very distant from each other) of the catalyst is suggested. The suggested model of single site adsorption and catalysis allows explain more higher efficiency of nitrous oxide as oxidant than that of molecular oxygen in reaction of direct oxidation of benzene to phenol, especially over catalysts with a low concentration (less than 0.1%) of [Me]-ions.

Keywords: benzene, phenol, zeolite, catalysis. oxidation, nitrous oxide, single active site.

REFERENCES

1. Yu. A. Bruk, Kumol'nii sposob poluchenia fenola I acetona. L.: Khimia (1983).
2. V. M. Zakoshanskii, Ros. Khim. Zh. **LII**, 53 (2008).
3. M. Iwamoto, J. Hirata, K. Matsukami, S. Kagawa, J. Phys. Chem. **87**, 903 (1983).
<https://doi.org/10.1021/j100229a001>
4. E. Suzuki, K. Nakashiro, Y. Ono, Chem. Lett. **17**, 953 (1988).
<https://doi.org/10.1246/cl.1988.953>
5. G. I. Panov, V. I. Sobolev, A. S. Kharitonov, J. Molec. Catal. **61**, 85 (1990).
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85197-P](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85197-P)
6. V. I. Sobolev, G. I. Panov, A. S. Kharitonov, et al., J. Catal. **139**, 435 (1993).
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1038>
7. A. S. Kharitonov, G. I. Panov, V. I. Sobolev, et al., Appl. Catal. A **82**, 31 (1992).
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80003-U](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80003-U)
8. G. I. Panov, G. A. Sheveleva, A. S. Kharitonov, V. N. Romannikov, L. A. Vostrikova, Appl. Catal. A **82**, 31 (1992).
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80003-U](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80003-U)
9. A. S. Kharitonov, V. I. Sobolev, G. I. Panov, Russ. Chem. Rev. **61**, 1130 (1992).
10. O. V. Udalova, M. Ya. Bykhovskii, M. D. Shibanova, et al., Nauka i Tekhnologia Uglevodorodov № 6, 60 (2001).
11. O. V. Udalova, A. A. Firsova, M. D. Shibanova, et al., Nauka i Tekhnologia Uglevodorodov № 1, 23 (2002).
12. V. N. Korchak, O. V. Udalova, M. D. Shibanova, et al., Sposob okislenia benzola v fenol, Patent R.F. № 2184722 (2001) // В.И. 2002. № 19.
13. A. Y. Kucherov, A. A. Slinkin, Russ. Chem. Rev. **61**, 925 (1992).
14. A. A. Ivanov, V. S. Chernyavsky, M. I. Gross, et al., Appl. Catal. A **249**, 327 (2003).
15. V. S. Chernyavsky, I. V. Pirutko, A. K. Uriarte, et al., J. Catal. **245**, 466 (2007).
16. I. V. Pirutko, V. S. Chernyavsky, E. V. Starokon, et al., Appl. Catal. B: Env. **91**, 174 (2009).
17. L. Kustov, A. Tarasov, V. Bogdan, A. Tyrlov, Fulmer J. Catal. Today **61**, 123 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00354-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00354-0)
18. A. L. Tarasov, L. M. Kustov, A. A. Tyrlov, et al., Proc. 4th World Congress on Oxidation Catalysis. Potsdam, Germany P. 151 (2001).
19. L. M. Kustov, A. L. Tarasov, A. M. Kuli-zade, A. A. Tyrlov, Proc. 4th World Congress on Oxidation Catalysis. Potsdam, Germany P. 153 (2001).
20. L. M. Kustov, A. L. Tarasov, A. L. Kustov, Russ. J. Phys. Chem. A **95**, 9 1798 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S0036024421090119>
21. Cui Ouyang, Yingxia Li, Jianwei LI, Catalysts **9**, 44 (2019).
<https://doi.org/10.3390/catal9010044>
22. C. M. Fu, V. N. Korchak, Hall W. Keith, J. Catal. **68**, 166 (1981).
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90049-X)
23. E. R. S. Winter, J. Catal. **34**, 431 (1974).
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90056-6)
24. B. G. Reuben, J. W. Linnett, Trans. Faraday Soc. **55**, 1543 (1959).

25. B. R. Wood, J. A. Reiner, A. T. Bell, et al., *J. Catal.* **2004**, **224**, 148 (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.025>
26. A. L. Yakovlev, G. M. Zhidomirov, R. A. van Santen, *Catal. Lett.* **75**, 45 (2001).
27. D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *J. Catal.* **2004**, **222**, 389 (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.012>
28. V. P. Zhdanov, *Surface Rev. Lett.* **16**, 757 (2009).
<https://doi.org/10.1142/S0218625X09013116>
29. J. A. Ryder, A. K. Chakroborty, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7059 (2002).
<https://doi.org/10.1021/jp014705e>
30. J. A. Ryder, A. K. Chakroborty, A. T. Bell, *J. Catal.* **220**, 84 (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00275-6)
31. N. V. Dokhlikova, S. A. Ozerin, S. V. Doronin, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 461 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030137>
32. N. V. Dokhlikova, A. K. Gatin, S. Y. Sarvadi, et al., *Russ. J. Phys. Chem B* **16**, 772 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040042>
33. M. V. Grishin, A. K. Gatin, S. Y. Sarvadi, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 697 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040065>
34. N. V. Dokhlikova, A. K. Gatin, S. Y. Sarvadi, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 732 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040023>

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 7*H*-ДИФУРАЗАНОФУРОКСАНОАЗЕПИНА И 7*H*-ТРИФУРАЗАНОАЗЕПИНА

© 2024 г. А. И. Казаков^{1,*}, Д. Б. Лемперт¹, А. В. Набатова¹, Е. Л. Игнатьева¹,
Д. В. Дашко², В. В. Разносчиков¹, Л. С. Яновский^{1,3}

¹ФИЦ ПХФ и МХ Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

³Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 16.02.2023

После доработки 15.03.2023

Принята к публикации 20.03.2023

Изучена термическая стабильность N-метильных производных 7*H*-дифуразанофуроксаноазепина и 7*H*-трифуразаноазепина в неизотермическом и изотермическом режимах. Определены формально-кинетические закономерности распада и температурные зависимости констант скоростей реакций. Сопоставлена термическая стабильность метильных, аминных, аллильных, цианометильных и пропаргильных производных фуразаноазепинов.

Ключевые слова: 7*H*-дифуразанофуроксаноазепин, 7*H*-трифуразаноазепин, N-метильные производные фуразаноазепинов, термический распад, кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X24040043 EDN: VFHJIF

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых энергоемких соединений продолжает оставаться предметом тщательного изучения как с точки зрения прикладного применения, так и как фундаментальная задача препаративной органической химии [1–6]. Одной из основных эксплуатационных характеристик энергетических соединений, особенно построенных на базе высокоэнтальпийных N-гетероциклов [7–9] является их термическая стабильность.

В течение последних нескольких лет проведен цикл работ по исследованию термической стабильности производных дифуразанофуроксаноазепинов и трифуразаноазепинов с различными N-заместителями [10–13]. Рассматриваемые соединения перспективны для применения в различных областях техники как высокоэнтальпийные полиазотистые соединения с относительно низким кислородным коэффициентом.

Изучение термической стабильности энергоемких веществ — одна из основных задач в изучении их свойств. Описаны закономерности термораспада ряда производных дифуразанофурокса-

ноазепинов и трифуразаноазепинов с различными N-заместителями. В частности, в работах [10, 14–16] изучена кинетика тепловыделения в реакциях термического разложения соединений 7-амин-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)NH₂**), 7-аллил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)Al**), 7-аллил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzAl**), 7-цианометил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)CH₂CN**), 7-цианометил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzCH₂CN**), 7-пропаргил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)Prg**) и 7-пропаргил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzPrg**) (рис. 1) и установлена связь термической стабильности исследуемых соединений со строением их молекул. Недавно была исследована кристаллическая структура, определена экспериментальная энтальпия образования и на основе этих данных оценена энергоэффективность 7-метил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)CH₃**) и 7-метил-

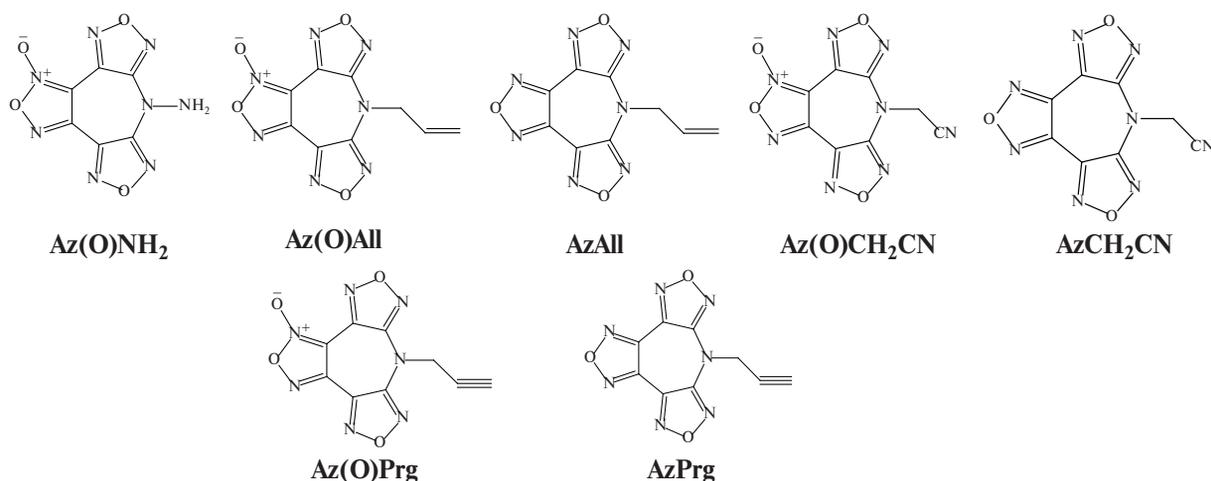
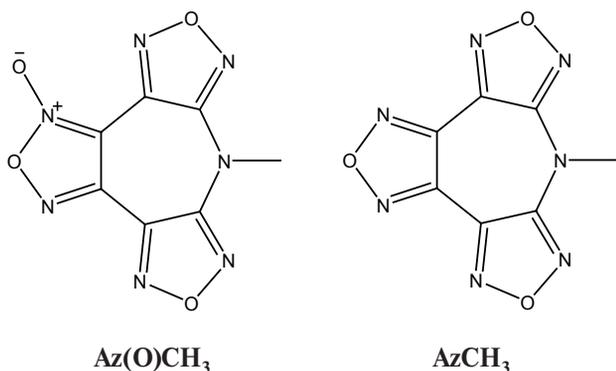


Рис. 1. Структуры N-замещенных производных 7H-дифуразанофуроксаноазепина и 7H-трифуразаноазепина.

7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина ($AzCH_3$) [17]:



Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции термического разложения $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ получали из 7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина и 7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина соответственно по реакции с бромистым метилом. Высокая чистота продуктов подтверждается результатами элементного анализа и данными ЯМР-спектроскопии [17].

Методики, примененные в процессе исследования кинетики тепловыделения при термических превращениях синтезированных соединений в изотермических условиях на автоматическом дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-2 [18] и в неізотермическом режиме с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 (Netzsch, Germany), описаны в работах [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении $AzCH_3$

На рис. 2 представлены результаты по кинетике реакции термического разложения $AzCH_3$, полученные методом термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). На кривой ДСК при разложении образца $AzCH_3$ наблюдаются три эндотермических пика. До плавления наблюдается полиморфный переход при температуре 54.4 °С с теплотой, равной –11.83 Дж/г. Второй эндотермический пик при температуре 155.5 °С связан с плавлением, теплота процесса составляет –72.56 Дж/г. Далее с ростом температуры наблюдается только начало экзотермического разложения, параллельно с которым происходит испарение образца, и наблюдается третий эндотермический пик при температуре 238 °С, соответствующий полному испарению образца с суммарным эндотермическим эффектом, равный –123 Дж/г.

Для получения данных, необходимых для расчета глубины разложения исследуемого соединения как функции температуры и времени, проведено изучение кинетики реакции в изотермических условиях с определением закона зависимости скорости реакции от глубины разложения и зависимости кинетических констант от температуры. Полученные экспериментальные кинетические кривые зависимости выделения тепла Q_t при разложении соединения $AzCH_3$ в интервале температур 235–288 °С в изотермических условиях описываются уравнением реакции первого порядка (рис. 3):

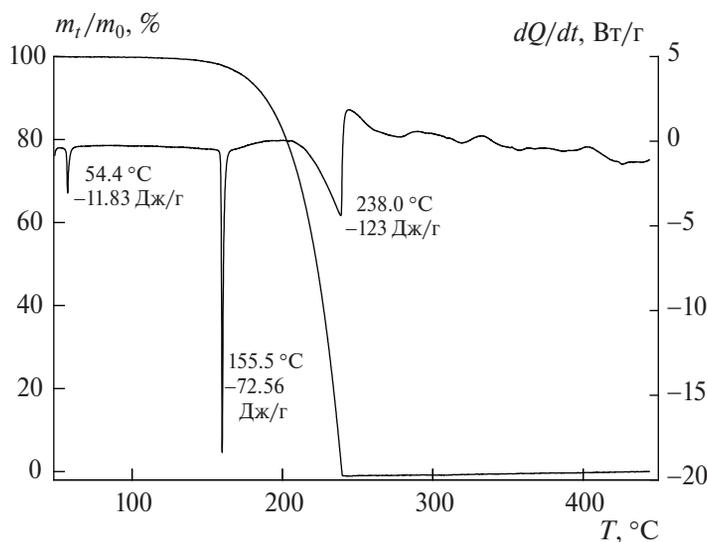


Рис. 2. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении AzCH_3 . Масса навески ~ 2 мг, скорость нагрева – 5 К/мин, скорость продувки аргоном – 40 мл/мин.

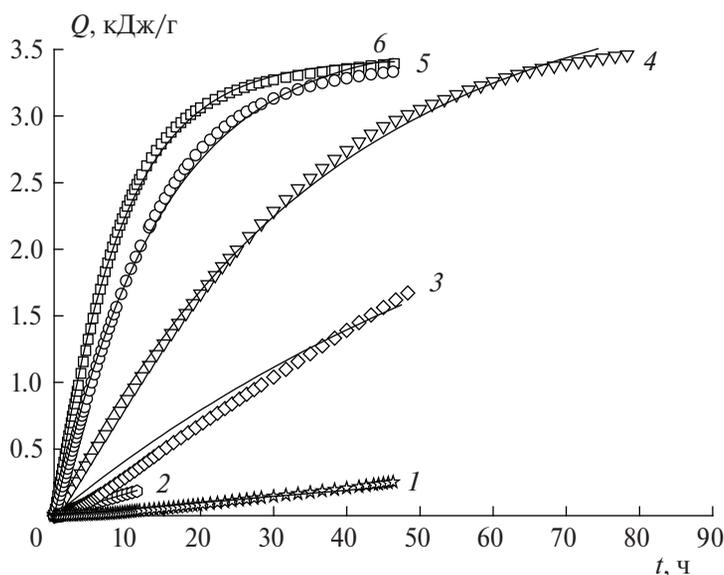


Рис. 3. Кинетические зависимости количества тепла Q_t , выделившегося при термическом разложении соединения AzCH_3 , от времени t , при различных температурах: 1 – 235.4, 2 – 251.2, 3 – 261.7, 4 – 270.4, 5 – 281.2, 6 – 288.4 °C. Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по уравнению (1).

$$Q_t = Q_0 [1 - \exp(-k_1 t)], \quad (1)$$

где k_1 – константа скорости реакции первого порядка,

$$Q_t = \int_0^t (dQ/dt) dt$$

– величина количества тепла, выделившегося к моменту времени t , определенная численным интегрированием кривых зависимости скорости тепловыделения, от нулевого до текущего момента времени t и

$$Q_0 = \int_0^{\infty} (dQ/dt) dt$$

– полная теплота разложения, полученная численным интегрированием кривых зависимости скорости тепловыделения от нулевого до времени завершения процесса разложения. Установлено, что количество теплоты Q_0 реакции терморазложения соединения AzCH_3 составляет около 3.5 кДж/г.

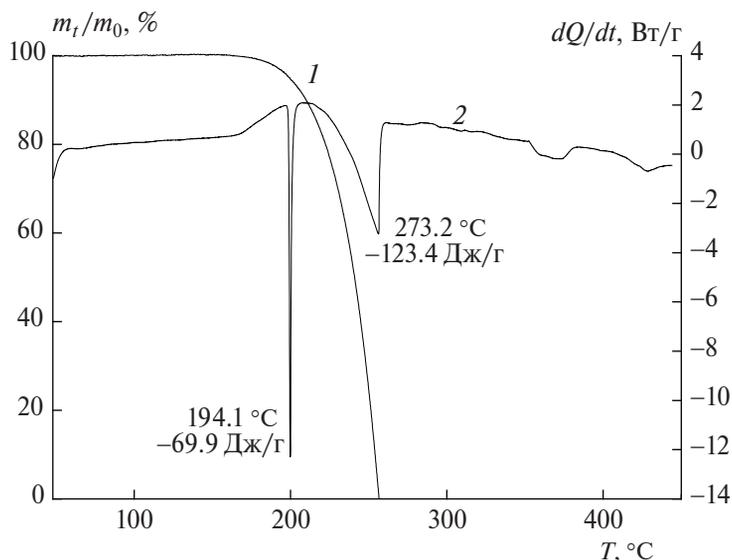


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$. Масса навески ~ 2 мг, скорость нагрева – 5 К/мин, скорость продувки аргоном – 40 мл/мин.

Таблица 1. Значения константы скорости реакций термического разложения AzCH_3 и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$

Параметры	Значения параметров					
	AzCH_3					
$T, ^\circ\text{C}$	235.4	251.2	261.7	270.4	281.2	288.4
$k_1 \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	0.51	1.2	3.5	7.4	19	28
	$\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$					
$T, ^\circ\text{C}$	215	220	231.4	234.8	240.2	245.2
$k_1 \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	0.88	1.3	4.2	6.1	9.7	13
$k_2 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	9.6	12	29	34	42	61

Величины константы скорости реакции термического разложения AzCH_3 найдены при сопоставлении экспериментальных кинетических кривых и рассчитанных по уравнению (1) с применением программы Origin (табл. 1). Температурная зависимость константы скорости представлена в виде

$$k_1 = 10^{12.9 \pm 1.1} \exp[(-187.5 \pm 11.0) \cdot 10^3 / RT].$$

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$

На рис. 4 приведены результаты по кинетике реакции термического разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$, полученные методами термографии (ТГ) и ДСК.

На кривой ДСК наблюдается два эндотермических пика. Первый из них при температуре 194.1 °C соответствует плавлению соединения, теплота этого процесса равна –69.9 Дж/г. Вторым эндотермический пик на кривой ДСК отвечает процессу испарения вещества, параллельно с ко-

торым протекает экзотермическая реакция его термического разложения. Суммарное количество теплоты, соответствующее второму пику при температуре 273.2 °C составляет –123.4 Дж/г. Итоговая потеря массы близка к 100% за счет образования газообразных продуктов разложения и испарения исходного соединения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$. В отличие от $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$, который разлагается в твердой фазе без предварительного плавления, соединения AzCH_3 и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ разлагаются с заметными скоростями, лишь перейдя в жидкую фазу.

Полученные экспериментальные кривые зависимости скорости реакции разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ от глубины разложения в интервале температур 188.8–250.0 °C в изотермических условиях представлены на рис. 5. Форма кривых с максимумом скорости при примерно 50%-ной глубине разложения на этом рисунке свидетельствует о протекании процесса разложения по закону автокаталитической реакции первого порядка:

$$d\eta/dt = k_1(1 - \eta) + k_2(1 - \eta)\eta$$

где

$$\eta = \int_0^t (dQ/dt) dt / \int_0^\infty (dQ/dt) dt$$

– глубина реакции;

$$d\eta/dt = dQ/dt / \int_0^\infty (dQ/dt) dt$$

– скорость реакции в момент времени t ; k_1, c^{-1} – константа скорости некаталитической реакции,

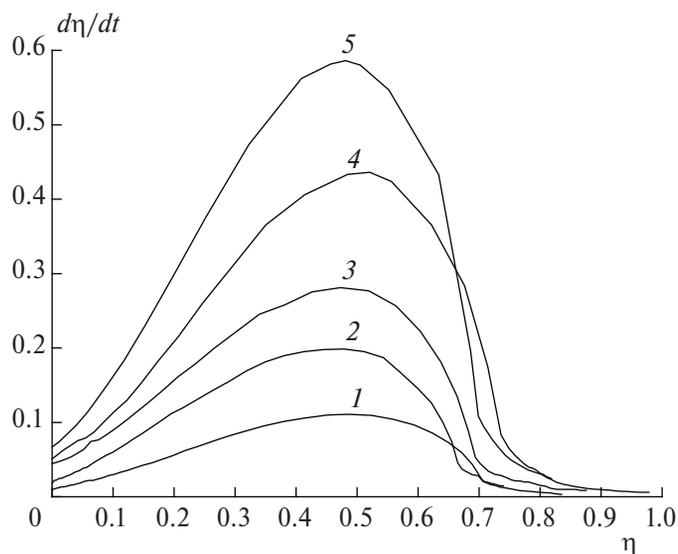


Рис. 5. Зависимость скорости реакции термического разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ от глубины разложения при различных температурах: 1 – 220.2, 2 – 231.4, 3 – 234.8, 4 – 240.2, 5 – 245.2 °С.

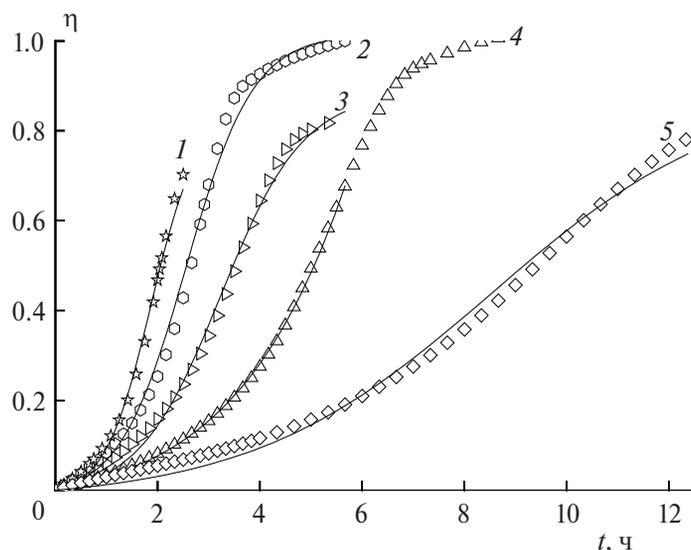


Рис. 6. Кинетические кривые зависимости глубины разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ от времени при различных температурах: 1 – 245.2, 2 – 240.2, 3 – 234.8, 4 – 231.4, 5 – 215.2 °С. Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по уравнению (2).

k_2, c^{-1} – константа скорости каталитической реакции. Полный тепловой эффект реакции термического разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ в изотермических экспериментах в запаянных ампулах составляет около 2.5 кДж/г.

В интегральное уравнение зависимости глубины разложения в автокаталитической реакции первого порядка от времени:

$$\eta = \frac{(k_1/k_2) \{ \exp[(k_1 + k_2)t] - 1 \}}{[1 + (k_1/k_2)] \exp[(k_1 + k_2)t]}, \quad (2)$$

входят два неизвестных параметра: константы скорости некаталитической, k_1 и каталитической, k_2 , стадий реакции.

Применение программы Origin позволяет методом подбора значений k_1 и k_2 построить расчетную кривую зависимости глубины разложения от времени с минимальным отклонением расчетных значений от экспериментальных (рис. 6).

Результатом такого подбора является установление значений констант k_1 и k_2 для каждой конкретной температуры эксперимента (табл. 1). Установленные температурные зависимости

констант скорости представлены в виде $k_1 = 10^{14.9 \pm 0.4} \exp[(-195.8 \pm 4.4) \cdot 10^3/RT]$, $k_2 = 10^{9.7 \pm 0.5} \times \exp[(-122.2 \pm 4.6) \cdot 10^3/RT]$.

Варьирование отношения величины массы навески к величине внутреннего объема ампулы m/V в интервале $1.5-3.0 \cdot 10^{-2}$ г/см³ в процессе исследования разложения соединений **AzCH₃** и **Az(O)CH₃** не повлияло на величину степени автокатализа. Следовательно, увеличение со временем скорости разложения как **AzCH₃**, соединений и **Az(O)CH₃** происходит за счет накопления конденсированных продуктов разложения.

Значения температуры в изотермических экспериментах на микрокалориметре, при которых наблюдаются измеримые скорости реакции при разложении **Az(O)CH₃** (215–250 °С), существенно меньше соответствующих температур при разложении **AzCH₃** (235–290 °С). Более низкая термостабильность **Az(O)CH₃** связана с наличием в его молекуле фуроксанового цикла.

Величины константы скорости начальной реакции [10, 14–16] термического превращения при 250 °С в ряду исследованных ранее и в настоящей статье соединений **Az(O)Prg** : **Az(O)All** : **AzPrg** : **Az(O)CH₂CN** : **Az(O)NH₂** : **Az(O)CH₃** : **AzAll** : **AzCH₃** : **AzCH₂CN** соотносятся как 430 : 90 : 26 : 2 : 1 : 0.64 : 0.15 : 0.04 : 0.01. За единицу принята константа скорости реакции разложения **Az(O)NH₂**. Здесь в парах **AzR** и **Az(O)R** наблюдается такая закономерность, что термостабильность компонентов **AzR** значительно выше, чем у их **Az(O)R** аналогов за счет того, что, во-первых, фуразановые циклы, входящие в состав молекул **AzR**, более термостабильны по сравнению с фуроксановым циклом в составе молекул **Az(O)R** и, во-вторых, бирадикальное промежуточное соединение, образующееся при распаде фуроксанового цикла, может инициировать реакцию полимеризации в соединениях, содержащих кратные связи в заместителе R, как это имеет место в случае соединений **Az(O)Prg** и **Az(O)All** с минимальной термической стабильностью среди изученных производных азепинов, представленных на рис. 1.

В табл. 2 приведены величины времени достижения 1%-ной глубины разложения всех исследованных соединений **AzR** и **Az(O)R** при 250 °С. Расчет проводили по формуле

$$t = k_2^{-1} \ln[(0.01 + k_1/k_2)/(0.99k_1/k_2)]$$

Таблица 2. Величины времени достижения 1%-ной глубины реакции разложения исследуемых соединений при 250 °С

Соединение	Время	Соединение	Время
Az(O)Prg	0.67 с	Az(O)CH₃	5 мин
Az(O)All	3.2 с	AzAll	27 мин
AzPrg	23 с	AzCH₃	1.9 ч
Az(O)CH₂CN	2.3 мин	AzCH₂CN	6.2 ч
Az(O)NH₂	4.7 мин		

для автокаталитической реакции первого порядка в предположении, что $\eta_0 = k_1/k_2 \ll 1$, и по формуле

$$t = -\ln(0.99)/k_1$$

для реакции первого порядка.

Решение о возможности практического использования исследованных соединений следует принимать в зависимости от условий предполагаемого температурного режима их эксплуатации.

ВЫВОДЫ

1. Разложение 7-Метил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzCH₃**) в температурном интервале 235–288 °С протекает с тепловыделением по закону реакции первого порядка. Менее термостабильное соединение 7-Метил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепин (**Az(O)CH₃**) разлагается с тепловыделением по закону автокаталитической реакции первого порядка в температурном интервале 215–250 °С.

2. Установлено, что температуры плавления и теплоты плавления для **AzCH₃** и **Az(O)CH₃** составляют 155.5 °С, –72.56 Дж/г и 194.1 °С, –69.9 Дж/г соответственно.

3. Величины константы скорости начальных стадий реакции термического превращения при 250 °С в ряду исследованных соединений **Az(O)Prg** : **Az(O)All** : **AzPrg** : **Az(O)CH₂CN** : **Az(O)NH₂** : **Az(O)CH₃** : **AzAll** : **AzCH₃** : **AzCH₂CN** соотносятся как 430 : 90 : 26 : 2 : 1 : 0.64 : 0.15 : 0.04 : 0.01. Термостабильность вышеперечисленных соединений определяется наличием или отсутствием в их составе фуроксановых циклов, наличием связи N–N азепинового цикла с заместителем, наличием кратных связей в заместителе и фазовым состоянием (твердая или жидкая фаза), в котором протекает процесс разложения.

Работа выполнена по темам госзадания, темы № 124020100045-5 и № 124013100856-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zlotin S.G., Churakov A.M., Egorov M.P. et al. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 6. P. 731. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.001>
2. Klapötke T.M. *Chemistry of High-Energy Materials*. 6th Ed. Berlin: De Gruyter, 2022. <https://doi.org/10.1515/9783110739503>
3. 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>
4. Dalinger I.L., Shkineva T.K., Vatsadze I.A. et al. // *FirePhysChem. (China)*. 2021. V. 1. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.04.005>
5. Zhou J., Zhang J., Wang B. et al. // *Ibid.* 2022. V. 2. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.09.005>
6. Muravyev N.V., Meerov D.B., Monogarov K.A. et al. // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 421. Article 129804. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129804>
7. Sinditskii V.P., Yudin N.V., Fedorchenko S.I. et al. // *Thermochim. Acta.* 2020. V. 691. P. 178703. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178703>
8. Zhang J., Hou T.J., Zhang L., Luo J. // *Org. Lett.* 2018. V. 20. № 22. P. 7172. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03107>
9. Larin A.A., Shaffer A.V., Epishina M.A. et al. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. V. 3. № 8. P. 7764. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01162>
10. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № S13. С. 1657. <https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>
11. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
12. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 5. С. 11.
13. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // *Хим. физика.* 2024. Т. 43. № 1. С. 66.
14. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 5. С. 3.
15. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 9. С. 3.
16. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // *Хим. физика.* 2024. Т. 43. № 3. С. 47.
17. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 9. С. 20.
18. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // *Тр. Шестой Всесоюз. конф. по калориметрии.* Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.

KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF METHYL DERIVATIVES OF 7H-DIFURAZANOFUXANOAZEPINE AND 7H-TRYFURASANOAZEPINE

A. I. Kazakov^{a*}, D. B. Lempert^a, A. V. Nabatova^a, E. L. Ignatieva^a,
D. V. Dashko^b, V. V. Raznoschikov^a, L. S. Yanovskiy^{a, c}

^aFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia;

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

^cMoscow Energetic Institute, 111250, Moscow

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

The thermal stability of N-methyl derivatives of 7H-difurasanofuroxanoazepine and 7H-trifurazanoazepine in non-isothermal and isothermal modes has been studied. Formal-kinetic regularities of decomposition and temperature dependences of reaction rate constants have been determined. The thermal stability methyl, propargyl, cyanomethyl, allyl and amine derivatives of azepines is compared.

Keywords: 7H-difurasanofuroxanoazepine, 7H-trifurazanoazepine, N-methyl derivatives of azepines, thermal decomposition, kinetics.

REFERENCES

1. S. G. Zlotin, A. M. Churakov, M. P. Egorov, et al., *Mendeleev Communications*, **31** (6), 731 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.001>
2. T. M. Klapötke, *Chemistry of High-Energy Materials*. 6th ed. Berlin: de Gruyter GmbH (2022).
<https://doi.org/10.1515/9783110739503>
3. M. S. Klenov, A. A. Guskov, O. V. Anikin et al., *Angew. Chem.* **55** (38), 11472 (2016).
<https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
4. I. L. Dalinger, T. K. Shkineva, I. A. Vatsadze, et al., *FirePhysChem.* **1** (2), 83 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.04.005>
5. Jing Zhou, Junlin Zhang, Bozhou Wang, et al., *FirePhysChem.*, **2**, 83 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fpc.2021.09.005>
6. N. V. Muravyev, D. B. Meerov, K. A. Monogarov, et al., *Chem. Eng. J.* **421**, 129804 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129804>
7. V. P. Sinditskii, N. V. Yudin, S. I. Fedorchenko, et al., *Thermochimica Acta*, **691**, 178703 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178703>
8. J. Zhang, T. J. Hou, L. Zhang, J. Luo, *Org. Lett.* **20** (22), 7172 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03107>
9. A. A. Larin, A. V. Shaffer, M. A. Epishina, et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3** (8) 7764 (2020).
<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01162>
10. A. I. Kazakov, D. B. Lempert, A. V. Nabatova, et al., *Russ. J. Appl. Chem.* **92** (12), 1696 (2019).
11. 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>
12. 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>
13. D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **18** (1), 172 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010256>
14. 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>
15. 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>
16. A. I. Kazakov, D. B. Lempert, A. V. Nabatova, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **18** (2), 436 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S199079312402009X>
17. 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>
18. L. N. Galperin, Yu. R. Kolesov, L. B. Mashkinov, Yu. E. Turner, Differential automatic calorimeters (DAC) for various purposes, *Proceedings of the Sixth All-Union Conference on Calorimetry*. Tbilisi: Metsniereba, P. 539 (1973).

УДК 544.431.2+547.795

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ФУРОКСАНОВ ОТ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2024 г. Г. М. Назин¹, А. И. Казаков^{1*}, А. В. Набатова¹, Л. Л. Ферштат², А. А. Ларин²¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19.02.2023

После доработки 15.03.2023

Принята к публикации 20.03.2023

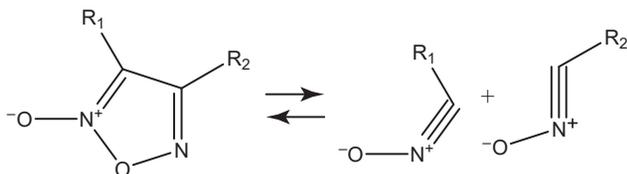
Манометрическим и калориметрическим методами измерены скорости разложения дифенилфуроксана и ряда 4-нитро-3-алкилфуроксанов в разбавленных растворах. Ни в одном случае не было обнаружено роста скорости реакции при увеличении полярности растворителя, что соответствует отсутствию возрастания дипольного момента молекулы при образовании переходного состояния. На основании этого результата сделан вывод о бирадикальном механизме распада неконденсированных дизамещенных фуроксанов в растворах.

Ключевые слова: фуроксаны, термическое разложение, влияние растворителя, механизм реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X24040053 **EDN:** VFFUPO

ВВЕДЕНИЕ

Термическое разложение неконденсированных дизамещенных фуроксанов (ФО) всегда приводит к образованию двух молекул нитрилоксидов (НО):



при димеризации которых получается исходный фуроксан [1]. Распад и димеризация являются взаимно обратными реакциями, и в соответствии с принципом микроскопической обратимости они должны иметь одинаковый механизм, т.е. одинаковое строение переходного состояния (ПС) в случае одностадийной реакции или одинаковый промежуточный продукт при ступенчатом распаде.

Важно отметить, что НО являются типичными представителями 1,3-диполярных соединений, реакция присоединения которых по кратным связям широко используются в органической химии. По этой причине исследованию механизма димеризации НО в литературе уделялось большое внимание. Правилom сохранения орбитальной сим-

метрии $\pi[4+2]$ для реакции циклоприсоединения 1,3-диполей разрешен согласованный механизм, т.е. реакция, идущая в одну стадию без образования промежуточных продуктов. Свойственная этим реакциям низкая энергия активации (порядка 80 кДж/моль), найденная для димеризации, казалось бы, подтверждает этот вывод.

Однако, как было показано в работе [2], именно в случае 1,3-диполярного циклоприсоединения с согласованным механизмом может с успехом конкурировать двухстадийный процесс, предусматривающий промежуточное образование бирадикала (БР). Главной причиной снижения энергии активации при бирадикальном механизме является стабилизация БР за счет сопряжения p -электрона свободного радикала с π -системой 1,3-диполя. Кроме того, ступенчатый ход реакции позволяет снизить роль стерических напряжений при образовании переходного состояния. Доказанным (правда, только по результатам квантовохимических расчетов) примером реакции, идущей по бирадикальному механизму, является присоединение метилнитрилоксида к тетрааминноэтилену [3].

К сожалению, определить механизм реакции при экспериментальном исследовании самой ди-

меризации до сих пор не удалось [1, 4–7]. Более определенные результаты были получены при изучении термолиза ФО. В работе [8] установлено, что при разложении в газовой фазе заместители влияют на скорость циклораспада ФО и фуразанов (ФА) противоположным образом. В то же время при согласованном механизме в силу одинаковой разрешенной комбинации молекулярных орбиталей заместители должны влиять на скорость разложения в рядах ФО и ФА в одном направлении. Экспериментальный факт противоположного влияния заместителей был расценен в работе [8] как доказательство бирадикального механизма распада ФО (и, следовательно, их синтеза из НО). Приведенный в работе [4] квантовохимический расчет циклораспада динитрофуроксана подтверждает двухстадийный механизм этой реакции.

Имеется, однако, еще одна возможность экспериментального доказательства бирадикального механизма. В процессе димеризации НО в реагирующей системе происходит заметное уменьшение дипольного момента (μ). Главной причиной этого является замена двух тройных связей $C\equiv N$ ($\mu = 1.4$ Д) на связи $C=N$ ($\mu = 0.45$ Д) и одной донорно-акцепторной связи $N\rightarrow O$, величина дипольного момента которой лежит в пределах 0.5–2.0 Д, на простую связь $N-O$ ($\mu = 0.2$ Д). Изменение дипольного момента должно происходить уже на стадии образования переходного состояния, и поэтому скорость димеризации в полярных растворителях из-за ослабления сольватации ПС должна уменьшаться. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают это заключение. Так, в работе [9] было установлено, что константа скорости димеризации *p*-хлорбензонитрилоксида при температурах 25–50 °С при переходе от такого малополярного растворителя как CCl_4 , относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ) которого при 20 °С равна 2.2, к метанолу ($\epsilon = 21.1$) уменьшается примерно в три раза. Зависимость константы скорости от ϵ небольшая, но хорошо воспроизводится в других растворителях.

При согласованном механизме реакция циклораспада ФО должна иметь ПС с более высоким дипольным моментом, чем у самого ФО, и поэтому скорость циклораспада в полярных средах должна увеличиваться. При бирадикальном механизме начальная стадия заключается в разрыве внутрициклической связи $O-N$ с образованием бирадикала (БР). Причем в ПС происходит

не полный разрыв связи $O-N$, а только частичное ее растяжение, а также небольшое изменение углов гетероцикла и искажение его плоской структуры; все остальные связи при этом сохраняются неизменными. Свободные радикалы не подвержены неспецифической сольватации [10], поэтому скорость реакции при неизменном строении промежуточного бирадикала не должна зависеть от полярности растворителя. Сильное изменение дипольного момента происходит только на стадии диспропорционирования промежуточного БР на две молекулы нитрилоксида. Однако для циклораспада эта реакция будет уже только быстрым вторичным процессом, не влияющим на скорость первичной стадии.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы провести реакцию разложения ряда ФО в растворителях, сильно отличающихся друг от друга по величине ϵ , и на основании полученной зависимости скорости от ϵ подтвердить или отклонить бирадикальный механизм реакции в жидком состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были взяты дифенилфуроксан (1) и четыре нитроалкилфуроксана 4- NO_2 -3-*Alk*-ФО (2) при $Alk = CH_3$ (2а), $n-C_3H_7$ (2б), $n-C_4H_9$ (2в) и *изо*- C_3H_7 (2г). Синтез этих соединений проведен по известным методам, которые описаны в работах [1, 11].

Термолиз ФО с удобной для измерения скоростью протекает при температурах порядка 200 °С. Проблема подбора пригодных для работы при повышенных температурах малолетучих, инертных, стабильных и сильно различающихся между собой по величине ϵ растворителей рассмотрена в работе [12]. В этой работе, в частности, показано, что ряд растворителей, установленный по величине ϵ , определенной при 20 °С, сохраняется и при более высоких температурах.

В соответствии с рекомендациями из работы [12] опыты по разложению проведены в основном в двух растворителях – дифениле (ДФ) и нитробензоле (НБ), химически инертных по отношению к ФО и продуктам их распада и в максимально большой степени различающихся между собой по величине ϵ (2 и 36.5 соответственно). Концентрация вещества во всех случаях составляла 1–2 вес. %.

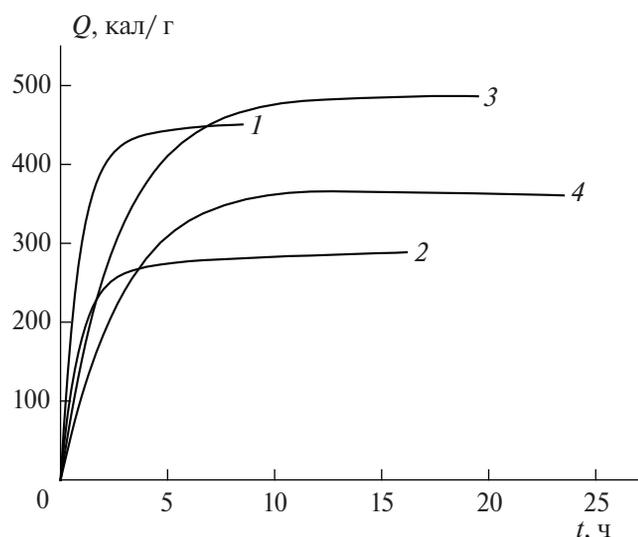


Рис. 1. Кинетические кривые реакции разложения соединения **1** при 234.6 °С в НБ (1) и ДФ (2), и при 200 °С в НБ (3) и ДФ (4).

Соединения **2а–2г**, при разложении которых образуются легкие газообразные продукты, были исследованы манометрическим методом в варианте измерения давления до 40 атм [13]. В случае соединения **1** более удобным оказалось применение калориметрической методики [14]. Для повышения надежности выявления вида кинетической кривой реакцию почти всегда доводили до конца, и закон скорости определяли путем обработки полной кинетической кривой. При этом было установлено, что во всех случаях практически до 100%-ного разложения кинетические кривые описываются уравнением 1-го порядка.

На рис. 1 приведены примеры кинетических кривых термолитиза соединения **1** в ДФ и НБ. Из этого рисунка видно, что скорости разложения **1** в НБ и ДФ при постоянной температуре одинаковые и тепловой эффект реакции в НБ выше, чем в ДФ. Для соединений **2а** и **2г** типичные кинетические кривые в координатах $\eta-t$ ($\eta = P/P_\infty$ – степень превращения, P – текущее, а P_∞ – конечное давление продуктов) показаны на рис. 2. В отличие от соединения **1** реакция разложения соединений **2а** и **2г** в НБ протекает значительно медленнее, чем в ДФ. Константы скорости разложения исследованных соединений при 200 °С и кинетические параметры реакций для **1** и **2а** приведены в табл. 1 и 2.

Полученные экспериментальные данные показывают, что скорость разложения соединения **1** не зависит от изменения полярности среды, а

Таблица 1. Константы скорости разложения соединений **1** и **2а–2г** при 200 °С

Соединение	Среда	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{ДФ}}/k_{\text{НБ}}$
1	расплав	0.18	1.0
	ДФ	0.11	
	НБ	0.11	
2а	газ [8]	0.5	2.8
	расплав	2.1	
	ДФ	2.3	
	PhCN	1.1	
2б	ДФ	1.0	1.7
	НБ	0.6	
	ДФ	0.9	
2в	ДФ	0.9	1.8
	НБ	0.5	
2г	ДФ	7.0	4.0
	НБ	1.7	

Таблица 2. Кинетические параметры реакций разложения соединений **1** и **2а**

Соединение	Среда	$\Delta T, \text{°C}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\lg(A, \text{с}^{-1})$
1	ДФ	203–235	189.5	16.0
2а	газ [8]	200–240	167.4	14.2
	ДФ	180–200	171.6	15.2
	НБ	180–200	177.0	15.4

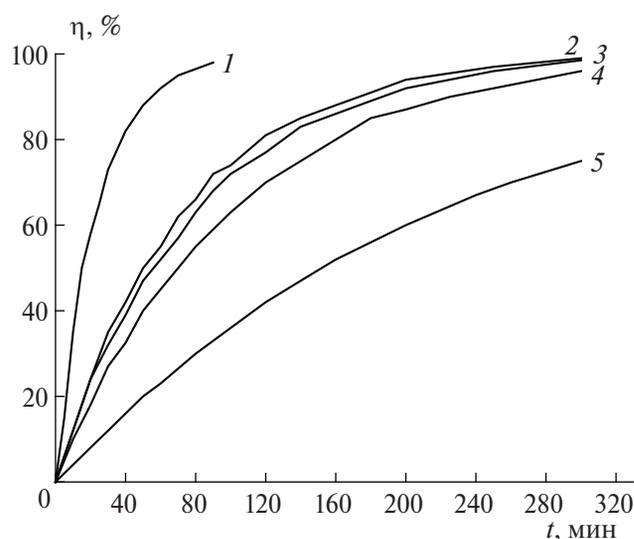


Рис. 2. Кинетические кривые разложения соединений **2г** в ДФ (1) и НБ (4), **2а** в ДФ (2), в расплаве (3) и в НБ (5) при 200 °С.

в случае соединений **2а–г** при увеличении полярности среды она уменьшается. Кроме того, константа скорости разложения **1** при 200 °С примерно на порядок ниже, а энергия активации в ДФ на 20 кДж/моль больше, чем у **2а**.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разложение ФО на две молекулы нитрилоксида является эндотермическим процессом. Выделение тепла, наблюдающееся в опытах с соединением **1**, происходит в результате быстрой изомеризации нитрилоксидов в изоцианаты (см. [1]). Большее тепловыделение в НБ по сравнению с ДФ связано, по-видимому, с большей теплотой сольватации изоцианатов в НБ. Таким образом, данные по тепловыделению согласуются с представлением о распаде ФО на две молекулы НО.

Экспериментальные результаты показывают, что реакции циклораспада соединения **1** в расплаве и в растворах ДФ и НБ имеет практически одинаковую константу скорости, т.е. в этом случае полярность среды не влияет на скорость процесса. Этот факт, отражающий малое изменение дипольного момента в ПС, можно считать, в соответствии с приведенным выше обсуждением, подтверждением ступенчатого механизма. У соединений типа **2** константа скорости при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя не только не возрастает (как это должно быть при одноступенчатом распаде) или остается неизменной (как в случае соединения **1**), но даже уменьшается, что указывает на уменьшение дипольного момента в ПС этих реакций. Единственной причиной такого уменьшения может быть превращение донорно-акцепторной связи $>C=N \rightarrow O$, присутствующей в ФО, в форму свободного нитроксильного радикала $>C=N-O\cdot$. Разные результаты по влиянию растворителей, полученные для **1** и нитропроизводных типа **2**, позволяют предположить, что промежуточный бирадикал может находиться, по крайней мере, в двух изомерных формах: $\cdot O-N=C(R_2)-C(R_1)=N\cdot \rightarrow O$ (БР-1) и $\cdot O-N=C(R_2)-C(R_1)=N-O\cdot$ (БР-2). При этом существует вероятность того, что бирадикал БР-2 может находиться в равновесии с молекулой, имеющей динитрозоэтиленовую структуру: $O=N-C(R_2)=C(R_1)-N=O$ (**3**). В этом случае промежуточным продуктом будет соединение **3**.

Таким образом, первичный распад фуроксанового цикла может протекать, по крайней мере, по двум каналам. При разложении **1** образуется бирадикал БР-1. Электрон на атоме азота в этом бирадикале находится в неустойчивом состоянии, так как его *p*-орбиталь направлена перпендикулярно к *p*-орбиталям связи $C=N$. Поэтому БР-1 легко изомеризуется в более устойчивый БР-2,

свободные радикалы которого стабилизированы системой сопряжения, охватывающей шесть атомов. Стабилизация усиливается, и уровень энергии БР-2 еще больше понижается, если заместители R_3 или R_4 имеют двойные связи и тоже вступают в сопряжение. В линейной структуре бирадикалов заместители R_1 и R_2 легко могут занять положение, необходимое для сопряжения со всей π -системой бирадикала. В фуроксановом цикле такая возможность, как правило, отсутствует, и сопряжение заместителей с π -системой фуроксанового цикла затруднено. По данным рентгеноструктурного анализа, приведенным в работе [1], фенильные группы в соединениях **1** повернуты относительно плоскости гетероцикла на 30° , что затрудняет их сопряжение с гетероциклом. Поэтому при разложении **1** образуется БР-1. Нитрогруппа, находящаяся в положении 4, также, наверняка, вывернута из плоскости фуроксанового цикла. Однако такой поворот нитрогруппы приводит только к усилению ее сопряжения с кольцом. Донорно-акцепторная связь $N \rightarrow O$, образованная из *p*-электронов неподеленной пары азота, охватывает оба атома кислорода и имеет форму диска, лежащего в плоскости нитрогруппы. Чем больше угол между плоскостями нитрогруппы и гетероцикла, тем сильнее сопряжение между ними. Возможно, что благодаря достаточно сильному сопряжению описанная выше изомеризация: $>C=N \rightarrow O \rightarrow >C=N-O\cdot$, происходит в алкилнитрофуоксанах непосредственно в момент образования ПС и уже в первом акте реакции бирадикал образуется в форме БР-2, дипольный момент которого меньше, чем у БР-1. В принципе, при наличии двух заместителей, R_1 и R_2 , способных к сильному сопряжению, вместо БР-2 в переходном состоянии может образовываться динитрозосоединение **3**, дипольный момент которого будет меньше, чем у БР-2. У таких ФО торможение скорости разложения в полярных растворителях должно быть выражено еще сильнее, чем у исследованных моонитропроизводных ФО.

Таким образом, уменьшение скорости термораспада ФО в полярных растворителях может служить показателем степени сопряжения фуроксанового кольца с заместителями. Можно также предположить, что такое сопряжение является одним из главных факторов, регулирующих длину и прочность связи $O-N(O)$, разрыв которой определяет термическую устойчивость фуроксанов.

Длина связи в кристаллических фуруксанах может быть определена рентгенографическим методом. И если она превышает соответствующий показатель в алкилнитропроизводных ($\sim 1.50 \text{ \AA}$), то для такого соединения следует ожидать отрицательного влияния полярности среды на скорость термического разложения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При кинетическом исследовании реакций термического разложения фуруксанов в растворах установлено, что у дифенилфуруксана скорость реакции не зависит от изменения полярности растворителя, а в случае алкилнитрофуруксанов при увеличении полярности среды она уменьшается. Оба факта согласуются с двухстадийным бирадикальным механизмом циклораспада и противоречат гипотезе согласованной реакции. Уменьшение скорости циклораспада соединений **2a–2г** в более полярных растворителях объяснено существованием двух таутомерных форм промежуточного бирадикала: $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{R}_2)-\text{C}(\text{R}_1)=\text{N}\cdot \rightarrow \text{O}$ и $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{R}_2)-\text{C}(\text{R}_1)=\text{N}-\text{O}\cdot$. Вторая, энергетически более выгодная и имеющая меньший дипольный момент форма образуется в переходном состоянии реакции благодаря сильному сопряжению гетероцикла с нитрогруппой.

Полученные результаты подтверждают также предположение, что сопряжение с заместителями является одним из главных факторов, регулирующих длину и прочность связи O–N(O), разрыв которой определяет термическую устойчивость фуруксанов.

Работа выполнена в рамках госзадания, темы № 124020100045-5 и № 124013100856-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуруксанов. Структура и синтез. М.: Наука, 1996.
2. Firestone R.A. // J. Chem. Soc. A. 1970. V. 9. P. 1570. <https://doi.org/10.1039/J19700001570>
3. Siadati S.A. // Tetrahedron Lett. 2015. V. 56. P. 4857. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.06.048>
4. Ферумат Л.Л., Хакимов Д.В., Махова Н.Н. // Изв. АН, Сер. хим. 2015. Т. 64. № 2. С. 415. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0878-6>
5. Larin A.A., Fershtat L.L., Ananyev I.V. et al. // Tetrahedron Lett. 2017. V. 58. P. 3993. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.09.013>
6. Makhova N.N., Fershtat L.L. // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. P. 2317. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.04.070>
7. Larin A.A., Fershtat L.L., Makhova N.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2020. V. 56. P. 607. <https://doi.org/10.1007/s10593-020-02706-4>
8. Прокудин В.Г., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // ДАН СССР. 1980. Т. 255. № 4. С. 917.
9. Barbaro G., Battaglis A., Dondoni A. // J. Chem. Soc. B. 1970. P. 588. <https://doi.org/10.1039/J29700000588>
10. Энтелис С.Г., Тугер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
11. Fershtat L.L., Struchkova M.I., Goloveshkin A.S. et al. // Heteroat. Chem. 2014. V. 25. P. 226. <https://doi.org/10.1002/hc.21166>
12. Назин Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 30. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010118>
13. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060121>
14. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // Тр. Шестой Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.

DEPENDENCE OF THE DECOMPOSITION RATE OF FUROXANES ON THE POLARITY OF THE SOLVENT

G. M. Nazin^a, A. I. Kazakov^{a*}, A. V. Nabatova^a, L. L. Fershtat^b, A. A. Larin^b

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Russia*

^b*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, the Russian Academy of Sciences,
47 Leninsky Prospekt, Moscow, 119991, Russia*

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

The decomposition rates of diphenylfuroxane and a number of 4-nitro-3-alkyl-furoxanes in dilute solutions were measured by manometric and calorimetric methods. In no case, an increase in the reaction rate was detected with an increase in the polarity of the solvent, which corresponds to the absence of an increase in the dipole moment of the molecule during the formation of a transition state. Based on this result, a conclusion is made about the biradical mechanism of decomposition of uncondensed disubstituted furoxanes in solutions.

Keywords: furoxanes, thermal decomposition, solvent effect, reaction mechanism.

REFERENCES

1. L. I. Khmelnitsky, S. S. Novikov, T. I. Godovikova, *Chemistry of furoxans. Structure and synthesis* (Nauka, Moscow, 1996) [in Russian].
2. R. A. Firestone, *J. Chem. Soc. A* **9**, 1570 (1970). <https://doi.org/10.1039/J19700001570>
3. S. A. Siadati, *Tetrahedron Lett.* **56**, 4857 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.06.048>
4. L. L. Fershtat, D. V. Khakimov, N. N. Makhova, *Izv. AN, Ser. Him.* **64**, 415 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0878-6> [in Russian].
5. A. A. Larin, L. L. Fershtat, I. V. Ananyev, N. N. Makhova, *Tetrahedron Lett.* **58**, 3993 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.09.013>
6. N. N. Makhova, L. L. Fershtat, *Tetrahedron Lett.* **59**, 2317 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.04.070>
7. A. A. Larin, L. L. Fershtat, N. N. Makhova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **56**, 607 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10593-020-02706-4>
8. V. G. Prokudin, G. M. Nazin, G. B. Manelis, *Dokl. AN SSSR.* **255**, 917 (1980) [in Russian].
9. G. Barbaro, A. Battaglis, A. Dondoni, *J. Chem. Soc. (B).* **588** (1970). <https://doi.org/10.1039/J29700000588>
10. S. G. Entelis, R. P. Tiger, *Kinetics of reactions in the liquid phase* (Khimiya, Moscow, 1973) [in Russian].
11. L. L. Fershtat, M. I. Struchkova, A. S. Goloveshkin, I. S. Bushmarinov, N. N. Makhova, *Heteroat. Chem.* **25**, 226 (2014). <https://doi.org/10.1002/hc.21166>
12. G. M. Nazin, V. V. Dubikhin, I. L. Dalinger, A. I. Kazakov, and A. V. Nabatova, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 74 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121010115>
13. G. M. Nazin, V. V. Dubikhin, T. K. Goncharov, A. I. Kazakov, A. V. Nabatova, and A. V. Shastin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 483 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121030283>
14. L. N. Galperin, Yu. R. Kolesov, L. B. Mashkinov, Yu. E. Turner, *Proc. Sixth All-Union Conf. on Calorimetry* (Metsniereba, Tbilisi, 1973), p. 539 [in Russian].

УДК 544.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ *I*-ПРОПИЛЬНЫЙ И *N*-ПРОПИЛЬНЫЙ РАДИКАЛЫ

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

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

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

*E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 20.07.2023

Вычислительными методами квантовой химии исследованы энергетические пути возможных реакций распада и изомеризации *изо*-пропильного (*i*-C₃H₇) и *н*-пропильного (*n*-C₃H₇) радикалов. Методами B3LYP, M062X, MP2и CBS-QB3 локализованы стационарные точки на поверхности потенциальной энергии системы, содержащей пропильные радикалы. Выявлен ряд промежуточных соединений, образующихся при изомеризации и распаде пропильных радикалов, получена информация об их структуре и термодинамических параметрах. По результатам исследований построена диаграмма энергетических уровней рассматриваемой системы.

Ключевые слова: пропильные радикалы, пропан, пропилен, окисление, поверхность потенциальной энергии, диаграмма энергетических уровней.

DOI: 10.31857/S0207401X24040065 EDN: VENXWM

ВВЕДЕНИЕ

Окислительная конверсия газовых смесей, содержащих углеводороды, является базисом процессов получения энергии и химической переработки природного газа, на котором основано решение многих прикладных задач газохимии и горения [1–7]. Поскольку окисление углеводородов – сложный процесс, включающий большое количество реакций с участием различных промежуточных соединений, для детального понимания механизма этих процессов необходимо иметь достоверную информацию о структуре и путях превращения интермедиатов, в том числе свободных радикалов.

В связи с тем, что концентрации радикалов, ответственных за развитие цепей в процессах окисления углеводородов, очень низки, а времена их жизни коротки, прямое экспериментальное определение путей их превращения представляет собой крайне сложную техническую задачу. Развитие теоретических методов химической кинетики и

квантовой химии сделали теорию химической активности и реакционной способности эффективным инструментом изучения кинетики и механизмов реакций, в частности таких сложных по содержанию реакций, как мономолекулярные превращения алкильных радикалов. В настоящее время используя возможности вычислительной химии, в частности методы теории функционала плотности (DFT), такие как B3LYP [8–10], M062X [11, 12], *ab initio* методы MP2 [13, 14] и CBS [15–19], можно оценить возможные пути превращения реагентов, а также обнаружить ранее неизвестные химически активные частицы и сравнительно стабильные соединения.

Известно, что при термическом газофазном окислении углеводородов образуются атомы и радикалы, которые являются основными носителями цепи в этих процессах [20–23]. В ряду парафиновых углеводородов пропан представляет особый интерес, являясь первым представителем ряда, содержащим группу –CH₂–. Поэтому

понимание механизмов горения и пиролиза пропана важно для создания адекватной реакционной схемы процессов окислительной конверсии всего ряда алканов. Пропан – первый представитель гомологического ряда, способный образовывать первичный радикал C_3H_7 , имеющий два изомера – $n-C_3H_7$ (*n*-пропильный) и $i-C_3H_7$ (*изо*-пропильный), которые являются важными промежуточными частицами в процессах, протекающих в атмосфере, а также при горении углеводородов. Эти радикалы, образуемые при взаимодействии пропана с активными частицами, возникающими при его окислении, имеют высокую реакционную способность и могут распадаться как по C–C-, так и по C–H-связям. Последнее свойство может оказывать существенное влияние на природу промежуточных и конечных продуктов реакции.

В связи с этим целью настоящего исследования было, используя вычислительные методы [24–32] установить возможные промежуточные соединения, образуемые при изомеризации и распаде пропильных радикалов, и получить информацию об их структуре и термодимических параметрах.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для проведения расчетов использовали программный комплекс Gaussian 16 [33]. Ввод исходных параметров реагентов и просмотр результатов счета проводили с применением программы визуализации Gauss View 6.1 [34].

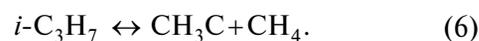
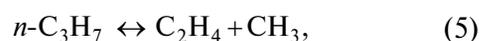
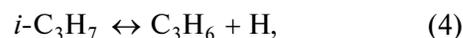
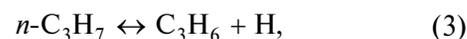
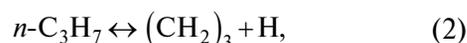
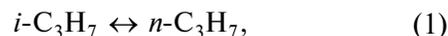
Исследование энергетически возможных путей превращения пропильных радикалов $n-C_3H_7$ и $i-C_3H_7$ на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы проводили методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP. С целью уточнения термодимических величин все локализованные экстремумы были пересчитаны с применением гибридного функционала более высокого уровня, M062X, в также *ab initio* методом MP2, учитывающим значения корреляционной энергии электронов. Для методов B3LYP, M062X и MP2 использовали наборы базисных функций 6-31G(*d,p*), 6-311+G(2*d,p*) [35] и aug-cc-pVTZ [36]. Минимальный набор базисных функций 6-31G(*d,p*) применяли в основном для первоначального скрининга и локализации основных экстремумов на ППЭ с целью получения ее качественных характеристик. Более широкие наборы базисных

функций, (6-311+G(2*d,p*) и aug-cc-pVTZ) применяли для получения более точных количественных результатов. В ряде случаев использовали также метод CBS-QB3. Все расчеты термодимических и структурных параметров проводили для температуры $T = 298.15$ К и давления $P = 1$ атм.

Каждая оптимизированная структура была проверена на соответствие переходному состоянию (TS, Transition State) или локальному минимуму путем анализа частот гармонических колебаний. При этом использовали метод Берни [37] и процедуры STQN-QST2 [38, 39], а при необходимости уточнения продуктов и реагентов, соответствующих найденным переходным состояниям, применяли процедуру расчета внутренней координаты реакции (IRC, intrinsic reaction coordinate) [40, 41], заложенную в программный код Gaussian 16.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При окислении пропана в результате его взаимодействия с различными присутствующими в системе радикалами первоначально образуются *изо*- и *нормальный* пропильные радикалы. В ходе дальнейшего развития цепного процесса с участием этих радикалов происходит образование различных промежуточных и конечных продуктов реакции. В связи с принципиальной ролью пропильных радикалов в процессе окисления пропана была исследована ППЭ, описывающая эти радикалы, продукты их изомеризации и распада, а также реакции, в которые они могут вступать. Были определены переходные состояния для следующих реакций



Расчеты показали, что глобальному энергетическому минимуму рассматриваемой системы соответствует *i*-пропильный радикал.

На рис. 1 приведена энергетическая диаграмма полной энергии интермедиатов относительно

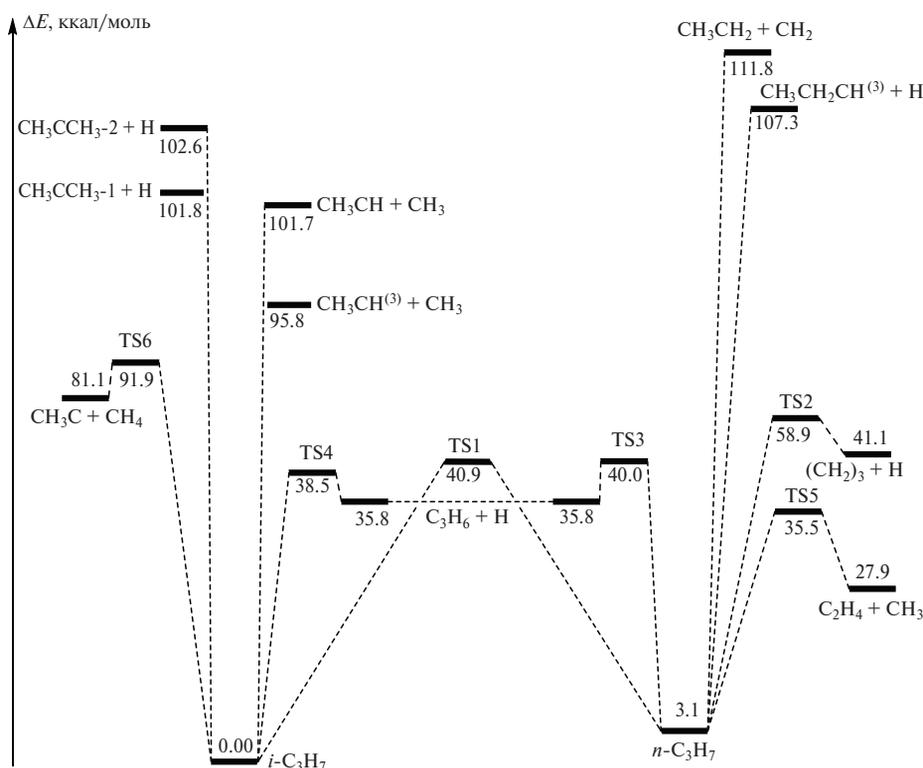


Рис. 1. Диаграмма полной энергии интермедиатов относительно $i\text{-C}_3\text{H}_7$, рассчитанная методом M062X/6-311+G(2d,p). TS1–TS6 – переходные состояния; $\text{CH}_3\text{CCH}_3\text{-1}$ и $\text{CH}_3\text{CCH}_3\text{-2}$ – два конформера диметилкарбена.

энергетического уровня радикала $i\text{-C}_3\text{H}_7$, рассчитанная методом M062X/6-311+G(2d,p). Как видно из этого рисунка, отсутствуют переходные состояния в каналах реакций образования CH_3CCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH} + \text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} + \text{H}$. Переходные состояния для этих реакций нами не были обнаружены, а сканирование ППЭ по сечению указанных реакций показало монотонный рост энергии и отсутствие максимума. Можно предположить, что обратные реакции протекают без барьера.

Поскольку процесс окисления пропана протекает в температурном интервале 550–900 К, было интересно сравнить результаты расчетов при различных температурах. Расчеты методом M062X/6-311+G(2d,p) значений энергии активации и тепловых эффектов реакций (3) и (4) для $T = 570$ К и $P = 1$ атм, показали, что отклонение от значений, рассчитанных для $T = 298$ К не превышает величины 0.2 ккал/моль. Следовательно, результаты расчетов, полученные для $T = 298$ К, можно использовать и для более высоких температур.

В табл. 1 приведены относительные значения энтальпии интермедиатов, рассчитанные различ-

ными методами с использованием разных базисов. За точку отсчета приняты значения, полученные для радикала $i\text{-C}_3\text{H}_7$.

Структура CH_3CH , рассчитанная методом MP2 в базисе aug-cc-pVTZ, не была локализована. При использовании этого базиса сразу образуется этилен без промежуточного образования CH_3CH . Как видно из табл. 1, изменение энтальпии при образовании переходного состояния (TS4) для реакции $i\text{-C}_3\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$, рассчитанное методом B3LYP, имеет отрицательное значение ($\Delta H = -0.2$ ккал/моль), что указывает на недооценку энергетического барьера этим методом.

Путем внутримолекулярного переноса атома водорода изомеры пропильного радикала могут превращаться друг в друга. Исследование реакции изомеризации i -пропильного радикала в n -пропильный радикал показало наличие двух конформеров для $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (второй конформер на диаграмме не представлен). Разность значений полной энергии этих конформеров $n\text{-C}_3\text{H}_7$, рассчитанная методом M062X/6-311+G(2d,p), не превышает величины 1 ккал/моль. Локализовано переходное состояние TS1 для реакции образования более стабильного конформера, структура которого пока-

Таблица 1. Значения энтальпии интермедиатов (ΔH , ккал/моль) относительно *i*-C₃H₇, рассчитанные методами B3LYP, M062X, MP2

Система	Расчет в базисе G-311+G(2d,p)			Расчет в базисе aud-cc-pVTZ		
	B3LYP	M062X	MP2	B3LYP	M062X	MP2
<i>iso</i> -C ₃ H ₇	0	0	0	0	0	0
<i>n</i> -C ₃ H ₇	3.9	3.2	2.5	4.0	3.3	2.4
CH ₃ CH ₂ +CH ₂	108.9	112.4	114.2	108.8	111.9	115.7
CH ₃ CH ₂ CH ⁽³⁾ +H	111.2	107.9	104.6	111.5	108.0	107.6
CH ₃ CH+CH ₃	98.0	102.3	103.7	97.9	101.7	
CH ₃ CH ⁽³⁾ +CH ₃	93.9	96.4	96.2	93.9	96.0	99.4
CH ₃ CCH ₃ -1+H	103.0	102.4	101.1	103.1	102.4	102.4
CH ₃ CCH ₃ -2+H	103.7	103.2	102.0	103.8	103.3	103.4
(CH ₂) ₃ +H	48.1	41.7	38.7	47.5	41.1	37.8
C ₂ H ₄ +CH ₃	24.6	28.5	25.8	24.4	28.3	27.3
C ₃ H ₆ +H	37.9	36.4	30.3	37.8	36.5	31.8
CH ₃ C+CH ₄	77.3	81.7	84.2	77.4	81.6	86.0
TS1	40.7	40.9	41.9	40.3	40.6	40.4
TS2	60.5	58.9	61.5	60.0	58.6	59.1
TS3	39.3	40.0	42.7	39.1	40.0	42.9
TS4	37.7	38.5	40.8	37.5	38.5	41.0
TS5	31.8	35.5	40.7	31.6	35.4	41.2
TS6	88.9	91.9	96.2	88.8	91.6	99.0

Примечание. В скобках указана мультиплетность молекулярной структуры.

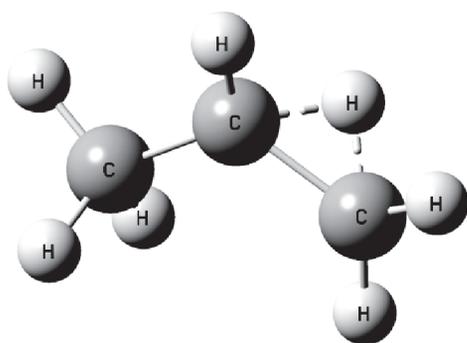


Рис. 2. Переходное состояние реакции изомеризации *i*-C₃H₇ → *n*-C₃H₇, рассчитанное методом M062X/6-311+G(2d,p).

зана на рис. 2. Достаточно высокое значение TS1 (~41 ккал/моль) для практически термонеutralной реакции внутримолекулярного переноса атома водорода связано с высокой энергией напряжения при образовании трехчленного цикла в переходном состоянии реакции изомеризации.

Теоретическое исследование реакций с участием пропильных радикалов проводилось в работе [30]. Сравнение полученных нами значений энергии активаций с данными работы [30], в которой для оптимизации геометрии при расчетах электронной структуры в реакциях без отщепления

атома водорода использовали метод CCSD(T)/cc-pVTZ, а в реакциях с отщеплением атома водорода – метод MP2/6-311++G(d,p), представлено в табл. 2. За энергию активации нами принималась разность полных энергий, включающих электронные и тепловые энергии переходного состояния и реагентов ($E_a = E_{\text{тс}} - E_{\text{реаг}}$).

В работе [42], в которой полная оптимизация геометрии переходных состояний выполнялась на уровне CCSD/6-311++G(3df,2p), для теплового эффекта реакции (1), *i*-C₃H₇ ↔ *n*-C₃H₇, получено значение $\Delta H = 2.99$ ккал/моль. Расчеты, проведенные в данном исследовании, дают близкую величину, равную 3.10 ккал/моль. Взятая из работы [42] экспериментально полученное значение теплового эффекта реакции (3), *n*-C₃H₇ ↔ C₃H₆ + H, составляет $\Delta H = 31.6$ ккал/моль. Расчеты, проведенные в нашем исследовании, дают близкую величину, равную 32.7 ккал/моль.

В работе [43] для верхнего предела разности энергий активации между двумя положениями присоединения (реакции (3) и (4)) при $T = 298$ К приводится экспериментально определенное значение, равное 1.8 ккал/моль. Наши расчеты дают 1.5 ккал/моль.

Таблица 2. Сравнение рассчитанных значений энергии активации (ΔE , ккал/моль) с данными работы [30]

Реакция	По данным работы [30]	Расчет в данной работе
$C_3H_6 + H \rightarrow n-C_3H_7$	4.2	4.2
$C_3H_6 + H \rightarrow i-C_3H_7$	2.4	2.7
$i-C_3H_7 \rightarrow n-C_3H_7$	41.0	40.9
$n-C_3H_7 \leftrightarrow C_2H_4 + CH_3$	30.7	32.4

Примечательными являются частицы, локализованные на ППЭ анализируемой системы, структуры которых приведены на рис. 3. Метилкарбеновый радикал CH_3C представляет собой малоизученную частицу, для которой отсутствует даже точное значение теплоты образования [44]. Образование дуплетной частицы CH_3C возможно по реакции мономолекулярного распада *i*-пропильного радикала:



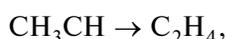
для которой локализовано переходное состояние TS6 (рис. 1). Энергия активации этой реакции, рассчитанная методом M062X/6-311+G(2*d*,*p*), составила 91.9 ккал/моль.

Расчеты показали, что радикал CH_3C может с достаточно малым значением энергии активации превратиться в винильный радикал по реакции



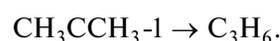
Значения энергии активации такого перехода, рассчитанные методами B3LYP/6-31G(*d*,*p*), M062X/6-31G(*d*,*p*) и CBS-QB3 составили 6.4, 6.1 и 5.1 ккал/моль. Соответствующие тепловые эффекты реакции, рассчитанные этими методами, составили -46.6 , -48.3 и -49.7 ккал/моль соответственно.

Образование метилкарбенового радикала CH_3CH , для которого основным состоянием является триплетное, наблюдалось в ряде экспериментов при диссоциации этильного радикала авторами работы [45]. Наши расчеты показали, что существует также и синглетное состояние. Разница между значениями энтальпии триплетного и синглетного состояний CH_3CH , рассчитанная различными методами с использованием разных базисов, составляет 4.0–7.5 ккал/моль (табл. 1). Исследована также возможность реакции изомеризации синглетной частицы CH_3CH в этилен:



и локализовано переходное состояние для этой реакции. Расчеты энергии активации методами B3LYP/6-31G(*d*,*p*), M062X/6-31G(*d*,*p*) и CBS-QB3 дали значения 1.3, 0.3 и 0.8 ккал/моль соответственно. Соответствующие этим значениям тепловые эффекты этой реакции составили -74.3 , -75.2 и -75.2 ккал/моль.

По мнению авторов работы [46], возможно образование диметилкарбена CH_3CCH_3 при термическом распаде пропана. Для этой частицы нами локализовано два конформера (рис. 1). Рассмотрена возможность изомеризации более стабильного радикала CH_3CCH_3-1 в пропилен и локализовано переходное состояние этой реакции:



Расчеты энергии активации этой реакции методами B3LYP/6-31G(*d*,*p*), M062X/6-31G(*d*,*p*) и CBS-QB3 дали значения 7.0, 5.8 и 6.2 ккал/моль. Рассчитанные этими же методами тепловые эффекты реакции составили -66.5 , -67.6 и -68.0 ккал/моль. Следует отметить, что, хотя существование вышеуказанных частиц подтверждено экспериментально, их реакции в известных механизмах окисления пропана не учитываются.

Проанализирована также реакция изомеризации циклопропана в пропилен:

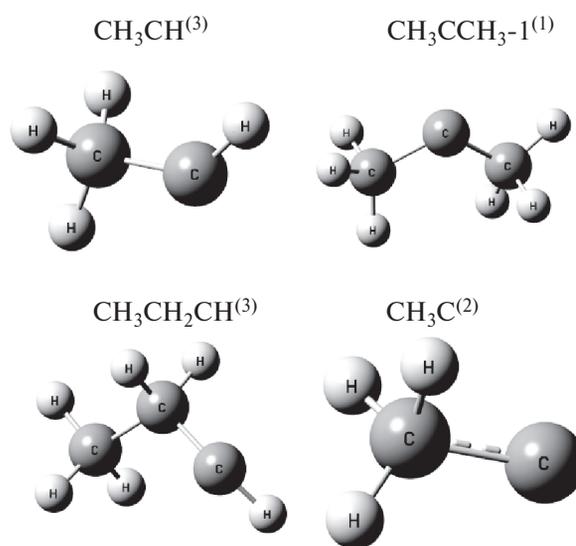
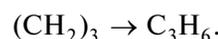


Рис. 3. Пространственные структуры свободных радикалов, локализованных на ППЭ системы, содержащей *i*-пропильный и *n*-пропильный радикалы. В скобках указана мультиплетность молекулярной структуры.

В работе [47] экспериментально исследованы пути превращения циклопропана в пропилен. Установлено, что такая реакция протекает по двум каналам: через промежуточное образование бирадикала 1-пропилидена:



и через промежуточное образование бирадикала триметилена:



Расчеты энергии активации этой реакции через бирадикал триметилена методами V3LYP/6-31G(d,p), M062X/6-31G(d,p) и CBS-QB3 дали значения 77.8, 90.5 и 65.0 ккал/моль. Рассчитанные этими же методами тепловые эффекты реакции составляют -8.37 , -3.43 и -8.26 ккал/моль.

Результаты проведенных расчетов не позволяют делать однозначные выводы о реальном вкладе тех или иных реакций. Тем не менее полученные результаты дают возможность оценить как, отдельные элементарные стадии в процессах горения и окисления углеводородов, так и вероятность различных направлений превращения химических компонентов в исследуемых реакционных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное квантовохимическое исследование поверхности потенциальной энергии продуктов, образующихся на основе пропильного радикала, позволило локализовать различные реакционные интермедиаты, рассчитать их термодинамические параметры и построить диаграмму энергетически возможных путей изомеризации и распада *i*- и *n*-пропильного радикалов. Анализ полученной энергетической диаграммы позволяет сделать следующие выводы:

1. Изомеризация по реакции $i\text{-C}_3\text{H}_7 \leftrightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7$ требует большей энергии активации, чем реакции распада пропильных радикалов на $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$ и $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$.

2. Наиболее вероятным каналом распада *n*-пропильного радикала является реакция образования этилена и метильного радикала.

3. Отрыв атома водорода от *n*- C_3H_7 и образование циклопропана требует высокой энергии активации, составляющей ~ 60 ккал/моль. Для обратимой реакции изомеризации циклопропана

в пропилен впервые локализованы бирадикалы 1-пропилидена и триметилена.

4. Идентифицированы интермедиаты $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$, CH_3CH , CH_3CCH_3 , CH_3C . Реакции с их участием следует учитывать при составлении моделей окислительной конверсии легких углеводородов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ushakova A., Zatsepin V., Varfolomeev M., Emelyanov D. // J. Combust. 2017. V. 11. Article 2526596. <https://doi.org/10.1155/2017/2526596>
2. Манташян А.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 18. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040105>
3. Pogosyan N.M., Pogosyan M.Dj., Arsentiev S.D., Tavadyan L.A., Strekova L.N., Arutyunov V.S. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 3. P. 316. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
4. Grigoryan R.R., Arsentev S.D. // Ibid. 2020. V. 60. № 2. P. 187. <https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
5. Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
6. Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г., Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110024>
7. Озерский А.В., Старостин А.Д., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2022. Т. 15. № 1. С. 30. <https://doi.org/10.30826/CE22150104>
8. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
9. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
10. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
11. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
12. Zhao Y., Truhlar D.G. // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 157. <https://doi.org/10.1021/ar700111a>
13. Frisch M.J., Head-Gordon M., Pople J.A. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 166. № 3. P. 275. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)80029-D](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)80029-D)
14. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. // Ibid. 1988. V. 153. № 6. P. 503. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)85250-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)85250-3)

15. *Montgomery Jr. J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 2822.
16. *Nyden M.R., Petersson G.A.* // *Ibid.* 1981. № 4. V. 75. P. 1843.
17. *Petersson G.A., Al-Laham M.A.* // *Ibid.* 1991. V. 94. № 9. P. 6081.
18. *Petersson G.A., Tensfeldt T.G., Montgomery J.A.* // *Ibid.* 1991. V. 94. P. 6091.
19. *Montgomery Jr. J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A.* // *Ibid.* 2000. V. 112. № 15. P. 6532.
<https://doi.org/10.1063/1.481224>
20. *Arsentev S.D., Mantashyan A.A.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1980. V. 13. № 2. P. 125.
<https://doi.org/10.1007/BF02074183>
21. *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentev S.D.* // *Combust. and Flame.* 1981. V. 43. P. 221.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
22. *Манташян А.А., Едигарян Н.Г., Хачатрян Л.А., Арсентьев С.Д.* // *Химия высоких энергий.* 1989. Т. 23. № 1. С. 63.
23. *Grigoryan R.R., Arsentev S.D.* // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. № 2. P. 187.
<https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
24. *Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. С. 20.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040052>, EDN: MWHERN
25. *Ghosh M.K., Elliott S.N., Somers K.P., Klippenstein S.J., Curran H.J.* // *Combust. and Flame.* 2023. V. 257. Part 1. Article 112492.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112492>
26. *Stark M.S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 17. P. 4162.
<https://doi.org/10.1021/ja993760m>
27. *Huynh L.K., Carstensen H.-H., Dean A.M.* // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 24. P. 6594.
<https://doi.org/10.1021/jp1017218>
28. *Cord M., Husson B., Huerta J.C.L., et al.* // *Ibid.* 2012. V. 116. № 50. P. 12214.
<https://doi.org/10.1021/jp309821z>
29. *Yang Zh., Lin X., Long B., Zhang W.* // *Chem. Phys. Lett.* 2020. V. 749. P. 137442.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137442>
30. *Miller J.A., Klippenstein S.J.* // *J. of Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. № 13. P. 2718.
<https://doi.org/10.1021/jp312712p>
31. *Буравцев Н.Н.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 3. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030037>
32. *Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., et al.* // *Combust. and Flame.* 2021. V. 223. № 1. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.020>
33. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J., E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* *Gaussian 16.* Rev. C.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
34. *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* *GaussView.* Version 6.1. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2019.
35. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. № 2. P. 724.
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
36. *Dunning T.H.* // *Ibid.* 1989. V. 90. № 2. P. 1007.
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
37. *Schlegel H.B.* // *J. Comput. Chem.* 1982. V. 3. № 2. P. 214.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540030212>
38. *Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J.* // *Ibid.* 1996. V. 17. № 1. P. 49.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19960115\)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0)
39. *Peng C., Schlegel H.B.* // *Isr. J. Chem.* 1993. V. 33. P. 449.
40. *Fukui K.* // *Acc. Chem. Res.* 1981. V. 14. P. 363.
<https://doi.org/10.1021/ar00072a001>
41. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years.* Eds. Dykstra C.E., Frenking G., Kim K.S., Scuseria G. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 195.
42. *Chen W.-Y., Nguyen T.-N., Lin M.-C. et al.* // *Intern. J. Chem. Kinet.* 2021. V. 53. № 5. P. 646.
<https://doi.org/10.1002/kin.21471>
43. *Falconer W.E., Sunder W.A.* // *Ibid.* 1971. V. 3. № 6. P. 523. <https://doi.org/10.1002/KIN.550030606>
44. *Lee E.P.F., Wright T.G.* // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. № 6. P. 721.
<https://doi.org/10.1021/jp983236m>
45. *Chicharro D.V., Marggi Poullain S., Zanchet A. et al.* // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. № 26. P. 6494.
<https://doi.org/10.1039/c9sc02140j>

46. *Zhu R.S., Xu Z.F., Lin, M.C.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 14. P. 6566.
<https://doi.org/10.1063/1.1665370>
47. *Baldwin J.E., Day L.S., Singer S.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 26. P. 9370.
<https://doi.org/10.1021/ja052678q>

STUDY OF THE POTENTIAL ENERGY SURFACE OF REACTIONS IN A SYSTEM CONTAINING *I*-PROPYL AND *N*-PROPYL RADICALS

© 2024 A. H. Davtyan^a, Z. H. Manukyan^a, S. D. Arsentev^{a*}, L. A. Tavadyan^a, V. S. Arutyunov^b

^a*Institute of Chemical Physics by A.B. Nalbandyan, National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia*

^b*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: arsentiev53@mail.ru

The energy pathways of possible decomposition and isomerization reactions of *iso*-propyl (*i*-C₃H₇) and *n*-propyl (*n*-C₃H₇) radicals have been studied by computational methods of quantum chemistry. B3LYP, M062X, MP2, and CBS-QB3 methods are used to localize stationary points on the potential energy surface of a system containing propyl radicals. A number of intermediate compounds formed during the isomerization and decomposition of propyl radicals have been identified, and information has been obtained on their structure and thermochemical parameters. Based on the results of the research, a diagram of the energy levels of the system under consideration was constructed.

Keywords: propyl radicals, propane, propylene, oxidation, potential energy surface, energy level diagram.

REFERENCES

1. A. Ushakova, V. Zatsepin, M. Varfolomeev, D. Emelyanov, *J. Combust.* **11**, 1 (2017).
<https://doi.org/10.1155/2017/2526596>
2. A. A. Mantashyan, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 233 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121020214>
3. N. M. Pogosyan, M. Dj. Pogosyan, S. D. Arsentiev, et al., *Petroleum Chem.* **60** (3), 316 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
4. R. R. Grigoryan, S. D. Arsentev, *Petr. Chem.* **60** (2), 187 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
5. A. S. Palankoeva, A. A. Belyaev, V. S. Arutyunov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (3), 399 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030204>
6. S. D. Arsentev, L. A. Tavadyan, M. G. Bryukov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (6), 1019 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060021>
7. A. V. Ozerskii, A. D. Starostin, A. V. Nikitin, V. S. Arutyunov, *Combust. Explosion* **15** (1), 30 (2022).
<https://doi.org/10.30826/CE22150104>
8. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
9. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
10. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
11. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Account.* **120**, 215 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
12. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **41**, 157 (2008).
<https://doi.org/10.1021/ar700111a>
13. M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **166** (3), 275 (1990).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)80029-D](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)80029-D)
14. M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **153** (6), 503 (1988).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)85250-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)85250-3)
15. Jr. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **110**, 2822 (1999).
16. M. R. Nyden, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **75**, 1843 (1981).
17. G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **94**, 6081 (1991).
18. G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt, J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **94**, 6091 (1991).
19. Jr. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **112**, 6532 (2000).
<https://doi.org/10.1063/1.481224>
20. S. D. Arsentev, A. A. Mantashyan, *React. Kinet. Catal. Lett.* **13** (2), 125 (1980).
<https://doi.org/10.1007/BF02074183>
21. A. A. Mantashyan, L. A. Khachatryan, O. M. Niazyan, S. D. Arsentev, *Combust. Flame* **43**, 221 (1981).
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
22. A. A. Mantashyan, N. G. Edigaryan, L. A. Khachatryan, S. D. Arsentev, *High Energ. Chem.* **23** (1), 63 (1989).
23. R. R. Grigoryan, S. D. Arsentev, *Pet. Chem.* **60** (2) 187 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
24. A. H. Davtyan, Z. O. Manukyan, S. D. Arsentev, L. A. Tavadyan, V. S. Arutyunov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (2), 336 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020239>
25. M. K. Ghosh, S. N. Elliott, K. P. Somers, S. J. Klippenstein, H. J. Curran, *Combust. Flame* **112492** (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112492>
26. M. S. Stark, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (17) 4162 (2000).
<https://doi.org/10.1021/ja993760m>
27. L. K. Huynh, H.-H. Carstensen, A. M. Dean, *J. Phys. Chem. A* **114** (24), 6594 (2010).
<https://doi.org/10.1021/jp1017218>
28. M. Cord, B. Husson, J. C. L. Huerta, O. Herbinet, et al., *J. Phys. Chem. A* **116** (50), 12214 (2012).
<https://doi.org/10.1021/jp309821z>
29. Zh. Yang, X. Lin, B. Long, W. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **749**, 137442 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137442>

30. J. A. Miller, S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A* **117** (13), 2718 (2013).
<https://doi.org/10.1021/jp312712p>
31. N. N. Buravtsev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (2), 218 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122020038>
32. A. Ramalingam, S. Panigrahy, Y. Fenard, H. Curran, K. A. Heufer, *Combust. Flame* **223** (1), 361 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.020>
33. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
34. R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam *GaussView, Version 6.1*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2019.
35. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54** (2), 724 (1971).
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
36. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90** (2), 1007 (1989).
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
37. H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3**, 214 (1982).
<https://doi.org/10.1002/jcc.540030212>
38. C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **17** (1), 49 (1996).
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19960115\)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0)
39. C. Peng, H. B. Schlegel, *Israel J. Chem.* **33**, 449 (1993).
40. K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **14**, 363 (1981). <https://doi.org/10.1021/ar00072a001>
41. H. P. Hratchian, H. B. Schlegel, *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*. Eds. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. Scuseria Elsevier, Amsterdam, 2005, P. 195.
42. W.-Y. Chen, T.-N. Nguyen, M.-C. Lin, N.-S. Wang, H. Matsui, *Intern. J. Chem. Kinetics.* **53**, 646 (2021).
<https://doi.org/10.1002/kin.21471>
43. W. E. Falconer, W. A. Sunder, *Int. J. Chem. Kinet.* **3**, 523 (1971). <https://doi.org/10.1002/KIN.550030606>
44. E. P. F. Lee, T. G. Wright, *J. Phys. Chem. A* **103** (6), 721 (1999). <https://doi.org/10.1021/jp983236m>
45. D. V. Chicharro, S. M. Poullain, A. Zanchet, et al., *Chem. Sci.* **10** (26), 6494 (2019).
<https://doi.org/10.1039/c9sc02140j>
46. R. S. Zhu, Z. F. Xu, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **120** (14), 6566 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1665370>
47. J. E. Baldwin, L. S. Day, S. R. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (26), 9370 (2005).
<https://doi.org/10.1021/ja052678q>

УДК 536.46

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ Ti–C–B

© 2024 г. Д. С. Васильев^{1*}, Р. А. Кочетков¹, Б. С. Сеплярский^{1**}¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: d.s.vasilyev@mail.ru

**E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 16.02.2023

После доработки 06.06.2023

Принята к публикации 20.06.2023

Проведены экспериментальные исследования закономерностей горения тройной системы $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) - x(\text{Ti} + 2\text{B})$ насыпной плотности в порошковом и гранулированном виде, применяемой для синтеза композитной керамики $\text{TiC}-\text{TiB}_2$. В работе показано, что зависимость скорости горения порошковой смеси от содержания $\text{Ti} + 2\text{B}$ имеет немонотонный характер, что связано с влиянием примесного газовойделения на процесс горения. В гранулированной системе, где влияние примесного газа минимизировано, получена монотонная зависимость, имеющая два характерных участка. Для гранулированной смеси увеличение содержания $(\text{Ti} + 2\text{B}) > 60$ мас. % приводит к смене кондуктивного режима горения на конвективный, сопровождающийся резким увеличением скорости горения. Для кондуктивного режима горения определена скорость горения вещества внутри гранулы и время передачи горения от гранулы к грануле, что позволило оценить тормозящее влияние примесного газовойделения на скорость горения порошковых смесей различного состава. Для конвективного режима горения показано, что уменьшение содержания газифицирующей добавки в смеси (грануляция этиловым спиртом) приводит к неожиданному результату – увеличению скорости горения. Для составов с содержанием $(\text{Ti} + 2\text{B}) > 60$ мас. % впервые определена скорость горения при встречной фильтрации примесных газов, что позволило оценить рост скорости фронта по теории фильтрационного горения. Согласно результатам рентгенофазового анализа продукты горения всех составов содержат только две основные фазы: TiC и TiB_2 .

Ключевые слова: закономерности горения, система $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$, гранулирование, кондуктивный и конвективный режимы, примесное газовойделение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

DOI: 10.31857/S0207401X24040077 EDN: VELQTT

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие и исследование процессов синтеза сложных порошковых композиций приобретает особый смысл, поскольку помимо традиционных методов получения объемных изделий огромное внимание уделяется развитию аддитивных технологий [1–3]. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет синтезировать композиционные порошковые материалы в широком диапазоне составов, которые затруднительно получать другими методами [4]. Однако методу СВС присущ ряд технологических проблем, одной из которых является нестабильность процесса горения и невоспроизводимость свойств получаемых мате-

риалов [4–6]. В рамках конвективно-кондуктивной модели горения (ККМГ) было показано, что критически важным параметром, влияющим на процесс горения и стабильность свойств материалов, получаемых методом СВС, является примесное газовойделение [7–9]. Оказалось, что даже небольшое содержание примесных газов (ПГ) в смеси (около 1–2 мас. %), может приводить к смене режима горения и, как следствие, изменению свойств получаемого материала [10]. Эффективным методом дегазации порошковой шихты является термовакуумная обработка [11–13]. Альтернативный способ уменьшить (нивелировать) влияние примесных газов – процесс грануляции. Гранулирование порошковой шихты способствует увеличению пористости и газопрони-

нищаемости, что позволяет нивелировать влияние газа, воздействующего на слой жидкого расплава, на физическом уровне [14, 15].

Перспективным направлением, с точки зрения получения керамо-матричных композиционных порошковых материалов методом СВС, является синтез в карбидно-боридных системах переходных металлов, поскольку такие системы признаны подходящими для различных технологических применений благодаря превосходному сочетанию их механических и электрических свойств, а также хорошей стойкости к коррозии и окислению при высоких температурах [16]. Хорошо известным примером является система $TiC-TiB_2$, которая относится к классу материалов под названием СТИМ (16/3) [17]. Эта система разработана для изготовления режущих пластин с невозобновляемыми режущими кромками (не требующими заточки). Благодаря тому, что исходные порошки $Ti-C-B$ в режиме горения образуют эвтектический твердый раствор, конечные изделия характеризуются однородной структурой и минимальной пористостью, что позволяет достичь максимальной прочности на изгиб [18]. Также известно, что потенциальными областями применения композитов системы $TiC-TiB_2$ являются высокотемпературные конструкционные компоненты в теплообменниках и двигателях, износостойкие детали в режущих инструментах и штампах, несструктурные применения, такие как настенная плитка в реакторах ядерного синтеза, катоды в ячейках Холла-Эро и испарительные элементы в установках вакуумного осаждения металла, а также покрытия для износостойких и коррозионностойких компонентов [19–22].

Анализ научной литературы показал, что работ по изучению закономерностей горения системы $Ti-C-B$ немного [23, 24]. В работе [23] изучался химический и фазовый состав продуктов горения тройной системы $(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$ в широком диапазоне изменения x , а также зависимость скорости горения от состава. Кривая зависимости скорости горения от состава компонентов имеет выраженный минимум в точке, соответствующей составу $70\%(Ti + C) - 30\%(Ti + 2B)$. В рамках теоретических представлений, основанных на кондуктивном механизме передачи тепла в волне горения, объяснить наличие минимума скорости горения изучаемой системы авторам не удалось.

В работе [24] исследовались закономерности той же самой системы $-(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$. Авторы также наблюдали минимум значения скорости фронта горения, но уже для состава $60\%(Ti + C) - 40\%(Ti + 2B)$. Чтобы объяснить такой результат, в ряде экспериментов авторы заменяли аморфный углерод (сажу) и бор на их кристаллические модификации. Исследователи пришли к выводу, что важный вклад при изучении закономерностей горения этой системы вносит стадийность процесса тепловыделения взаимодействия $(Ti + C)$ и $(Ti + 2B)$. Предполагалось, что одна из реакций происходит за видимым фронтом горения, поэтому скорость определялась не суммарным тепловыделением двух реакций, а только той, которая являлась ведущей, вследствие чего скорость горения падала. Однако остался невыясненным вопрос, как добавка более быстрогогорящего состава $(Ti + 2B)$ к $(Ti + C)$ приводила к уменьшению скорости горения.

Авторы работы [25] выдвинули гипотезу о существовании универсального эффекта снижения скорости горения (минимума) для систем $2M + aX + bY = MX_a + MY_b$, где M – металлический реагент (Ti, Zr, Hf, N и т.д.), а X и Y – реагенты, которые образуют прочную связь с M и обладают слабой реакционной способностью по отношению друг к другу (например, $C-Si, C-B, C-Al, Si-B, B-Al$ и др.).

Цели настоящей работы следующие:

- экспериментально установить зависимость скорости горения от содержания $Ti + 2B$ для порошковой и гранулированной смеси $Ti-C-B$ насыпной плотности при различной организации процесса сжигания;
- количественно оценить влияние примесных газов на скорость горения порошковых смесей при изменении содержания $Ti + 2B$;
- расширить представления о закономерностях горения, макроструктуре и фазовом составе продуктов синтеза порошковых и гранулированных смесей $(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$ при одновременном варьировании содержания $Ti + 2B$ и поливинилбутираля (ПВБ) в смеси, а также направления фильтрации примесных газов.

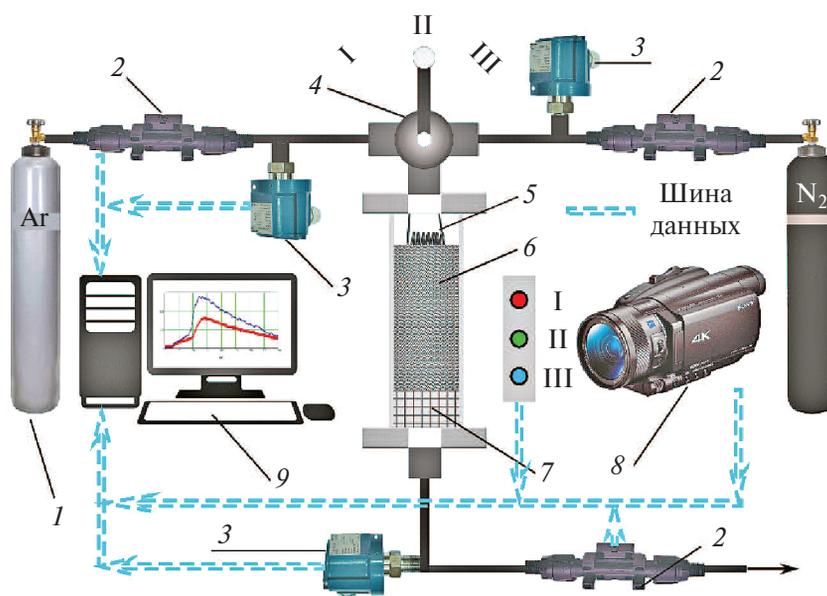


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с аргоном, 2 – датчики расхода аргона, 3 – датчики давления газа, 4 – переключатель газа (I – азот, II – аргона, III – подача перекрыта), 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихта, 7 – подложка, 8 – цифровая видеокамера, 9 – персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры.

2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные об используемых в работе полидисперсных порошках представлены в табл. 1.

Гранулирование составов проводилось следующим образом. Исходную порошковую смесь составов $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) - x(\text{Ti} + 2\text{B})$, где $x = 20; 30; 40; 60; 80; 90; 100$ мас. %, предварительно перемешивали в течение 4 ч в смесителе гравитационного типа. В качестве мелящих тел использовали стальные шары диаметром 10 мм, соотношение масс порошковой засыпки и мелящих тел составляло 1:1. Затем порошковую смесь смешивали с жидким связующим компонентом, в качестве которого использовали: 1) 4%-ный раствор ПВБ в этиловом спирте; 2) 95%-ный технический этиловый спирт. Полученную пастообразную массу протирали через лабораторное сито с размером ячейки 1.6 мм. Далее гранулы высушивали на воздухе в течение 10–12 ч и просеивали на вибросите. В работе использовали гранулы двух фракций: 0.4–0.8 и 1.4–2 мм. Отметим, что при гранулировании этиловым спиртом гранулы получаются достаточно хрупкие и требуют аккуратного обращения.

Исследование закономерностей горения в процессе синтеза продуктов осуществляли на экспериментальной лабораторной установке, представленной на рис. 1 [26]. Порошковую и гранулиро-

Таблица 1. Порошковые материалы

Материал	Марка	Размер частиц, мкм	
		до 50 мас. %	до 90 мас. %
Ti	ПТМ	< 105	< 169
C (сажа)	П-803	< 2.5	< 4
B (аморфный)	Б-99А	< 2.35	< 13

ванную смеси засыпали в кварцевую трубку, в один конец которой предварительно была вставлена металлическая сетка со слоем минеральной ваты (Al_2O_3) толщиной 2–3 мм. Далее кварцевую трубку закрепляли между двух уплотнительных элементов из термостойкой резины, что позволяло избежать влияния окружающей среды на процесс горения. Перед каждым экспериментом образцы продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм, что позволяло избежать усадки в процессе горения. Зажигание осуществляли с верхнего торца образца, пропуская электрический ток через вольфрамовую спираль. Основную серию экспериментов проводили в спутном режиме фильтрации примесных газов. При спутном режиме фильтрации выход ПГ, выделяющегося в процессе горения, осуществляется в направлении распространения фронта горения. Такая организация процесса горения обеспечивается технологическим отверстием в нижнем уплотнительном элементе (прокладке).

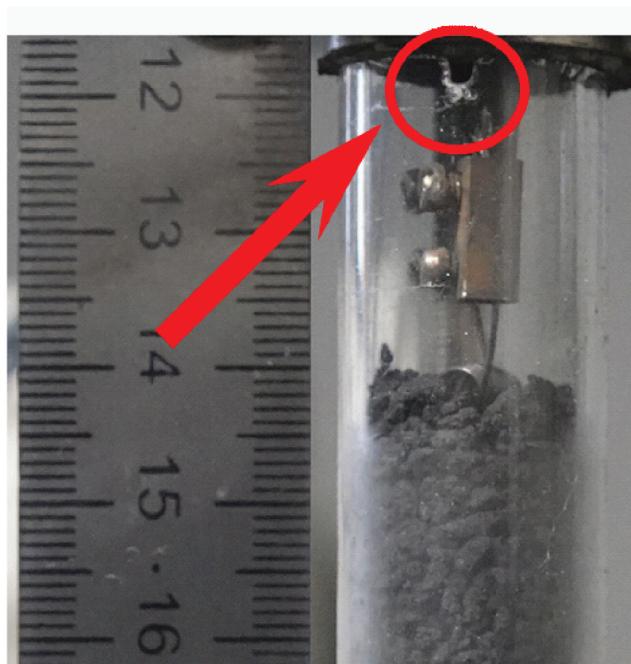


Рис. 2. Внешний вид верхней части кварцевой трубки с отверстием для реализации встречного потока примесного газа при горении гранулированных смесей.

Отдельные эксперименты проводили во встречном потоке ПГ (по ходу изложения такие эксперименты будут дополнительно отмечены). Чтобы реализовать встречный поток ПГ (фильтрация газа осуществляется навстречу распространению фронта горения) в нижнем торце установки выход газа был заблокирован сплошной прокладкой. Для свободного выхода ПГ в верхней части кварцевой трубки были сделаны три пропила длиной 2–3 мм (рис. 2). Отметим, что такую методику эксперимента использовали только для гранулированных смесей.

Процесс горения записывали на цифровую видеокамеру SONY FDR AX-700 (скорость съемки – 100–250 кадров/с). При последующей

покадровой обработке видеозаписей определяли скорость видимого фронта горения.

В отдельных экспериментах проводили измерение максимальной температуры горения порошковых смесей насыпной плотности термометрическим методом (вольфрам-рениевые термопары ВР 5/20, толщина спая – 200 мкм). Для этого шихту помещали в бумажный стаканчик того же диаметра, что и диаметр кварцевой трубки.

Значения скоростей горения являются средними по данным 3–4 экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10%.

Распределение частиц порошковых материалов по размеру определяли на лазерном анализаторе Microsizer-201С. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза определяли на дифрактометре ДРОН-3М (Буревестник, Россия) в монохроматическом $\text{Cu}(K_{\alpha})$ -излучении. Дифрактограммы были получены в режиме ступенчатого сканирования в диапазоне углов 20° – 80° . Результаты анализировали по базе данных PDF-2. Адиабатическую температуру горения смесей рассчитывали, используя программный комплекс THERMO (<http://www.ism.ac.ru/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение закономерностей горения системы $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) - x(\text{Ti} + 2\text{B})$ проводили для составов, представленных в табл. 2. Также в табл. 2 представлены расчетные (T_{ad}) и экспериментальные (T_c) значения температуры горения, значения скорости горения порошковых смесей (u_p). Видеосъемка показала, что горение всех исследованных порошковых и гранулированных смесей происходит в стационарном режиме. Фронт

Таблица 2. Составы исходных смесей, расчетные и экспериментальные значения температуры горения некоторых составов, значения скорости горения порошковых смесей и их насыпная плотность (ρ)

Состав	Ti, %	C, %	B, %	T_{ad} , К	T_c , К	u_p , мм/с	ρ , г/см ³
(Ti + C)	79.9	20.1	–	3290	2720	8	1.25
20(Ti + 2B)	77.7	16	6.3	3190	–	13	1.23
30(Ti + 2B)	76.7	14	9.3			20	1.16
40(Ti + 2B)	75.5	12	12.5			15.5	1.1
60(Ti + 2B)	73.3	8	18.7		2630	17.5	1.12
80(Ti + 2B)	71.1	4	24.9		–	13	1
90(Ti + 2B)	69.9	2	28.1			23	1.03
(Ti + 2B)	68.8	–	31.12			3190	2800

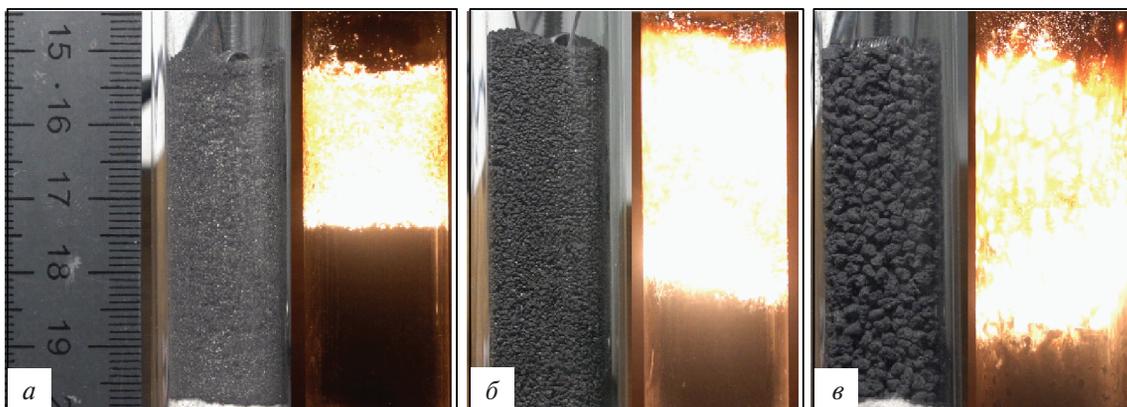


Рис. 3. Внешний вид исходной смеси и кадры горения: порошковой (а) и гранулированных смесей двух фракций: 0.4–0.8 (б) и 1.4–2 мм (в).

горения – плоский, что позволяет достоверно определить скорость горения. В качестве примера на рис. 3 приведены фотографии горения смеси состава (Ti + 2B). Горение смесей других составов выглядит подобным образом.

Для краткости изложения далее по тексту исходные составы будем характеризовать по массовому содержанию Ti + 2B, исключением будут лишь составы 100%(Ti + C) и 100%(Ti + 2B), которые будут обозначены как (Ti + C) и (Ti + 2B) соответственно (например, состав 80%(Ti + C) – 20%(Ti + 2B) будет иметь обозначение 20(Ti + 2B).

На рис. 4 представлен график зависимости скорости горения порошковых и гранулированных смесей от массового содержания Ti + 2B. Из полученных результатов видно, что скорость горения гранулированных смесей независимо от размеров гранул больше, чем порошковых. Крупные гранулы (1.4–2 мм) всех составов имеют скорость горения выше в сравнении с мелкими гранулами (0.4–0.8 мм).

Рассмотрим более подробно горение порошковой смеси. В табл. 2 представлены значения температур (T_{ad}) и (T_c) горения составов (Ti + C), (Ti + 2B) и 60(Ti + 2B). Оказалось, что экспериментальные температуры горения для разных составов отличаются незначительно, поэтому фактор влияния температуры на скорость горения не может быть определяющим. Результаты РФА показали, что продукты горения состоят из двух фаз: TiC и TiB₂, что соответствует результатам расчетов по программе THERMO.

Увеличение содержания Ti + 2B в порошковой смеси дает прибавку к скорости горения относительно смеси (Ti + C) во всем изученном диапа-

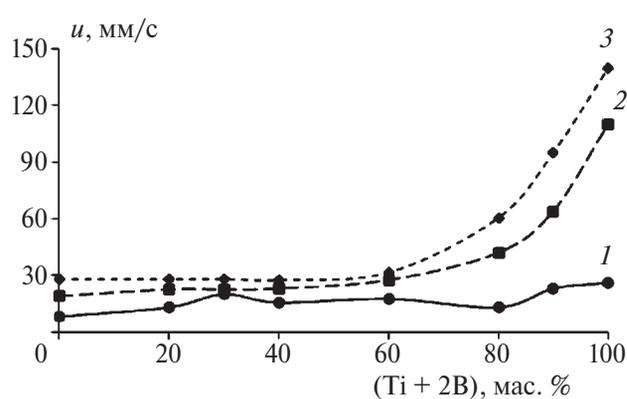


Рис. 4. Зависимости скорости горения порошковой (1) и гранулированных смесей мелких 0.4–0.8 (2) и крупных 1.4–2 мм (3) от массового содержания Ti + 2B.

зоне, однако зависимость скорости горения от содержания Ti + 2B имеет немонотонный характер. Из литературных данных известно, что при горении смеси (Ti + C) выделяется 20–40 см³/г ПГ [10], а в системе (Ti + 2B) выделяется около 80–100 см³/г [27]. При этом более 90% объема ПГ приходится на водород [7, 28]. Следовательно, увеличение содержания Ti + 2B приводит к увеличению количества ПГ в общей смеси. Для объяснения влияния ПГ на закономерности горения в гетерогенных порошковых системах используем ККМГ [14, 15]. В соответствии с ККМГ распространение фронта волны горения в порошковой смеси определяется движением расплава легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления ПГ перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а за фронтом – к ее увеличению. Однако учесть влияние ПГ в порошковой смеси на скорость

горения не представляется возможным, так как неизвестно количество газа, выделяющегося перед и за фронтом горения. Поэтому описать с единых позиций зависимость скорости горения от массового содержания $Ti + 2B$ для порошковых смесей не удастся. Как было сказано выше, исключить влияние примесного газа можно либо путем термовакуумной обработки, либо гранулированием порошковой шихты.

Перейдем к анализу зависимостей горения гранулированных смесей от массового содержания $Ti + 2B$ (рис. 4). Переход от порошковой смеси насыпной плотности к гранулированной среде приводит к кардинальному изменению характера зависимости скорости горения от содержания $Ti + 2B$. Во-первых, эта зависимость имеет монотонный характер; во-вторых, весь диапазон изменения массового содержания $Ti + 2B$ можно разделить на два характерных участка: 1) $(Ti + 2B) < 60$ мас. %, скорость горения изменяется незначительно (от 28 до 31 мм/с); 2) $(Ti + 2B) > 60$ мас. %, скорость горения значительно возрастает. Скорость горения крупных гранул (1.4–2 мм) для состава $(Ti + 2B)$ в 5 раз больше, чем для состава $(Ti + C)$, а скорость горения мелких гранул (0.4–0.8 мм) этих составов больше в среднем в 6 раз. Однако практически весь диапазон изменения скоростей горения сосредоточен в интервале $(Ti + 2B) > 60$ мас. %.

В работе [29] было показано, что в эксперименте, проведенном в таких же условиях, при использовании таких же порошков титана и сажи и той же методики получения гранул гранулированная смесь $(Ti + C)$ горит по кондуктивному механизму. Следовательно, можно утверждать, что в диапазоне $(Ti + 2B) < 60$ мас. % реализуется кондуктивный механизм горения (передача тепла от гранулы к грануле происходит за счет теплопроводности). Дополнительные доказательства реализации кондуктивного механизма горения при $(Ti + 2B) < 60$ мас. % будут получены при сравнении скоростей горения в спутном и встречном режимах фильтрации примесного газа. Правоммерно предположить, что в диапазоне $(Ti + 2B) > 60$ мас. % наблюдается переход к конвективному режиму горения. В этом режиме поток газа поджигает с поверхности гранулы, обеспечивая более высокую скорость горения, которая значительно превышает оценки по теории фильтрационного горения [30, 31]. В работе [30] конвективный ре-

жим был обнаружен при горении гранулированной смеси $(Ti + C) + xNi$ в отсутствие внешнего потока газа, а в работе [31] установлен факт существования конвективного режима горения смесей $Ti + xC$ ($0.5 \leq x \leq 1$) в потоке активного газа.

Для кондуктивного режима горения гранулированной смеси $((Ti + 2B) < 60$ мас. %) известно [26], что процессы сгорания вещества внутри гранулы и порошковой смеси насыпной плотности являются качественно схожими, поскольку размер гранулы значительно больше размера исходных порошковых частиц. Отвод примесных газов в гранулах в сравнении с порошковой засыпкой облегчен, во-первых, из-за более высокой газопроницаемости гранулированной смеси, а во-вторых, из-за небольшого размера самой гранулы (так как длина зоны фильтрации газа не превышает половину диаметра гранулы). Поэтому корректно рассматривать скорость сгорания вещества внутри гранулы как скорость горения порошковой засыпки без влияния примесного газа. В процессе горения гранулы не изменялись в размерах и не спекались между собой, а следовательно, можно предполагать, что передача тепла между гранулами осуществляется по кондуктивному механизму. Тогда, следуя изложенному в работе [29], предположим, что для смесей определенного состава скорость сгорания вещества гранул (v_{com}) и время передачи горения от гранулы к грануле (t_{ig}) одинаковы для гранул разных размеров. Проверим выполнение следующего условия, необходимого для применения такого подхода:

$$h < D, \quad (1)$$

где h – глубина прогрева гранулы к моменту воспламенения, D – характерный диаметр гранулы (принимали как среднее арифметическое значений, соответствующих границам фракции, для мелких гранул $D = 0.6$ мм, для крупных $D = 1.7$ мм). Значение h можно рассчитать по теории теплопроводности:

$$h = (a_c t_{ig})^{1/2}, \quad (2)$$

где a_c – коэффициент температуропроводности гранулы ($a_c = 10^{-6}$ м²/с [32]), t_{ig} – время передачи горения от гранулы к грануле.

Из физических соображений ясно, что время передачи тепла от гранулы к грануле меньше, чем экспериментально определяемое полное время сгорания гранулы – t_b :

Таблица 3. Экспериментальные значения насыпной плотности гранулированной смеси ρ_s , скорости горения порошковых и гранулированных составов и результаты расчета v_{com} , t_{ig} , v_{com}/u_p

Состав	ρ_s , г/см ³	u_p , мм/с	u ($D = 0.6$ мм), мм/с	u ($D = 1.7$ мм), мм/с	v_{com} , мм/с	t_{ig} , мс	v_{com}/u_p
(Ti + C)	0.86	8	19	28	38	16	4.75
20(Ti + 2B)	0.85	13	22.5	28	32	8	2.46
30(Ti + 2B)	0.86	20	22.5	28	32	8	1.6
40(Ti + 2B)	0.87	15.5	23	27.5	31	6.5	2
60(Ti + 2B)	0.86	17.5	27.5	31.5	34	4.3	1.94

$$t_{ig} \leq t_b = D/u, \quad (3)$$

где u – экспериментальная скорость горения гранулированной смеси. Для оценки сверху глубины прогрева гранулы к моменту воспламенения приравняем $t_{ig} = t_b$.

Расчеты по формулам (2) и (3) показывают, что глубина зоны прогрева мелких гранул (0.4–0.8 мм) для составов (Ti + C) и 60(Ti + 2B) составляет 0.18 и 0.15 мм, а крупных гранул – 0.25 и 0.23 мм соответственно (оценки сверху). Следовательно, условие (1) выполняется для гранул обоих размеров. Это неравенство позволяет рассматривать прогрев гранул до момента воспламенения как прогрев полубесконечного тела и считать время t_{ig} передачи горения между гранулами одинаковым для гранул разных размеров. Из неравенства (1) также следует, что распространение фронта горения внутри гранул в основном идет по непрогретому веществу, поэтому скорость горения вещества внутри гранулы, v_{com} , также можно считать одинаковой для гранул разных размеров.

Экспериментально определяемое время сгорания гранулы, t_b , складывается из времени сгорания вещества гранулы, t_{com} , и времени передачи горения от гранулы к грануле, t_{ig} :

$$t_b = t_{com} + t_{ig}. \quad (4)$$

После подстановки t_b из (3) в формулу (4) и замены $t_{com} = D/v_{com}$ получаем выражение, связывающее экспериментальное значение скорости горения гранулированной смеси, u , с v_{com} и t_{ig} :

$$u = v_{com} / (1 + v_{com} t_{ig} / D). \quad (5)$$

При последовательной подстановке в выражение (5) значений D и u для двух фракций гранул имеем систему уравнений с двумя неизвестными.

Для расчетов была получена система уравнений, связывающая искомые значения v_{com} и t_{ig}

с экспериментальными скоростями горения для двух фракций, u_1 и u_2 , одного состава:

$$\begin{cases} u_1 = \frac{v_{com} d_1}{(d_1 + v_{com} t_{ig})}, \\ u_2 = \frac{v_{com} d_2}{(d_2 + v_{com} t_{ig})}. \end{cases} \quad (6)$$

Решая (6), получаем значения v_{com} и t_{ig} . Результаты расчетов сведены в табл. 3.

Мерой тормозящего влияния примесного газовойделения для порошковых смесей может служить отношение скорости горения вещества внутри гранулы к скорости горения порошковой смеси (табл. 3). Из полученных результатов видно, что наибольшее значение соотношения v_{com}/u_p относится к составу (Ti + C). Как было отмечено выше, количество примесного газа, выделяющегося при горении в смеси (Ti + 2B), достигает 100 см³/г [27], что примерно в 2.5 раза больше, чем содержание ПГ в (Ti + C). Однако для смесей, содержащих Ti + 2B, значение соотношения v_{com}/u_p заметно ниже, чем для (Ti + C); из этого следует, что основное газовойделение у смесей с Ti + 2B, происходит за фронтом горения.

Как видно из данных табл. 3, при нивелировании влияния примесного газа увеличение содержания Ti + 2B в смеси приводит к монотонному снижению времени t_{ig} и уменьшению скорости горения v_{com} по сравнению с составом (Ti + C) в отличие от порошковых смесей.

Перейдем к анализу закономерностей горения гранулированных смесей в конвективном режиме. Так как мы предполагаем, что смеси составов от 80(Ti + 2B) до (Ti + 2B) горят по конвективному механизму, то для доказательства этого факта необходимо вычислить скорость горения по теории фильтрационного горения (ТФГ), основанной на кондуктивном механизме передачи

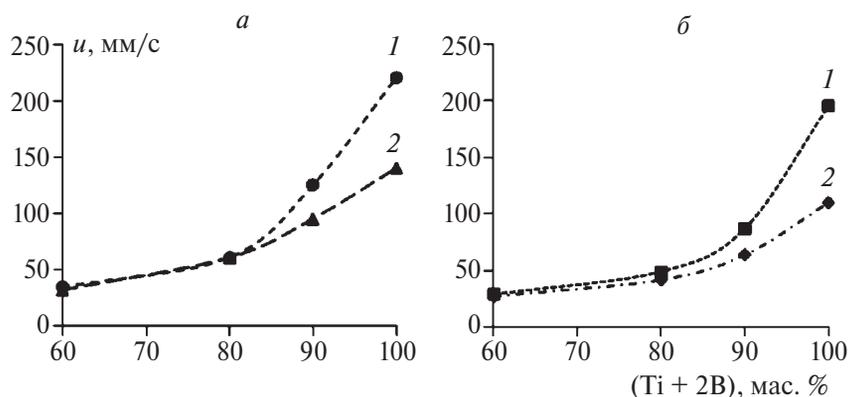


Рис. 5. Зависимости скорости горения гранулированных смесей при изменении состава от 60(Ti + 2B) до (Ti + 2B) в отсутствие ПВБ (1) и с добавкой ПВБ (2); а – крупные гранулы (1.4–2 мм), б – мелкие гранулы (0.4–0.8 мм).

тепла в волне горения [10, 33, 34], и сравнить с экспериментальными значениями.

В соответствии с ТФГ максимальная скорость горения U_f при спутном потоке газообразных продуктов достигается, если весь примесный газ выделится за фронтом реакции. В этом случае U_f будет выражаться следующей формулой:

$$U_f = U_0 + G_g c_g / c_s \rho_s, \quad (7)$$

где U_0 – кондуктивная скорость фронта горения в отсутствие потока газа, G_g – массовый расход газа, ρ_s – насыпная плотность гранулированной смеси, c_g и c_s – удельные теплоемкости газа и смеси [35].

Если весь примесный газ будет выделяться за фронтом реакции, то формула определения массового потока газа будет иметь вид $G_g = U_f \rho_s V$, где V – количество примесных газов на грамм смеси. Чтобы оценить влияние потока газа на скорость горения по формуле (7), необходимо знать U_0 .

В работе [30] было показано, что при гранулировании в отсутствие ПВБ техническим этиловым спиртом происходит переход от конвективного к кондуктивному режиму горения, что позволило определить U_0 . Как и в работе [30] мы предполагали, что если убрать дополнительный источник примесного газа, которым являются продукты разложения ПВБ, то будет реализован кондуктивный режим горения, так как общее количество газа в системе уменьшится. Поэтому были подготовлены гранулированные смеси составов от 60(Ti + 2B) до (Ti + 2B) без добавки ПВБ. Полученные значения скоростей горения этих смесей представлены на рис. 5.

Оказалось, что в отсутствие ПВБ скорость горения составов 60(Ti + 2B) и 80(Ti + 2B) не изме-

нилась, а скорость горения составов 90(Ti + 2B) и (Ti + 2B) увеличилась. Из полученных результатов следует, что таким образом реализовать кондуктивный режим горения не удалось. На основании полученных результатов можно предположить, что конвективный режим горения в отсутствие ПВБ вызван потоком водорода, выделяющимся за фронтом горения.

Такой неожиданный эффект увеличения скорости горения при уменьшении количества выделяющегося ПГ при горении, во-первых, может быть связан с пониженной прочностью гранул, полученных без ПВБ. Гранулы без связующей добавки достаточно хрупкие, поэтому можно предположить, что за счет давления выделяющегося газа оторвавшиеся раскаленные частицы, находящиеся на поверхности гранулы, движутся в направлении спутного газового потока, способствуя более эффективному зажиганию нижележащих слоев гранул. Во-вторых, гранулы с ПВБ сложнее зажечь, так как необходимо потратить некоторое количество времени и тепла на процесс разложения ПВБ в поверхностном слое гранулы, и только после этого происходит воспламенения вещества гранул [30].

Чтобы определить значение U_0 , в ряде экспериментов процесс горения был реализован при встречной фильтрации ПГ, так как при таком направлении фильтрации реализуется кондуктивный режим горения [10, 34]. Встречный газовый поток был реализован следующим образом: в нижней части кварцевой трубки отвод газа был заблокирован, а в верхней части, где осуществляли зажигание, были сделаны три одинаковых отверстия для выхода избыточного давления газа (см. рис. 2). Оценки показывают, что за счет

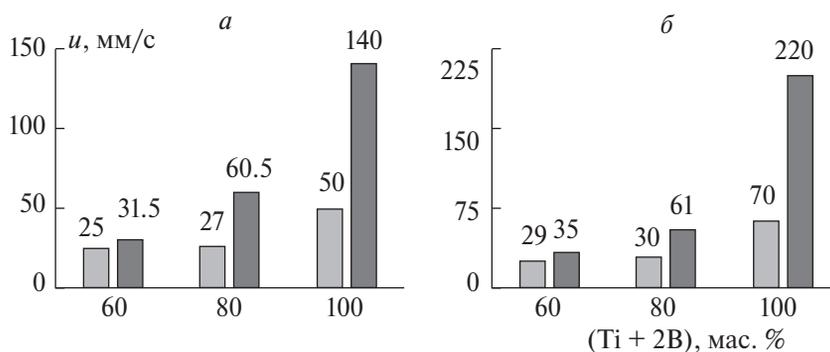


Рис. 6. Значения скоростей горения крупных гранул размером 1.4–2 мм при содержании (Ti + 2B) \geq 60 мас. %: с ПВБ (а) и без ПВБ (б); при спутной (черные столбики) и встречной (серые) фильтрации примесного газа.

Таблица 4. Используемые физические величины и результаты расчета по ТФГ

Состав	c_s , Дж/кг·К	ρ_s , г/см ³	c_g , кДж/кг·К	U_0 , мм/с	$G_g c_g / c_s \rho_s$, мм/с	U_f , мм/с
80(Ti + 2B)	689	0.89	14.3	30	7.2	37.2
(Ti + 2B)	703	0.9		70	12.8	82.8

высокой газопроницаемости гранулированной среды и небольшой длины засыпки выравнивание давления выделяющегося газа происходит практически мгновенно.

На рис. 6 представлены зависимости скоростей горения крупных гранул (1.4–2 мм) от массового содержания Ti + 2B, полученные при различных условиях проведения экспериментов для составов с содержанием (Ti + 2B) \geq 60 мас. %.

Как видно из этого рисунка, изменение направления фильтрации для состава 60(Ti + 2B) не привело к значительному уменьшению скорости горения (29 мм/с – встречный режим, 35 мм/с – спутный режим), что подтверждает сделанное ранее предположение о том, что горение смесей составов от (Ti + C) до 60(Ti + 2B) при спутном потоке ПГ реализуется по кондуктивному механизму.

Скорость горения состава 80(Ti + 2B) во встречном режиме фильтрации снизилась примерно в 2 раза, а состава (Ti + 2B) – в 3 раза относительно скорости в спутном режиме фильтрации ПГ. Следует также отметить, что во встречном режиме скорость горения гранул, полученных в отсутствие ПВБ, выше, чем гранул с ПВБ; это связано с дополнительной затратой тепла на процесс разложения ПВБ.

В качестве значения U_0 принимаем наибольшее значение скорости горения во встречном режиме фильтрации примесных газов (оценка сверху). Теперь, зная U_0 для составов 80(Ti + 2B) и (Ti + 2B), оценим влияние спутного потока при-

месного газа на скорость горения крупных гранул (1.4–2 мм) по формуле (7). Результаты расчета и используемые значения физических величин представлены в табл. 4.

Полученные расчеты по ТФГ не объясняют наблюдаемого увеличения скорости горения при спутном режиме фильтрации, поскольку расчетные скорости горения значительно меньше экспериментальных (см. рис. 4). Следовательно, в составах с содержанием Ti + 2B > 60 мас. % реализуется конвективный режим горения.

ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что зависимость скорости горения порошковой смеси от содержания Ti + 2B имеет немонотонный характер, что связано с влиянием примесного газоразделения.

Показано, что в гранулированных смесях системы $(100 - x)(Ti + C) - (Ti + 2B)$ в зависимости от содержания Ti + 2B происходит смена кондуктивного механизма горения на конвективный. Смеси составов при $Ti + 2B < 60$ мас. % горят по кондуктивному механизму, а с содержанием $Ti + 2B > 60$ мас. % по конвективному механизму.

Определены значения скорости горения вещества внутри гранулы и время передачи горения от гранулы к грануле для смесей составов от (Ti + C) до 60(Ti + 2B).

В результате проведенных исследований авторы не только доказали на примере порошковых

смесей $(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$ сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения, но и сделали его количественную оценку.

Впервые обнаружено, что уменьшение содержания примесного газа за счет грануляции без ПВБ привело к значительному увеличению скорости горения для гранулированных составов $90(Ti + 2B)$ и $(Ti + 2B)$, горящих по конвективному механизму.

Впервые определена скорость горения гранулированных смесей (с добавкой ПВБ и без нее) с содержанием $Ti + 2B > 60$ мас. % при встречной фильтрации примесного газа, что позволило определить границу реализации конвективного режима горения при спутной фильтрации примесных газов.

Работа выполнена в рамках госзадания Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, тема № 122032900050-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu L., Aydynyan S., Minasyan T., Hussainova I. // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 9.
<https://doi.org/10.3390/app10093283>
- Attar H., Bonisch M., Calin M., Zhang, L., Scudino S., Eckert J. // Acta Mater. 2014. V. 76. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.022>
- Xia M., Liu A., Hou Z. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 728. № 4. P. 436.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.033>
- Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. N.Y.: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2015.
- Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 73.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030086>
- Рогачев С.А., Шкадинский К.Г., Кришеник П.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 59.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030098>
- Сеплярский Б.С. // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
<https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000033505.34075.0a>
- Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. AG, Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017.
- Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 42.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010071>
- Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
- Мукасян А.С., Шугаев В.А., Кирьяков Н.И. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. № 1. С. 9.
- Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. P. 206.
<https://doi.org/10.3103/S1061386210030064>
- Vadchenko S.G. // Combust. Explos. Shock Waves. 2019. V. 55. P. 282.
<https://doi.org/10.1134/S0010508219030055>
- Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. № 2. P. 134.
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
- Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А., Ковалев И.Д. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С. 61.
<https://doi.org/10.1134/S0010508214030071>
- Vallauri D., Atias Adrian I.C., Chrysanthou A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 8. P. 1697.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
- Боровинская И.П., Прокудина В.К., Ратников В.И. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 4. С. 26.
- Borovinskaya I.P., Pityulin A.N. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials. London, United Kingdom: Taylor and Francis Ltd. 2002. P. 270–292.
- Brodkin D., Kalidindi S., Barsoum M. Zavalianos A. // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 7. P. 1945.
- Tijo D., Masanta M., // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 344. № 25. P. 579.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.083>
- Qian J.C., Zhou Z.F., Zhang W.J., Li K.Y. et al. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 270. № 25. P. 290.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.043>
- Корчагин А.И., Гаврилов В.Е., Зарко А.Б. и др. // ФГВ. 2017. Т. 53. № 6.
<https://doi.org/10.15372/FGV20170607>
- Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. // Там же. 1978. № 3. С. 70.
- Шербakov В.А., Питюлин А.Н. // Там же. 1983. № 5. С. 108.
- Grigoryan H.E., Rogachev A.S., Sytshev A.E. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1997. V. 6. № 1. P. 29.
- Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Rubtsov N.M., Abzalov N.I. // Combust. Flame. 2022. V. 236. P. 111811.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>
- Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2015. V. 24. P. 89.
<https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
- Nikogosov V.N., Nersesyan G.A., Shcherbakov V., Kharatyan S., Shteinberg A.S. // Ibid. 1999. V. 8. P. 321.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г., Абзалов Н.И. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 1. С. 65.
<https://doi.org/10.15372/FGV20210107>
- Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 23.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 21.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17090126>

32. *Зенин А.А., Мержанов А., Несеян Г.А.* // Физика горения и взрыва. 1981. № 1. С 79.
33. *Lapshin O.V., Prokofev V.G., Smolyakov V.K.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2018. V. 27. № 1. P. 14.
<https://doi.org/10.3103/S1061386218010041>
34. *Алдушин А.П., Мержанов А.Г.* Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988.
35. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братсковский А.М. и др.* Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.

STUDY OF PATTERNS AND MECHANISMS OF COMBUSTION OF POWDERED AND GRANULATED T-C-B SYSTEM

D. S. Vasilyev*, R. A. Kochetkov, B. S. Seplyarskii**

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

*E-mail: d.s.vasilyev@mail.ru

**E-mail: seplb1@mail.ru

Experimental studies of the combustion patterns of the ternary system $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) - x(\text{Ti} + 2\text{B})$ of bulk density in powder and granular form used for the synthesis of composite ceramics $\text{TiC}-\text{TiB}_2$ were carried out. The study shows that the dependence of the powder mixture combustion rate on the $\text{Ti} + 2\text{B}$ content has a non-monotonic character, which is associated with the influence of impurity gas release on the combustion process. By removing the influence of impurity gas by granulation, a monotonic dependence with two characteristic sections was obtained. For the granulated mixture, an increase in the $\text{Ti} + 2\text{B}$ content > 60 wt. % leads to a change from the conductive combustion mode to the convective one, accompanied by a sharp increase in the combustion rate. For the conductive combustion mode, the combustion rate of the substance inside the granule and the combustion transfer time from the granule to the granule were determined, which allowed us to estimate the inhibitory effect of impurity gas release on the combustion rate of powder mixtures of different composition. For the convective combustion mode, it was shown that a decrease in the content of the gasifying additive in the mixture (granulation with ethyl alcohol) led to an unexpected result: an increase in the combustion rate of the mixture. For compositions with $(\text{Ti} + 2\text{B}) > 60$ wt. % the combustion rate with counter filtration of impurity gases was determined for the first time, which made it possible to estimate the front rate increase according to the filtration combustion theory. According to XRD results, the combustion products of all compositions contain only two main phases TiC and TiB_2 .

Keywords: SHS, combustion patterns, $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$, granulation, conductive, convective, impurity gas release.

REFERENCES

- L. Liu, S. Aydinian, T. Minasyan, I. Hussainova, *Appl. Sci.* **10** (2020).
<https://doi.org/10.3390/app10093283>
- H. Attar, M. Bonisch, M. Calin, L. Zhang, S. Scudino, J. Eckert. *Acta Mater.* **76** (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.022>
- M. Xia, A. Liu, Z. Hou, et al. *J. Alloys Compd.* **728** (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.033>
- A. S. Rogachev, A.S. Mukasyan *Combustion for material synthesis*. New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, (2015).
- P. M. Krishenik, S. V. Kostin, S. A. Rogachev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (2), 283 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020087>
- S. A. Rogachev, K. G. Shkadinskii, P. M. Krishenik, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (4), 680 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020099>
- B.S. Seplyarskii // *Dokl. Phys. Chem.* **396**, (2004).
<https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000033505.34075.0a>
- N. M. Rubtsov, B. S. Seplyarskii, M. I. Alymov, *Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids*. Springer International Publishing AG, Cham. Switzerland, (2017).
- N. A. Kochetov, B. S. Seplyarsky, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (1), 66 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010079>
- A. G. Merzhanov, A. S. Mukasyan, *Solid Flame Combustion*. Moscow: Torus Press, (2007).
- A. S. Mukasyan, V. A. Shugaev, N. V. Kiryakov, *Combust. Explos. Shock Waves* **29**, 1 (1993).
<https://doi.org/10.1007/BF00755319>
- S. G. Vadchenko, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **19** (2010).
<https://doi.org/10.3103/S1061386210030064>
- S. G. Vadchenko, *Combust. Explos. Shock Waves.* **55** (2019). <https://doi.org/10.1134/S0010508219030055>
- B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **26**, 2 (2017).
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
- B. S. Seplyarskii, A. G. Tarasov, R. A. Kochetkov, I. D. Kovalev, *Combust. Explos. Shock Waves* **50**, 3 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S0010508214030071>
- D. Vallauri, I.C. Atias Adrian, A. Chrysanthou, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 8 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
- I. P. Borovinskaya, V. K. Prokudina, V. I. Ratnikov *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **4** (2010)
- I. P. Borovinskaya, A. N. Pityulin, *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials*. London, United Kingdom: Taylor and Francis Ltd., (2002).
- D. Brodtkin, S. Kalidindi, M. Barsoum A. Zavaliangos, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 7 (1996).
- D. Tijo, M. Masanta, *Surf. Coat. Technol.* **344**, 25 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.083>
- J. C. Qian, Z. F. Zhou, W. J. Zhang, et al., *Surf. Coat. Technol.* **270**, 25 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.043>

22. A. I. Korchagin, V. E. Gavrilov, A. B. Zarko, et al., *Combust. Explos. Shock Waves* **53**, 6 (2017).
<https://doi.org/10.15372/FGV20170607>
23. A. G. Hakobyan, S. K. Dolukhanyan, I. P. Borovinskaya, *Combust. Explos. Shock Waves* **3** (1978).
24. V. A. Shcherbakov, A. H. Pityulin, *Combust. Explos. Shock Waves* **5** (1983).
25. H. E. Grigoryan, A. S. Rogachev, A. E. Sytshev, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **6**, 1 (1997).
26. B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, T. G. Lisina, N. M. Rubtsov, N. I. Abzalov, *Combust. Flame* **236** (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>
27. S. G. Vadchenko, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **24** (2015).
<https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
28. V. N. Nikogosov, G. A. Nersesyan, V. Shcherbakov, S. Kharatyan, A.S. Shteinberg, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **8** (1999).
29. B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, T. G. Lysina, N. I. Abzalov, *Combust. Explos. Shock Waves* **57**, 1 (2021).
<https://doi.org/10.15372/FGV20210107>
30. B. S. Seplyarsky, N. I. Abzalov, R. A. Kochetkov, T. G. Lisina, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (2), 242 (2021).
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
31. B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **11** (5), 798 (2017).
<https://doi.org/10.1134/S1990793117050116>
32. A. A. Zenin, A. Merzhanov, G. A. Nesyan, *Combust. Explos. Shock Waves* **1** (1981).
<https://doi.org/10.1007/BF00772787>
33. O. V. Lapshin, V. G. Prokofev, V. K. Smolyakov, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **27**, 1 (2018).
<https://doi.org/10.15372/FGV20170607>
34. A. P. Aldushin, A. G. Merzhanov, *Heat Wave Propagation in Heterogeneous Media*. Novosibirsk: Science, (1988).
35. A. P. Babichev, N. A. Babushkina, A. M. Bratskovsky, et al., *Physical quantities: Handbook*. Moscow: Energoatomizdat (1991).

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ГОРЕНИЕ В СИСТЕМЕ Ni + Al + Co

© 2024 г. Н. А. Кочетов*, И. Д. Ковалев

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

*E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 16.05.2023

После доработки 14.06.2023

Принята к публикации 20.06.2023

В работе исследовано влияние механической активации (МА) и содержания кобальта на скорость и максимальную температуру горения, удлинение образцов в процессе синтеза, размер композитных частиц смеси после МА, фазовый состав и морфологию продуктов горения в системе Ni + Al + Co. Активация смеси Ni + Al + xCo позволила реализовать горение образцов при комнатной температуре и содержании кобальта до 50 мас. %. Увеличение содержания кобальта в смесях Ni + Al + xCo приводило к уменьшению размера композитных частиц после МА, удлинению образцов продуктов и максимальной температуры синтеза. После МА многократно возросли удлинение образцов продуктов и скорость горения, увеличилась максимальная температура синтеза. С увеличением содержания кобальта в смеси Ni + Al + Co скорость горения сначала возрастает (при содержании Co 10%), а затем убывает. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза синтезированы твердые растворы на основе интерметаллидов NiAl и Ni₃Al.

Ключевые слова: горение, механическая активация, интерметаллиды, алюминид никеля, система Ni + Al + Co, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

DOI: 10.31857/S0207401X24040087 EDN: VEKQMH

ВВЕДЕНИЕ

Система Ni + Al широко используется для получения композитных материалов [1]. Эти материалы характеризуются высокой коррозионной стойкостью и теплопроводностью, а также прочностью при повышенных температурах [2, 3].

Для получения композитных материалов часто применяют метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4]. Интерметаллиды на основе алюминида никеля получают методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), порошковой металлургии, и механосинтеза [5–7]. Многие работы посвящены СВС в системе Ni + Al с дополнительным элементом или фазой в составе, которые добавляются для улучшения эксплуатационных характеристик получаемых материалов [7–14].

Кобальт является одним из возможных кандидатов среди металлов на использование в качестве добавки для улучшения свойств материала на основе NiAl. Система Ni + Al + Co привлекательна с точки зрения широкого выбора различных ком-

бинаций фаз ($\gamma + \beta$, $\gamma' + \beta$, $\gamma + \gamma' + \beta$, $\gamma + \gamma'$), где за счет интерметаллидов β (Ni, Co)Al и γ' (Ni, Co)·3Al можно получить сочетание низкой плотности, высокой жаростойкости и прочности, а γ -твердый раствор (Co, Ni) придает пластичность всей композиции. Исследования различных сплавов на основе системы Ni + Al + Co показали, что приемлемые пластичность и прочность можно получить в сплавах со структурой $\beta/\gamma'/(Co, Ni)$, модифицированных титаном и бором [15, 16]. В системе Ni + Al + Co получают сплавы с памятью формы [17–19], также сплавы Гейслера [13].

Популярным методом изменения реакционной способности порошковых смесей является механическая активация (МА) [7, 8, 11, 12, 20, 21]. Описаны случаи реализации процесса горения после МА в порошковых смесях, не горящих в обычных условиях [21].

Цели данной работы – исследование СВС в системе Ni + Al + Co и изучение влияния механической активации и содержания кобальта на процесс горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался порошок алюминия марки АСД-4 (средний размер частиц – 10 мкм), карбонильный никель марки ПНК (средний размер частиц – 10 мкм) и порошок кобальта марки ПК-1у с размером частиц менее 71 мкм.

Смеси порошков Ni + Al + xCo готовились при перемешивании исходных компонентов в фарфоровой ступке в заданном количестве (значение x менялось от 0 до 60 мас. %).

Механическая активация смесей осуществлялась в механоактиваторе АГО-2 с водяным охлаждением при ускорении 90g в воздушной атмосфере. В качестве размольных тел использовали стальные шары диаметром 9 мм. Продолжительность МА составляла 5 мин, соотношение массы шаров к массе смеси в барабанах активатора – 20: 1.

Для исследования горения из активированных и исходных смесей прессовались цилиндрические образцы высотой 1.4–1.5 см и диаметром 1 см. Значение давления прессования образцов составляло 100 кг/см² для исходных смесей и 105–115 кг/см² для активированных. Масса образцов увеличивалась от 3.2 до 4.2 г с ростом содержания кобальта в составе смеси для поддержания относительной плотности образца в интервале 0.55–0.58.

Процесс СВС осуществлялся в камере постоянного давления в инертной среде аргона при давлении 760 Торр [7, 8, 11, 12, 21]. Процесс горения инициировался через поджигающую таблетку состава Ti + 2В с верхнего торца образца нагретой вольфрамовой спиралью для обеспечения стабильных условий зажигания. Максимальная температура синтеза измерялась вольфрам-рениевой термопарой ВР5/ВР20 с толщиной спая 0.2 мм. Термопара вводилась с нижнего торца образца по его оси на 4 мм. При покадровом просмотре видеозаписей определялась скорость горения образцов. За относительное удлинение сгоревших образцов принималось отношение их высоты к высоте исходных образцов.

Каждое значение максимальной температуры, скорости горения и относительного удлинения образцов определялось как среднее по результатам нескольких экспериментов и имело погрешность в пределах 10%. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра

“Дрон-3” на CuK_α-излучении. Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе “Микросайзер-201С”. Погрешность измерений не превышала 1.2 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ активированных смесей Ni + Al + xCo показал, что в процессе МА продолжительностью 5 мин формирование новых фаз не происходит. Во всем исследованном диапазоне значений x на рентгенограммах активированных смесей наблюдались пики, соответствующие всем исходным компонентам – Ni, Al и Co (рис. 1).

Предыдущие исследования показали, что в процессе активации порошковых смесей металлов исходные частицы деформируются, разрушаются и агломерируются [7, 11, 12, 20–22]. С увеличением содержания кобальта в смеси Ni + Al + xCo уменьшается количество пластичного алюминия, что ухудшает агломерирование частиц исходных компонентов в процессе МА. В результате можно видеть, что средний размер композитных частиц, образовавшихся в процессе активации смеси Ni + Al + xCo, уменьшается с увеличением содержания кобальта в смеси (рис. 2).

Образец из исходной смеси Ni + Al сгорел полностью. При этом скорость горения составила 0.5 см/с, максимальная температура горения – 1500 °С, относительное удлинение образца продуктов – 7%. Образцы из исходной смеси горят в нестационарном режиме, когда стадия депрессии сменяется быстрым сгоранием прогретого слоя вещества, образовавшегося на стадии депрессии. При сгорании прогретого слоя температура горения превышает адиабатическую температуру горения [23]. При внимательном рассмотрении внешнего вида сгоревшего образца из исходной смеси Ni + Al, видно, что он состоит из чередующихся слоев продукта, разделенных поперечными трещинами, которые образовались в момент вспышки за счет выхода примесных газов (рис. 3а). При добавлении в исходную смесь 10 мас. % кобальта образец не догорал до конца, сгорал лишь небольшой его фрагмент, после чего горение прекращалось. Фотографии образцов продуктов горения исходной смеси Ni + Al и частично сгоревшего образца из смеси Ni + Al + 10%Co представлены на рис. 3.

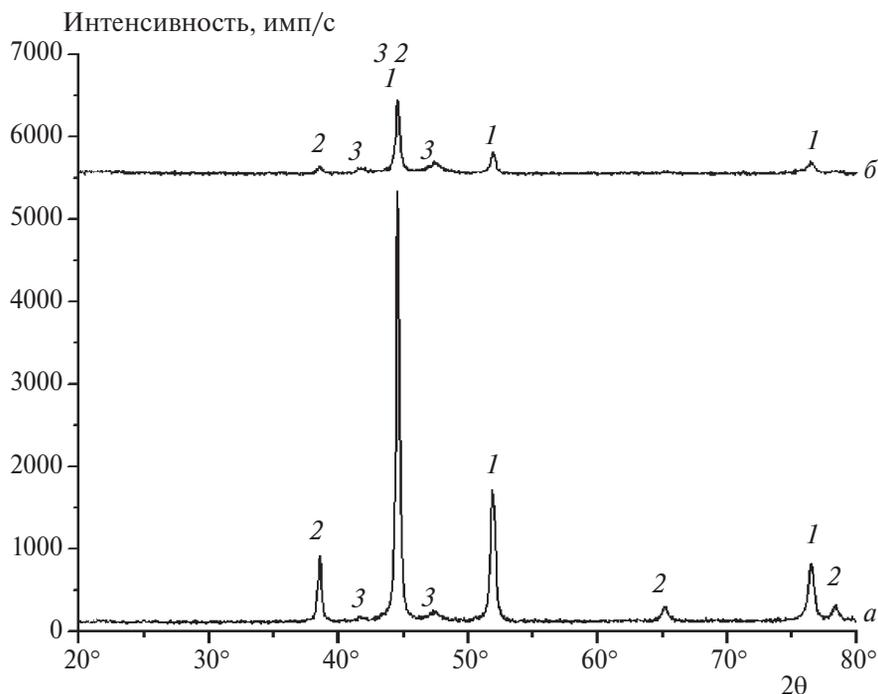


Рис. 1. Результаты РФА активированных смесей Ni + Al + xCo при x = 10 (а) и 50 мас. % (б). Цифрами обозначены рефлексы пики следующих фаз: 1 – Ni, 2 – Al, 3 – Co.

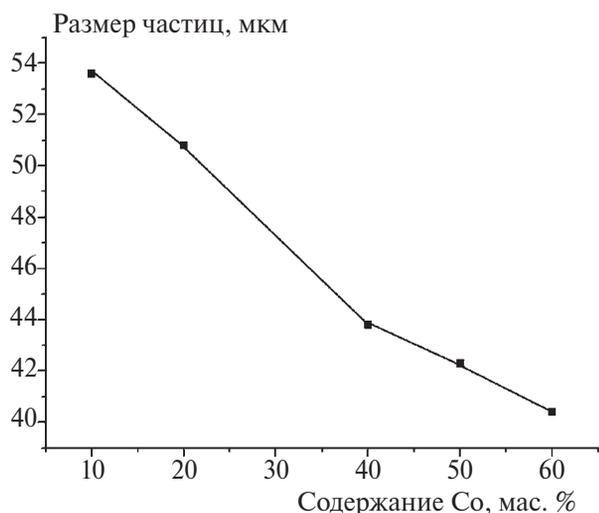


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц активированной смеси Ni + Al + xCo от содержания кобальта.

Механическая активация смесей Ni + Al + xCo позволила реализовать горение прессованных образцов. Предельное содержание кобальта, при котором образцы из активированных смесей Ni + Al + xCo сгорали полностью при комнатной температуре, составило 50 мас. %. При содержании кобальта в МА-смеси 60 мас. % образцы не горели при заданных условиях.

После МА многократно возросли скорость горения и удлинение образцов продуктов (рис. 4, 5).

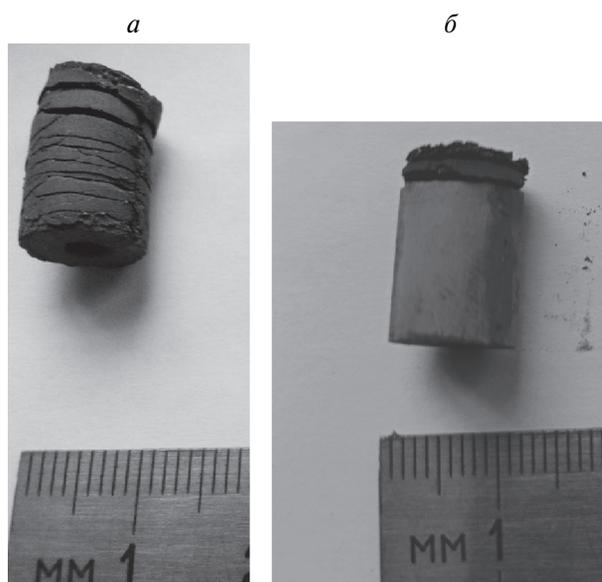


Рис. 3. Фотографии образцов продуктов горения исходной смеси Ni + Al (а) и частично сгоревшего образца из смеси Ni + Al + 10%Co (б).

Кроме того, увеличилась максимальная температура горения образцов (рис. 6).

Удаление диффузионных затруднений и возрастание площади контакта между компонентами активированной смеси приводят к увеличению скорости горения после МА. Это факт отмечался ранее при горении системы Ni + Al с добавками различных металлов [11, 12].

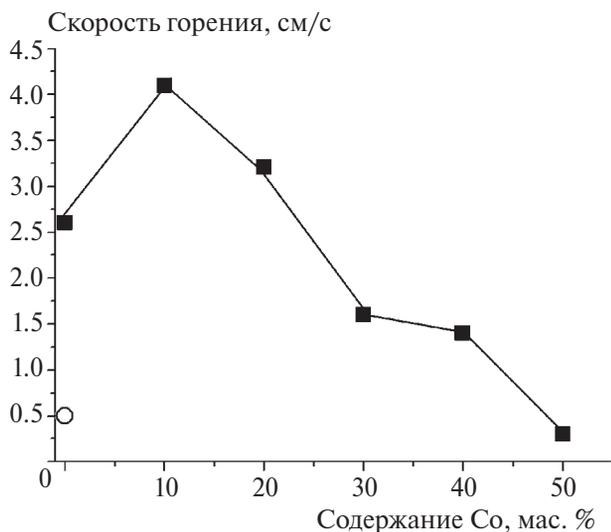


Рис. 4. Зависимость скорости горения образцов из исходной (O) и активированной (■) смеси Ni + Al + xCo от содержания кобальта.

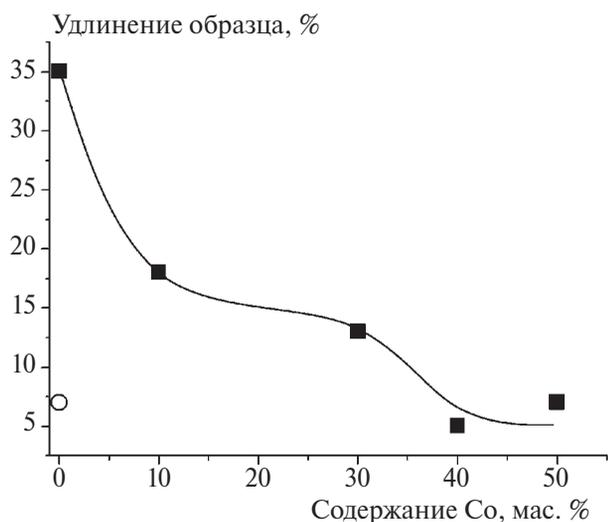


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения сгоревшего образца от содержания кобальта из исходной (O) и активированной (■) смеси Ni + Al + xCo.

Удлинение образца продуктов в ходе синтеза происходит из-за выделения примесных газов за фронтом горения [11, 12, 21, 24, 25]. В процессе МА в активируемую смесь вносятся дополнительные примесные газы, что приводит к возрастанию удлинения образцов продуктов синтеза смесей [26–28].

Зависимость скорости горения образцов из активированной смеси Ni + Al + xCo от содержания кобальта имеет максимум при $x = 10$ мас. % (рис. 4). Вероятно, при добавлении в смесь Ni + Al 10 мас. % кобальта преобладающим над уменьшением теплового эффекта реакции факто-

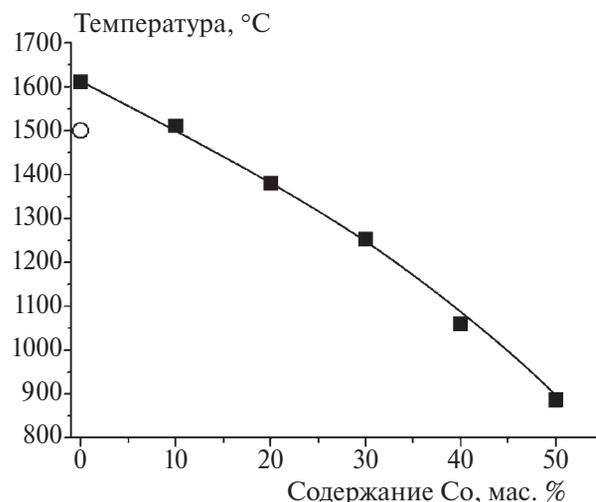


Рис. 6. Зависимость максимальной температуры горения образцов из исходной (O) и активированной (■) смеси Ni + Al + xCo от содержания кобальта.

ром является сокращение количества выделяющихся при горении примесных газов. При возрастании содержания кобальта в смеси уменьшается температура горения (рис. 6) и, соответственно, количество выделяющихся при синтезе примесных газов. В соответствии с конвективно-кондуктивной моделью горения уменьшение давления примесных газов, выделяющихся перед фронтом горения, приводит к увеличению скорости горения [29]. Другим возможным объяснением уменьшения скорости горения при увеличении количества примесных газов, выделяющихся перед фронтом горения, является уменьшение теплопроводности образца в зоне прогрева за счет разрыхляющего действия примесных газов [30].

При дальнейшем возрастании содержания кобальта в смеси Ni + Al (более 10 мас. %) доминирующим фактором является уменьшение теплового эффекта реакции из-за уменьшения максимальной температуры горения (рис. 6), что приводит к снижению скорости горения образцов (рис. 4). Удлинение образцов продуктов синтеза активированных смесей Ni + Al + xCo уменьшается из-за снижения количества выделяющихся при синтезе примесных газов с увеличением содержания кобальта (рис. 5).

Согласно результатам РФА на рентгенограммах продуктов горения активированных смесей Ni + Al + xCo наблюдаются пики твердого раствора на основе интерметаллида NiAl, в котором часть атомов никеля замещено атомами кобальта. При содержании в смесях кобальта 30 мас. % и более

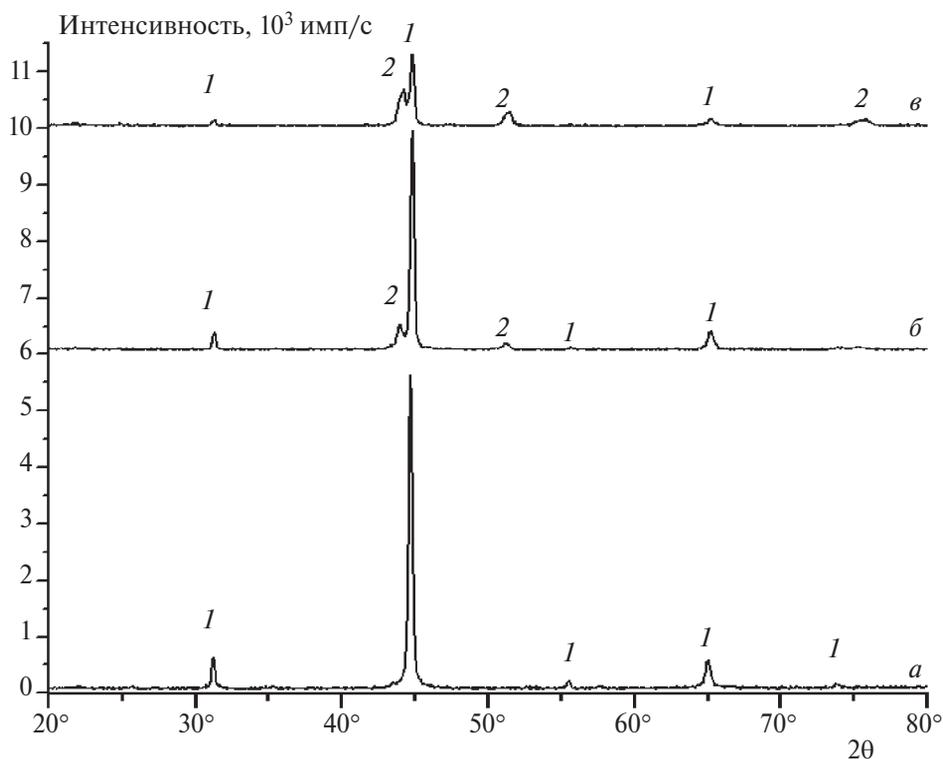


Рис. 7. Результаты РФА продуктов горения активированных смесей Ni + Al + xCo при $x = 10$ (а), 30 (б) и 50 мас. % (в). Цифрами обозначены пики следующих фаз: 1 – твердый раствор NiAl(Co), 2 – твердый раствор $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Co})$.



Рис. 8. Фотографии образцов продуктов горения активированных смесей Ni + Al + xCo при $x = 10$ (а), 20 (б), 30 (в), 40 (г), 50 мас. % (д).

на рентгенограммах продуктов синтеза наблюдаются пики еще одной фазы – твердого раствора на основе интерметаллида Ni_3Al (рис. 7).

После МА образцы из смесей Ni + Al + xCo сгорали в стационарном режиме значительно

быстрее, чем образцы из неактивированной смеси. Поперечные трещины на образцах продуктов МА-смесей не наблюдались (рис. 8). В процессе активации в обрабатываемую реакцию смесь вносятся дополнительные примесные газы. Выделение

этих газов при горении образцов из активированных смесей приводит к образованию высокопористых и непрочных продуктов реакции из слабоспеченных сохранившихся частиц [11, 12, 22].

Результаты данной работы могут быть использованы при получении интерметаллидов в системе Ni + Al + Co.

ВЫВОДЫ

1. Механическая активация смесей Ni + Al + xCo позволила реализовать горение образцов без предварительного подогрева.

2. С увеличением содержания кобальта уменьшаются размер композитных частиц, максимальная температура и удлинение образцов продуктов горения МА-смесей Ni + Al + xCo.

3. После активации многократно увеличиваются скорость горения и удлинение образцов продуктов, а также возрастает температура горения.

4. Зависимость скорости горения МА-смесей от содержания кобальта немонотонна: имеет максимум при содержании кобальта 10 мас. %.

5. Синтезированы твердые растворы на основе интерметаллидов NiAl и Ni₃Al.

Авторы работы признательны М.Л. Бусуриной за определение среднего размера композитных частиц активированных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kelly S.C., Thadhani N.N. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 95903. <https://doi.org/10.1063/1.4942931>
- Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Ikornikov D.M. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 3. P. 186. <https://doi.org/10.3103/S1061386216030092>
- Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E. et al. // Ibid. 2014. V. 23. № 4. P. 232. <https://doi.org/10.3103/S1061386214040098>
- Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 23. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2103010925>
- Suryanarayana C. // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1.
- Wang J. // J. Alloys and Comp. 2008. V. 456. P. 139.
- Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 42. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010071>
- Кочетов Н.А., Сычев А.Е. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 5. С. 32. <https://doi.org/10.15372/FGV20200502>
- Zoz H., Ren H. // InterCeram: Intern. Ceramic Rev. 2000. V. 49. № 1. P. 24.
- Lin Ch-K., Hong Sh-Sh., Lee P-Y. // Intermetallics. 2000. V. 8. № 9–11. P. 1043. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00039-X)
- Кочетов Н.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 39. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2207007X>
- Кочетов Н.А. // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 6. С. 41. <https://doi.org/10.15372/FGV20220604>
- Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. // Prog. Solid State Chem. 2011. V. 39. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
- Lin W., Freeman A.J. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.61>
- Kimura Y., Miura S., Suzuki T. et al. // Materials Transactions. 1994. V. 35. № 11. P. 800. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.35.800>
- Kimura Y., Elmer H. Lee, Liu C.T. // Ibid. 1995. V. 36. № 8. P. 1031. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.36.1031>
- Tanaka Y., Ohmori T., Oikawa K. et al. // Mater. Trans. JIM. 2004. V. 45. № 2. P. 427. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.427>
- Oikawa K., Ota T., Gejima F. et al. // Ibid. 2001. V. 42. № 11. P. 2472. <https://doi.org/10.2320/matertrans.42.2472>
- Liu J., Li J.G. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 454–455. P. 423. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.085>
- Корчагин М.А. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 5. С. 77. <https://doi.org/10.15372/FGV20150509>
- Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 3. С. 69. <https://doi.org/10.15372/FGV20200307>
- Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 23. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23030081>
- Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов. М: Физматлит, 2012.
- Kamynina O.K., Rogachev A.S., Sytshev A.E. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2004. V. 13. № 3. P. 193.
- Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.
- Кочетов Н.А. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 6. С. 32. <https://doi.org/10.15372/FGV20210604>
- Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 4. P. 210. <https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
- Vadchenko S.G. // Ibid. 2015. V. 24. № 2. P. 90. <https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
- Сеплярский Б.С. // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
- Рогачев А.С. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 2. С. 38.

THE EFFECT OF COBALT CONTENT AND MECHANICAL ACTIVATION ON COMBUSTION IN THE Ni + Al + Co SYSTEM

N. A. Kochetov*, I. D. Kovalev

¹*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

*E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

The effect of mechanical activation (MA) and cobalt content on the combustion velocity and maximum combustion temperature, elongation of samples during synthesis, the size of composite particles of the mixture after MA, phase composition and morphology of combustion products in the Ni + Al + Co system is investigated in this work. Activation of the Ni + Al + xCo mixture allowed the samples to burn at room temperature, with a cobalt content of up to 50 wt. %. An increase in the cobalt content in Ni + Al + xCo mixtures led to a decrease in the size of composite particles after MA, elongation of product samples and the maximum synthesis temperature. After MA, the elongation of the product samples and combustion velocity increased many times, the maximum synthesis temperature increased. With an increase in the cobalt content in the Ni + Al + Co mixture, combustion velocity first increases (at 10% Co), then decreases. Solid solutions based on NiAl and Ni₃Al intermetallics were synthesized by the SHS method.

Keywords: combustion, mechanical activation, intermetallics, nickel aluminide, Ni + Al + Co, SHS.

REFERENCES

1. S. C. Kelly, N.N. Thadhani, *J. Appl. Phys.* **119**, 95903 (2016).
<https://doi.org/10.1063/1.4942931>
2. Yu. S. Pogozhev, V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, et al., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **25** (3), 186 (2016).
<https://doi.org/10.3103/S1061386216030092>
3. V. N. Sanin, D. M. Ikornikov, D.E. Andreev, et al., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **23** (4), 232 (2014).
<https://doi.org/10.3103/S1061386214040098>
4. B. S. Seplyarskii, N. I. Abzalov, R. A. Kochetkov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (2), 242 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S199079312102010X>
5. C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1 (2001).
6. J. Wang, *J. Alloys Compd.* **456**, 139 (2008).
7. N. A. Kochetov, B. S. Seplyarskii, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (1), 66 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010079>
8. N. A. Kochetov, A. E. Sychev, *Combust. Explos. Shock Waves* **56** (5), 520 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0010508220050020>
9. H. Zoz, H. Ren, *InterCeram: Int. Ceram. Rev.* **49** (1), 24 (2000).
10. Ch-K. Lin, Sh-Sh. Hong, P-Y. Lee, *Intermetallics* **8** (9–11), 1043 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00039-X)
11. N. A. Kochetov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (4), 621 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040078>
12. N. A. Kochetov, *Combust. Explos. Shock Waves* **58** (6), 665 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S0010508222060041>
13. T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.* **39** (1), 1 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
14. W. Lin, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B.* **45** (1), 61 (1992).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.611992>
15. Y. Kimura, S. Miura, T. Suzuki, et al., *Mater. Transact.* **35** (11), 800 (1994).
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.35.800>
16. Y. Kimura, E. H. Lee, C.T. Liu, *Mater. Transact.* **36** (8), 1031 (1995).
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.36.1031>
17. Y. Tanaka, T. Ohmori, K. Oikawa, et al., *Mater. Transact.* **45** (2), 427 (2004).
<https://doi.org/10.2320/matertrans.45.427>
18. K. Oikawa, T. Ota, F. Gejima, et al., *Mater. Transact.* **42** (11), 2472 (2001).
<https://doi.org/10.2320/matertrans.42.2472>
19. J. Liu and J. G. Li, *Mater. Sci. Eng. A.* **454-455**, 423 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.085>
20. M. A. Korchagin, *Combust. Explos. Shock Waves* **51** (5), 578 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S0010508215050093>
21. N. A. Kochetov, B. S. Seplyarskii, *Combust. Explos. Shock Waves* **56** (3), 308 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0010508220030077>
22. N. A. Kochetov, B. S. Seplyarskii, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (2), 381 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020082>
23. A. S. Rogachev, A. S. Mukas'yan *Combustion for the Synthesis of Materials: An Introduction to Structural Macrokinetics.* Moscow: Fizmatlit (2012). [in Russian].
24. O. K. Kamynina, A. S. Rogachev, A. E. Sytschev, et al., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **13** (3), 193 (2004).

25. O. K. Kamynina, A. S. Rogachev, L. M. Umarov, et al., *Combust. Explos. Shock Waves*, **39** (5), 548 (2003), <https://doi.org/10.1023/A:1026161818701>
26. N. A. Kochetov, *Combust. Explos. Shock Waves* **57** (6), 663 (2021). <https://doi.org/10.1134/S0010508222060041>
27. S. G. Vadchenko, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **25** (4), 210 (2016). <https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
28. S. G. Vadchenko, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **24** (2), 90 (2015). <https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
29. B. S. Seplyarskii, *Dokl. Phys. Chem.* **396** (4–6), 130 (2004).
30. A. S. Rogachev, *Combust. Explos. Shock Waves* **39** (2), 150 (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1022956915794>

УДК 577.344.2:53.047:57.043

ДВУХЧАСТОТНОЕ ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ОБЛУЧЕНИЕ ДЛЯ СТИМУЛИРОВАНИЯ РАЗВИТИЯ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДЕРЕВЬЕВ

© 2024 г. А. В. Лобанов^{1, 2, 3*}, Л. М. Апашева¹, Л. А. Смурова¹,
Е. Н. Овчаренко¹, М. И. Будник¹, В. В. Савранский⁴

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

³Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

⁴Федеральный исследовательский центр “Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: av.lobanov@mpgi.su

Поступила в редакцию 20.03.2023

После доработки 13.09.2023

Принята к публикации 20.09.2023

Показана возможность использования излучения двухчастотного импульсного лазера на парах меди с длинами волн 510.6 и 578.2 нм с экспозицией от 30 до 120 с для стимуляции развития хвойных пород деревьев (ель, сосна, лиственница) при однократном облучении семян. Эффект стимуляции проявляется на различных ранних этапах развития, таких как пробуждение семян в водной среде в первые часы эксперимента (по данным электронной абсорбционной спектроскопии), прорастание семян и рост сеянцев в стрессовых условиях культивирования. Обсуждаются возможные последствия светового воздействия на семена растений.

Ключевые слова: двухчастотное лазерное импульсное облучение, стимуляция роста, хвойные лесные культуры, электронная абсорбционная спектроскопия, метаболиты, антистрессовый эффект.

DOI: 10.31857/S0207401X24040095 EDN: VEKLMR

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно исследуется возможность использования лазерного излучения для регулирования роста растений [1–3]. В основном объектами внимания являются агрокультуры (зерновые, бобовые, овощи и т.п.) [4–6]. Лесные культуры, особенно после катастрофических пожаров в последние годы, нуждаются в поиске наиболее эффективного стимулирования прорастания семян и роста сеянцев. Значительный интерес к хвойным лесным культурам связан также с возможностью использования их в качестве сырья для извлечения биологически активных веществ, таких, например, как дигидрокверцетин [7]. Изучение эффектов применения лазерной технологии может помочь лесовосстановлению.

Воспроизводство лесов требует длительного времени, поэтому применение различных методов, ведущих к ускорению выращивания древесных лесных культур, особенно актуально. Основными лесобразующими породами являются

хвойные деревья. Фазой жизненного цикла их семян является состояние длительного покоя. Ускоренное выведение семян из состояния покоя требует определенной предпосевной обработки.

Используются различные способы ускорения прорастания семян: прежде всего, это стратификация, применение ростстимулирующих препаратов, физические воздействия, в том числе применение различных источников оптического излучения [8, 9]. Наиболее распространено в агропромышленной практике для стимуляции роста сельскохозяйственных культур применение непрерывного излучения полупроводниковых лазеров и светодиодов в диапазоне длин волн 350–700 нм. Лазерное излучение повышает всхожесть семян, энергию прорастания, ускорение роста проростков и развитие их корневой системы. Можно подобрать излучение лазера с определенными оптимальными свойствами для его эффективного влияния на процессы, которые происходят в семенах. В работе [9] показано, что при

сравнении воздействия лазерного излучения различной мощности в непрерывном и импульсном режимах наиболее эффективным оказалось лазерное излучение импульсного режима в спектральном диапазоне с длинами волн 400–700 нм, мощностью 10^5 – 10^8 Вт в импульсе и частотой повторения 0.5–100 имп/с.

Цель данной работы – исследование возможности стимулирования роста хвойных пород деревьев, таких как ель, сосна и лиственница, с использованием метода двухчастотного лазерного импульсного облучения семян. Предложение использования двухчастотной лазерной импульсной обработки основывалось на предположении, что стимулирующие эффекты удастся получить при относительно коротком времени лазерного воздействия на семена, а наблюдать эффекты будет возможно уже на самых ранних стадиях развития хвойных растений. Для оценки эффекта воздействия лазерного излучения был применен метод электронной абсорбционной спектроскопии для фиксации метаболитов, выходящих в воду из семян в результате их прорастания, а также сравнивались в различных условиях процессы выведения семян из состояния покоя, их прорастания и первичного развития сеянцев.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опыте использовали сухие семена ели обыкновенной *Picea abies*, сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* и лиственницы сибирской *Larix sibirica*, которые обрабатывали импульсным излучением лазера на парах меди. Излучение осуществлялось за счет одновременной генерации двух длин волн, соответствующих зеленому (510.6 нм) и желтому (578.2 нм) свету. Длительность импульса излучения – 15 нс, частота повторения импульсов – 10 кГц, суммарная энергия и мощность в импульсе – $3.0 \cdot 10^{-4}$ Дж и $2 \cdot 10^4$ Вт соответственно. Соотношение энергии и мощности между зеленой и желтыми линиями излучения составляло 3:1, плотность мощности – $2.0 \cdot 10^4$ Вт/см². Облучение семян проводили в течение 30, 60, 90 и 120 с при размещении их от источника излучения на расстоянии 15 см. В каждом варианте эксперимента использовали партию семян в количестве 30 шт.

Для тестирования эффекта последействия облучения семян лазером были выбраны следующие временные этапы: 1) первые часы эксперимента; 2) третьи-седьмые сутки; 3) пятнадцатые сутки;

4) двадцать четвертые сутки. Облученные и контрольные семена помещали в чашки Петри и добавляли определенный объем бидистиллированной воды. Электронные спектры поглощения метаболитов, вышедших в воду в процессе замачивания семян, записывали на спектрофотометре модели Specord S 300 UV-VIS производства компании Analytik Jena (Germany) в ультрафиолетовой области спектра 200–450 нм. Все измерения проводили при комнатной температуре в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см. В кювету сравнения помещали бидистиллированную воду. Электронные спектры поглощения водных растворов в опыте и контроле записывали через определенные промежутки времени.

Другую часть обработанных лазером сухих семян раскладывали на увлажненные бумажные фильтры в чашки Петри и помещали в термостат при температуре +20 °С. Проросшие семена помещали в культуральные стеклянные сосуды с притертой крышкой на обедненный грунт – однократно увлажненный песок. Сосуды помещали в люминостат и выдерживали в условиях освещенности 130 люкс в режиме свет : темнота, соответствующим 12:12 ч/сут. Стрессовые условия изоляции растений от окружающей среды позволяли не только выявлять эффект стимуляции, но и оценивать антистрессовое действие лазерного облучения в течение фиксированных промежутков времени.

Эксперимент повторяли шестикратно. Результаты независимых экспериментов, равно как и контрольных опытов, не различались более чем на 10%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из первых тестов, по которому можно судить об эффекте действия лазерного облучения на прорастание семян, является мониторинг выхода продуктов их жизнедеятельности в среду культивирования. Контрольными образцами в этом эксперименте служили семена, замоченные в воде без предварительного облучения.

Начальные стадии прорастания облученных и контрольных замоченных семян ели, сосны и лиственницы сопровождаются выходом в водную среду смеси метаболитов, имеющей характерный спектр поглощения в ультрафиолетовой области с четко выраженным максимумом поглощения

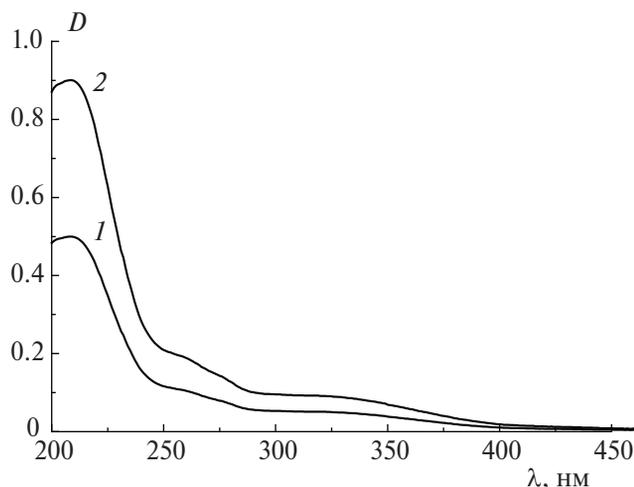


Рис. 1. Электронные спектры поглощения метаболитов, вышедших в водную среду при замачивании в течение 20 мин семян ели для контрольной группы (1) и для опытной группы с облучением в течение 90 с (2).

на длине волны $\lambda = 210$ нм и полосами меньшей интенсивности в интервале длин волн $\lambda = 250$ –400 нм. Вид спектра не изменялся по ходу процесса замачивания, что может свидетельствовать о том, что определенный состав продуктов, выходящих в водную среду замоченных семян, остается постоянным в течение длительного времени. Другие возможные метаболиты не имеют заметного поглощения в ультрафиолетовой области на начальных стадиях прорастания или выходящие в водную среду продукты ограничиваются только этим составом, который остается постоянным в течение процесса наблюдения.

Выход метаболитов, регистрируемый по электронным спектрам поглощения (рис. 1), наблюдался практически сразу после замачивания, когда морфологические изменения еще не проявляются. Можно предполагать, что вещества, выделяющиеся в водную среду, представляют собой продукты катаболизма, такие как аминокислоты, витамины, кофакторы и другие соединения, содержащие ароматические и гетероциклические фрагменты.

Измеряемая величина оптической плотности (D) в максимуме поглощения при 210 нм в контроле и опытах может рассматриваться как показатель интенсивности жизнедеятельности семян в водной среде на самых ранних стадиях прорастания. На рис. 2 представлены кинетические кривые выхода метаболитов во времени (D – t , мин) при замачивании семян ели для контрольных

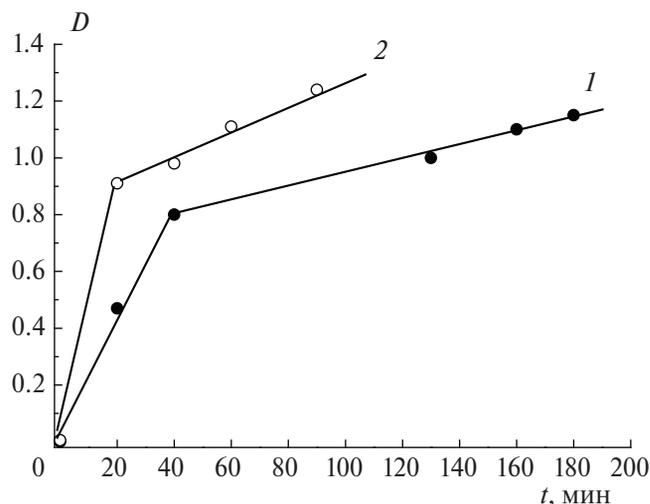


Рис. 2. Кинетические кривые выхода метаболитов при замачивании семян ели для контрольной группы (1) и для опытной группы с облучением в течение 90 с (2).

(кривая 1) и опытных групп, где использовали облучение лазером в течение 90 с (кривая 2).

Из кривых на рис. 2 видно, что процесс метаболизма в первые минуты контакта семян с водой происходит достаточно быстро с начальной скоростью $W_k = 4 \cdot 10^{-2}$ отн. ед./мин для контроля и $с_{-o} = 8 \cdot 10^{-2}$ отн. ед./мин для опыта. Далее скорость выхода метаболитов уменьшается до значительной $W_k = 1 \cdot 10^{-2}$ отн. ед./мин и $W_o = 3 \cdot 10^{-2}$ отн. ед./мин для контроля и опыта соответственно. Таким образом, процесс метаболизма облученных лазером в течение 90 с семян ели происходит приблизительно в 2 раза быстрее в начальный период и в 3 раза с течением времени по сравнению с контролем. Выход метаболитов в опытах с меньшим временем облучения семян (30 и 60 с соответственно) практически не отличался от выхода в контрольном опыте, а увеличение времени облучения до 120 с не приводило к увеличению стимулирующего эффекта. Таким образом, для семян ели эффект наблюдается только при оптимальном времени облучения 90 с.

Аналогичные эксперименты были проведены и для семян сосны и лиственницы. Эффект наибольшего выхода метаболитов для семян этих хвойных растений по сравнению с контролем наблюдали (превышение в 2.5–2.8 раза) при времени облучения семян 60 с. Дальнейшее увеличение времени облучения до 90 и 120 с практически не способствовало росту эффекта.

Таблица 1. Данные по учету относительного количества проросших семян (на 3–7-е сут), растений с раскрытыми семядолями (на 15-е сут) и со свободной зеленой хвоей (на 24-е сут)

Продолжительность выращивания	Длительность облучения лазером, с				
	0	30	60	90	120
Ель					
7 сут	20±2%	21±2%	24±2%	70±4%	67±4%
15 сут	20±%	23±%	24±2%	70±4%	70±4%
24 сут	20±%	24±%	24±2%	75±4%	73±4%
Сосна					
3 сут	5±1%	8±1%	60±4%	58±4%	59±4%
15 сут	12±1%	12±1%	55±3%	53±3%	52±3%
24 сут	18±2%	20±2%	52±3%	52±3%	50±3%
Лиственница					
5 сут	7±1%	12±1%	62±4%	59±4%	60±4%
15 сут	17±2%	14±1%	52±3%	50±3%	54±3%
24 сут	20±2%	20±2%	51±3%	50±3%	51±3%

В целом можно сделать вывод, что спектрофотометрическая методика позволяет контролировать процесс накопления метаболитов на начальных стадиях прорастания семян и может служить экспресс-методом определения эффективности воздействия при использовании различных методов стимулирования.

Подтверждением эффекта стимулирующего действия лазерного облучения, приведенного ранее, являются полученные данные по учету количества проросших семян хвойных деревьев после 3–7 сут эксперимента (табл. 1). Проросшими считали семена с длиной корня 0.1–0.5 см. Для ели в контроле определено лишь 20% проросших семян на 7-е сут эксперимента. Наиболее выраженный эффект стимуляции отмечен при облучении семян ели в течение 90 с – 70% проросших семян. Дальнейший учет эффекта последствия лазера показал, что на 15-е сут выращивания сеянцев из проросших семян ели на песке получено, что доля растений с раскрытыми семядолями в контроле составляет 20%, в опыте этот показатель соответствует 70%. Далее на 24-е сут опыта определено количество сеянцев со свободной зеленой хвоей. В опыте со временем облучения в течение 90 с наиболее развитых сеянцев было более 75%, в контроле эта величина не превысила 20%.

Близкие результаты получены в экспериментах с облучением семян сосны и лиственницы (табл. 1). Наибольший эффект стимуляции определен при времени облучения семян в течение 60 с. Начало прорастания семян сосны фиксиро-

вали на 3-е сутки культивирования на фильтрах, семян лиственницы – на 5-е сутки. В контроле определено 5% и 7% проросших семян сосны и лиственницы, соответственно, в опыте – около 60% для обоих типов растений. При культивировании в стрессовых условиях изоляции от среды наиболее развитых сеянцев сосны и лиственницы с высотой ≥4 см в контроле было не более 18–20%, тогда как в опытах отмечено не менее 50% жизнеспособных развитых сеянцев.

Нами выбран импульсный лазер с частотой повторения 10 кГц и длинами волн 510.6 и 578.2 нм (зеленая и желтая линии спектра соответственно), работающих одновременно. Выбор импульсного лазера с двухчастотным излучением обусловлен следующими причинами.

В монографии Г.Я. Фрайкина [10] показано, что некоторые белки, находящиеся в растительном семени, являются оптическими сенсорами спектра излучения солнца в области от УФ- до ближнего ИК-диапазона. В фоторегуляции биохимических процессов участвуют пять основных белков-сенсоров. Причем каждый из этих белков-фитохромов чувствителен к определенной части спектра в диапазоне $\lambda = 290–750$ нм. Фоторецепторные белки запускают определенные каналы биохимических реакций растений, активность развития которых зависит от различных параметров излучения, а именно от его интенсивности, длительности, поляризации, когерентности и длины волны, активирующей соответствующий белок-сенсор.

Большая часть белков, аминокислот и хромофоров в семенах высших растений имеют структуру молекулярных кристаллов, которые обладают высоким значением оптической нелинейной восприимчивости (гиперполяризуемостью) [11–13], и в результате взаимодействия с высокоинтенсивным оптическим двухчастотным излучением дают дополнительно суммарную и разностную частоты. В данных экспериментах мощность излучения в импульсе составляла 20 кВт, что достаточно для реализации параметрического процесса в растительном семени. При использовании зеленой и желтой линий лазера появляются новые длины волн излучения: 271 (УФ-свет) и 4367 нм (ИК-свет). В итоге реализуется четырехчастотное воздействие, значительно отличающееся от одночастотного. Вследствие этого становится возможным протекание биохимических реакций по четырем каналам, что, несомненно, сказывается на процессах жизнедеятельности и проявляется в ускорении развития семян. Возможно, что образование в результате облучения активных радикальных частиц, обусловленное присутствием в эндосперме фотоактивных металлокомплексов и пигментов, также стимулирует развитие семян [14–16]. Ранее в работе [17] было зарегистрировано появление реакционноспособных активных форм кислорода, продуцируемых фотолизом комплексов нуклеиновых кислот в водной среде при воздействии мощного лазерного излучения.

Нельзя исключать проявления необычных свойств эндогенных веществ семени при облучении. В работе [18] показано, что обычно нечувствительные к видимому свету аминокислоты в случае взаимодействия с высокоинтенсивным светом меняют свои свойства и становятся фоточувствительными. Экспериментально зарегистрировано изменение структуры аминокислоты глицина и, как следствие, изменение его спектра излучения в диапазоне $2500\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Кроме того, обнаружено появление спектров поглощения и излучения глицина в водном растворе в ближней УФ- и видимой областях (240–600 нм). Перечисленные обстоятельства дают возможность предположить появление дополнительных каналов биохимических реакций в облученных семенах и в результате ускорить развитие растений.

В заключение можно отметить, что физическое воздействие может позволить достичь значимых эффектов влияния на биологические объекты

[19–22]. При сравнении двухчастотной лазерной импульсной обработки семян с другими методами воздействия необходимо отметить преимущества этого метода по нескольким показателям: а) эффект действия лазера возможно получить при однократном и кратковременном (секунды) воздействии; б) исключается внесение в окружающую среду загрязняющих веществ; в) значительно сокращается интервал времени между воздействием, эффектом действия и тестированием получаемого результата; г) одновременно с эффектом стимулирующего действия лазера на рост растений проявляется и антистрессовый эффект действия лазера; д) применение метода электронной абсорбционной спектроскопии дает возможность фиксировать получаемый эффект пробуждения семян уже через 1–2 ч после воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, однократная кратковременная обработка сухих семян хвойных пород деревьев двухчастотным импульсным лазерным облучением является эффективным способом стимуляции развития хвойных пород деревьев на ранних этапах роста. Взаимодействие в среде зеленого и желтого излучения приводит к образованию дополнительных длин волн: суммарной длины волны – 271 нм и разностной – 4.37 мкм. Воздействие четырех частот в разном спектральном диапазоне (УФ-, видимом и ИК-диапазоне) четырех длин волн приводит к инициации по меньшей мере четырех вызванных излучением биохимических реакций в семени. На примере семян и сеянцев ели, сосны и лиственницы показано, что соответствующая предпосевная обработка приводит к интенсификации прорастания семян и ранних стадий развития растений. В целом результаты работы позволяют считать, что стимулирующие методы воздействия на рост хвойных культур поможет решению вопросов лесовосстановления и расширения природной сырьевой базы.

Работа выполнена в рамках проекта “Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов” (122122600056-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букатый В.И., Карманчиков В.П. Лазер и урожай. Барнаул: Изд-во АГУ, 1999.

2. Журба П.С., Журба Е.П. // Фотоника. 2010. № 3. С. 34.
3. Будаговский А.В., Ковш И.Б. Лазерные технологии в сельском хозяйстве. М.: Техносфера, 2008.
4. Шульгина О.А., Колесников Г.И., Заостровных В.И., Зайцев Г.И. // Вестн. КемГУ. Сер.: Биологические, технические науки и науки о Земле. 2017. № 1. С. 23.
5. Гаджимусиева Н.Т., Асварова Т.А., Абдулаева А.С. // Фундамент. исследов. 2014. № 11. С. 1939.
6. Буклагин Д.С., Голубев И.Г., Мишуrows Н.П. Применение лазерных технологий в сельском хозяйстве и перерабатывающей промышленности: аналитический обзор. М.: ФГБНУ “Росинформагротех”, 2020.
7. Loers G., Yashunsky D.V., Nifantiev N.E., Schachner M. // Journal of Natural Products. 2014. V. 77. № 7. P. 1554. <https://doi.org/10.1021/nr4009738>
8. Юран С.И., Заринов М.Р., Вершинин М.Н. // Вестн. НГИЭИ. 2021. № 7 (122). С. 16. <https://doi.org/10.24412/2227-9407-2021-7-16-25>
9. Grishkanich A., Zhevlakov A., Polyakov V. et al. // Proc. of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 2016. V. 9887. № 98873J. <https://doi.org/10.1117/12.2228959>
10. Фрайкин Г.Я. Белковые сенсоры света: фотовозбужденные состояния, сигнальные свойства и применение в оптогенетике. М.: АР-Консалт, 2018.
11. Коренева Л.Г., Золин В.Ф., Давыдов Б.Л. Нелинейная оптика молекулярных кристаллов. М.: Наука, 1985.
12. Полковников Б.Ф. // Квантовая электрон. 1979. Т. 6. № 6. С. 1353. <https://doi.org/10.1070/QE1979v009n06ABEN009177>
13. Градова М.А., Жданова К.А., Брагина Н.А., Лобанов А.В., Мельников М.Я. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 4. С. 806.
14. Комиссаров Г.Г. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 1. С. 24.
15. Лобанов А.В., Голубева Е.Н., Зубанова Е. М., Мельников М.Я. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 5. С. 438.
16. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Кривандин А.В., Шаталова О.В., Лобанов А.В., и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2019. Т. 61. № 1. С. 67.
17. Никогосян Д.Н., Ораевский А.А., Рупасов В.И. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 3. С. 394.
18. Терпугов Е.Л., Удальцов С.Н., Дегтярева О.В. // Биофизика. 2021. Т. 66. № 5. С. 856.
19. Островский М.А., Надточенко В.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 76.
20. Пелевина И.И., Аклеев А.В., Когарко И.Н., и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 48.
21. Сергейчев К.Ф., Лукина Н.А., Апашева Л.М., Овчаренко Е.Н., Лобанов А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 60.
22. Савинцева Л.А., Авдошин А.А., Игнатов С.К. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 55.

TWO-FREQUENCY PULSED LASER IRRADIATION TO STIMULATE THE DEVELOPMENT OF CONIFEROUS TREES

A. V. Lobanov^{a, b, c*}, L. M. Apasheva^a, L. A. Smurova^a, E. N. Ovcharenko^a,
M. I. Budnik^a, V. V. Savransky^d

^a*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia*

^c*Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia*

^d*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: av.lobanov@mpgu.su

The possibility of using radiation from a two-frequency pulsed copper vapor laser with wavelengths of 510.6 nm and 578.2 nm with an exposure of 30 to 120 s to stimulate the development of coniferous trees (spruce, pine, larch) with a single seed irradiation is shown. The stimulation effect manifests itself at various early stages of development, such as the awakening of seeds in the aquatic environment in the first hours of the experiment (according to electron absorption spectroscopy data), seed germination, and seedling growth under stressful cultivation conditions. Possible causes of light exposure to plant seeds are discussed.

Keywords: two-frequency pulsed laser irradiation, growth stimulation, conifers, electron absorption spectroscopy, metabolites, anti-stress effect.

REFERENCES

- V. I. Bukaty, V. P. Karmanchikov. Laser and harvest. Barnaul: ASU Publishing House (1999).
- P. S. Djurba and E. P. Djurba, Photonics Rus. **3**, 34 (2010).
- A. V. Budagovsky, I. B. Kovsh. Laser technologies in agriculture. M.: Technosfera (2008).
- O. A. Shulgina, G. I. Kolesnikov, V. I. Zaostrovnykh, and G. I. Zaitsev, Vestnik KemGU. Series: Biol., Techn. Earth Sci. **1**, 23 (2017).
- N. T. Gadzhimusieva, T. A. Asvarova, and A. S. Abdu-laeva, Fundam. Res. **11**, 1939 (2014).
- D. S. Buklagin, I. G. Golubev, N. P. Mishurov. Application of laser technologies in agriculture and processing industry: an analytical review. M.: FGBNU "Rosinformagrotech" (2020).
- G. Loers, D. V. Yashunsky, N. E. Nifantiev, and M. Schachner, J. Nat. Prod. **77**, 1554 (2014). <https://doi.org/10.1021/np4009738>
- S. I. Yuran, M. R. Zaripov, V. N. Vershinin, Bulletin NGIEI. 2021. № 7 (122), 16. (2021). <https://doi.org/10.24412/2227-9407-2021-7-16-25>
- A. Grishkanich, A. Zhevnikov, V. Polyakov V., et al., Proc. SPIE – Int. Soc. Opt. Eng. 2016. V. **9887**. 98873J. (2016). <https://doi.org/10.1117/12.2228959>
- G. Ya. Fraykin. Protein light sensors: photoexcited states, signaling properties and applications in optogenetics. M.: AR-Consult (2018).
- L. G. Koreneva, V. F. Zolin, B. L. Davydov. Nonlinear optics of molecular crystals. M.: Science (1985).
- B. F. Polkovnikov, J. Quantum Electron. **9**, 796 (1979). <https://doi.org/10.1070/QE1979v009n06ABEH009177>
- M. A. Gradova, K. A. Zhdanova, N. A. Bragina, A. V. Lobanov, M. Ya. Mel'nikov, Russ. Chem. Bull. **64**, 806 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0937-z>
- G. G. Komissarov, Khimicheskaya fizika **22**, 24 (2003).
- A. V. Lobanov, E. N. Golubeva, E. M. Zubanova, M. Ya. Mel'nikov, High Energ. Chem. **43**, 384 (2009). <https://doi.org/10.1134/s0018143909050099>
- S. G. Karpova, A. A. Ol'khov, A. V. Krivandin, et al., Polym. Sci. – Ser. A **61**, 70 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0965545X19010140>
- D. N. Nikogosyan, A. A. Oraevsky, V. I. Rupasov, Soviet J. Chem. Phys., **2** (3) 659 (1985).
- E. L. Terpugov, S. N. Udaltsov, and O. V. Degtyareva, Biophys. **66**, 856 (2021).
- M. A. Ostrovsky and V. A. Nadtochenko, Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 344 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121020226>
- I. I. Pelevina, A. V. Akleev, I. N. Kogarko, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 1046 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121060233>
- K. F. Sergeichev, N. A. Lukina, L. M. Apasheva, E. N. Ovcharenko, A. V. Lobanov, Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 84 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010134>
- L. A. Savintseva, A. A. Avdoshin, S. K. Ignatov, Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 445 (2022). <https://doi.org/10.1134/s1990793122030216>

УДК 577.322.75

ВЛИЯНИЕ ИНДУЦИРОВАННОГО ГИПОХЛОРИТОМ ОКИСЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ФИБРИНОГЕНА, САМОСБОРКУ ФИБРИНА И ФИБРИНОЛИЗ

© 2024 г. Л. В. Юрина^{1*}, А. Д. Васильева¹, Е. Г. Евтушенко²,
Е. С. Гаврилина¹, С. И. Обыденный^{3,4}, И. А. Чабин^{3,5}, М. И. Индейкина¹,
А. С. Кононихин^{6,7}, Е. Н. Николаев^{6,7}, М. А. Розенфельд¹

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

²Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³“Национальный медицинский исследовательский центр детской гематологии, онкологии и иммунологии им. Дмитрия Рогачева” Минздрава России, Москва, Россия

⁴Центр теоретических проблем физико-химической фармакологии Российской академии наук, Москва, Россия

⁵Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Москва, Россия

⁶Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

⁷“Сколковский институт науки и технологий”, Москва, Россия

*E-mail: lyu.yurina@gmail.com

Поступила в редакцию 23.03.2023

После доработки 13.04.2023

Принята к публикации 20.04.2023

Статья посвящена изучению структурно-функциональных повреждений фибриногена, обработанного гипохлоритом HOCl в диапазоне его концентраций (10–100 мкМ). Методом тандемной масс-спектрометрии обнаружено 15 модифицированных аминокислотных остатков, демонстрирующих дозозависимую чувствительность к воздействию окислителя. Методами турбидиметрии и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии показано, что окисление фибриногена под действием 25–100 мкМ HOCl приводит к образованию более плотного сгустка, отложенному началу полимеризации и уменьшению наклона полимеризационной кривой предположительно за счет конформационных изменений в молекуле белка. В то же время при низкой концентрации HOCl (10 мкМ) по меньшей мере шесть аминокислотных остатков уже значительно модифицированы (на 9–29%), но функционально такой окисленный белок не отличим от нативного. Предполагается, что обнаруженные аминокислотные остатки могут играть роль поглотителей активных форм кислорода, препятствующих нарушению функций фибриногена.

Ключевые слова: фибриноген, фибриновый гель, окисление, высокоэффективная жидкостная хроматография, тандемная масс-спектрометрия, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X24040109 **EDN:** VEBMSO

ВВЕДЕНИЕ

Фибриноген (ФГ), гликопротеин с молекулярной массой 340 кДа, играет ключевую роль в формировании фибриновой сети и агрегации тромбоцитов. Недавние данные указывают на то, что при некоторых патологических состояниях окислительный стресс способствует образованию сгустков с аномальной структурой. Окисление ФГ способствует образованию плотного тромбогенного сгустка, устойчивого к плазминовому гидролизу [1]. Эта модифицированная фибриновая сеть

может в значительной степени способствовать развитию тромбов.

Хлорноватистая кислота (HOCl) является сильным окислителем, обладающим мощными антибактериальными свойствами, и продуцируется *in vivo* активированными лейкоцитами как часть системы иммунной защиты млекопитающих [2]. С другой стороны, HOCl задействована в процессах повреждения тканей, которые наблюдаются при широком спектре воспалительных заболеваний, включая атеросклероз, муковисцидоз,

болезнь почек и нейродегенеративные заболевания. Обычно при окислении белковых молекул под действием HOCl наблюдаются модификации аминокислотных остатков (АКО) Met, Cys, боковых цепей ароматических АКО (преимущественно Trp) и хлорирование боковых цепей Tyr [3].

В ранее проведенных работах нами были выявлены участки окислительных модификаций молекулы фибриногена при индуцированном окислении. Был проанализирован вклад этих модификаций в нарушение структуры и функции исследуемого белка [4–6]. Полученные данные демонстрировали способность молекулы ФГ сохранять структурную целостность функционально важных АКО при окислении. Это позволило нам сделать вывод о том, что структура ФГ адаптирована к действию активных форм кислорода (АФК), и предположить, что некоторые АКО выполняют функцию внутримолекулярных перекрестков АФК, не влияющих на биологическую функцию белка. Цель данной работы – выявление таких сайтов модификации с использованием низких концентраций окислителя. Также в рамках данной работы с помощью методов турбидиметрии и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) были исследованы кинетика формирования и статичная структура фибринового сгустка, а также кинетика плазминового гидролиза гелей в норме и при окислении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Объединенный пул образцов донорской плазмы крови был получен от ФГБУ “НМИЦ ДГОИ им. Дмитрия Рогачева” Минздрава России. Фибриноген был выделен из цитратной плазмы крови методом глицинового осаждения [7] и обработан (1 мг/мл) HOCl с разными концентрациями (0, 10, 25, 50 и 100 мкМ) в течение 1 ч при температуре 37 °С. Реакцию останавливали путем добавления десятикратного избытка L-метионина [8–10].

Окислительные сайты выявляли с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС) на системе, состоящей из хроматографа Dionex Ultimate 3000 производства компании Thermo Fisher Scientific (USA), соединенного с масс-спектрометром TIMS TOF

Pro компании Bruker Daltonics, (USA) [11]. При подготовке проб образцы обрабатывались дитиотреитолом для восстановления дисульфидных связей с последующим алкилированием йодацетамидом и гидролизом трипсином (Promega, USA). Все эксперименты повторялись трижды. Триптические пептиды были идентифицированы с помощью программного обеспечения PEAKS Studio (V. 8.5, Bioinformatics Solutions Inc., Waterloo, On, Canada). Процент окислительной модификации АКО рассчитывали как количество пептидов, содержащих данную окисленную аминокислоту, нормированное на сумму всех форм пептида (окисленных и неокисленных), содержащих этот аминокислотный остаток. Каждый из АКО, чей прирост процента окисления по сравнению с контролем составлял не менее 1%, считался модифицированным.

Скорость полимеризации фибрина и изменения мутности сгустка при гидролизе оценивали в течение 1 ч на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 350$ нм. Полимеризацию фибрина инициировали путем добавления к 200 мкл раствора ФГ (1 мг/мл) 50 мкл раствора тромбина (0.5 ед./мл) [12]. При измерении скорости гидролиза к смеси ФГ и тромбина добавляли 30 мкл плазминогена (0.1 мг/мл) и 2.5 мкл стрептокиназы (0.05 мг/мл) [13]. Все растворы были приготовлены в буфере, содержащем 44 мМ HEPES, 150 мМ NaCl, 5 мМ CaCl_2 , при pH 7.4.

Визуализацию статичной структуры фибринового сгустка, а также кинетики плазминового гидролиза гелей проводили методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии с использованием флуоресцентной метки флуоресцеин изотиоционата (ФИТЦ). В первом типе экспериментов использовали ФГ с добавкой ФИТЦ–ФГ, во втором – немеченый ФГ и ФИТЦ–плазминоген. Получение конъюгатов белков с ФИТЦ проводили в 0.1 М бикарбонатном буфере (pH 9.0) в течение 2 ч при (+4 °С) и постоянном перемешивании. Реакцию останавливали получасовой инкубацией с 30 мМ гидроксиламин гидрохлорида (pH 8.5). Для очистки конъюгата от непрореагировавшей метки смесь центрифугировали в течение 1 мин при 16000 g на микроцентрифужных колонках с Sephadex G-25. Степень мечения и концентрацию белка контролировали спектрофотометрически.

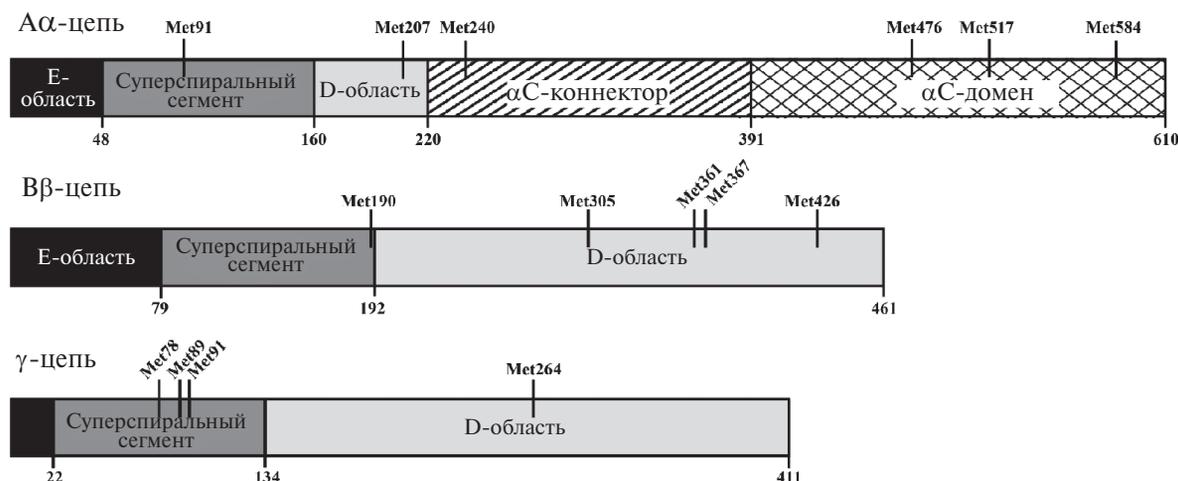


Рис. 1. Схематическое изображение полипептидных цепей фибриногена с отмеченными сайтами модификаций.

Для изучения статичной структуры фибринового геля к смеси немеченого и ФИТЦ-меченого ФГ соотношении (9 : 1) добавляли тромбин (5 нМ) и CaCl_2 (5 мМ), общий объем образца доводили до 60 мкл буфером 20 мМ HEPES с pH 7.4, содержащим 140 мМ NaCl, и инкубировали в течение 1 ч при +37 °С во влажной камере. Для получения микрофотографий использовали микроскоп Zeiss Axio Observer Z1 с конфокальным модулем CSU-X1M 5000 производства компании Carl Zeiss, Jena (Germany) с масляным объективом 100×.

Для визуализации кинетики гидролиза фибринового геля и распределения плазмينا в сгустке смешивали 3 мкМ ФГ, 5 мМ CaCl_2 , 5 нМ тромбина, 0.3 мкМ ФИТЦ–плазминогена и стрептокиназу (соотношение стрептокиназы к плазминогену 1 : 50 в финальном разведении) [14]. Общий объем образца доводили до 60 мкл буфером 20 мМ HEPES с pH 7.4, содержащим 140 мМ NaCl. Съемку сгустка проводили с интервалом в 30 с (отсчет времени от добавления тромбина) с использованием того же микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Методом масс-спектрометрии были проанализированы образцы нативного ФГ и обработанного гипохлоритом в следующих концентрациях 10, 25, 50 и 100 мкМ HOCl. Дозозависимый прирост окисления продемонстрировали 15 детектированных АКО: АαMet91, АαMet207, АαMet240, АαMet476, АαMet517, АαMet584, ВβMet190, ВβMet305, ВβMet361, ВβMet367, ВβMet426, γMet78, γMet94, γMet89, γMet264. Среди моди-

фикаций, обнаруженных в этих АКО, имеются случаи образования метионина сульфоксида и метионина сульфона вследствие присоединения одного (изменение молекулярной массы составляет +15.99) или двух (+31.99) атомов кислорода к боковой цепи и отщепления метантиола от боковой цепи Met (–48.00), см. табл. 1. Модифицированные в результате индуцированного окисления АКО были обнаружены во всех трех полипептидных цепях и всех структурных областях молекулы ФГ (рис. 1), за исключением Е-области.

Скорость полимеризации фибрина оценивали по изменению мутности при $\lambda = 350$ нм. (рис. 2а и табл. 2). При повышении концентрации окислителя HOCl наблюдаются отсроченное время начала полимеризации и уменьшение максимального наклона полимеризационной кривой, что свидетельствует о замедлении процесса гелеобразования. Также значительно снижается значение максимальной оптической плотности (на 9% при $[\text{HOCl}] = 25$ мкМ, на 46% при $[\text{HOCl}] = 50$ мкМ, и на 92% при $[\text{HOCl}] = 100$ мкМ), т.е. гель становится более прозрачным, что указывает на изменение его структуры.

При измерении мутности при гидролизе сгустка (рис. 2б и табл. 3), начиная с концентрации 25 мкМ HOCl, в образцах наблюдается снижение максимальной оптической плотности, при концентрации окислителя 50 мкМ происходит значительный сдвиг максимума оптической плотности кривой во времени в сторону увеличения. При концентрации HOCl 25 мкМ скорость снижается в 1.2 раза по сравнению с контролем, а при $[\text{HOCl}] = 100$ мкМ – в 3.2 раза.

Таблица 1. Обнаруженные детектированные модификации аминокислотных остатков (АКО) молекулы фибриногена и соответствующие изменения моноизотопной массы при концентрации HOCl 10, 25, 50 и 100 мкМ

АКО	Прирост количества пептидов, содержащих модифицированный АКО, %				Тип модификации	Изменение моноизотопной массы
	10	25	50	100		
А α -цепь						
Met91	2	5	8	39	+O; -CH ₃ SH	+15.99; -48.00
Met207	6	8	12	46	+O; -CH ₃ SH	+15.99; -48.00
Met240	5	6	10	38	+O; -CH ₃ SH	+15.99; -48.00
Met476	9	14	41	53	+O	+15.99
Met517	16	22	41	48	+O	+15.99
Met584	9,9	22	70	82	+O	+15.99
В β -цепь						
Met190	1	3	12	28	+O; -CH ₃ SH	+15.99; -48.00
Met305	2	5	11	30	+O; -CH ₃ SH	+15.99; -48.00
Met361	0	2	4	9	+O; +2O	+15.99; +31.99
Met367	17	15	39	70	+O	+15.99
Met426	0	0	6	12	+O	+15.99
γ -цепь						
Met78	0	0	3	19	+O	+15.99
Met89	1	2	7	12	+O	+15.99
Met94	29	43	63	71	+O	+15.99
Met264	12	28	27	27	+O	+15.99

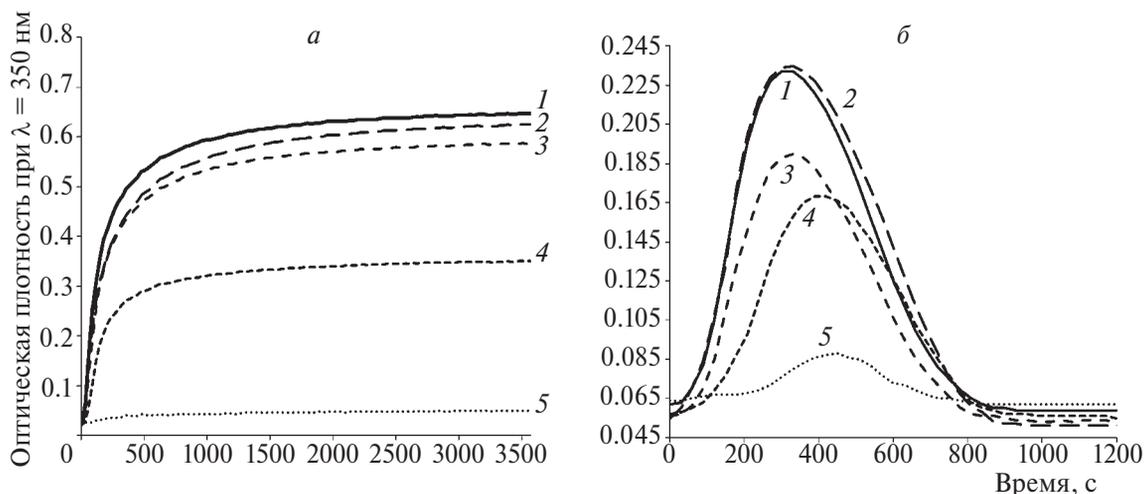


Рис. 2. Репрезентативные кривые катализируемой тромбином полимеризации фибрина (а) и фибринолиза (б) при следующих значениях $[\text{HOCl}]$ в мкМ: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 50, 5 – 100.

Полученные методом КЛСМ изображения фибринового геля из ФИТЦ-меченого фибриногена позволяют визуализировать изменения в статической структуре сгустка (рис. 3, левый столбец). Образцы гелей, полученных из нативного и обработанного 10 мкМ гипохлорита, не показали значительных различий в структуре. При $[\text{HOCl}] = 25$ и 50 мкМ отчетливо видно уплотнение геля и меньший размер гелевых пор по сравнению с

нативным образцом. При повышении концентрации HOCl до 100 мкМ не удалось получить фибриновые гели с выраженной структурой.

Для исследования методом КЛСМ кинетики гидролиза фибринового геля и распределения в нем плазмينا гель получали из немеченого ФГ. На первом этапе ФИТЦ-меченный плазмин(оген) связывается с волокнами фибрина, визуализируя

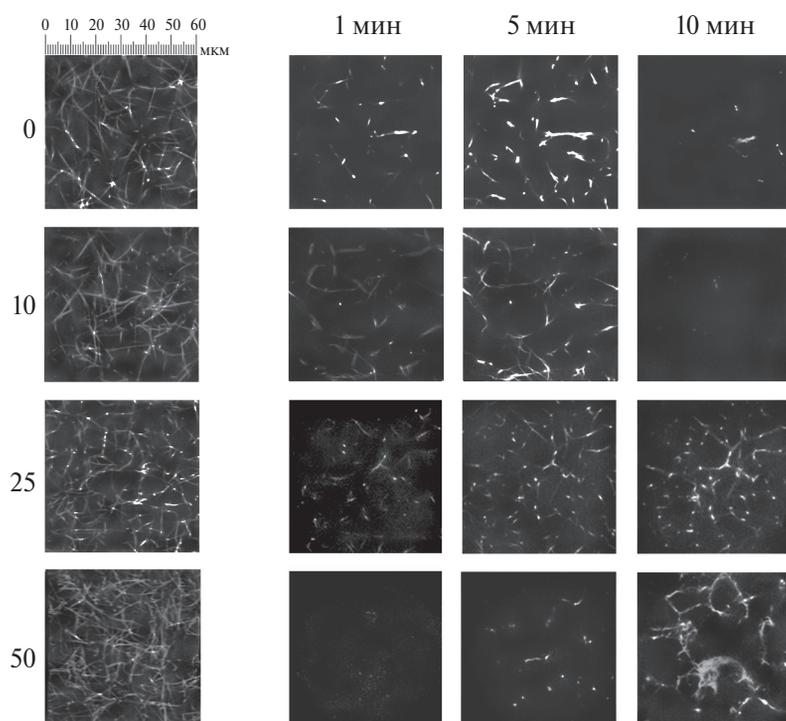


Рис. 3. Изменение статичной структуры фибринового сгустка (левый столбец; при концентрации НОСl 0, 10, 25, 50 мкМ) и динамика распределения плазмин(оген)а при фибринолизе (столбцы 2–4).

Таблица 2. Характеристики кривой полимеризации фибрина

Концентрация НОСl, мкМ	Максимальная оптическая плотность при $\lambda = 350$ нм	Время начала полимеризации, с	Максимальный наклон кривой (полимеризация), $D_{350}, 10^{-3} \text{с}^{-1}$
0	0.65	17	3.4
10	0.63	17	3.3
25	0.59	23	2.7
50	0.35	25	1.8
100	0.05	33	0.1

Таблица 3. Характеристики кривой гидролиза фибринового геля

Концентрация НОСl, мкМ	Максимальная оптическая плотность при $\lambda = 350$ нм	Время начала полимеризации, с	Максимальный наклон кривой (гидролиз), $D_{350}, 10^{-3} \text{с}^{-1}$
0	0.23	330	0.53
10	0.24	330	0.53
25	0.19	330	0.43
50	0.17	390	0.4
100	0.09	450	0.17

структуру сети. С течением времени происходит гидролиз геля (рис. 3, столбцы 2–4). Нативный ФГ и обработанный 10 мкМ НОСl демонстрируют схожую динамику: визуализация фибриновой сети начинается уже с конца первой минуты, к 5-й минуте сеть визуализирована полностью, а к 10-й

минуте наблюдается почти полный ее гидролиз. Для ФГ, обработанного 25 и 50 мкМ окислителя, процессы визуализации геля и его гидролиза в существенной мере замедлены.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании молекулы фибриногена методом ВЭЖХ–МС/МС дозозависимую чувствительность к воздействию окислителя продемонстрировали 15 АКО. Ранее сообщалось, что метионины А α Met476, В β Met367 и γ Met78 наиболее склонны к воздействию НОС1 [1]. Десять из детектированных АКО, модифицированных ОС1⁻, наблюдали ранее при обработке гипохлоритом: А α Met91, А α Met207, А α Met476, А α Met517, В β Met367, В β Met426, γ Met78, γ Met94, γ Met89, γ Met264 [4].

Методом турбидиметрии было зафиксировано снижение значения максимальной оптической плотности сгустка и замедление процесса фибринолиза при концентрации окислителя 25–100 мкМ. Уменьшение мутности фибринового геля свидетельствует о повышении плотности сети за счет образования более тонких фибрилл. Известно, что фибриновые гели с приобретенной в результате окисления уплотненной структурой проявляют повышенную резистентность к плазминовому гидролизу [1]. Полученные данные были визуализированы и подтверждены методом КЛСМ. Все детектированные АКО, принадлежащие функционально значимым областям фибриногена [15–17], оставались незатронутыми окислением. На основе этого можно предположить, что изменения структуры фибринового сгустка, нарушения в процессе полимеризации и фибринолиза при окислении обусловлены конформационными перестройками в окисленном белке, а не являются следствием прямого повреждения функциональных участков молекулы.

Описанные выше функциональные нарушения не были обнаружены при обработке ФГ окислителем НОС1 с концентрацией 10 мкМ. Однако при анализе ВЭЖХ–МС/МС были детектированы 13 окислительных модификаций, среди которых А α Met476, А α Met517, А α Met584, В β Met367, γ Met94, γ Met264 были уже значимо модифицированы (прирост на 9, 16, 10, 17, 29 и 12% по сравнению с контролем соответственно). Мы предполагаем, что этот набор АКО может выполнять роль перехватчика АФК, предотвращая нарушения функции молекулы ФГ в результате окисления.

В работе использовали оборудование ЦКП ИБХФ РАН.

Исследование было проведено при поддержке грантом Российского научного фонда № 21-74-00146.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weigandt K.M., White N., Chung D. et al. // *Biophys. J.* 2012. V. 103. № 11. P. 2399. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2012.10.036>
2. Klebanoff S.J. // *J. Leukocyte Biology.* 2005. V. 77. № 5. P. 598. <https://doi.org/10.1189/jlb.1204697>
3. Hawkins C.L., Pattison D.I., Davies M.J. // *Amino Acids.* 2003. V. 25. № 3–4. P. 259. <https://doi.org/10.1007/s00726-003-0016-x>
4. Yurina L.V., Vasilyeva A.D., Bugrova A.E. et al. // *Dokl Biochem Biophys.* 2019. V. 484. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1134/S1607672919010101>
5. Yurina L.V., Vasilyeva A.D., Indeykina M.I. et al. // *Free Radical Research.* 2019. V. 53. № 4. P. 430. <https://doi.org/10.1080/10715762.2019.1600686>
6. Васильева А.Д., Юрина Л.В., Азарова Д.Ю. и др. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 2. С. 51. <https://doi.org/10.31857/S0207401X220201455>
7. White N.J., Wang Y., Fu X. et al. // *Free Radical Biol. Med.* 2016. V. 96. P. 181. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2016.04.023>
8. Lau W.H., White N.J., Yeo T.W. et al. // *Sci Rep.* 2021. V. 11. № 1. P. 15691. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94401-3>
9. Шегалихин А.Н., Васильева А.Д., Юрина Л.В. и др. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 2. С. 66. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21020151>
10. Вассерман Л.А., Юрина Л.В., Васильева А.Д. и др. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 11. С. 59. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21110108>
11. Васильев Е.С., Карпов Г.В., Шартава Д.К. и др. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 5. С. 10. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050119>
12. Weisel J.W., Nagaswami C. // *Biophys. J.* 1992. V. 63. № 1. P. 111. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(92\)81594-1](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(92)81594-1)
13. Kaufmanova J., Stikarova J., Hlavackova A. et al. // *Antioxidants.* 2021. V. 10. № 6. P. 923. <https://doi.org/10.3390/antiox10060923>
14. Sakharov D.V., Nagelkerke J.F., Rijken D.C. // *Biol. Chem.* 1996. V. 271. № 4. P. 2133. <https://doi.org/10.1074/jbc.271.4.2133>
15. Pechik I., Madrazo J., Mosesson M.W. et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2004. V. 101. № 9. P. 2718. <https://doi.org/10.1073/pnas.0303440101>
16. Weisel J.W., Litvinov R.I. // *Fibrous Proteins: Structures and Mechanisms.* Cham: Springer Intern. Publ. 2017. V. 82. P. 405. https://doi.org/10.1007/978-3-319-49674-0_13
17. Medved L., Weisel J.W. // *Thromb Haemost.* 2022. V. 122. № 8. P. 1265. <https://doi.org/10.1055/a-1719-5584>

THE EFFECT OF HYPOCHLORITE-INDUCED FIBRINOGEN OXIDATION ON THE PROTEIN STRUCTURE, FIBRIN SELF-ASSEMBLY AND FIBRINOLYSIS

L. V. Yurina^{a*}, A. D. Vasilyeva^a, E. G. Evtushenko^b, E. S. Gavrilina^a, S. I. Obydennyi^{c, d}, I. A. Chabin^{c, e}, M. I. Indeykina^a, A. S. Kononikhin^{f, g}, E. N. Nikolaev^{f, g}, M. A. Rosenfeld^a

^aEmanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Russia,

^bLomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia,

^cDmitry Rogachev National Medical Research Center of Pediatric Hematology, Oncology and Immunology of Ministry of Healthcare of the Russian Federation, Moscow, Russia,

^dCentre for Theoretical Problems of Physicochemical Pharmacology, Moscow, Russia,

^eSechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University), Moscow, Russia,

^fTalrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics, N.N. Semenov Federal Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

^gSkolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

*E-mail: lyu.yurina@gmail.com

The article is dedicated to the structural-functional damage of fibrinogen treated with HOCl in the concentration range (10–100 μM). The MS/MS method detected 15 modified amino acid residues with a dose-dependent susceptibility to the oxidizing agent. Using turbidity measurements and confocal laser scanning microscopy, it has been shown that fibrinogen oxidation by 25–100 μM HOCl leads to the denser fibrin gel formation, as well as delayed polymerization onset and a decrease in the slope of the polymerization curve, presumably due to conformational changes of the protein. At lower HOCl concentration (10 μM), at least six amino acid residues were substantially modified (9–29%), but functionally such modified protein was not distinguishable from the native one. The detected amino acid residues are assumed to be ROS scavengers that prevent fibrinogen functions alteration.

Keywords: fibrinogen, fibrin gel, oxidation, HPLC-MS/MS, confocal laser scanning microscopy (CLSM).

REFERENCES

1. K. M. Weigandt, N. White, D. Chung, et al., *Biophys. J.* **103** (11), 2399–2407 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2012.10.036>
2. S. J. Klebanoff, *J Leukocyte Biology.* **77** (5), 598–625 (2005). <https://doi.org/10.1189/jlb.1204697>
3. C. L. Hawkins, D. I. Pattison, M. J. Davies, *Amino Acids.* **5** (3–4), 259–274 (2003). <https://doi.org/10.1007/s00726-003-0016-x>
4. L. V. Yurina, A. D. Vasilyeva, A. E. Bugrova, et al., *Dokl. Biochem. Biophys.* **484** (1), 37–41 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1607672919010101>
5. L. V. Yurina, A. D. Vasilyeva, M. I. Indeykina, et al., *Free Radical Res.* **53**(4), 430–455 (2019). <https://doi.org/10.1080/10715762.2019.1600686>
6. A. D. Vasilieva, L. V. Yurina, D. Y. Azarova, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 118–122 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010316>
7. N. J. White, Y. Wang, X. Fu, et al., *Free Rad. Biol. Med.* **96**, 181–189 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2016.04.023>
8. W. H. Lau, N. J. White, T. W. Yeo, et al., *Sci. Rep.* **11**(1), 15691 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94401-3>
9. A. N. Shchegolikhin, A. D. Vasilyeva, L. V. Yurina, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (1), 123–130 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121010279>
10. L. A. Wasserman, L. V. Yurina, A. D. Vasilieva, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (6), 1036 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121060105>
11. E. S. Vasiliev, G. V. Karpov, D. K. Shartava, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (3), 388–394 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122030113>
12. J. W. Weisel, C. Nagaswami, *Biophys. J.* **63** (1), 111–128 (1992). [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(92\)81594-1](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(92)81594-1)
13. J. Kaufmanova, J. Stikarova, A. Hlavackova, et al., *Antioxidants* **10** (6), 923 (2021). <https://doi.org/10.3390/antiox10060923>
14. D. V. Sakharov, J. F. Nagelkerke, D. C. Rijken, *J. Biol. Chem.* **271** (4), 2133–2138 (1996). <https://doi.org/10.1074/jbc.271.4.2133>
15. I. Pechik, J. Madrazo, M. W. Mosesson, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101** (9), 2718–2723 (2004). <https://doi.org/10.1073/pnas.0303440101>
16. J. W. Weisel, R. I. Litvinov, *Fibrous Proteins: Struct. Mechan. Cham: Springer International Publishing*, **82**, 405–456 (2017). https://doi.org/10.1007/978-3-319-49674-0_13
17. L. Medved, J. W. Weisel, *Thromb Haemost.* **122** (8), 1265–1278 (2022). <https://doi.org/10.1055/a-1719-5584>

УДК 635.037:635.075

УЛУЧШЕНИЕ МОРФОФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСТЕНИЯ ПЕРЦА ПРИ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКЕ СЕМЯН НАНОЧАСТИЦАМИ ЦИНКА

© 2024 г. И. П. Ольховская¹, И. И. Крохмаль^{1,2}, Н. Н. Глушенко^{1*}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Государственное автономное учреждение культуры города Москвы “Парк Зарядье”, Москва, Россия

*E-mail: nnglu@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2023

После доработки 05.06.2023

Принята к публикации 20.06.2023

Передовые нанотехнологии, позволяющие синтезировать наночастицы (НЧ) с заданными физико-химическими свойствами, предоставляют возможность изучения эффектов и механизмов воздействия НЧ на растения с целью повышения их продуктивности. В этом исследовании НЧ цинка в составе полимерного покрытия на основе карбоксиметилцеллюлозы и полиэтиленгликоля были использованы в качестве препарата для предпосевной обработки семян перца. Установлено, что НЧ цинка в концентрациях 10^{-5} % и 10^{-6} % в составе полимеров ускоряют рост растений, приводят к достоверному увеличению количества листьев, бутонов, объема корневой массы в среднем на 10–30% по сравнению с контрольными растениями. При этом в листьях растений при обработке семян НЧ цинка в концентрации 10^{-6} % наблюдается увеличение содержания пролина на 58% ($p \leq 0.05$), белка – на 20% ($p \leq 0.05$). При обработке семян наночастицами цинка в концентрации 10^{-5} % содержание сахара повышается на 36% ($p \leq 0.05$), хлорофилла – на 52% ($p \leq 0.05$) по сравнению с контролем.

Ключевые слова: наночастицы цинка, морфометрические показатели, хлорофилл А и В, общий, белок, пролин, сахар.

DOI: 10.31857/S0207401X24040115 EDN: VDYWRO

ВВЕДЕНИЕ

Современные нанотехнологии все шире используются в различных направлениях растениеводства [1–3]. Одним из важных микроэлементов в жизнедеятельности растений является цинк. Показано, что наночастицы (НЧ) цинка влияют на прорастание семян [4, 5], стимулируют рост растений, увеличивают площадь листьев, сухую массу и урожайность кукурузы, а также биомассу корней люцерны, томатов, огурцов [6, 7]. Механизм взаимодействия НЧ с растительными клетками не совсем ясен. В частности, процессы проникновения и накопления наночастиц, биохимические и физические барьеры, предотвращающие попадание наночастиц в растительную клетку, трансформация наночастиц в растительной ткани и другие вопросы остаются без ответа. Понятно одно, что НЧ являются источником ионов металлов, которые связываются с биолигандами и бел-

ками-переносчиками и активно участвуют в метаболизме.

Эффективность действия НЧ цинка при стимуляции роста и развития у всех растений разная и зависит от концентрации металла. Особенно важным свойством НЧ цинка является их способность защищать различные растения от воздействия абиотических факторов среды, фитопатологий и вирусных инфекций через механизмы регуляции метаболизма, повышения скорости генерации адезинтрифосфата, антиоксидантной защиты [8–10]. При использовании НЧ цинка в качестве удобрения есть опасения их влияния на компоненты почвы и микробиом, а впоследствии – и на структуру растений. Токсическое воздействие наночастиц цинка оксида на растения и микробы может быть обусловлено различными механизмами, включая образование активных форм кислорода, дестабилизацию лизосом и

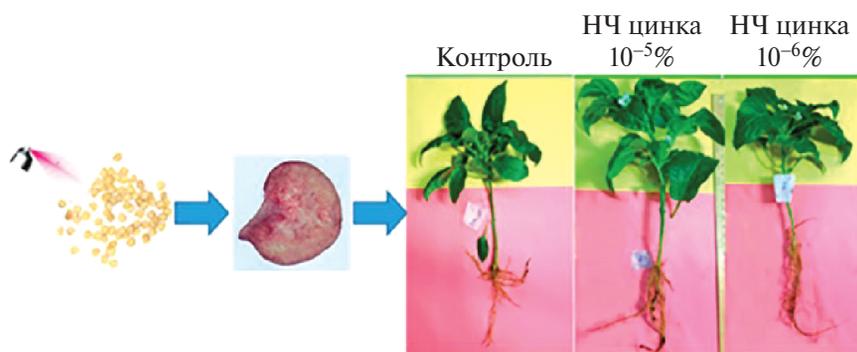


Рис. 1. Схема проведения опыта.

повреждение ДНК. Это свойство наночастиц оксида цинка широко используется в пищевой промышленности при производстве упаковок. Включение наночастиц оксида цинка в системы доставки пищевых/кормовых биоактивных ингредиентов способствует повышению качества и безвредности продуктов питания, сохранности и безвредности продуктов питания [11]. В связи с этим, введение НЧ цинка в состав биопрепарата для питания растений является перспективным.

Для решения вопроса безопасности НЧ цинка в качестве удобрения предложены несколько вариантов: внекорневая подкормка, биокультивирование посадочного материала в асептических условиях и введение НЧ в покрытие для семян [12–14]. В работе рассматривается вариант предпосевной обработки семян НЧ цинка в составе полимерного покрытия. На наш взгляд, такой подход позволяет обеспечить индивидуальную доставку элемента каждому растению и экологическую безопасность.

Цель настоящего исследования – выяснение биологических последствий обработки семян наночастицами цинка в составе полимеров на морфофизиологические показатели растений перца в вегетативный период.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Наночастицы цинка были получены методом высокотемпературной конденсации на установке Миген-3 [15]. Исследование физико-химических характеристик НЧ цинка было проведено сотрудниками Лаборатории нано- и микроструктурного материаловедения ИНЭПХФ РАН.

Объектом исследования была выбрана культура растения перца *Capsicum annuum* L., сорта Задира.

Для проведения предпосевной обработки семян перца была использована композиция на основе Na-карбоксиметилцеллюлозы и полиэтиленгликоля-400, в которую вводили суспензию наночастиц металлов в нужной концентрации. Подготовку биопрепаратов проводили по схеме, описанной в работе [14]. Далее семена обрабатывали полимером с НЧ цинка. Схема опытов представлена на рис. 1.

Для выращивания растений в подготовленные ящики с почвой раскладывали по 5 шт семян. Ящики помещали на стеллажи с контролируемым постоянным режимом: температура – 22–25 °С, влажность – 36%, освещенность – 3500–3000 люкс в режиме свет/темнота 12/12 ч/сут. Через 15 сут проверяли всхожесть семян. Через 60 сут роста и развития растений в фазе цветения оценивали следующие морфометрические показатели: высоту растений, количество листьев, длину и ширину корней, количество бутонов, сырую массу надземной части растений и корней, а также следующие биохимические показатели: содержание белка, пролина, сахара, хлорофилла А, В и общего в листьях перца.

Содержание белка в листьях определяли методом Лоури [16]. В качестве стандарта использовали бычий сывороточный альбумин [16]. Свежий растительный материал (0.5 г) растирали в фарфоровой ступке с 2 мл с концентрацией фосфатного буфера 0.2 моль/л (рН 8.0). Гомогенат заливали 10 мл холодного раствора 5.0%-ной трихлоруксусной кислоты, перемешивали и помещали на 20 мин в холодильник. Далее осаждали белок центрифугированием при скорости вращения $V = 6000$ об./мин в течение 15 мин. После центрифугирования надосадочную жидкость сливали. Осадок промывали охлажденным 96%-ным этанолом до полного исчезновения зеленой окраски

надосадочной жидкости. После повторного центрифугирования к промытому осадку добавляли 2 мл раствора 0.5 н NaOH. Пробирки помещали на кипящую баню на 5 мин, приливали еще 5 мл раствора 0.5 н NaOH, перемешивали и центрифугировали в течение 10 мин при $V = 6000$ об./мин. Надосадочную жидкость переносили в мерный стакан и измеряли общий объем щелочного гидролизата. К 1 мл щелочного гидролизата добавляли 5 мл смеси растворов (50 частей 2%-ного Na_2CO_3 в 0.1 н NaOH + 1 часть 0.5%-ной $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1.0%-ном растворе виннокислого калия $V =$ натрия) и 0.5 мл реактива Фолина. Оптическую плотность белка измеряли при длине волны $\lambda = 750$ нм.

Содержание хлорофилла в свежих листьях растений определяли при 50%-ном цветении. Оценку содержания хлорофилла проводили методами Arnon [17] и Kirh [18]. К 1 мл гомогената растертых листьев добавляли 4 мл 80%-ного (по объему) ацетона и давали постоять в темноте при комнатной температуре в течение 10 мин. Далее центрифугировали при $V = 2000$ об./мин в течение 5 мин. Супернатант использовали для определения хлорофилла методом спектрофотометрии. Оптическую плотность хлорофилла А определяли при $\lambda = 645$ нм, хлорофилла В – при $\lambda = 663$ нм на спектрофотометре Hitachi U-3900 компании Hitachi (Japan). Концентрацию хлорофиллов рассчитывали по уравнениям для 80%-ного ацетона (по Вернону): $C_{\text{хл.А}} = 11.63D_{663} - 2.39D_{645}$; $C_{\text{хл.В}} = 20.11D_{645} - 5.18D_{663}$; $C_{\text{хл.А} + \text{хл.В}} = 6.45D_{663} + 17.7D_{645}$, где C – концентрация хлорофилла, D – значение оптической плотности при данной длине волны.

Содержание сахара в листьях перца на стадии цветения оценивали по методу Dubo et al. [19], модифицированному Johnson et al. [20]. Свежий растительный материал (0.5 г) гомогенизировали с 10 мл дистиллированной воды. Далее центрифугировали при $V = 3000$ об./мин в течение 5 мин. Затем к 0.1 мл надосадочной жидкости добавляли 1.5 мл фенола. После 1 ч инкубации при комнатной температуре добавляли 5 мл концентрированной H_2SO_4 . Поглощение каждого образца регистрировали при $\lambda = 420$ нм. Концентрацию определяли по калибровочной кривой.

Содержание пролина определяли с помощью нингидринового реактива (1.25 г нингидрина + + 30 мл ледяной уксусной кислоты + 20 мл 6 М

H_3PO_4) по методу, описанному в работе [21]. Навеску листовой пластики (200 мг) заливали 5–20 мл кипящей дистиллированной воды и выдерживали в течение 10 мин на водяной бане при температуре 100 °С. В чистую пробирку заливали 2 мл ледяной уксусной кислоты, 2 мл нингидринового реактива и 2 мл приготовленного экстракта. Пробы инкубировали в течение 20 мин на водяной бане при температуре 100 °С, охлаждали при комнатной температуре и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм на спектрофотометре компании Hitachi U-3900 (Japan). Содержание пролина рассчитывали с помощью калибровочной кривой, используя для построения химически чистый пролин производства компании Sigma-Aldrich (USA).

Статистическую обработку данных осуществляли в программах Microsoft Excel 2010 и Statistica 20 (“StatSoft, Inc.”, USA). Определяли средние значения изучаемых показателей (M) и стандартные ошибки среднего ($\pm SEM$). Достоверность различий между вариантами оценивали методами параметрической (t -критерий Стьюдента) статистики. Различия между вариантами считали статистически значимыми при доверительной вероятности $p \leq 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Современное развитие нанотехнологий открывает новые перспективы в совершенствовании способов выращивания овощных культур [1–3]. Один из путей получения высоких урожаев – использование высококачественного посадочного материала, который растят в асептических условиях на питательных средах с наночастицами металлов-микроэлементов вместо солей [13].

Другим вариантом использования нанотехнологий является предпосевная обработка семян наночастицами микроэлементов в составе полимерного покрытия. Идея такой обработки семян связана, во-первых, с необходимостью обеспечения каждого растения микроэлементами, а во-вторых, с предупреждением загрязнения почвы наночастицами, которые в силу своей высокой реакционной способности могут оказывать отрицательное воздействие на химический состав почвы и почвенный микробиом [22].

Используемые НЧ цинка представляют собой монокристаллические структуры круглой

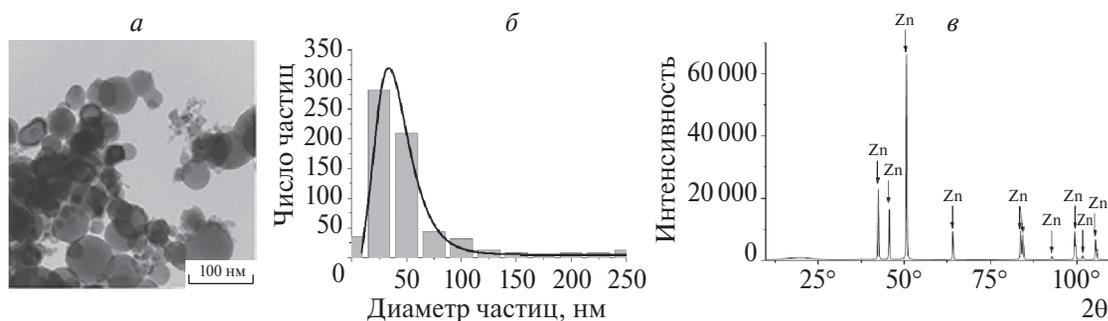


Рис. 2. Физико-химические характеристики наночастиц цинка: *a* – изображение НЧ цинка, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии; *б* – кривая распределения НЧ по размерам; *в* – рентенограмма НЧ.

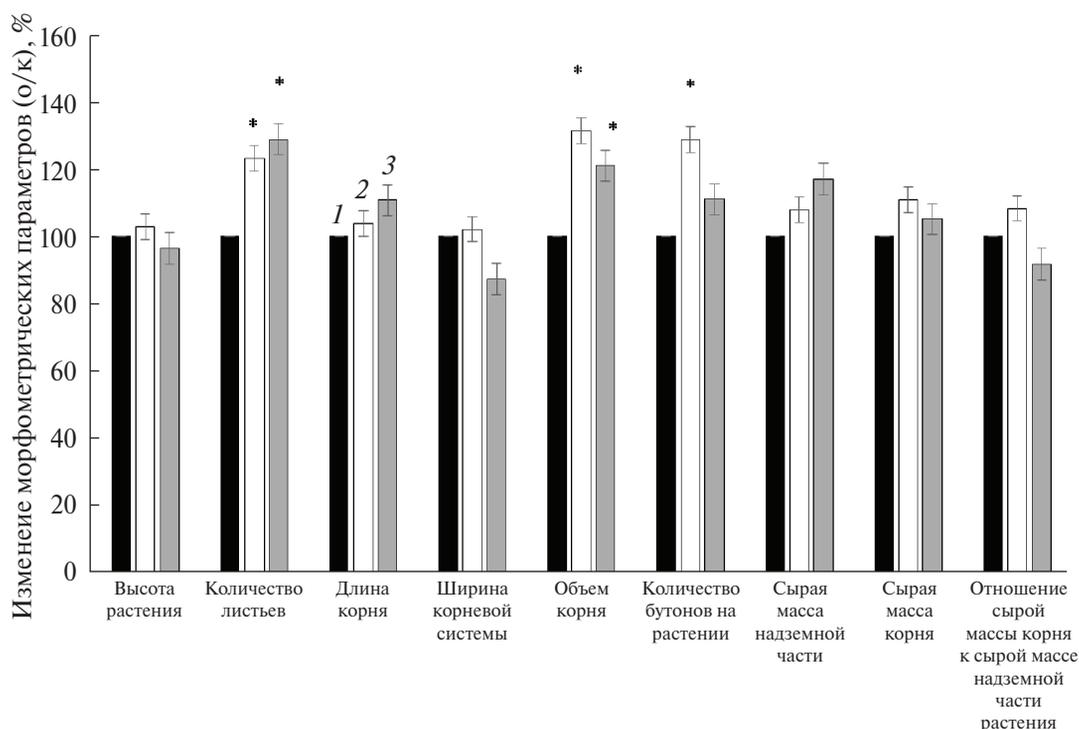


Рис. 3. Изменение морфометрических показателей растений перца, выращенных из семян, обработанных препаратом с наночастицами цинка: 1 – контроль (необработанные семена); 2 – предпосевная обработка семян НЧ цинка в концентрации $10^{-5}\%$; 3 – предпосевная обработка семян НЧ цинка в концентрации $10^{-6}\%$; * – достоверность изменений по критерию Стьюдента $p \leq 0.05$.

правильной формы. Кривая распределения наночастиц цинка лежит в области размеров в области 0–250 нм. Средний диаметр полученных частиц цинка составляет (60.6 ± 3.7) нм. Оксидных фаз методом рентгенофазового анализа не обнаружено не было (рис. 2).

Для оценки влияния предпосевной обработки семян перца препаратами с НЧ цинка на продуктивность растений были измерены морфометрические показатели, представленные на рис. 3. Видно, что предпосевная обработка семян перца наночастицами цинка в концентрациях $10^{-5}\%$ и $10^{-6}\%$ в составе полимеров приводит к увеличе-

нию длины корней, сырой массы надземной части растений, к достоверному увеличению количества листьев и бутонов, объема корневой массы в среднем на 10–30% по сравнению с контрольными образцами – растениями, выращенными из семян, необработанных препаратами. Активное влияние НЧ цинка на вегетативный рост растений наблюдали и другие авторы. Так, при обработке семян канолы сортов *Faisal canola* и *Shiralee* опрыскиванием суспензией, содержащей наночастицы цинка в концентрации 15 мг/л, наблюдали увеличение числа побегов у *Faisal canola* на

25% и у *Shiralee* на 29% по сравнению с необработанными контрольными растениями [12].

Ранее сообщалось о положительном влиянии НЧ цинка на рост других видов растений, что подтверждает наши выводы. Показано, что внекорневая подкормка растений наночастицами цинка увеличивает высоту побегов, длину и массу корней проса [23], биомассу корней и побегов маша, кукурузы и подсолнечника [6, 24, 25], стимулирует рост лука, нута, арахиса [26–28].

Помимо влияния наночастиц цинка на морфометрические показатели, предпосевная обработка семян перца способствует изменениям физиологической реакции растений на воздействие НЧ. Хлорофилл и каротиноиды играют незаметную роль в процессе фотосинтеза, определяя фотосинтетическую способность растений. Содержание хлорофилла и каротиноидов может изменяться в зависимости от условий роста, состояния, здоровья и различных факторов окружающей среды [29]. При изучении влияния НЧ цинка на содержание пигментов листьев канолы [12], арахиса [28], томатов [13], фасоли [30], кинзы [31] установлена положительная тенденция в изменении содержания пигментов. Следует отметить, что эти эффекты являются дозозависимыми: в больших концентрациях, вплоть до 400 мг/л, обработка наночастицами цинка приводит к фитотоксическому действию [32].

На рис. 4 представлены данные по влиянию предпосевной обработки наночастицами цинка в составе полимеров на изменение содержания фотосинтетических пигментов листьев перца. Видно, что предпосевная обработка семян перца наночастицами цинка в составе полимеров в концентрации $10^{-5}\%$ приводит к увеличению хлорофилла А на 19,5%, хлорофилла В – на 44%, общего хлорофилла – на 25% по сравнению с контрольными образцами. Предпосевная обработка семян перца НЧ цинка в составе полимеров в концентрации $10^{-6}\%$ приводит к снижению содержания хлорофилла А на 55% и к достоверному увеличению хлорофилла В на 44%. Положительное воздействие препаратов цинка в концентрации $15 \cdot 10^{-3}\%$ на содержание фотосинтезирующих пигментов (хлорофилла А – на 47–50%, хлорофилла на В – на 46–54%) при обработке семян канолы наблюдали и другие исследователи [12].

Изменение концентрации пролина, растворимых белков и сахаров в листьях перца, выращенных

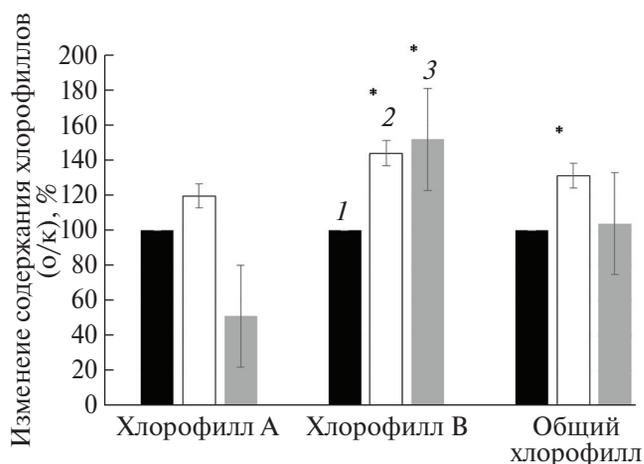


Рис. 4. Изменение содержания хлорофилла А, хлорофилла В и общего хлорофилла в листьях перца после предпосевной обработки семян наночастицами цинка в составе полимеров: 1 – контроль (необработанные семена); 2 – предпосевная обработка семян НЧ цинка в концентрации $10^{-5}\%$; 3 – предпосевная обработка семян НЧ цинка в концентрации $10^{-6}\%$; * – достоверность изменений по критерию Стьюдента $p < 0.05$.

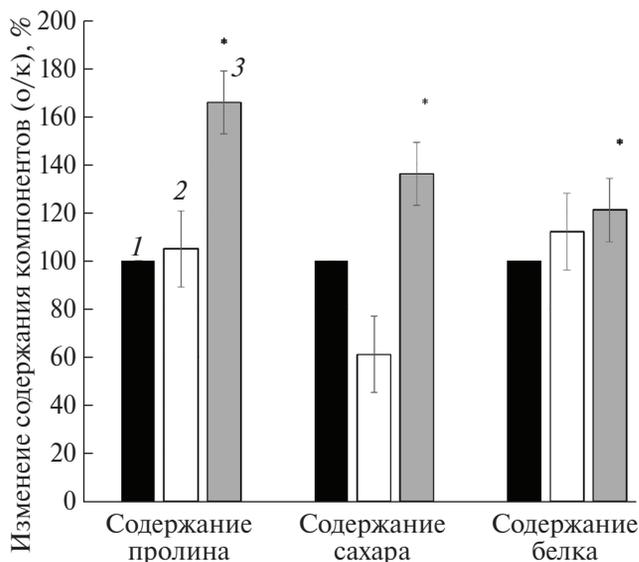


Рис. 5. Изменение содержание пролина, растворимых сахаров и белка в листьях растения перца после предпосевной обработки семян наночастицами цинка в составе полимеров: 1 – контроль (необработанные семена); 2 – предпосевная обработка семян НЧ цинка в концентрации $10^{-5}\%$; 3 – предпосевная обработка семян НЧ цинка в концентрации $10^{-6}\%$; * – достоверность изменений по критерию Стьюдента $p < 0.05$.

из семян, обработанных НЧ цинка представлены на рис. 5. Предпосевная обработка семян препаратами с НЧ Zn в концентрациях $10^{-5}\%$ и $10^{-6}\%$ приводит к увеличению содержания пролина в листьях перца соответственно на 4% и 58% ($p < 0.05$) по сравнению с контрольными

растениями. Содержание сахара достоверно увеличивается на 36% в листьях при обработке семян НЧ цинка в концентрации $10^{-5}\%$. Содержание белка в листьях перца увеличивается на 12 и 20% ($p \leq 0.05$) при обработке семян НЧ цинка соответственно в концентрациях $10^{-5}\%$ и $10^{-6}\%$ по сравнению с контрольными растениями. Однако наблюдаемые морфофизиологические показатели растения перца далеки от объяснения механизмов воздействия НЧ цинка. В этом отношении особое место занимает исследование авторов по оценке протеома и скорости экспрессии гена при обработке семян НЧ цинка. Протеомный анализ и анализ экспрессии генов листьев растений, семена которых были обработаны НЧ цинка, показал, что НЧ обладают способностью влиять на уровни белка и транскрипцию генов, что может объяснить причину изменения морфологических и физиологических параметров [12]. Отсутствие достаточного экспериментального материала, ограниченное число публикаций об участии наночастиц цинка в экспрессии генов, связанных с ростом и продуцированием, не позволяет понять молекулярную роль этих НЧ в физиологических процессах растений. Работы в этом направлении будут продолжены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование передовых технологий в растениеводстве позволит решить важнейшую продовольственную проблему. Предложено проводить предпосевную обработку семян перца наночастицами цинка в составе полимерного покрытия. Такой способ позволит обеспечить жизненно необходимым микроэлементом каждое растение и обезопасить почву от загрязнения наночастицами. Проведенные исследования свидетельствуют об улучшении морфометрических показателей растения перца в вегетативный период, а также о повышении содержания фотосенсибилизирующих пигментов, белка, пролина, сахара в листьях растений. Такие изменения морфофизиологических параметров растений являются предпосылкой для увеличения урожайности перца.

Исследование было поддержано грантом Российского научного фонда № 22-26-00109.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Siddiqi K.S., Husen A. // Crit Rev Biotechnol. 2022. V. 42. № 7. P. 973.
<https://doi.org/10.1080/07388551.2021.1975091>
2. Aqeel U., Aftab T., Khan M.M.A. et al. // Chemosphere. 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132672>
3. Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 71.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21060054>
4. De la Rosa G., Lopez-Moreno M. L., de Haro D. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. P. 2161.
<https://doi.org/10.1351/pac-con-12-09-05>
5. Meena D.S., Jayadeva H.M., Gautam C. et al. // Intern. J. Plant Soil Sci. 2017. V. 16. P. 1.
<https://doi.org/10.9734/ijpss/2017/33687>
6. Taheri M., Qarache H.A., Qarache A.A. et al. // STEM Fellowship J. 2016. V. 1. P. 17.
<https://doi.org/10.17975/sfj-2015-011>
7. Sofy A.R., Sofy M.R., Hmed A.A. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 5. P. 1337.
<https://doi.org/10.3390/molecules26051337>
8. Yasmin H., Mazher J., Azmat A. et al. // Ecotoxicol Environ Saf. 2021. V. 218. P. 112.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112262>
9. Faizan M., Bhat J.A., Chen C. et al. // Plant Physiol Biochem. 2021. V. 161. P. 122.
<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.02.002>
10. Базунова М.В., Мустакимов П.А., Кулиш Е.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 72.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21090028>
11. Sheteiwy M.S., Shaghaleh H., Hamoud Y.A. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res Intern. 2021. V. 28. № 28: P. 36942.
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-14542-w>
12. Sohail, Sawati L., Ferrari E. et al. // Front. Plant. Sci. 2022. V. 25. № 13. P. 798751.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2022.798751>
13. Chen Yu, Lu Jinying, Liu Min. et al. // IET Nanobiotechnol. 2020. V. 14. № 5. P. 382.
<https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2019.01832>
14. Yurina T.A., Drobin G.V., Bogoslovskaya O.A. et al. // Sel'skokhozyaistvennaya Biologiya. 2021. V. 56. № 1. P. 135.
<https://doi.org/10.15389/agrobiology.2021.1.135eng>
15. Leipunsky, I.O., Zhigach, A.N., Kuskov, M.L. et al. // J. Alloys. Compd. 2018. V. 778. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.088>
16. Lowery O.H., Rosenbrough N.J., Farr A.L. et al. // J. Biol. Chem. 1951. V. 27. P. 265.
17. Arnon D.J. // Plant Physiol. 1949. V. 24. P. 1.
18. Kirch J.T.O. // Planta. 1968. V. 78. P. 200.
19. Dubo S.M., Giles K.A., Hmlilton J.K. et al. // Anal. Chem. 1956. V. 28. P. 350.
20. Johnson R.P., Balwani T.L., Johnson L.J. et al. // Anim. Sci. 1966. V. 25. P. 617.
21. Bates L.S. // Plant Soil. 1973. V. 39. P. 205.
22. Afzal S., Singh N.K. // Environ Pollut. 2022. V. 314. P. 120224.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120224>

23. *Tarafdar J.C., Raliya R., Mahawar H. et al.* // *Agric. Res.* 2014. V. 3. P. 257.
<https://doi.org/10.1007/s40003-014-0113>
24. *Dhoke S.K., Mahajan P., Kamble R. et al.* // *Nanotechnol. Dev.* 2013. V. 3. P. 111.
25. *Torabian S., Zahedi M., Khoshgoftar A.H.* // *J. Plant Nutr.* 2016. V. 39. P. 172.
<https://doi.org/10.1080/01904167.2015.1009107>
26. *Laware S.L., Raskar S.* // *Intern. J. Curr. Microbiol. Sci.* 2014. V. 3. P. 874.
27. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В. и др. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 9. С. 64.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22090138>
28. *Prasad R., Kumar V., Prasad K.S.* // *Afr. J. Biotechnol.* 2014. V. 13. P. 705.
<https://doi.org/10.5897/ajbx2013.13554>
29. *Pinto F., Celesti M., Acebron K.* // *Plant Cell Environ.* 2020. V. 43. P. 1637.
<https://doi.org/10.1111/pce.13754>
30. *Raliya R., Tarafdar J.C.* // *Agric. Res.* 2013. V. 2. P. 48.
31. *Reddy Pullagurala V.L., Adisa I.O., Rawat S.* // *Plant Physiol. Biochem.* 2018. V. 132. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.08.037>
32. *Wang X., Yang X., Chen S. et al.* // *Front. Plant Sci.* 2016. V. 6. P. 1243.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2015.01243>

IMPROVEMENT OF MORPHOPHYSIOLOGICAL PARAMETERS OF PEPPER AFTER THE SEED PRE-SOWING TREATMENT WITH ZINC NANOPARTICLES

I. P. Olkhovskaya^a, I. I. Krokmal^{a, b}, N.N. Glushchenko^{a*}

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*State Autonomous Cultural Institution of the City of Moscow "Zaryadye Park", Moscow, Russia*

*E-mail: nnglu@mail.ru

Advanced nanotechnologies allow synthesizing nanoparticles (NPs) with given physical and chemical properties providing an opportunity to study the effects and mechanisms of NPs influence on plants in order to improve their productivity. In this study, Zn NPs introduced in the polymer coating were used as a preparation for pepper seeds pre-sowing treatment. It was found that Zn NPs in concentrations of 10⁻⁵% and 10⁻⁶% in polymers accelerated plant growth and led to a significant increase in the number of leaves and buds, root mass volume being increased by an average of 10–30% compared to the control. After seed treatment with 10⁻⁶% Zn NPs the increase of proline content in plant leaves grew by 58% ($p \leq 0.05$), protein content by 20% ($p \leq 0.05$); treatment of seeds with Zn HPs at 10⁻⁵% concentration led to sugar content enlargement by 36% ($p \leq 0.05$), chlorophyll by 52% ($p \leq 0.05$) as compared with control.

Keywords: zinc nanoparticles, morphometric parameters, chlorophyll A, B, total, protein, proline, sugar.

REFERENCES

1. K.S. Siddiqi, A. Husen, Crit. Rev. Biotechnol. **42** (7), 973 (2022).
<https://doi.org/10.1080/07388551.2021.1975091>
2. U. Aqeel, T. Aftab, M.M.A. Khan, et al., Chemosphere **291** (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132672>
3. I. G. Kalinina, V. B. Ivanov, S. A. Semenov, Russ. J. Phys. Chem. B **15** (3), 506 (2021).
4. G. De la Rosa, M. L. Lopez-Moreno de Haro, et al., Pure Appl. Chem. **85**, 2161 (2013).
<https://doi.org/10.1351/pac-con-12-09-05>
5. D. S. Meena, H. M. Jayadeva, C. Gautam, et al., Int. J. Plant Soil Sci. **16**, 1 (2017).
<https://doi.org/10.9734/ijpss/2017/33687>
6. M. Taheri, H. A. Qarache, A. A Qarache, et al., STEM Fellowship J. **1**, 17 (2016).
<https://doi.org/10.17975/sfj-2015-011>
7. A. R. Sofy, M. R. Sofy, A. A. Hmed, et al., Molecules **26** (5), 1337 (2021).
<https://doi.org/10.3390/molecules26051337>
8. H. Yasmin, J. Mazher, A. Azmat, et al., Ecotoxicol. Environ. Saf. **218**, 112 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112262>
9. M. Faizan, J.A. Bhat, C. Chen, et al., Plant Physiol. Biochem. **161**, 122 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.02.002>
10. M. V. Bazunova, R. A. Mustakimov, E. I. Kulish, Russ. J. Phys. Chem. B **15** (5), 888 (2021).
11. M. S. Sheteiw, H. Shaghaleh, Y. A. Hamoud, et al., Environ. Sci. Pollut. Res. Int. **28** (28), 36942 (2021).
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-14542-w>
12. Sohail, L. Sawati, Ferrari E., et al., Front. Plant Sci. **25** (13), 798751 (2022).
<https://doi.org/10.3389/fpls.2022.798751>
13. Chen Yu, Lu Jinying, Liu Min, et al., IET Nanobio-techn. **14** (5), 382 (2020).
<https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2019.01832>
14. T. A. Yurina, G. V. Drobin, O. A. Bogoslovskaya, et al., Sel'skokhozyaistvennaya Biologiya. **56** (1), 135 (2021).
<https://doi.org/10.15389/agrobiology.2021.1.135eng>
15. I. O. Leipunsky, A. N. Zhigach, M. L. Kuskov, et al., J. Alloys Compd. **778**, 271 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.088>
16. O. H. Lowery, N. J. Rosenbrough, A. L. Farr, et al., J. Biol. Chem. **27**, 265 (1951).
17. D. Arnon, J. Plant. Physiol. **24**, 1 (1949).
18. J. T. O. Kirch, Planta **78**, 200 (1968).
19. S. M. Dubo, K. A. Giles, J. K. Hmlton, et al., Anal. Chem. **28**, 350 (1956).
20. R. P. Johnson, T. L. Balwani, L. J. Johnson, et al., Anim. Sci. **25**, 617 (1966).
21. L. S. Bates, Plant. Soil. **39**, 205 (1973).
22. S. Afzal, N. K. Singh, Environ. Pollut. **314**, 120224 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120224>
23. J.C. Tarafdar, R. Raliya, H. Mahawar et al. Agric. Res. **3**, 257 (2014).
<https://doi.org/10.1007/s40003-014-0113>
24. S. K. Dhoke, P. Mahajan, R. Kamble, et al., Nanotechnol. Dev. **3**, 111 (2013).
25. S. Torabian, M. Zahedi, A.H. Khoshgoftar, J. Plant Nutr. **39**, 172 (2016).
<https://doi.org/10.1080/01904167.2015.1009107>
26. S. L. Laware, S. Raskar, Int. J. Curr. Microbiol. Sci. **3**, 874 (2014).
27. A. M. Zhukov, V. I. Solodilov, I. V. Tretyakov, Russ. J. Phys. Chem. B **16**, (5) 926 (2022).

28. R. Prasad, V. Kumar, K. S. Prasad, *Afr. J. Biotechnol.* **13**, 705 (2014). <https://doi.org/10.5897/ajbx2013.13554>
29. F. Pinto, M. Celesti, K. Acebron, *Plant Cell Environ.* **43**, 1637 (2020). doi:10.1111/pce.13754.
30. R. Raliya, J. C. Tarafdar, *Agric. Res.* **2**, 48 (2013).
31. V. L. Reddy Pullagurala, I. O. Adisa, S. Rawat. *Plant Physiol. Biochem.* **132**, 120 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.08.037>
32. X. Wang, X. Yang, S. Chen, et al. *Front Plant Sci.* **6**, 1243 (2016). <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.01243>

УДК 536.42

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ УТИЛИЗАЦИИ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА И ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2024 г. В. И. Трушляков¹, А. В. Федюхин^{1,2}, Д. Ю. Давыдович^{1*}¹Омский государственный технический университет, Омск²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

*E-mail: dyudavydovich@omgtu.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023

После доработки 12.04.2023

Принята к публикации 20.04.2023

Представлены результаты термогравиметрического и ИК-фурье-анализа полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полиэтилена и поликарбоната в сравнении с одноименными полимерами. Получены эмпирические данные для проведения математического моделирования: величина твердого остатка при пиролизе, выход летучих, зольность рассмотренных ПКМ и полимеров. Приведены результаты математического моделирования процесса пиролиза при температуре 600 °С с целью количественных оценок состава пиролизного газа.

Ключевые слова: пиролиз, полиэтилен, поликарбонат, термогравиметрический анализ, ИК-фурье-анализ, пиролизный газ.

DOI: 10.31857/S0207401X24040126 EDN: VDMDIL

1. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе термопластичных матриц широко применяются в упаковке, строительстве, автомобилестроении и электротехнике. Полиэтилен (ПЭ) – самый массовый полимер в России используемый в основном для упаковки. Список перспективных ПКМ продолжает расти [1]. При синтезе композиций и составов ПКМ, как правило, обеспечиваются только эксплуатационные требования [2–4]. Активно проводятся исследования по легко утилизируемым ПКМ [5], включая биоразлагаемые [6], и синтез ПКМ с учетом их легкой утилизации путем сжигания [7, 8], однако остро стоит проблема токсичности дымовых газов [9]. Отдельное внимание уделяется технико-экономическим аспектам пиролиза полимерных материалов в сравнении с другими методами утилизации [10]. Одной из альтернатив пиролиза низкокалорийного сырья является фильтрационное горение, энергетические особенности и преимущества которого подробно рассмотрены в работах [11, 12].

При расчете параметров процесса пиролиза (пластиковые отходы [13], растительная биомасса

[14]) в основном используют две методики: расчет по уравнениям теплового баланса [15] и расчет равновесного состояния за счет минимизации энергии Гиббса реакции [16–18], как правило, с реализацией в программном комплексе Aspen Plus. В работе [15] представлен метод расчета пиролиза и газификации на основе полных энтальпий, для чего требуется наличие данных, которых не всегда бывает достаточно, что приводит к существенным погрешностям. Расчет состояния с помощью минимизации энергии Гиббса реакции и равновесные методы [19] – основные методы расчета параметров процесса пиролиза органических веществ. Исследование кинетики пиролиза с использованием параметров Аррениуса [20] позволяет построить теоретическую кривую разложения органической массы при пиролизе. Численное моделирование [21] дает возможность получить кривые концентраций водорода и углеводородов с учетом времени реакции, а модель пиролиза твердых коммунальных отходов [22] позволяет оценить состав пиролизного газа при различных температурах реактора, включая дожигание твердого остатка.

Модель, представленная в работе [23] включает элементы моделирования пиролиза, дожигания газа и улавливания углекислого газа. Статья содержит результаты технико-экономического анализа, включая чистоту углекислого газа, энергозатраты и затраты на установку. В работе [24] изучались термодинамические аспекты совместного пиролиза полиэтилена и картона. Присутствие картона в реакторе повышает температуру разложения полиэтилена, но может увеличить степень разложения до 75%.

Схемы пиролизных установок с одно- или двухстадийным реактором, охладителем и камерой дожигания рассмотрены в работах [25, 26]. Авторы работы [27], исследуя температурные экстремумы при пиролизе полиэтилена, показали, что оптимальный диапазон температур для разложения находится между 390 и 510 °С. В работе [28] исследованы процессы пиролиза отходов пластика и ПЭ с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и генетического алгоритма. Последний может быть применен для прогнозирования кинетики пиролиза ПЭ. Работы [29] и [30] исследуют термическое поведение и кинетику пиролиза ПЭ и его смесей с другими веществами с помощью метода ТГА. Использование ПЭ приводит к высокому энергетическому потенциалу для преобразования в горючий газ. Кинетическая модель, разработанная на основе результатов ТГА, показывает наличие двух параллельных стадий расщепления первого порядка. В статье [31] изучена термическая дегградация поликарбоната (ПК) с помощью ТГА и инфракрасного спектрометра. В работах [32–34] исследованы термогравиметрические свойства ПК с добавками.

Цель предлагаемого исследования – разработка комплексной теоретико-экспериментальной методики, направленной на уменьшение токсичности продуктов утилизации поликарбонатов и полиэтиленов на основе пиролиза. Методика включает в свой состав:

- а) синтез ПКМ, подходящих для изготовления тары, удовлетворяющей требованиям эксплуатации;
- б) создание сырья на основе ПКМ, с учетом производственных возможностей;
- в) утилизация тары, изготовленной из ПКМ, через пиролиз.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для решения поставленной цели необходимо решение следующих задач.

Задача 1. Проведение термогравиметрического анализа образцов ПКМ, полимеров в инертной и окислительной средах с оценкой состава пиролизного газа методом ИК-фурье-спектрометрии.

Требования к физическому моделированию процесса пиролиза:

- определение температур начала и окончания процесса термического разложения;
- определение оптимальной температуры, при которой наблюдается максимальная скорость потери массы;
- определение величины твердого остатка по завершению процесса термического разложения;
- определение продолжительности процесса активного термического разложения;
- оценка элементного состава газа в процессе термического разложения.

Ограничения:

- ТГА производится в интервале температур 25–800 °С, давление 101 325 Па;
- масса образца 20–50 мг;
- скорость нагрева 10 °С/мин;
- диапазон волнового числа спектрометра 650–4400 см⁻¹.

Варьируемые параметры:

- температура нагрева, состав исходного сырья.

Задача 2. Математическое моделирование процессов пиролиза ПКМ и полимеров ПЭ и ПК.

Требования при математическом моделировании процесса пиролиза:

- анализ основных параметров процесса пиролиза и рекомендации для и минимизации энергетических затрат, в том числе на дожигание пиролизных газов, и на отсутствие химического недожога;
- оценка эффективности процесса пиролиза, в том числе затрат для запуска процесса, возможности получения тепловой энергии для различных целей.

Допущение при моделировании процесса пиролиза:

– моделирование проводится для условия химического и термодинамического равновесия за счет минимизации энергии Гиббса реакции (расчет проводится только на основе элементного состава, т.е. без учета молекулярной формулы);

– температура в реакторе пиролиза 300–1000 °С, давление – 101325 Па.

Варьируемые параметры:

– состав исходного сырья, температура и давление в реакторе пиролиза.

3. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ СИНТЕЗИРОВАННОГО ПКМ И ПОЛИМЕРОВ В ИНЕРТНОЙ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДАХ С ОЦЕНКОЙ СОСТАВА ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРИИ

3.1. Описание экспериментальной установки и метрологического обеспечения

Для проведения ТГА использовался прибор TG209F1 Libra компании Netzsch GmbH (Germany) в сочетании со спектрометром Alpha FTIR компании Bruker GmbH (USA). Термогравиметрический прибор калибровался в окислительной среде (воздухе) в соответствии с процедурой производителя для пяти высокочистых калибровочных металлов – InBi (сплав), In, Sn, Al и Au для интервала 30–1100 °С при скорости нагрева 10 К/мин в открытых глиноземных тиглях (85 мкл). Параметры прибора TG209F1 Libra следующие: линейность температуры – 0.1 К; разрешение – 0.1 мкг; максимальная масса – 2 г. Спектрометр FTIR оснащен детектором DLaTGS, окна газовой ячейки выполнены из ZnSe с просветля-

ющим покрытием, чувствительность детектора проверялась с помощью калибровочного вещества $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Температура камеры спектрометра поддерживалась на уровне 200 °С, температура транзитной линии составляла 190 °С. Диапазон регистрируемых волновых чисел составляет 650–4400 cm^{-1} , разрешение спектров – 4 cm^{-1} , а количество сканирований – 16. Профили отдельных газов были построены в соответствии с их индивидуальными частотами в полученных спектрах. Массы исследуемых образцов составляли от 20 до 50 мг, нагрев осуществлялся при скорости 10 К/мин от комнатной температуры до 800 °С в окислительной (воздух) и инертной (азот) средах.

3.2. Результаты экспериментальных исследований

Для проведения экспериментальных исследований были рассмотрены составы ПКМ на основе полиэтилена (ПКМ ПЭ) и на основе поликарбоната (ПКМ ПК). Для сравнения использовались полимеры ПК и ПЭ. Данные об исходной композиции и составе представлены ниже (см. табл. 3).

В табл. 1 представлены результаты экспериментальных исследований для четырех материалов: ПЭ, ПКМ ПЭ, ПК, ПКМ ПК. На рис. 1, 2 представлены результаты ТГА и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) рассматриваемых образцов, показаны величины и скорость потери массы ПКМ ПЭ и ПКМ ПК в сравнении с одноименными полимерами. Эксперименты проводили в окислительной (воздух) и инертной средах (азот) в диапазоне температур

Таблица 1. Результаты ТГА–ИК-исследований

Образец	Интервал разложения, °С	Продолжительность реакции, мин	Пик разложения, °С	Потеря массы, %	Состав пиролизного газа
Окислительная среда (воздух)					
ПЭ	415–500	8.5	429.5/472.4	99.97	CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, кетоны
ПКМ ПЭ	300–450	15.0	423.4	99.21	CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, кетоны
ПК	400–765	36.5	518.2/691.5	100.00	CH ₄ , CO, CO ₂ , фенолы
ПКМ ПК	300–765	46.5	375.4/492.9/665.8	99.87	CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O, фенолы
Инертная среда (азот)					
ПЭ	450–510	6.0	487.0	100.0	–
ПКМ ПЭ	435–490	5.5	468.7	99.13	–
ПК	450–700	25.0	517.0/691.3	78.22	CH ₄ , CO, CO ₂ , фенолы
ПКМ ПК	300–700	40.0	377.1/499.3	75.67	CH ₄ , CO, CO ₂ , фенолы

* Указание нескольких величин температур означает соответственно наличие и обозначение двух или трех экстремумов на графике результатов ТГА.

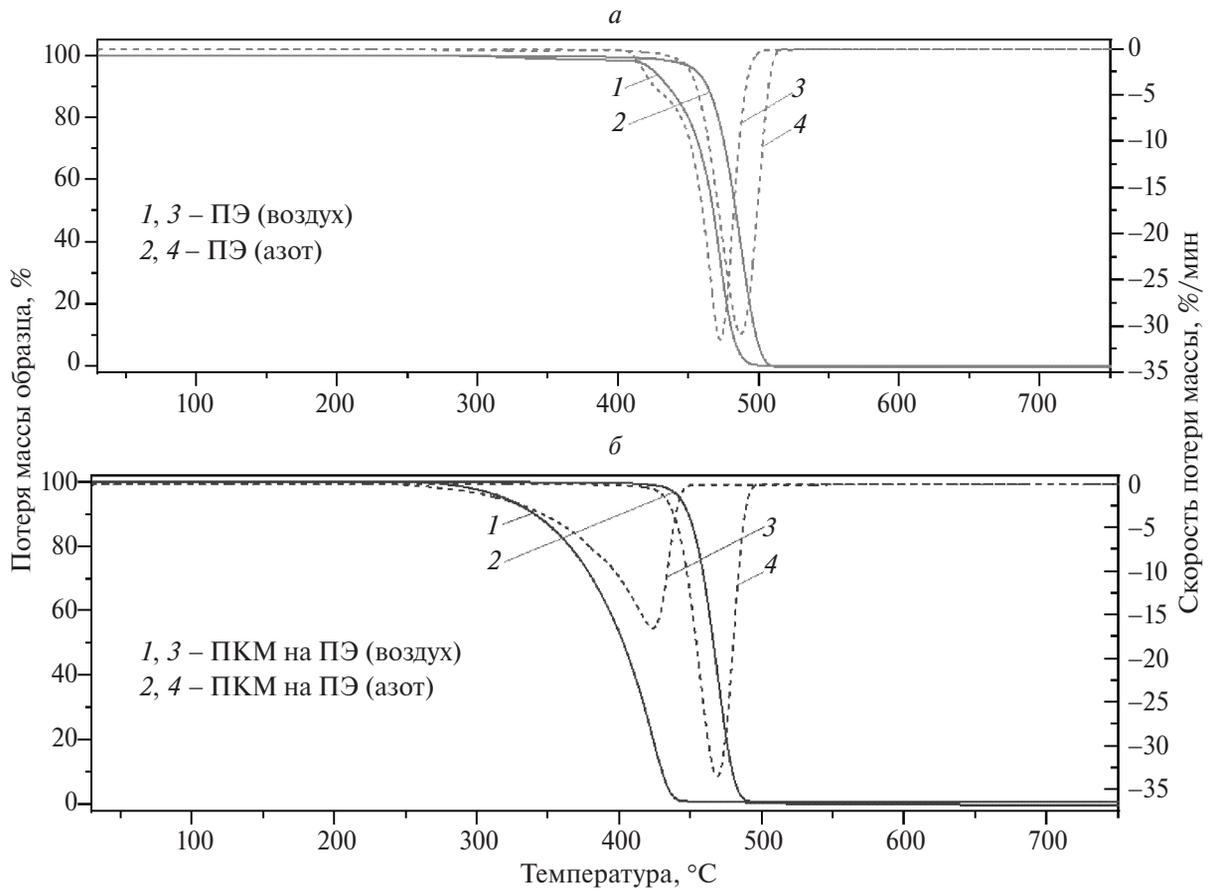


Рис. 1. Результаты ТГА (сплошные кривые) и ДТГ (штриховые) в воздухе и в азоте для образцов ПЭ (а) и ПКМ ПЭ (б).

22–800 °С. На рис. 3 в качестве примера представлены результаты ИК-фурье-спектроскопии при термическом разложении в инертной среде (азоте) для образцов ПК и ПКМ ПК. Показан оценочный состав газа для ПК и ПКМ ПК согласно анализу спектра при термическом разложении, получены следующие основные компоненты: метан, монооксид углерода, диоксид углерода.

4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА ПКМ И ПОЛИМЕРОВ ПЭ И ПК

Математическое моделирование выполнено в программе Aspen Plus [35] для равновесного термодинамического и химического состояния методом минимизации энергии Гиббса реакции, исходя из элементного состава ПКМ. Целевой функцией оптимизации является дифференциал энергии Гиббса продуктов реакции ΔG и исходных веществ, который в равновесном состоянии равен нулю:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^M n_i (\Delta G_i^0 + RT \ln P) +$$

$$+ RT \sum_{i=1}^M n_i \ln n_i - RT n \ln n \rightarrow 0,$$

с дополнительными условиями

$$\sum_{i=1}^M a_{ji} n_i = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, m), \quad \sum_{i=1}^M n_i - n = 0,$$

где ΔG_i^0 – энергия Гиббса (Дж/кг), n_i – число молей i -го компонента, n – общее число молей в системе, P – абсолютное давление (Па), a_{ji} – стехиометрические коэффициенты реакции образования компонент из атомов, m – число сортов атомов и b_j – исходное число молей j -го сорта атома в системе.

Числа молей простых веществ (базисных компонентов), которые задаются в качестве исходной информации для пиролиза, будут определяются формулами

$$n_C^0 = \alpha_1 \frac{C}{100m_C},$$

$$n_{H_2}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1 H}{100m_H} + \frac{2\alpha_2}{2m_H + m_O} \right),$$

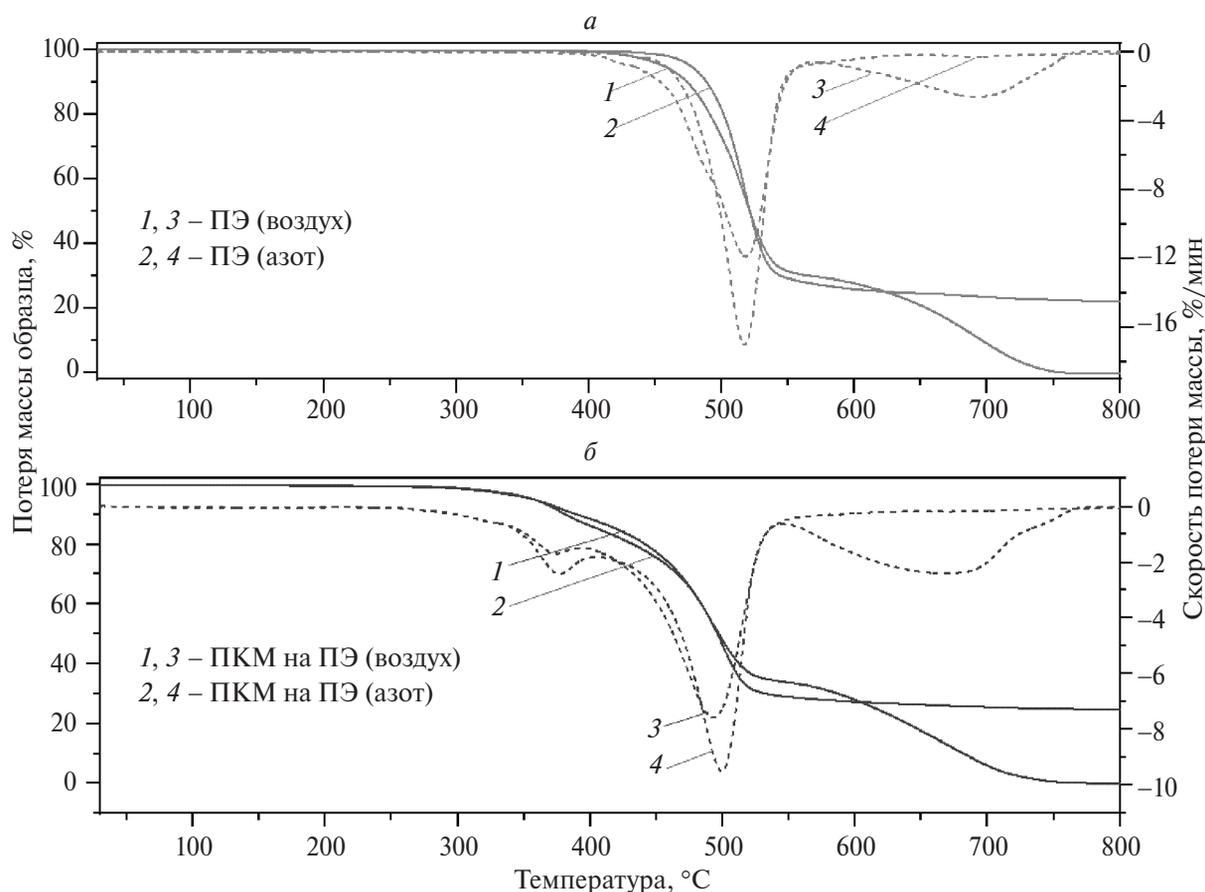


Рис. 2. Результаты ТГА (сплошные кривые) и ДТГ (штриховые) в воздухе и в азоте для образцов ПК (а) и ПКМ ПК (б).

$$n_{O_2}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1 O}{100m_O} + \frac{\alpha_2}{2m_H + m_O} + \frac{\alpha_3}{m_O + 3,762m_N} \right),$$

$$n_{N_2}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1 N}{100m_N} + \frac{3,762}{m_O + 3,762m_N} \right),$$

$$n_{S_2}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1 S}{100m_S} \right),$$

где m_i – атомная масса атома i ; H, C, O, N, S – содержания (в %) соответствующих атомов в ПКМ.

Суммарное содержание атомов в составе ПКМ нормировано на 100%. После определения числа молей компонентов равновесия n_i вычисляются два параметра, характеризующие эффективность процесса.

А именно, теплота сгорания компонентов газовой фазы:

$$Q_{сгор}(T) = \sum_{i=1}^M n_i f_i q_i(T),$$

где q_i – теплота сгорания компонента i ; и тепловой эффект процесса пиролиза:

$$Q_{проц}(T) = \sum_{i=1} n_i^{равн} \Delta H_i(T) - \sum_{j=1} n_j^0 \Delta H_j(T),$$

где n_j^0 – число молей исходных веществ, ΔH_j – их теплоты образования; n_i и ΔH_i – аналогичные величины для образовавшихся продуктов.

Для моделирования процесса пиролиза разработана схема в программе Aspen Plus, включающая в себя три элемента: реактор пиролиза (две стадии), охладитель пиролизного газа и камеру дожигания (табл. 2). На рис. 4 представлена расчетная модель пиролиза ПКМ в программе Aspen Plus.

В базовом варианте расход полиэтилена принят равным 1 кг/ч, давление и температура пиролиза – 101 325 Па и 600 °C соответственно. Это обусловлено тем, что при температурах свыше 550–600 °C термическое разложение ПКМ, как правило, полностью завершается, что подтверждается результатами оригинального термогравиметрического анализа и данными литературных источников [24, 25]. Для расчета стехиометрических коэффициентов реакции пиролиза была использована

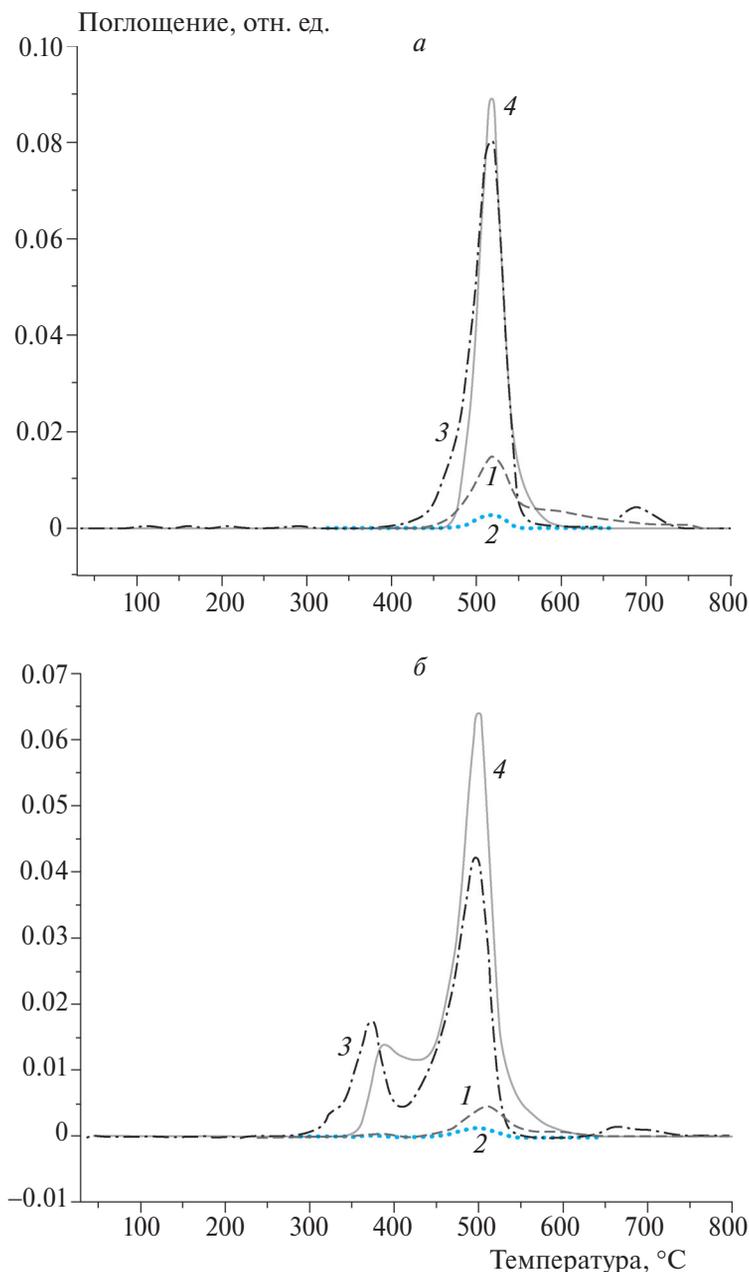


Рис. 3. Результаты ИК-фурье-спектрометрии при термическом разложении в инертной среде (азоте) для образцов: ПК (а) и ПКМ ПК (б). Обозначения: 1 – CH_4 , 2 – CO , 3 – CO_2 , 4 – фенолы.

методика, описанная в монографии [36]. Полученный пиролизный газ направляется в охладитель, где его температура понижается до величины 50°C путем бесконтактного охлаждения оборотной водой с температурой 15°C . Далее пиролизный газ направляется в камеру дожигания. В качестве исходных данных в расчетной модели приняты результаты, полученные с помощью термогравиметрического анализа: влажность, зольность, выход летучих, величина твердого остатка (табл. 1, рис. 1, 2) для каждого ПКМ.

На рис. 5 в качестве примера представлены результаты расчета состава объемных долей компонентов пиролизного газа при разложении ПЭ в зависимости от температуры в реакторе пиролиза при атмосферном давлении. Для остальных образцов, т.е. для ПКМ, ПЭ, ПК, тенденции образования пиролизного газа (в частности, снижение объемной доли метана и увеличение объемной доли водорода с ростом температуры) идентичны, поэтому ниже приводится график только для чистого ПЭ.

Таблица 2. Наименование элементов расчетной модели

№	Обозначение	Наименование	Функционал
Материальные потоки			
1	FEED-1/FEED-2	Исходный материал	ПЭ, ПКМ на основе ПЭ, ПК, ПКМ на основе ПК (массовый расход всех материалов принят равным 1 кг/ч)
2	SGAS-1/SGAS-2	Пиролизный газ	Газообразные продукты пиролиза до и после охладителя пиролизного газа
3	WATER-1/WATER-2	Оборотная вода	Оборотная вода до и после охладителя пиролизного газа
4	AIR	Воздух	Воздух, направляемый на горение в камеру дожигания
5	FLUEGAS	Дымовые газы	Продукты горения пиролизного газа на выходе из камеры дожигания
Блоки			
6	PYRO-1	Реактор пиролиза (1-я стадия)	Пересчет элементного состава исходного вещества в конвертируемые газовые компоненты
7	PYRO-2	Реактор пиролиза (2-я стадия)	Расчет процесса пиролиза на основе минимизации разности энергии Гиббса реакции
8	COOLER	Охладитель пиролизного газа	Охлаждение пиролизного газа оборотной водой до установленной температуры
9	BURNER	Камера дожигания	Расчет равновесного процесса горения пиролизного газа на основе минимизации разности энергии Гиббса реакции

* Указание нескольких величин температур означает, соответственно, наличие и обозначение двух или трех экстремумов графика результатов ТГА.

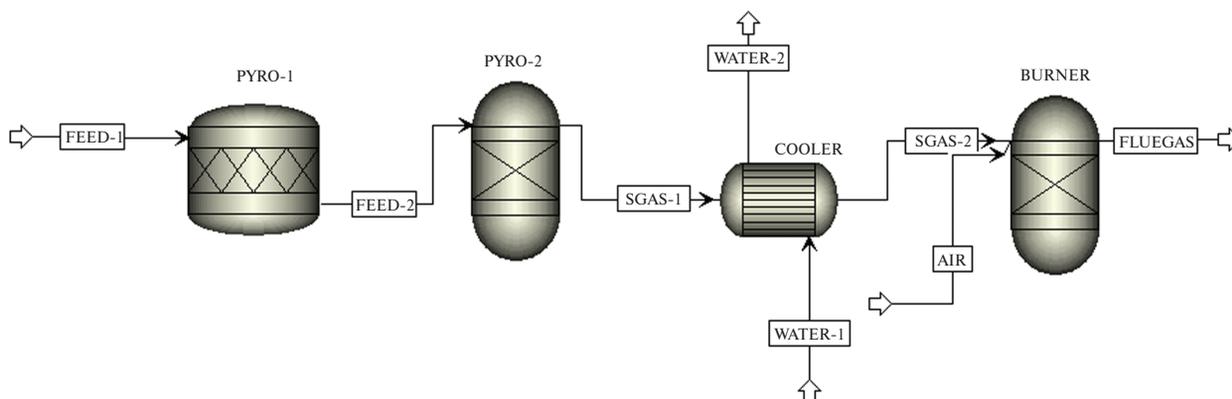


Рис. 4. Расчетная модель пиролиза полиэтилена в программе Aspen Plus.

Согласно литературным источникам [24, 25, 27], пиролиз многих видов пластиковых отходов (полиэтилен, полипропилен, поликарбонат) завершается в диапазоне температур 550–660 °С, что позволяет рассматривать данный интервал в качестве базового варианта расчета. В табл. 3 представлены результаты расчета состава пиролизного газа для различных исходных веществ при давлении и температуре пиролиза – 101325 Па и 600 °С соответственно. По результатам расчета можно заключить, что наличие кислорода в исходном сырье существенно увеличивает выход монооксида углерода. С этой точки зрения наблюдается существенное различие в составах пиролизного

газа для ПЭ и ПК. Кроме того, вне зависимости от сырья сохраняется тенденция к увеличению выхода углеводородов (метан, бензол) с ростом температуры. Однако рост температуры в пиролизном реакторе приводит к увеличению энергоемкости всего процесса переработки пластикового сырья.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам ТГА наблюдается:

– на рис. 1 начало потери массы ПКМ ПЭ в окислительной среде происходит значительно раньше, чем для ПЭ, но тем не менее скорость

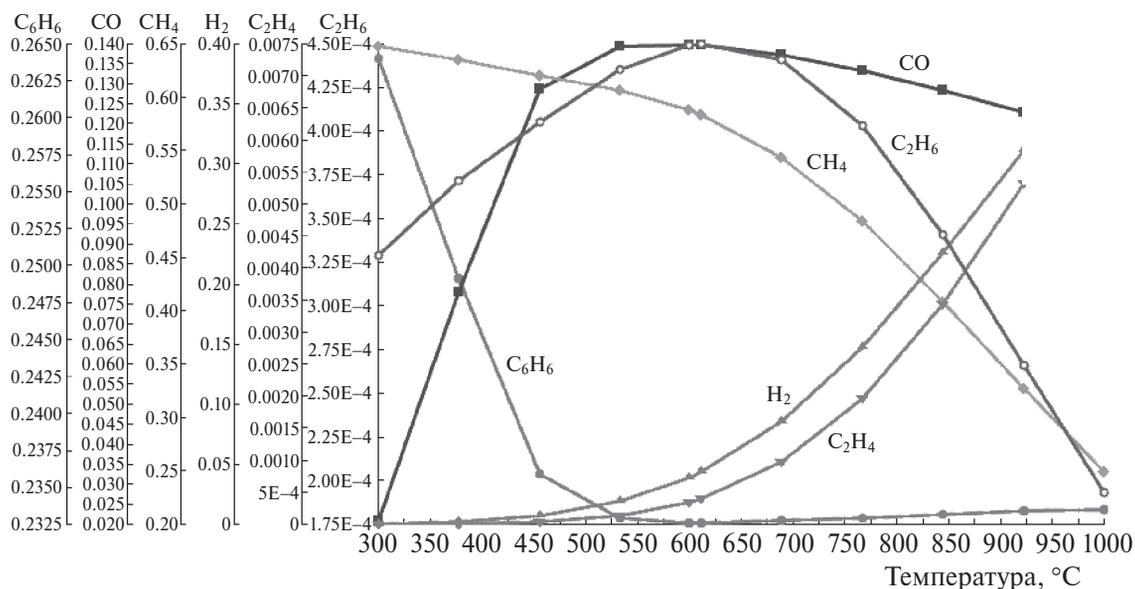


Рис. 5. Объемные доли компонентов пиролизного газа при разложении полиэтилена в зависимости от температуры в реакторе пиролиза при атмосферном давлении.

потери массы для ПКМ ПЭ в 2 раза меньше, что можно наблюдать по пологой кривой ТГА. Таким образом, очевидно, влияние добавок в ПЭ в окислительной среде приводит к тому, что реакция разложения начинается раньше, при меньшей температуре, но продолжается дольше. При этом температура нагрева для ПКМ ПЭ, при которой процесс разложения завершается, соматвляет около 450 °С, по сравнению с аналогичным значением в 500 °С для ПЭ;

– для той же пары сравнения (ПЭ и ПКМ ПЭ), но в инертной среде (моделирование условий пиролиза), скорость потери массы для ПКМ ПЭ, напротив, выше, чем для ПЭ, но всего приблизительно на 2%/мин. Наблюдается, что в инертной среде реакция разложения происходит быстрее для ПКМ ПЭ и процесс заканчивается раньше, когда температура в камере еще не достигла ~500 °С, по сравнению с ПЭ, где процесс заканчивается позже и при температуре более 500 °С. Таким образом, можно наблюдать снижение продолжительности и максимальной температуры реакции для ПКМ ПЭ, относительно ПЭ в условиях пиролиза;

– на рис. 2 для образцов ПК и ПКМ ПК все кривые менее регулярны и неравномерны, что может говорить о неустойчивости процесса разложения или о том, что в процессе разложения происходят маломасштабные химические реакции, которые оказывают влияние на характер потери массы;

– для кривых ПКМ ПК характерна такая же ситуация, как и для ПКМ ПЭ, где процесс разложения начинается при меньших температурах, т.е. раньше. При этом для образцов ПКМ ПК величины пиков разложения совпадают как в окислительной среде, так и в инертной с небольшим различием по скорости потери массы. То есть для ПКМ ПК окружающая среда не влияет на происхождение отдельных химических реакций в процессе разложения. Тем не менее, по сравнению с ПК, для образца ПКМ ПК добавляется еще один пик разложения при относительно низкой температуре ~376 °С;

– последние (третьи) величины пиков разложения для образцов ПК и ПКМ ПК примерно одинаковы, т.е. разложение происходит при той же температуре и той же скорости; очевидно, они не связаны с добавками и возникают за счет основных компонентов ПК;

– в целом скорость потери массы для ПКМ ПК значительно ниже, чем для ПК как в окислительной, так и в инертной среде. Таким образом, наблюдается, что добавки в ПК выступают в качестве ингибиторов процесса разложения.

По итогам экспериментальных исследований и математического моделирования процессов пиролиза исследуемых ПКМ имеем:

– зольность всех ПКМ не превышает 1% (табл. 1, исследования в окислительной среде);

– величина твердого остатка ПК и ПКМ ПК составляет 25–30% при пиролизе в инертной

Таблица 3. Результаты расчета состава пиролизного газа для различных веществ при 10 1325 Па и 600 °С

Образец	Полиэтилен	Поликарбонат	ПКМ на основе ПЭ	ПКМ на основе ПК
Элементный состав образца, мас. %				
–	С – 80.7, Н – 12.2, О – 7.1	С – 74.4, Н – 7.0, О – 18.6	Полиэтилен – 93.5 (С – 80.7, Н – 12.2, О – 7.1); технический углерод – 5; углеродные нанотрубки – 0.5; углеволокно – 1	Поликарбонат – 87 (С – 74.4, Н – 7.0, О – 18.6), технический углерод – 7, углеродные нанотрубки – 1, углеволокно – 5
Состав пиролизного газа, мас. %				
СО	12.4	32.4	11.6	36.2
СН ₄	29.8	9.7	25.0	6.9
С ₆ Н ₆	57.5	57.7	63.2	56.7
Н ₂	0.3	0.2	0.2	0.2
Состав пиролизного газа, об. %				
СО	14.0	45.2	14.3	51.8
СН ₄	58.8	23.5	54.1	17.2
С ₆ Н ₆	23.3	29.0	28.0	29.1
Н ₂	3.9	2.3	3.6	1.9

среде. Для образцов ПЭ и ПКМ ПЭ твердый остаток не превышает 1% от исходной массы образца. Данную особенность необходимо учитывать при расчете материального баланса и проектирования перспективного пиролизного реактора;

– наличие добавок приводит к снижению температуры начала пиролиза (на 15 °С для ПЭ и на 150 °С для ПК) и пиков разложения образцов (табл. 1), что необходимо учитывать при расчете теплового баланса и проектирования перспективного пиролизного реактора;

– активная фаза пиролиза завершается при температуре 550–600 °С для всех образцов. В то же время для ПК и ПКМ ПК наблюдаются дополнительные небольшие пики разложения при температуре, близкой к 700°С.

– согласно спектрометрическим исследованиям (ИК-фурье) пиролизный газ включает в себя следующие основные компоненты: метан, монооксид углерода, диоксид углерода. Причем при пиролизе ПК и ПКМ ПК дополнительно наблюдается образование фенолов;

– согласно результатам математического моделирования процессов пиролиза можно заключить, что наличие кислорода в исходном сырье существенно увеличивает выход монооксида углерода.

При сравнении результатов расчета, представленных в табл. 3, и литературных данных [37]

можно заключить, что наибольшую массовую долю по результатам экспериментальных исследований имеют олефины (этилен, пропилен и бутилен – от 30 до 60 мас. % в зависимости от температуры пиролиза). В то время как результаты теоретического расчета свидетельствуют о преобладании ароматических соединений (бензол – 57.5 масс. %). Указанное расхождение можно объяснить тем, что расчет проводится для условий термодинамического равновесия (максимально продолжительное протекание реакции), тогда как длительность пиролиза полиэтилена в эксперименте ограничена временем в 0.4 с. При длительности пиролиза свыше 10 мин происходит заметный рост образования ароматических соединений, что продемонстрировано в работах [21, 37] и соответствует результатам расчетов, представленных в настоящем исследовании.

Ключевым компонентом пиролизного газа образцов ПЭ и ПКМ ПЭ является метан, а ПК и ПКМ ПК – монооксид углерода. В то же время вне зависимости от сырья сохраняется тенденция к увеличению выхода углеводородов (метан, бензол) с ростом температуры пиролиза.

Использование метода пиролиза для утилизации ПКМ является эффективным способом нейтрализации продуктов разложения при переработке. Однако важно учитывать, что продукты пиролиза могут быть токсичными и опасными для окружающей среды. Для обеспечения безопасности и экологической устойчивости процесса

утилизации важно использовать способы нейтрализации продуктов пиролиза.

Существует ряд методов нейтрализации продуктов пиролиза ПКМ, таких как адсорбция, каталитическая конверсия, озонирование, обработка жидкими реагентами и т.д. [38] В зависимости от состава и свойств ПКМ, выбирается оптимальный метод нейтрализации продуктов пиролиза.

6. ВЫВОДЫ

1. Получены термодинамические характеристики и определен качественный состав газа в результате ТГА и ИК-фурье-анализа образцов ПКМ ПК, ПКМ ПЭ по сравнению с ПК, ПЭ окислительной и инертной средах. Установлено, что активная фаза пиролиза завершается при температуре 550–600 °С для всех образцов, а наличие добавок приводит к снижению температуры начала пиролиза (на 15 °С для ПЭ и 150 °С для ПК) и пиков разложения образцов, что необходимо учитывать при расчете теплового баланса и проектировании перспективного пиролизного реактора.

2. Определены величины объемного и массового составов газа в зависимости от температуры нагрева в результате математического моделирования процесса пиролиза для образцов ПКМ ПЭ и ПК в сравнении с полимерами ПЭ и ПК. Показано, что основными компонентами газа являются: монооксид углерода, метан и ароматические соединения (бензол). Наибольшую объемную долю газа, получаемого при пиролизе образцов ПЭ и ПКМ ПЭ, составляет метан (58.8% и 54.1% соответственно), а при пиролизе образцов ПК и ПКМ-ПК – монооксид углерода (45.2% и 51.8% соответственно), что обусловлено наличием в структуре ПК и ПКМ ПК кислорода с массовой долей 15–20%.

3. Проведено сравнение полученных результатов исследований с литературными данными [37], на основании которого установлено, что наибольшую массовую долю по результатам экспериментальных исследований имеют олефины (этилен, пропилен и бутилен – от 30 до 60 масс. % в зависимости от температуры пиролиза). В то время как результаты теоретического расчета свидетельствуют о преобладании ароматических соединений (бензол – 57.5 масс. %). Указанное расхождение можно объяснить тем, что расчет проводится для условий термодинамического равно-

весия (максимально продолжительное протекание реакции), тогда как длительность пиролиза полиэтилена в эксперименте ограничена временем в 0.4 с. При длительности пиролиза свыше 10 мин происходит заметный рост образования ароматических соединений, что продемонстрировано в публикации [37] и качественно соответствует результатам расчетов, представленных в настоящем исследовании.

Исследования проведены при поддержке грантом Приоритет-2030 № НИР 23088 В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim S. // J. Chem. 2010. № 8. Р. 54.
2. Потапов М.С., Новоженев В.А. // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. 2014. С. 55.
3. Бучилин Н.В., Строганова Е.Е. // Успехи в химии и хим. технол. 2006. Т. 20. №. 6. С. 62.
4. Коржавый А.П., Логинов Б.М., Логинова М.Б., Белов Ю.С. // Научное технол. 2014. Т. 15. №2. С. 47.
5. Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачев С.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 49.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070074>
6. Колесникова Н.Н., Королева А.В., Лихачев А.Н. и др. // Вестн. Казанского технологич. ун-та. 2013. Т. 16. № 21. С. 164.
7. Трушляков В.И., Русских Г.С., Давыдович Д.Ю., Иордан Ю.В., Фатеев П.Д. Способ разработки полимерного композиционного материала с учетом его последующей утилизации и устройство для его реализации: Патент №2776312 РФ // ФИПС. 2022. № 20. С. 9.
8. Трушляков В.И., Русских Г.С., Рыбаков Ю.Н., Данилов И.В. Способ утилизации отработавшей пластиковой тары для нефтепродуктов, находящейся в удаленных территориях и устройство для его реализации: Патент № 2779757 РФ // ФИПС. 2022. № 26. С. 7.
9. Горфин О.С., Зюзин Б.Ф., Яблонев А.Л., Назаров М.С. // Тр. Инсторфа. 2017. № 15(68). С. 22.
10. Kulas D.G., Zolghadr A., Chaudhari U.S., Shonnard D.R. // J. Cleaner Prod. 2023. V. 384. P. 135542.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135542>
11. Дорофеенко С.О., Полианчик Е.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 29.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030049>
12. Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганский Е.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 27.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21090053>
13. Liu D., Zhang L., Zhang B. et al. // Chem. Eng. Sci. 2022. P. 117718.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117718>

14. *Atallah E., Defoort F., Pisch A., Dupont C.* // Fuel Process. Technol. 2022. V. 235. P. 107369. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107369>
15. *Понов С.К., Инполитов В.А.* // Учебное пособие. М.: Издательство МЭИ, 2016. С. 48.
16. *Balcerzak T.* // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. № 19. P. 2359–2363. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.05.015>
17. *Koga Y.* Solution thermodynamics and its application to aqueous solutions: a differential approach. Elsevier, 2017.
18. *Hu Z., Peng Y., Sun F., Chen S., Zhou Y.* // Fuel. 2021. V. 293. P. 120462. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120462>
19. *Safarian S., Unnþórsson R., Richter C.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2019. V. 110. P. 378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.003>
20. *Чалов К.В., Луговой Ю.В., Сульман М.Г., Косивцов Ю.Ю.* // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. Хим. 2020. № 4. С. 120.
21. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Медведев С.П.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 56.
22. *Serras-Malillos A., Acha E., Lopez-Urionabarrenechea A., Perez-Martinez B. B., Caballero, B. M.* // Chemosphere. 2022. V. 300. P. 134499. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134499>
23. *Sun Y., Dong B., Wang L., Li H., Thorin E.* // Energy Convers. Manage. 2022. V. 266. P. 115835. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115835>
24. *Wen Y., Zaini I. N., Wang S. et al.* // Energy. 2021. V. 229. P. 120693. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120693>
25. *Monteiro E., Rouboa A., Ouazzani W. T., El Farissi L.* // Energy Rep. 2022. V. 8. P. 1577. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.01.077>
26. *Khan M.S.A., Grioui N., Halouani K., Benelmir R.* // Energy Convers. Manage.: X. 2022. V. 13. P. 100170. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100170>
27. *Pan R., Duque J.V.F., Martins M.F., Debenest G.* // Heliyon. 2020. V. 6. № 11. P. e05598. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05598>
28. *Pan R., Duque J.V.F., Debenest G.* // Waste Biomass Valorization. 2021. V. 12. № 5. P. 2623. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01181-4>
29. *Zaker A., Chen Z., Zaheer-Uddin M., Guo J.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. №. 1. P. 104554. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104554>
30. *Zhao D., Wang X., Miller J. B., Huber G. W.* // ChemSusChem. 2020. V. 13. № 7. P. 1764. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903434>
31. *Apaydin-Varol E., Polat S., Pütün A.* // J. Therm. Sci. 2014. V. 18. P. 833. <https://doi.org/10.2298/TSCI1403833A>
32. *Feng Y., Wang B., Wang F. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 107. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.012>
33. *Charde S.J., Sonawane S.S., Sonawane S.H., Shimpi N.G.* // Chem. Biochem. Eng. Q. 2018. V. 32. № 2. P. 151. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2017.1173>
34. *Feng J., Hao J., Du J., Yang R.* // Polym. Degrad. Stab. 2012. V. 97. №. 4. P. 605. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.011>
35. *Rabea K., Michailos S., Akram M. et al.* // Energy Convers. Manage. 2022. V. 258. P. 115495. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115495>
36. *Fedyukhin A.V., Sultanguzin I.A., Akhmetova I.G. et al.* Power and industry process simulation using Aspen ONE and THERMOFLEX. Kazan: Kazan State Power Engineering University, 2020. <https://doi.org/10.3390/en15207792>
37. *Fu Z., Hua F., Yang S., Wang H., Cheng Y.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2023. P. 105877. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105877>
38. ГОСТ Р 55837-2013. Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Обработка отходящих газов при сжигании отходов. М.: Стандартинформ, 2016.

DEVELOPMENT OF A COMPREHENSIVE THEORETICAL AND EXPERIMENTAL METHODOLOGY FOR EVALUATING THE PARAMETERS OF RECYCLING BY PYROLYSIS OF PLASTIC BASED ON POLYCARBONATE AND POLYETHYLENE

V. I. Trushlyakov^a, A. V. Fedyuhin^{a, b}, D. Yu. Davydovich^{a*}

^a*Omsk State Technical University, Omsk, Russia*

^b*National Research University "MPEI", Moscow, Russia*

**E-mail: dyudavydovich@omgtu.ru*

The results of thermogravimetric and Fourier transform infrared (FTIR) analysis of polymer composite materials (PCM) based on polyethylene and polycarbonate are presented and compared to the polymers polyethylene and polycarbonate. Empirical data were obtained for mathematical modeling, including the amount of solid residue upon pyrolysis, volatile yield, and ash content of the studied PCMs and polymers. Results of the mathematical modeling of the pyrolysis process at a temperature of 600 °C are presented to quantitatively assess the composition of the pyrolysis gas.

Keywords: pyrolysis, polyethylene, polycarbonate, thermogravimetric analysis, FTIR, pyrolysis gas.

REFERENCES

1. S. Kim, *J. Chem.* **8**, 54–57 (2010).
2. M. S. Potapov, V. A. Novozhenov, *Tech. Equip. Chem. Biotech. Food Ind.*, 55–57 (2014).
3. N. V. Buchilin, E. E. Stroganova, *Adv. Chem. Tech.* **6**, 20, 62–66 (2006).
4. A. P. Korzhavy, B. M. Loginov, M. B. Loginova, *Sci. Intens. Tech.* **15** (2), 47 (2014).
5. A. N. Perova, P. N. Brevnov, S. V. Usachev et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (4), 716–723 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040072>
6. N. N. Kolesnikova, A. V. Koroleva, A. N. Lihachev et al., *Bull. Kazan Univ. Tech.* **16** (21), 164–167 (2013).
7. V. I. Trushlyakov, G. S. Russkikh, D. YU. Davydovich, et al., Method for the development of polymer composite material with regard to its subsequent utilization and device for its implementation: Patent № 2776312. RF // FIPS, № 20, P. 9 (2022).
8. V. I. Trushlyakov, G. S. Russkikh, YU. N. Rybakov, et al., Method of disposal of used plastic containers for petroleum products located in remote areas and a device for its implementation: Patent № 2779757. RF // FIPS, № 26, P. 7 (2022).
9. O. S. Gorfin, B. F. Zyuzin, A. L. Yablonev, et al., *Works Instorf.* **68** (15), 68, 22–27 (2017).
10. D. G. Kulas, A. Zolghadr, U. S. Chaudhari, et al., *J. Cleaner Prod.* **384**, 135542 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135542>
11. S. O. Dorofeenko, E. V. Polianczyk, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (2), 16, 242–252 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S199079312202004X>
12. V. M. Kislov, M. V. Tsvetkov, A. Y. Zaichenko, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (5), 819–826 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050055>
13. D. Liu, L. Zhang, B. Zhang, et al. *Chem. Eng. Sci.* 117718 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117718>
14. E. Atallah, F. Defoort, A. Pisch, et al., *Fuel Process. Technol.* **235**, 107369 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107369>
15. S. K. Popov, V. A. Ippolitov, Tutorial. Moscow: MPEI Publishing House, P. 48 (2016).
16. T. Balcerzak, *J. Magn. Magn. Mater.* **19**, 320, 2359–2363 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.05.015>
17. Y. Koga, Elsevier (2017).
18. Z. Hu, Y. Peng, F. Sun, et al., *Fuel* **293**, 120462 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120462>
19. S. Safarian, R. Unnþórsson, C. Richter, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **110**, 378–391 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.003>
20. K.V. Chalov, Yu. V. Lugovoj, M. G. Sul'man, et al., *Bull. Tver. St. Univ. Ser. Chem.* **4**, 120–131 (2020).
21. A. M. Teresa, G. L. Agafonov, E. K. Anderzhanov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (4), 678 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040266>
22. A. Serras-Malillos, E. Acha, A. Lopez-Urionabarrenechea, et al., *Chemosphere* **300**, 134499 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134499>
23. Y. Sun, B. Dong, L. Wang, et al., *Energy Convers. Manage.* **266**, 115835 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115835>
24. Y. Wen, I. N. Zaini, S. Wang, et al., *Energy* **229**, 120693 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120693>
25. E. Monteiro, A. Rouboa, W. T. Ouazzani, et al., *Energy Rep.* **8**, 1577–1586 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.01.077>
26. M. S. A. Khan, N. Grioui, K. Halouani, et al., *Energy Convers. Manag.: X* **13**, 100170 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100170>

27. R. Pan, J. V. F. Duque, M. F. Martins, et al., *Heliyon* **6** (11), e05598 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05598>
28. R. Pan, J. V. F. Duque, G. Debenest, *Waste Bio. Valor.* **12** (5), 2623–2637 (2021).
<https://doi.org/10.1007/s12649-020-01181-4>
29. A. Zaker, Z. Chen, M. Zaheer-Uddin, *J. Environ. Chem. Eng.* **9** (1), 104554 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104554>
30. D. Zhao, X. Wang, J. B. Miller, et al., *Chem. Sus. Chem.* **13** (7), 1764–1774 (2020).
<https://doi.org/10.1002/cssc.201903434>
31. E. Apaydin-Varol, S. Polat, A. Pütün, *J. Therm. Sci.* **18**, 833–842 (2014).
<https://doi.org/10.2298/TSCI1403833A>
32. Y. Feng, B. Wang, F. Wang, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **107**, 129–138 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.012>
33. S. J. Charde, S. S. Sonawane, S. H. Sonawane, et al., *Chem. Biochem. Eng. Q* **32** (2), 151–165 (20218).
<https://doi.org/10.15255/CABEQ.2017.1173>
34. J. Feng, J. Hao, J. Du, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **97** (4), 605–614 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.011>
35. K. Rabea, S. Michailos, M. Akram, et al., *Energy Convers. Manage.* **258**, 115495 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115495>
36. A. V. Fedyukhin, I. A. Sultanguzin, I. G. Akhmetova, et al., Kazan: Kazan State Power Eng Univ. (2020).
<https://doi.org/10.3390/en15207792>
37. Z. Fu, F. Hua, S. Yang, et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **105877** (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105877>
38. Russian standard. № R 55837-2013. Resources saving. Best available techniques. Flue-gas treatment in the waste incineration. M.: Standartinform (2016).

УДК 544.02

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИЛАКТИДА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА© 2024 г. Ю. В. Тертышная^{1, 2*}, М. В. Подзорова^{1, 2}, С. Г. Карпова¹, А. В. Кривандин¹¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия,

*E-mail: terj@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.04.2023

После доработки 05.06.2023

Принята к публикации 20.06.2023

Композиционные пленочные образцы полилактида и натурального каучука с содержанием каучука 5, 10 и 15 мас. % получены методом полива из раствора. Исследование морфологии показало наличие включений каучука в виде капель в матрице полилактида. Теплофизические характеристики были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Найдено, что при добавлении каучука на термограммах плавления исчезает пик холодной кристаллизации полилактида, температура плавления снижается на 1–4 °С по сравнению с чистым полилактидом. Структура полученных композиций изучена методами ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса и рентгеновской дифракции. На дифрактограммах образцов присутствуют пики, характерные для кристаллической α -формы полилактида.

Ключевые слова: полилактид, температура плавления, степень кристалличности, рентгеновская дифракция, время корреляции, спектры ЯМР.

DOI: 10.31857/S0207401X24040133 EDN: VDLFDP

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные двухкомпонентные системы, сочетающие свойства обоих полимеров изучаются уже давно [1, 2]. Если в полимерной смеси один компонент имеет недостаток, то это можно компенсировать путем введения второго компонента – полимера, обладающего нужным свойством. Морозостойкость можно повысить путем добавления линейного полиэтилена, а износостойкость – полиамида-6. Хрупкость некоторых термопластов успешно устраняется при введении второго компонента – каучука [3, 4].

Полилактид (ПЛА) – линейный полиэфир, который является одним из самых востребованных биоразлагаемых полимеров, тоже имеет ряд серьезных недостатков, препятствующих его широкому использованию [5, 6]. Низкая деформация при разрыве и невысокая ударная прочность по сравнению с другими термопластами значительно ограничивают возможные области применения ПЛА.

Существует три подхода для улучшения свойств полилактида, а именно сополимеризация [7],

пластификация [8] и смешивание ПЛА с эластомерами [9]. Последний метод является наиболее экономичным, эффективным и практичным, поскольку его можно осуществлять с помощью того же оборудования, которое обычно используется в производстве пластмасс.

Натуральный каучук (НК) – это эластомер, образованный мономерами изопрена, получаемыми из латекса, выделяемого главным образом из каучуковых растений (*Hevea brasiliensis*) [10]. Благодаря своей биосовместимости, нетоксичности и эластичным свойствам натуральный каучук считается перспективным для изготовления пленочных материалов.

Существует ряд работ, посвященных исследованию систем полилактид – натуральный каучук. В работе [11] было изучено влияние агентов нуклеации на процесс кристаллизации и структуру смесевых композиций ПЛА/НК. Прочность последних в зависимости от состава композиций была оценена в исследовании [12]. Также были исследованы структура и механические свойства смесевых композиций ПЛА/НК в широком диапазоне концентраций каучука [13].

Известно, что основной проблемой, связанной со смесями ПЛА с синтетическими и натуральными каучуками, является несовместимость и плохая смешиваемость двух полимеров, что может привести к ухудшению свойств материала. С другой стороны, добавление оптимального количества НК в матрицу ПЛА позволит улучшить свойства, увеличив эластичность и ударную вязкость и повысить биоразлагаемость. Известно, что НК подвергается ферментативному гидролизу не менее активно, чем ПЛА.

При добавлении НК в матрицу ПЛА в количестве 5–20 мас. % прозрачность материала мало изменяется [14]. Добавление НК приводит к незначительному желтоватому окрашиванию смеси, и при небольшой толщине получается полупрозрачный материал. Морфология смесей с содержанием 5 или 10 мас. % натурального каучука изменяется незначительно, в то время как при повышении концентрации отмечается различие в размерах доменов НК. Как правило, в бинарной смеси несмешивающихся полимеров размер дисперсной фазы увеличивается в зависимости от содержания второго компонента из-за явлений коалесценции. При смешивании полилактида с каучуком образовавшаяся система представляет собой матрицу ПЛА с диспергированными внутри доменами НК, где последний, обладая эластомерной природой, проявляет себя как гибкий дисперсный наполнитель. При высоких концентрациях дисперсная фаза приведет к развитию инверсии фаз [15].

Проблема оптимальной модификации полилактида добавками НК до конца не решена. Применение небольшого количества эластомера позволяет устранить высокую хрупкость ПЛА, что является важным условием расширения области применения таких материалов.

В основном изучены смесевые композиции ПЛА/НК, полученные из расплава. В текущей работе пленочные образцы ПЛА/НК с содержанием НК в количестве 5–15 мас. % были получены методом полива из раствора. Структуру и морфологию исследуемых композиций сравнивали с соответствующими характеристиками смесевых образцов, полученных из расплава другими исследователями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

В работе были исследованы пленочные образцы из полилактида марки 4032D производства компании Nature works (USA) со среднечисловой молекулярной массой $1.75 \cdot 10^5$ г/моль и плотностью 1.24 г/см³. Второй компонент – натуральный каучук SVR-3L с вязкостью по Муни 50 ± 5 при 100 °C и содержанием поли(цис-1,4-изопрена) 91–96 мас. % был приобретен у компании Vietnam Rubber Group (Vietnam).

Образцы пленок толщиной 120–150 мкм получали из растворов ПЛА и НК в хлороформе марки ХЧ (Компонент-Реактив, Россия). Полилактид и НК растворяли в 100 мл хлороформа в следующих соотношениях 100:0, 95:5, 90:10 и 85:15 мас. %. Общая масса растворенных полимеров для каждого образца составляла 9 г. Готовый раствор разливали в чашки Петри и оставляли на 48 ч при температуре окружающей среды $T = (21 \pm 2)$ °C до испарения растворителя. Затем пленочные образцы сушили при температуре 40 °C в течение 2.5 ч для удаления остаточного растворителя.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Молекулярную динамику в аморфных областях полимеров исследовали методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием парамагнитного зонда. Исследование проводили на спектрометре электронного парамагнитного резонанса ЭПР-В (Россия). Стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1) вводили в пленки из паров при 70 °C. Вращательную подвижность зонда определяли по времени корреляции τ_c , используя формулу [16]

$$\tau_c = \Delta H_+ [(I_+/I_-)^{0.5} - 1] \cdot 6.65 \cdot 10^{-10}, \quad (1)$$

где ΔH_+ – ширина низкочастотной компоненты спектра, I_+/I_- – отношение интенсивностей низкочастотной и высокочастотной компонент соответственно.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Теплофизические характеристики определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре Polyma 214 компании Netzsch

(Germany). Нагревание и охлаждение образцов осуществлялось в температурном диапазоне 30–200 °С при скорости сканирования 10 град/мин. Навеска образца составляла (5 ± 0.1) мг, калибровку осуществляли по индию с $T_{\text{пл}} = 156.6$ °С. Точность измерения температуры – 0.1 °С.

Степень кристалличности $\chi_{\text{кр}}$ рассчитывали по формуле

$$\chi_{\text{кр}} (\%) = 100(\Delta H_{\text{пл}} - \Delta H_{\text{хол.кр}}) / \Delta H_{\text{пл}}^*, \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{хол.кр}}$ – теплота плавления и теплота холодной кристаллизации ПЛА, $\Delta H_{\text{пл}}^*$ – теплота плавления 100%-ного кристалла ПЛА, равная 93.1 Дж/г [17].

Рентгенодифракционный анализ

Рентгенодифракционное исследование структуры пленок на основе ПЛА проводили в ИБХФ РАН на дифрактометре с оптической фокусировкой рентгеновского пучка и линейным позиционно-чувствительным детектором рентгеновского излучения, устройство которого подробно описано в работе [18]. Использовали рентгеновскую трубку БСВ29Cu с никелевым β -фильтром. Сечение рентгеновского пучка в плоскости образца составляло $\sim 4 \cdot 0.15$ мм². Детектор рентгеновского излучения был установлен с наклоном к образцу под углом $\sim 20^\circ$. Расстояние между образцом и детектором составляло 92 мм. Ширина окна детектора была ограничена щелью до 4 мм для уменьшения инструментальных искажений дифракционной картины. Интенсивность рентгеновской дифракции измеряли в режиме пропускания в диапазоне значений модуля вектора дифракции $0.08 < S < 6$ нм⁻¹ с поправкой на фоновое рассеяние и нормировали таким образом, чтобы максимальное значение интенсивности при $S \approx 1.87$ нм⁻¹ было равно 100 ($S = 2\sin\theta/\lambda$, где 2θ – угол рассеяния; λ – длина волны рентгеновского излучения, равная 0.1542 нм для CuK_α -излучения).

Ядерный магнитный резонанс (¹H-ЯМР)

Протонные спектры ЯМР растворов исследуемых образцов ПЛА и ПЛА/НК в CDCl_3 записывали на импульсном фурье-спектрометре MSL-300 компании Bruker (USA).

Оптическая микроскопия

Морфологию пленочных образцов изучали на оптическом микроскопе BX3M-PSLED компании

Olympus (Japan) с увеличением 200× в отраженном свете.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные особенности полученных пленочных образцов были изучены различными методами. Наличие натурального каучука в матрице ПЛА подтверждено методом ЯМР. В качестве примера приведены протонные спектры ¹H-ЯМР чистого ПЛА и образца, содержащего 10 мас. % НК (рис. 1). На рис. 1а можно видеть два типичных пика: при 1.60 м.д. и 5.13–5.24 м.д., которые относятся к атомам водорода CH_3 - и CH -групп ПЛА соответственно [19]. Пик при 7.2 м.д. принадлежит растворителю (дейтерированному хлороформу). Спектры ¹H-ЯМР образцов пленочных материалов ПЛА/НК с различным содержанием каучука подобны. На спектрах ПЛА/НК (рис. 1б) появляются два дополнительных сигнала: при 1.7 м.д. (атомы водорода метильных групп) и 2.1 м.д. (атомы водорода метиленовых групп) натурального каучука. Пик ненасыщенных метиленовых протонов (5.1 м.д.) цис-звеньев 1,4-изопрена перекрывается с пиком протонов ПЛА.

Методом ЭПР была изучена макромолекулярная подвижность в исследуемой полимерной системе ПЛА/НК (рис. 2). Зонд-радикал вводили при температуре выше температуры стеклования ПЛА, во избежание стеклообразного состояния. Результаты эксперимента представлены в табл. 1. В пленочных образцах ПЛА/НК отношение I_+/I_- и время корреляции зонд-радикала (τ_c) уменьшается, что говорит об увеличении сегментарной подвижности в композитах по сравнению с ПЛА. Подобный эффект наблюдали при изучении структуры нетканых волокнистых материалов ПЛА/НК тех же составов [20].

Теплофизические характеристики были определены методом ДСК. На рис. 3 показаны термограммы плавления образцов чистого ПЛА и ПЛА/НК с различным соотношением компонентов.

Таблица 1. Время корреляции (τ_c) зонд-радикала, введенного в пленочные образцы при $T = 70$ °С

Содержание НК в композитах, %	$\tau_c \cdot 10^{-10}$ с ⁻¹	I_+/I_-
0	52	0.53
5	30	0.38
10	25	0.35
15	18	0.24

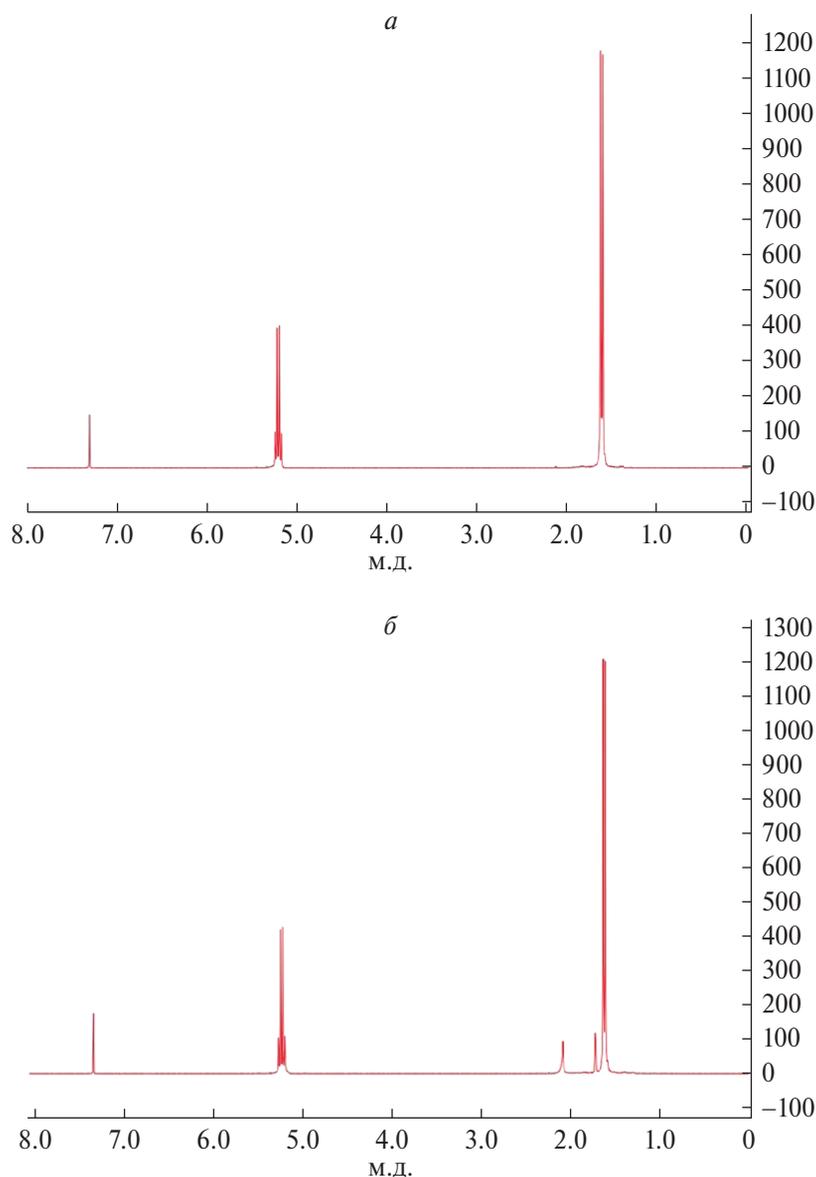


Рис. 1. Спектры ^1H -ЯМР образцов ПЛА (а) и 90ПЛА/10НК (б).

Таблица 2. Теплофизические характеристики пленочных образцов чистого ПЛА и ПЛА/НК

Содержание НК, мас. %	T_c , °C	$T_{пл}$, °C	$T_{хол.кр}$	$\chi_{кр}$, %
0	48	165	82	22
5	(48)	164	—	31
10	(50)	161	—	30
15	(51)	161	—	30

Температура стеклования (T_c) ПЛА в композитах ПЛА/НК становится трудно определяемой, поэтому ее значения приведены в табл. 2 в скобках. Повышение температуры стеклования в композитах на 2–3 °C может быть связано с разницей коэффициентов термического расширения полиме-

ров и наличием межфазных взаимодействий, характерных для смесей полимеров [21, 22]. Авторы, изучавшие смеси ПЛА/НК, полученные методом динамической вулканизации, тоже наблюдали небольшое повышение температуры стеклования и температуры холодной кристаллизации при добавлении вулканизирующего агента [5].

Для изученных пленочных образцов ПЛА/НК, полученных из раствора, при добавлении каучука в матрицу ПЛА на ДСК-кривых исчезает пик холодной кристаллизации ПЛА (рис. 3). Данный эффект может наблюдаться по нескольким причинам. Во-первых, при добавлении НК в матрицу полилактида увеличивается общий объем аморфной фазы в композитах; во-вторых, как правило, при

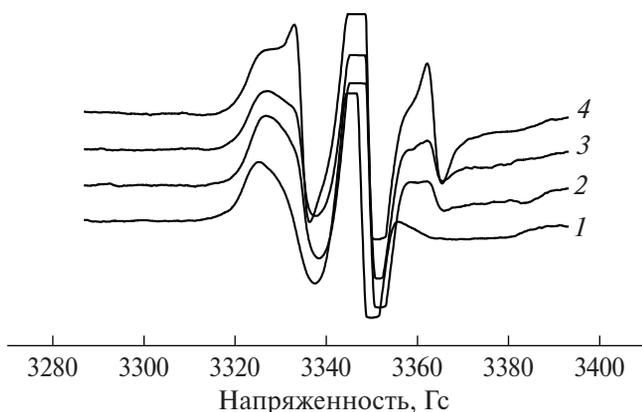


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов ПЛА/НК с содержанием НК 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 (4) мас. %.

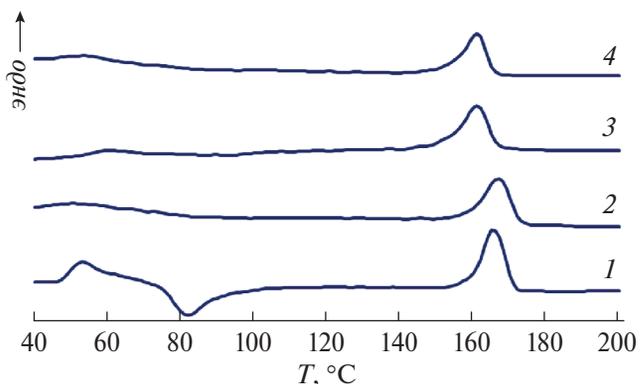


Рис. 3. Термограммы плавления образцов ПЛА/НК с содержанием НК 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 (4) мас. %.

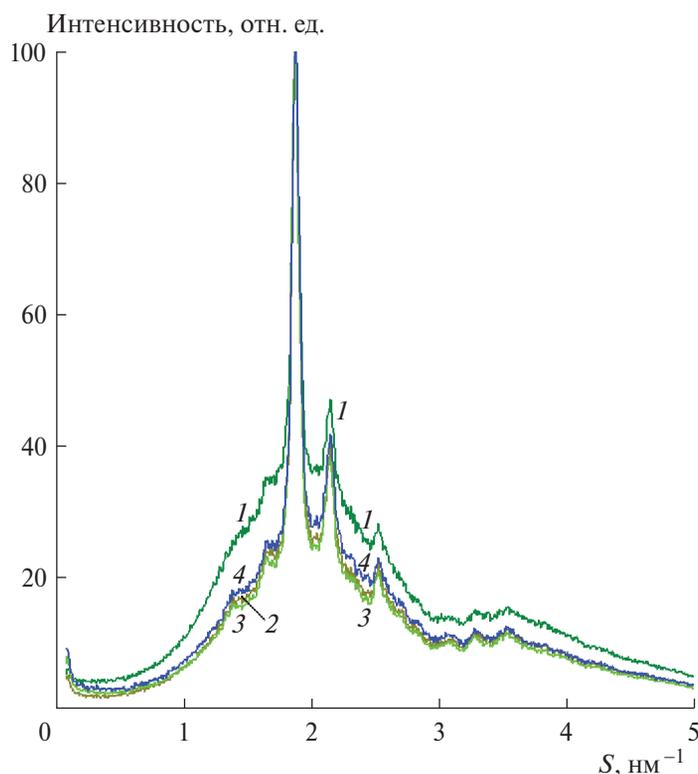


Рис. 4. Дифрактограммы пленочных композиций ПЛА/НК с содержанием НК 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 (4) мас. %. Измерение на просвет.

повышении доли аморфной фазы в присутствии растворителя, макромолекулы обладают большей сегментарной подвижностью, что также может способствовать более активной укладке цепей в домены кристаллитов [20]. Таким образом, в присутствии НК молекулярные цепи ПЛА успевают уложиться в домены и образовать кристаллическую структуру, не требующую рекристаллизации. Данные, приведенные в табл. 2 показывают, что степень кристалличности $\chi_{кр}$ (%) композитов ПЛА/НК выше, чем $\chi_{кр}$ чистого ПЛА, на 8–9% в зависимости от состава.

Небольшие изменения значений температуры плавления ($T_{пл}$) ПЛА можно объяснить возможной реорганизацией кристаллической фазы во время формирования структуры. Результаты, полученные методом ДСК, согласуются с данными ЭПР: степень кристалличности ПЛА увеличивается в присутствии НК за счет повышения сегментарной подвижности и, по-видимому, более легкой укладки цепей ПЛА в кристаллиты.

Известно, что второй компонент смеси может содержать примеси или остатки катализаторов,

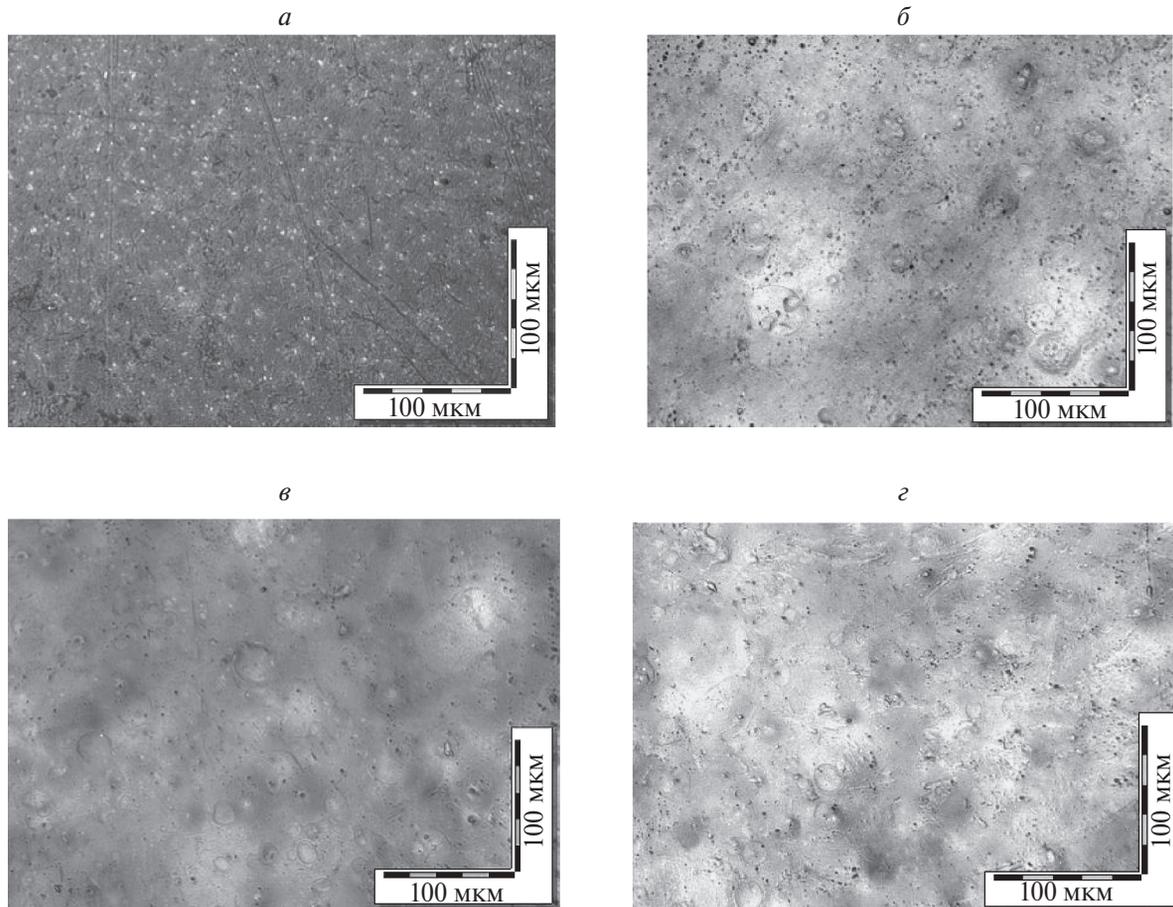


Рис. 5. Микрофотографии пленочных композиций ПЛА/НК с содержанием НК 0 (а), 5 (б), 10 (в) и 15 (г) мас. %.

которые могут служить центрами нуклеации для кристаллизующего полимера, в данном случае — для ПЛА. Однозначно нельзя сказать, является ли НК источником дополнительных центров кристаллизации; для этого необходимо тщательно изучить процесс неизотермической и изотермической кристаллизации композитов ПЛА/НК.

Кристаллическая структура изучаемых образцов была также исследована методом рентгеновской дифракции. Дифрактограммы композитов ПЛА/НК и чистого ПЛА различаются (рис. 4). Для всех пленок наблюдается сильный дифракционный пик при $S \approx 1.87 \text{ нм}^{-1}$ и пик средней интенсивности при $S \approx 2.14 \text{ нм}^{-1}$, которые характерны для α -формы орторомбической кристаллической решетки ПЛА [23, 24]. Четкие дифракционные пики при меньших значениях S на дифрактограмме пленки ПЛА практически отсутствуют. В то же время на дифрактограммах пленок ПЛА/НК в этой области вполне различимы слабые пики при $S \approx 1.38$ и 1.65 нм^{-1} , что свидетельствует о более упорядоченной кристаллической структуре ПЛА в пленках с добавками НК. Анализ полученных дифрактограмм (рис. 4)

показал, что степень кристалличности пленок ПЛА/НК выше, чем у пленки чистого ПЛА. Это коррелирует с данными ДСК (табл. 2).

Следует отметить, что формирование кристаллических образований ПЛА из раствора и расплава различно [24, 25]. При получении пленок из раствора, как правило, на дифрактограммах ПЛА наблюдаются четкие рефлексы α - или α' -формы. Всего для полилактида известны четыре полиморфа: — α -, β -, γ - и δ -формы (δ -форму также называют α' -формой) [26, 27]. На дифрактограммах пленочных образцов ПЛА, полученных из расплава, чаще всего отсутствуют дифракционные максимумы кристаллической фазы ПЛА и наблюдается только очень широкий, диффузный дифракционный максимум в интервале $S \approx 1\text{--}3 \text{ нм}^{-1}$, который свидетельствует о рентгеноаморфной структуре таких образцов [24].

Ученые из Китая изучали фазовую структуру смесей ПЛА/НК, полученных из расплава, с содержанием НК от 10 до 40 мас. %. Хотя метод РДА в их работе [28] не применялся, но исходя из ре-

зультатов ДСК и электронной сканирующей микроскопии, можно ожидать наличие рентгеноаморфной структуры исследуемых смесевых композиций.

Что касается морфологии полученных образцов в текущей работе, то она практически не отличается от морфологии образцов ПЛА/НК, приготовленных смешением из расплава. На рис. 5 представлены микрофотографии ПЛА и образцов с содержанием НК 5–15 мас. %. Добавление каучука в матрицу полилактида приводит к появлению образований в виде капель. Это закономерный процесс, поскольку полилактид и каучук являются термодинамически несовместимыми полимерами [5, 21, 28]. Адгезия между несовместимыми полимерами очень мала, и увеличение вязкого компонента – каучука способствует появлению диспергированных капель в матрице полилактида. По мере повышения содержания НК количество и размеры капель увеличиваются. Однако при большой степени наполнения (~20 мас. % и более) может наблюдаться процесс коалесценции, и тогда закономерности структурообразования и изменения свойств могут отличаться от зависимостей при малых степенях наполнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленочные образцы ПЛА/НК, полученные из раствора, были исследованы различными методами. Поскольку ПЛА и НК – это термодинамически несовместимые полимеры, то морфология образцов ПЛА/НК, полученных из расплава и раствора, подобна.

Определено, что в отличие от аналогичных образцов, полученных из расплава, термограммы плавления композиций с содержанием 5, 10 и 15 мас. % НК не имеют пика холодной кристаллизации полилактида. Этот эффект может наблюдаться благодаря увеличению доли аморфной фазы в образцах и повышению сегментарной подвижности при кристаллизации из раствора. Методом ЭПР показано уменьшение времени корреляции зонд-радикала, что свидетельствует о снижении жесткости полимерной системы.

Как правило, пленочные образцы ПЛА/НК, полученные из расплава, рентгеноаморфны. Для всех пленок, исследуемых в данной работе, наб-

людаются пики, характерные для α -формы орторомбической кристаллической решетки ПЛА.

Работа выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования (ЦКП ИБХФ РАН) “Новые материалы и технологии”, Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова и Центра коллективного пользования МИРЭА – Российского технологического университета.

А.В. Кривандин, С.Г. Карпова благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку темы № 122041300207-2 ИБХФ РАН. Ю.В. Тертышная, М.В. Подзорова благодарят РЭУ им. Г.В. Плеханова за финансовую поддержку исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Попов А.А. // Хим. физ. 2022. Т. 41. № 2. С. 86.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22020133>
2. Rogovina S., Zhorina L., Gatin A. et al. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 1088.
<https://doi.org/10.3390/polym12051088>
3. Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А. // Хим. физика 2022. Т. 40. № 12. С. 42.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21120153>
4. Zhang C., Wang W., Huang Y. et al. // *Materials and Design*. 2013. V. 45. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.024>
5. Sia W.-L., Yuana W.-Q., Lia Y.-D., Chenb Y.-K., Zengabc J.-B. // *Polymer Test*. 2018. V. 65. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.030>
6. Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В., Берлин А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 39.
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19090097>
7. Lan X., Li X., Liu Z. et al. // *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem*. 2013. V. 50. P. 861.
8. Tee Y.B., Talib R.A., Abdan K. et al. // *Agric. Agric. Sci. Proc*. 2014. V. 2. P. 289.
<https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2014.11.041>
9. Alias N.F., Ismail H. // *Polym.-Plast. Technol. Mater*. 2019. V. 58. P. 1399.
<https://doi.org/10.1080/25740881.2018.1563118>
10. Ali Shah A., Hasan F., Shah Z., Kanwal N., Zeb S. // *Intern. Biodeterior. Biodegrad*. 2013. V. 83. P.145.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.004>
11. Suksut B., Deeprasertkul C. // *J. Polym. Environ*. 2010. V. 19. P. 288.
<https://doi.org/10.1007/s10924-010-0278-9>
12. Ishida S., Nagasaki R., Chino K., Dong T., Inoue Y. // *J. Appl. Polym. Sci*. 2009. V. 113. P. 558.
<https://doi.org/10.1002/app.30134>
13. Bitinis N., Verdejo R., Cassagnau P., Lopez-Manchado M. // *Mater. Chem. Phys*. 2011. V. 129. P. 823.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.016>

14. *Garlotta D.* // *J. Polym. Environ.* 2001. V. 9. P. 63.
<https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
15. *Ольхов А.А., Гольдмитрах М.А., Шибряева Л.С., Тертышная Ю.В. и др.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2016. Т. 24. № 5. С. 633.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160506>
16. *Zhou X., Feng J.C., Yi J. J., Wang L.* // *Mater. Design.* 2013. V. 49. P. 502.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.069>
17. *Auras R., Harte B., Selke S.* // *Macromol. Biosci.* 2004. V. 4. P. 835.
<https://doi.org/10.1002.MABI.200400043>
18. *Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N., Shatalova O.V., Kotova S.L.* // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 5789.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00588-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00588-3)
19. *Казарина О.В., Морозова А.Г., Федюшкин И.Л.* // *Высокомолекуляр. соединения. Б.* 2021. Т. 63. № 2. С. 83.
<https://doi.org/10.31857/S2308113921020054>
20. *Tertyshnaya Y., Karpova S., Moskovskiy M., Dorokhov A.* // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 2232.
<https://doi.org/10.3390/polym13142232>
21. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980..
22. *Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Подзорова М.В.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 9. С. 50.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21090090>
23. *Zhang L., Zhao G., Wang G.* // *Polymers.* 2021. V. 13. 3280.
<https://doi.org/10.3390/polym13193280>
24. *Тертышная Ю.В., Кривандин А.В., Шаталова О.В.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 1. С. 43.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23010120>
25. *Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Шибряева Л.С.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 2016. Т. 58. № 1. С. 54.
<https://doi.org/10.7868/S2308112016010119>
26. *Wang H., Zhang J., Tashiro K.* // *Macromolecules.* 2017. V. 50. P. 3285.
27. *Cartier L., Okihara T., Ikada Y., Tsuji H., Puiggali J., Lotz B.* // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 8909.
28. *Xu C., Yuan D., Fu L., Chen Y.* // *Polym. Test.* 2014. V. 37. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.05.005>

STRUCTURAL FEATURES OF POLYLACTIDE AND NATURAL RUBBER FILMS PRODUCED BY SOLUTION CASTING

Yu. V. Tertyshnaya^{a, b*}, M. V. Podzorova^{a, b}, S. G. Karpova^a, A. V. Krivandin^a

^a*Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia*

*E-mail: terj@rambler.ru

Composite film samples of polylactide-natural rubber with a rubber content of 5, 10 and 15 wt. % were obtained by the solution method. The study of morphology showed the presence of rubber inclusions in the form of drops in the polylactide matrix. Thermophysical characteristics were determined by differential scanning calorimetry. It was determined that when rubber was added, the peak of cold crystallization of polylactide disappears on melting thermograms, the melting temperature decreases by 1–4°C compared to 100% polylactide. The structure of the obtained compositions was studied by nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance, and X-ray diffraction. The diffraction patterns of the samples contain reflections characteristic of the crystalline α -form of polylactide.

Keywords: polylactide, melting temperature, degree of crystallinity, X-ray diffraction, correlation time, ¹H-NMR spectra.

REFERENCES

1. Yu. V. Tertyshnaya, A. V. Khvatov, A. A. Popov, Russ. J. Phys. Chem. B **16** (1), 162 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010304>
2. S. Rogovina, L. Zhorina, A. Gatin, et al., Polym. **12**, 1088 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12051088>
3. I. A. Var'yan, N. N. Kolesnikova, A. A. Popov, Russ. J. Phys. Chem. B **15** (6), 1041 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121060257>
4. C. Zhang, W. Wang, Y. Huang, et al., Mater. Design. **45**, 198 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.024>
5. W-L. Sia, W-Q. Yuana, Y-D. Lia, et al., Polym. Test. **65**, 249 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.030>
6. S. Rogovina, K.V. Aleksanyan, L. V. Vladimirov, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **13** (5), 812 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1990793119050099>
7. X. Lan, X. Li, Z. Liu, et al., J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. **50**, 861 (2013).
8. Y. B. Tee, R. A. Talib, K. Abdan, et al., Agric. Agric. Sci. Proc. **2**, 289 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2014.11.041>
9. N. F. Alias, H. Ismail, Polym.-Plast. Technol. Mater. **58**, 1399 (2019). <https://doi.org/10.1080/25740881.2018.1563118>
10. A. Ali Shah, F. Hasan, Z. Shah, et al., Int. Biodeterior. Biodegrad. **83**, 145 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.004>
11. B. Suksut, C. Deeprasertkul, J. Polym. Environ. **19**, 288 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0278-9>
12. S. Ishida, R. Nagasaki, K. Chino K., et al., J. Appl. Polym. Sci. **113**, 558 (2009). <https://doi.org/10.1002/app.30134>
13. N. Bitinis, R. Verdejo, P. Cassagnau, et al., Mater. Chem. Phys. **129**, 823 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.016>
14. D. Garlotta, J. Polym. Environ. **9**, 63 (2001). <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
15. A. A. Ol'hov, M. A. Gol'dshtrah, L. S. Shibryeva, et al., Chem. Sustainable Developm. **24** (5), 633 (2016).
16. X. Zhou, J. C. Feng, J. J. Yi, et al., Mater. Design. **49**, 502 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.069>
17. R. Auras, B. Harte, S. Selke, Macromol. Biosci. **4**, 835 (2004). <https://doi.org/10.1002/MABI.200400043>
18. A. V. Krivandin, A. B. Solov'eva, N. N. Glagolev, et al., Polym. **44**, 5789 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00588-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00588-3)
19. O. V. Kazarina, A. G. Morozova, I. L. Fedyskin, Polym. Sci. **63** (2), 83 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1560090421020056>
20. Y. Tertyshnaya, S. Karpova, M. Moskovskiy M., et al., Polym. **13**, 2232. (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13142232>
21. V. N. Kuleznev Mixtures of polymers, Moscow, Chemistry, 304 p. (1980)
22. Yu. V. Tertyshnaya, S. G. Karpova, M. V. Podzorova, Russ. J. Phys. Chem. B. **15** (5), 854 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121050092>
23. L. Zhang, G. Zhao, G. Wang, Polym. **13**, 3280 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13193280>
24. Yu. V. Tertyshnaya, A.V. Krivandin, O. V. Shatalova, Russ. J. Phys. Chem. B. **17** (1), 171 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123010128>
25. Yu. V. Tertyshnaya, S.G. Karpova, O.V. Shatalova, et al., Polym. Sci. A. **58** (1), 50 (2016). <https://doi.org/10.1134/S0965545X16010119>
26. H. Wang, J. Zhang, K. Tashiro, Macromolec. **50**, 3285 (2017).
27. L. Cartier, T. Okihara, Ikada Y., Tsuji H., Puiggali J., Lotz B. Polym. **41**, 8909. (2000)
28. C. Xu, D. Yuan, L. Fu, et al., Polym. Test **37**, 94 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.05.005>