

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.912; 543.574

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ *n*-БУТАНОЛА
И БУТИЛАЦЕТАТА НА ПОВЕРХНОСТИ SiO₂

© 2024 г. Х. Т. Холмуродов^{a, b, c, *}, И. О. Симоненко^a, П. П. Гладышев^a, М. Ю. Яблоков^{a, d}

^aГосударственный университет “Дубна”, 141980, Дубна, Московская обл., Россия

^bОИЯИ, Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка, 141980, Дубна, Московская обл., Россия

^cМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, 119991, Москва, Россия

^dИнститут синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, Россия

*e-mail: mirzo@jinr.ru

Поступила в редакцию 02.08.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 02.11.2023 г.

Настоящая работа посвящена экспериментальному и молекулярно-динамическому изучению сорбционных процессов *n*-бутанола и бутилацетата на поверхности SiO₂. Экспериментальные измерения процессов адсорбции/десорбции *n*-бутанола и бутилацетата на поверхности SiO₂ включают в себя данные термокинетической спектрометрии, а моделирование методом компьютерной молекулярной динамики (МД) включало в себя температурные, энергетические и структурные характеристики процессов адсорбции *n*-бутанола и бутилацетата на поверхности SiO₂. По данным МД-моделирования тройной системы “поверхность (SiO₂) – несущий газ (Ar) – молекула-мишень (*n*-бутанол и бутилацетат)” построены и проанализированы профили функции радиального распределения (ФРР) при трех значениях температуры системы $T = 300, 500$ и 700 К. Из анализа графиков ФРР *n*-бутанола и бутилацетата видно, что замещение –ОН-группы на ацетатную влияет на конфигурацию атомов C₁^(Q=–3) и O₁^(Q=–2) углеродного “скелета” (C₁^(Q=–3)–C₂^(Q=–2)–C₃^(Q=–2)–C₄^(Q=–1)–O₁^(Q=–2)) на поверхности SiO₂. Более того, сравнительный анализ результатов позволяет предположить, что добавление ацетатной группы увеличивает энергию активации адсорбции молекулы бутилацетата к поверхности SiO₂ при повышенных температурах (700 К) по сравнению с *n*-бутанолом. Экспериментальные данные о процессах десорбции *n*-бутанола и бутилацетата с поверхности SiO₂ в тройной системе *n*-бутанол/SiO₂/аргон дают значение энергии активации десорбции 78.83 кДж/моль, а значение предэкспоненциального множителя – 4.41×10^7 с^{–1}. Для системы “бутилацетат/SiO₂/аргон” значение энергии активации десорбции составило 87.58 кДж/моль, значение предэкспоненциального множителя – 1.81×10^{10} с^{–1}. Значения энергий активации десорбции подтверждают гипотезу об увеличении энергии активации адсорбции при замещении –ОН-группы в *n*-бутаноле на ацетатную группу в бутилацетате.

Ключевые слова: *n*-бутанол, бутилацетат, SiO₂, молекулярная динамика, сорбционные процессы, поверхность, термический анализ

DOI: 10.31857/S0044453724070152, **EDN:** PURMMO

ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении фундаментальные процессы взаимодействия различных органических молекул с поверхностью привлекают особый интерес с целью поиска и разработки поверхностно-модифицированных материалов. В самых разнообразных целях практического применения, например, в аналитической практике адсорбционных явлений или газовой хроматографии,

широкое распространение приобретают новый класс поверхностно-модифицированных материалов на основе пористых оксидных носителей – кремнеземов и пришитых адсорбентов [1–3]. Исследования и выявления особенностей или природы процессов взаимодействия адсорбат–адсорбент могут указать на пути изменения структуры, состава, желаемой в практическом аспекте модификации поверхностей, с последующим усовершенствованием процессов синтеза новых материалов

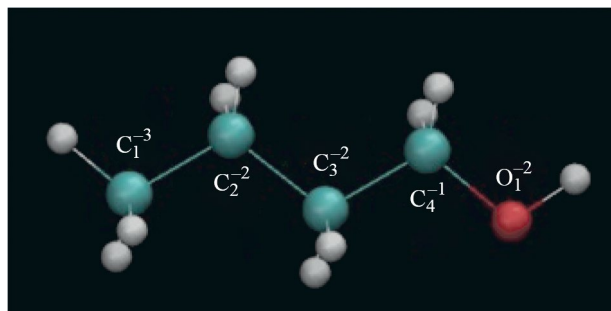


Рис. 1. Структурная формула молекулы *n*-бутанола и обозначения для атомов углерода (C_1 – C_4 , бирюзовые шары) и кислорода (O_1 , красный шар). Серые шары – атомы водорода Н.

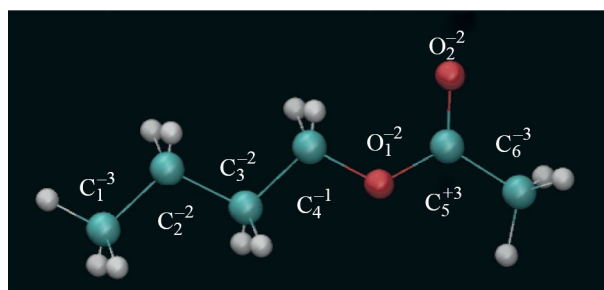


Рис. 2. Структурная формула молекулы бутилацетата и обозначения для атомов углерода (C_1 – C_6 , бирюзовые шары) и кислорода (O_1 – O_2 , красные шары). Серые шары – атомы водорода Н.

[2–5]. Цель данной работы – изучение структурных и энергетических характеристик процессов сорбции органических (сходных по строению типов) соединений на поверхности SiO_2 . Органические соединения представляют собой молекулы–мишени *n*-бутанол и бутилацетат, взаимодействующих с поверхностью SiO_2 в различных температурных режимах ($T = 300, 500$ и 700 К) при неизменных других параметрах (давление, концентрация и пр.) [3–7]. Структурные формулы молекул *n*-бутанола и бутилацетата ниже проиллюстрированы с помощью рис. 1 и 2 соответственно.

Для выбранной поверхности пористого оксидного материала SiO_2 мы нацеливались определить для соответствующих атомов (C_1 и O_1) в *n*-бутаноле и бутилацетате степень влияния ацетатного “хвоста” ($CH_3-\dot{C}=O$), присоединенного к атому кислорода O_1 , на изменение характера адсорбции и конечной конфигурации молекулы бутилацетата в сравнении с молекулой *n*-бутанола. А именно, впервые на атомно/молекулярном уровне выяснить, как для идентичной цепочки атомов углеродного “скелета” ($C_1^{(Q=-3)}-C_2^{(Q=-2)}-C_3^{(Q=-2)}-C_4^{(Q=-1)}-O_1^{(Q=-2)}$) для обеих молекул (*n*-бутанола и бутилацетата) изменения в размере влияют на расположение данных атомов в молекуле бутилацетата относительно поверхностных атомов SiO_2 в сравнении с молекулой *n*-бутанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод термокинетической спектроскопии

Термокинетическая спектроскопия – это новый метод термического анализа, который в настоящее время разрабатывается на кафедре химии, новых технологий и материалов Государственного университета “Дубна” под руководством П. П. Гладышева и М. Ю. Яблокова [6,7]. Этот метод позволяет получать кинетические параметры, такие как энергия активации Аррениуса

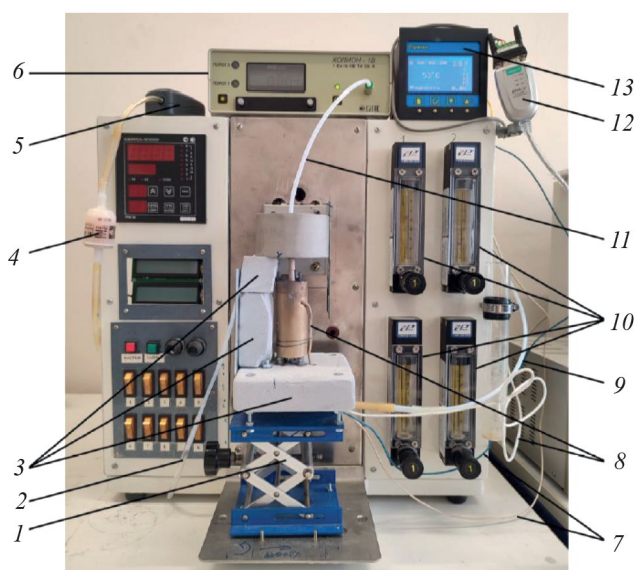


Рис. 3. Внешний вид ТК-спектрометра: 1 – столик подъёмный, 2 – подвод отфильтрованного воздуха из компрессора в разбавитель, 3 – огнестойкие плиты из силиката кальция, 4 – фильтр топливный “MAHLE KNECHT KL13”, 5 – Компрессор воздушный “SONIC Silent Powerful 008”, 6 – фотоионизационный детектор “КОЛИОН-1В”, 7 – соединение пиролитической ячейки (8) и регулятора температуры “Термодат-16Е3” (13), 8 – пиролитическая ячейка, 9 – подвод аргона, 10 – расходомеры “Cole-Parmer”, 11 – подвод продуктов в фотоионизационный детектор “КОЛИОН-1В” (6), 12 – 1-портовый преобразователь UPort “UPort 1150”, 13 – регулятор температуры “Термодат”.

и предэкспоненциальный множитель, для различных процессов. Обозначенные выше параметры определяются путем термического разложения испытуемого образца в газо-проточной системе в условиях программируемого нагрева. Внешний вид ТК-спектрометра приведен на рис. 3.

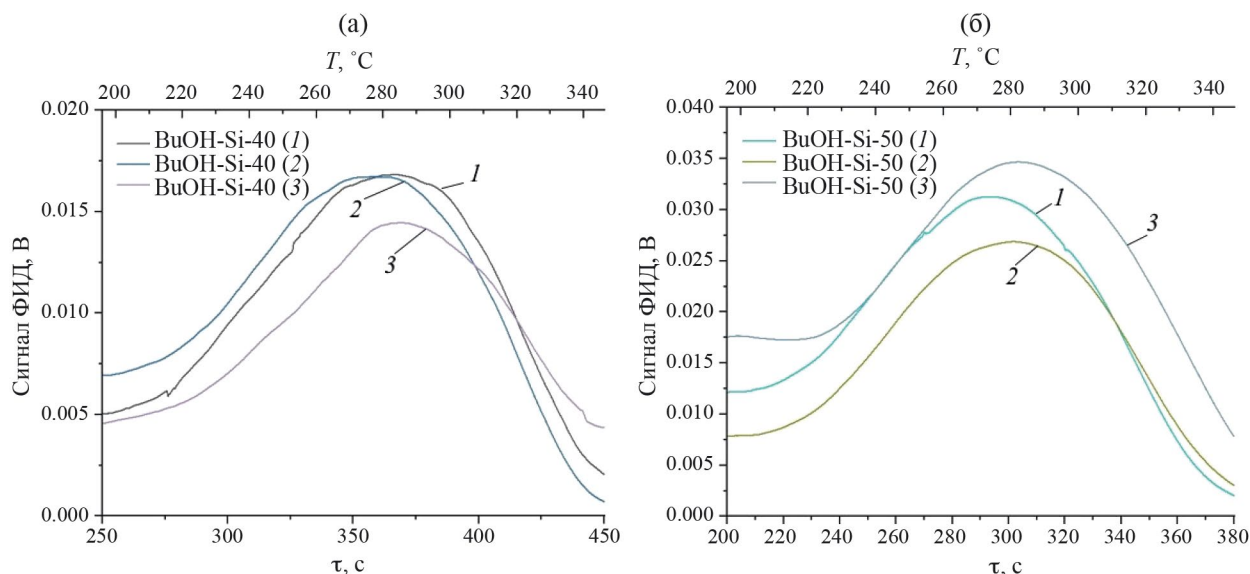


Рис. 4. Термокинетические спектры процессов десорбции *n*-бутанола с поверхности SiO_2 при скорости нагрева 40 (а) и 50 К/мин (б).

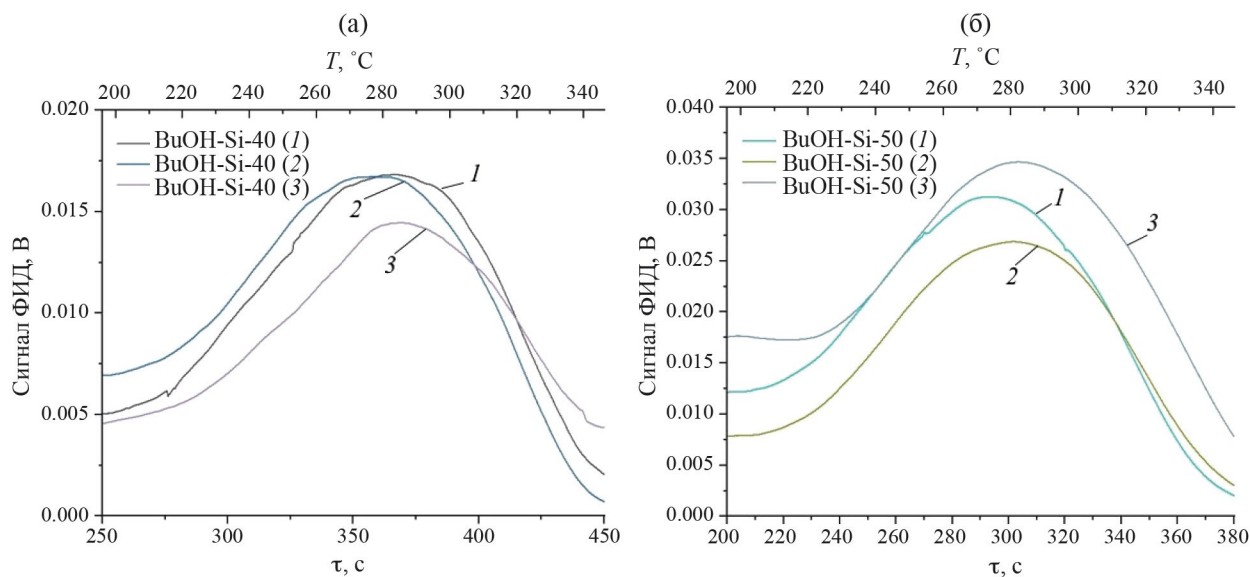


Рис. 5. Термокинетические спектры процессов десорбции бутилацетата с поверхности SiO_2 при скорости нагрева 40 (а) и 50 К/мин (б).

В данной работе мы разработали методику изучения процесса десорбции паров органического растворителя (*n*-бутанола или бутилацетата) с поверхности различных сорбентов при помощи термокинетического спектрометра. Мы взяли ~2 мг сорбента (SiO_2), пропитали навеску парами *n*-бутанола (бутилацетата) в течение 10–15 с, а затем нагрели навеску в специальной камере, используя газо-проточную систему с аргонном в качестве газа-носителя. После программируемого нагрева мы

получили термокинетический спектр (зависимость сигнала фотоионизационного детектора от времени или температуры) *n*-бутанола и бутилацетата (рис. 4 и 5). Использовались следующие экспериментальные параметры: масса сорбента – ~2.0 мг; скорость нагрева – 40 К/мин (или 50 К/мин); скорость газа-носителя – ~20 мл/мин; скорость компрессора фотоионизационного детектора – 340 мл/мин; скорость разбавления – ~10 мл/мин, максимальная температура нагрева – 700 К.

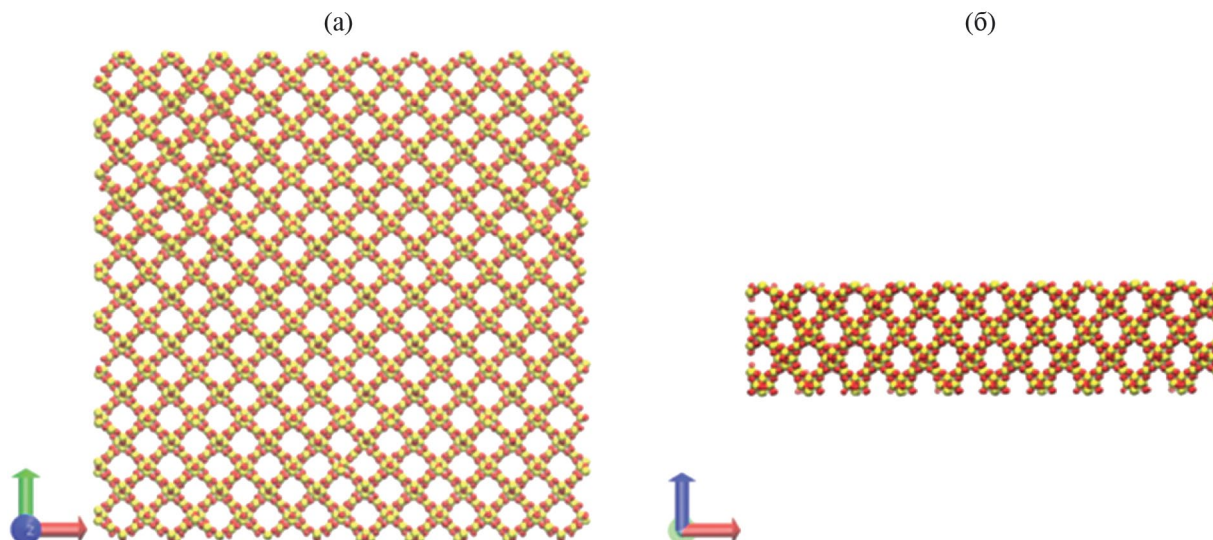


Рис. 6. Конфигурация поверхности SiO_2 (а – вид сверху; б – вид сбоку); атомы поверхности SiO_2 (Si – жёлтый; О – красный).

Метод МД-моделирования

В данном разделе приводим описания основных параметров и алгоритмов проведенного нами компьютерного молекулярно-динамического (МД) моделирования [8–10]. Множественные модельные МД-расчеты (*multiple MD-modelling*) для тройной системы “поверхность (SiO_2) – несущий газ (Ar) – молекула-мишень (*n*-бутанол и бутилацетат)” проводились при трех значениях температуры системы $T = 300, 500$ и 700K с использованием многоцелевой компьютерной программы DL_POLY_2, разработанной Dr. Bill Smith и Dr. Ilian Todorov, Daresbury Laboratory, CCP5, UK [8–17]. Расчеты проводились на серверах УНЦ ОИЯИ на базе восьмijдерных 64 – разрядных процессоров Intel Core i7–3820 с тактовой частотой 3.6 ГГц и объемом оперативной памяти 8 Гб в операционной среде Scientific Linux CERN SLC версии 6 (Carbon) и локальном сервере ЛНФ ОИЯИ на базе двух четырех ядерных 64 – разрядных процессоров Intel Xeon E5–2640 с тактовой частотой 2.4 ГГц и объемом оперативной памяти 8 Гб в операционной среде Linux CentOS версии 8.

Исходные координаты поверхности SiO_2 выбирались и были размножены с целью создания 3D большой ячейки из базы данных Mincrust (Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, 142432, Chernogolovka, Moscow district; OXIDE_SI; $\text{SiO}(2)$). Параметры исходной ячейки (angs., deg.): $a=7.46$, $\alpha=90.0$; $b=7.46$, $\beta=90.0$; $c=8.61$, $\gamma=90.0$ (см. рис. 6) [11].

На построенной оксидной пористой поверхности SiO_2 молекулы *n*-бутанола и бутилацетата были

релаксированы (уравновешены в выбранных температурах) поочередно при определенной концентрации несущего газа (Ar). Ниже на рис. 7 (а – вид сверху, б – вид сбоку) показана исходная модель тройной системы (*n*-бутанол, бутилацетат) / SiO_2 / аргон.

Полная энергия МД-модели E_{tot} представляет собой сумму внутримолекулярной валентной энергии E_{val} и энергии невалентных (non-bonding) взаимодействий E_{nb} : $E_{\text{tot}} = E_{\text{val}} + E_{\text{nb}}$, при этом энергия невалентных взаимодействий состоит из Ван-дер-Ваальсовой (ВДВ) и электростатических взаимодействий: $E_{\text{nb}} = E_{\text{VDW}} + E_{\text{elec}}$ [12–17].

Комбинация потенциалов межатомного взаимодействия, используемых в МД-моделировании, состояла из хорошо зарекомендовавших себя потенциалов типа Бакингема (buck) и Борна–Хагенса–Майера (bhm), для воспроизводства сильной связи поверхности,

$$U(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6}$$

потенциала Леннарда-Джонса (*lj*) для фазы молекулы – мишени,

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

а разновидность потенциала (12–6) для несущего газа ($B=0$, только режим отталкивания)

$$U(r) = \left(\frac{A}{r^{12}} \right) - \left(\frac{B}{r^6} \right).$$

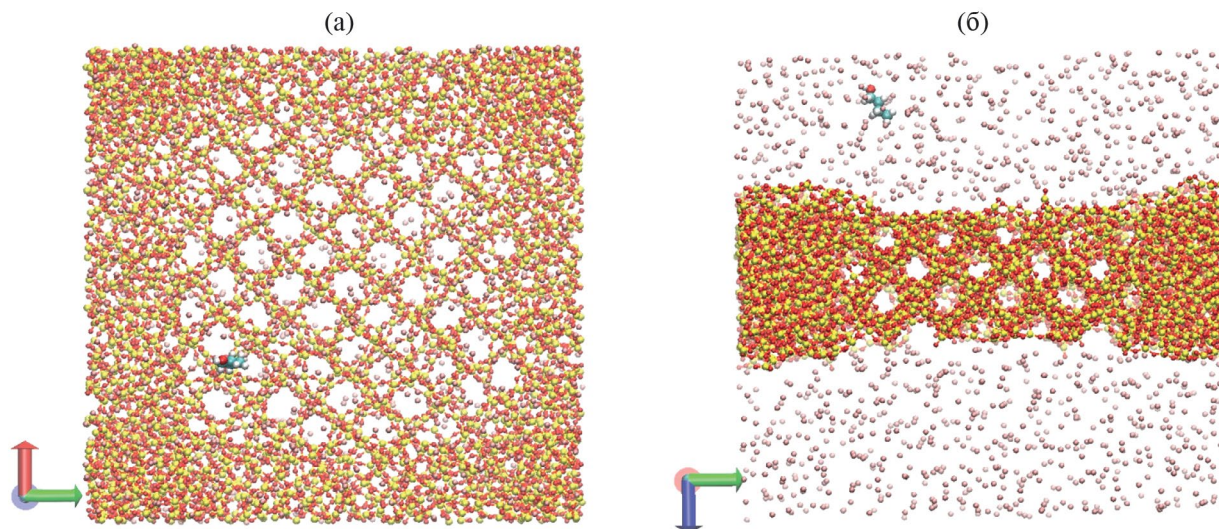


Рис. 7. Исходные конфигурации модели тройной системы (*n*-бутанол, бутилацетат) / SiO₂ / аргон для последующих молекулярно-динамических уравновешиваний (релаксаций) и определения равновесных состояний системы (а – вид сверху, б – вид сбоку).

Значения координат, зарядов, масс атомов и иных параметров МД-моделирования приведены в таблицах S1–S3 (см. раздел “Вспомогательная информация”). Интегрирование уравнений движения проводилось с помощью алгоритма центрально-разностной схемы Верле (integrate leapfrog Verlet). Для контроля значения температуры системы в течение всего процесса моделирования (от сотен тысяч до миллионов шагов по времени) был применен термостат Нозэ–Хувера (*NVT* ensemble); параметр релаксации термостата 0.5 пс. Шаг интегрирования ньютоновских уравнений движения равен 1 фс. Электростатические взаимодействия в тройной системе “поверхность (SiO₂) – несущий газ (Ar) – молекула-мишень (*n*-бутанол и бутилацетат)” с периодическими граничными условиями рассчитались суммированием по Эвальду с параметром сходимости 10^{–6}. Результаты МД-расчетов анализировались с помощью графического софта VMD (Visual Molecular Dynamics) [12–18].

ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты МД-моделирования

*Обзор и анализ данных ФРП процессов адсорбции *n*-бутанола и бутилацетата.* Сравнительный анализ данных ФРП процессов адсорбции *n*-бутанола указывает, что для всех пар типа “О–С” наблюдается высокая степень упорядоченности во взаимном расположении атомных пар, что может свидетельствовать об образовании кристаллоподобной структуры в процессе адсорбции молекулы *n*-бутанола на поверхности SiO₂ и высокой

адсорбционной способности поверхности к данному типу молекул (см. рис. 8).

Для данного типа взаимодействия наблюдается высокая воспроизводимость пиков ФРП для всех четырех попарных взаимодействий, смоделированных в трехкратной повторности, что свидетельствует о схожем расположении данных типов атомов в конце процесса адсорбции относительно атомов поверхности (в данном случае, атомов О) (см. рис. S1). Также, для данного процесса были построены зависимости типа *E–t* (энергия–время) и *T–t* (температура–время) на основе усреднения трех параллельных измерений. Ниже на рис. 9 и 10 представлены энергетические диаграммы для *T* = 300 К.

Наиболее информативным с точки зрения описания происходящих в системе изменений представляет собой график зависимости изменения полной конфигурационной энергии *E*_{cfg} модельной системы со времени. На рис. 11 представлены профили изменения полной конфигурационной энергии *E*_{cfg} для трех параллельных измерений:

На всех графиках можно наблюдать резкое изменение энергии, отвечающее процессу адсорбции молекулы *n*-бутанола на поверхности SiO₂. Как видно из рис. 11, данное изменение происходит при различном характерном времени *t*, что означает, что при одних и тех же начальных условиях процесс адсорбции (минимизации полной энергии системы) может происходить по-разному, и каждый раз будет наблюдаться достижение определенного локального минимума энергии. Аналогичные наблюдения можно сделать относительно процесса релаксации системы “бутилацетат/SiO₂/аргон” (см. рис. S1–S3)

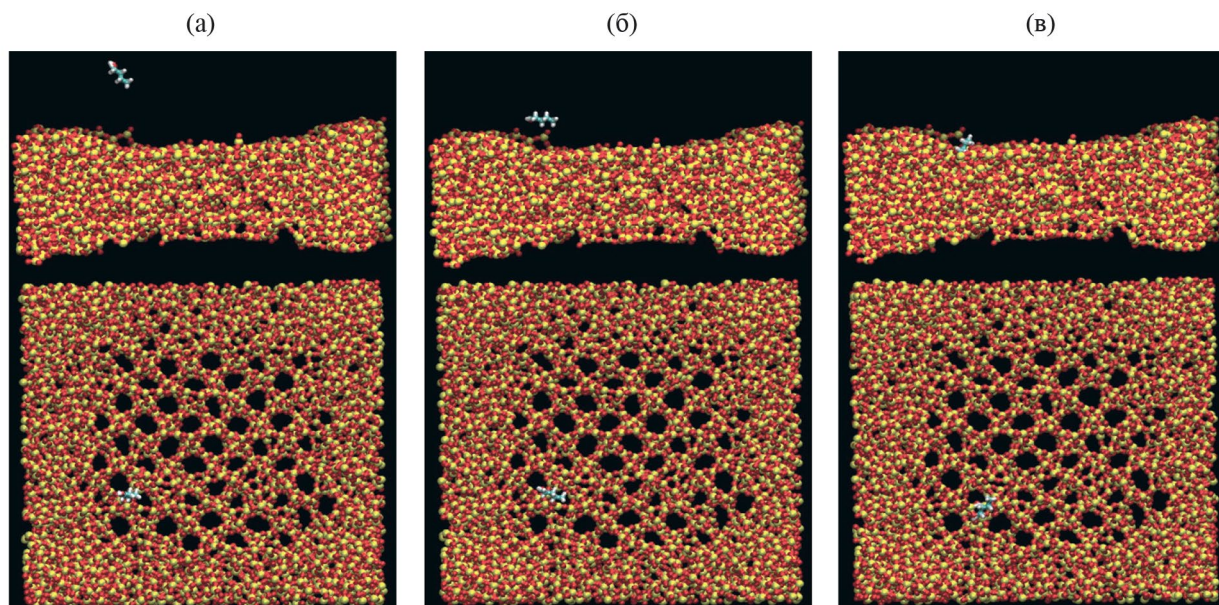


Рис. 8. Результирующие конфигурации модели тройной системы *n*-бутанол / SiO_2 / аргон молекулярно-динамических уравниваний (релаксаций) равновесных состояний системы (последовательные картинки-скриншоты в интервале от 1 до 5 нс; а–в: слева направо).

Температура оказывает существенное влияние на процесс адсорбции. Как известно, при понижении температуры процесс адсорбции протекает более полно, о чем свидетельствует понижение общей энергии системы (рис. 12) [19–26].

Как видно из рис. 12, полная конфигурационная энергия E_{cfg} как *n*-бутанола, так и бутилацетата увеличивается при увеличении температуры системы, из чего следует, что процесс МД-моделирования адсорбции рассматриваемых систем согласуется с теорией адсорбции. Также из анализа конечных (релаксированных) состояний систем (при $t = 5$ нс) видно, что процесс адсорбции *n*-бутанола происходит более полно при температурах $T = 300$ и 500 К по сравнению с бутилацетатом, однако при $T = 700$ К картина меняется. Из этого можно сделать вывод, что при повышенных температурах процесс адсорбции бутилацетата происходит более полно, нежели процесс адсорбции *n*-бутанола, из чего следует, что замена –ОН-группы в *n*-бутаноле на ацетатную группу приводит к повышению энергии активации адсорбции бутилацетата по сравнению с энергией активации адсорбции *n*-бутанола при повышенных температурах.

Сравнение соответствующих атомов (C_1 и O_1) в *n*-бутаноле и бутилацетате

Структурные особенности процессов сорбции *n*-бутанола и бутилацетата при взаимодействии с поверхностью SiO_2 при различных температу-

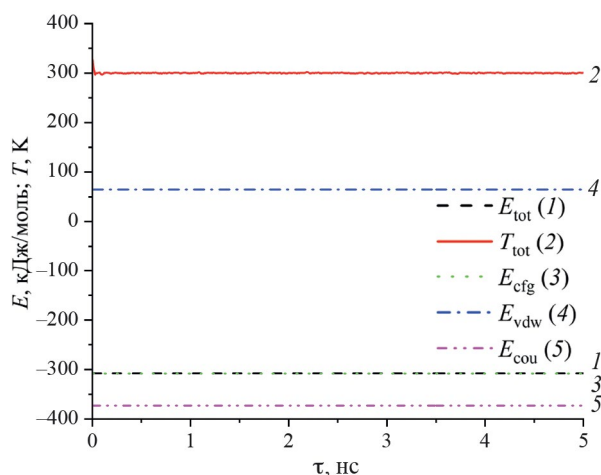


Рис. 9. Энергетические и температурные профили релаксации системы *n*-бутанол/ SiO_2 /аргон при $T = 300$ К: полная энергия E_{tot} (1), температура T_{tot} (2), полная конфигурационная энергия E_{cfg} (3), энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия E_{vdw} (4), энергия кулоновского взаимодействия E_{cou} (5).

рах прослеживается из МД-данных зависимостей функции радиального распределения (ФРР) атомных пар. Ниже рис. 13 и 14 иллюстрируют сравнения графиков ФРР для соответствующих атомов поверхности (Si и O) и мишени (C_1 и O_1) в *n*-бутаноле и бутилацетате с целью определить степень влияния ацетатного “хвоста” ($\text{CH}_3\text{--}\dot{\text{C}}=\text{O}$), присо-

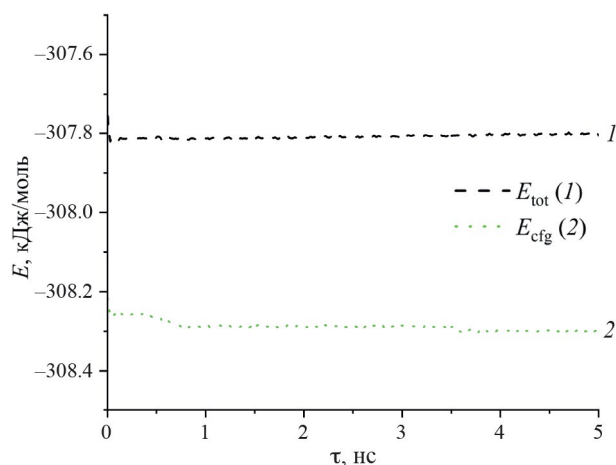


Рис. 10. Энергетические профили релаксации системы *n*-бутанол/ SiO_2 /аргон при $T = 300$ К: полная энергия E_{tot} (1), полная конфигурационная энергия E_{cfg} (2).

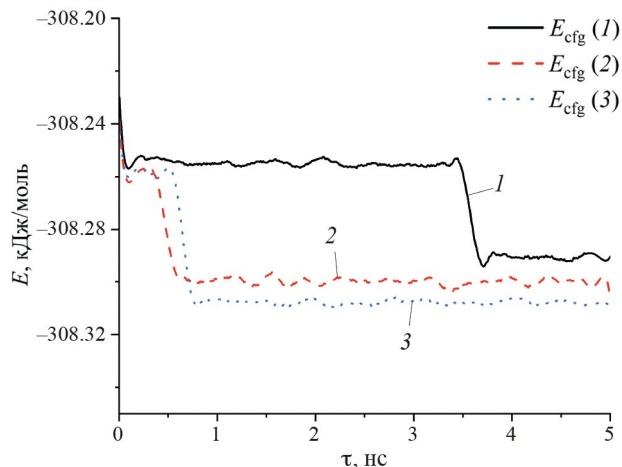


Рис. 11. Профили изменения полной конфигурационной энергии E_{cfg} системы *n*-бутанол/ SiO_2 /аргон при $T = 300$ К: 1-й расчет (1), 2-й расчет (2), 3-й расчет (3).

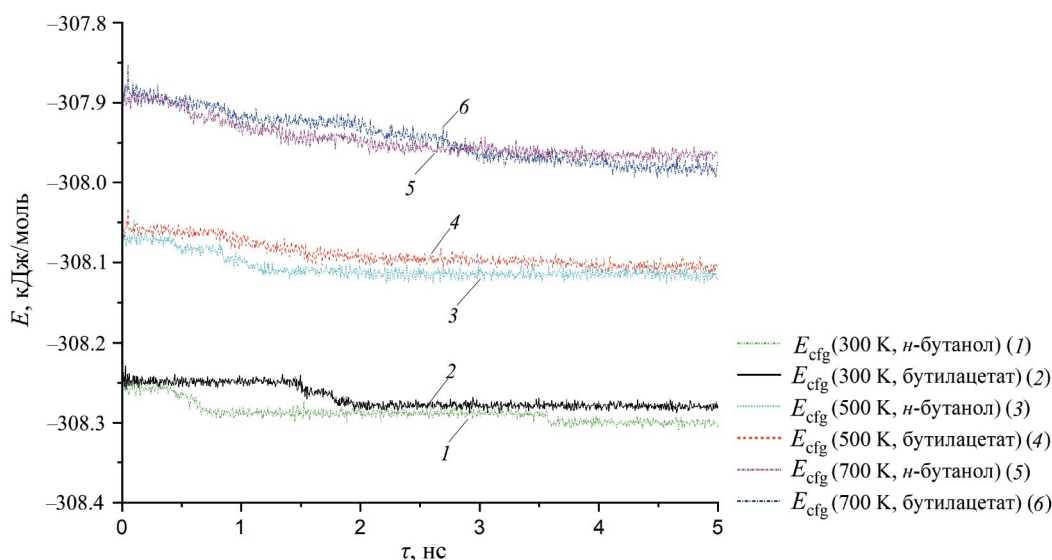


Рис. 12. Энергетические профили изменения полной конфигурационной энергии E_{cfg} систем *n*-бутанол/ SiO_2 /аргон при $T = 300$ К (1), 500 К (2), 700 К (3) и бутилацетат/ SiO_2 /аргон при $T = 300$ К (4), 500 К (5), 700 К (6).

единенного к атому кислорода O_1 , на изменение характера адсорбции и конечной конфигурации молекулы бутилацетата в сравнении с молекулой *n*-бутанола.

Зависимость $g(r)$ [$\text{Si}^{+4} - \text{C}_1^{-3}$] на рис. 13 при $T = 700$ К показывает высокую степень упорядоченности атомных пар (первый пик) на расстоянии $r = 2 \text{ \AA}$, в то время как для остальных температур (300 и 500 К) пики либо меньше (в случае *n*-бутанола), либо практически отсутствуют (в случае бутилацетата). Из этого следует два вывода:

- наибольшая степень упорядоченности (а значит, и наибольшая адсорбция) наблюдается при высоких температурах;
- замена $-\text{OH}$ -группы в *n*-бутаноле на ацетатную группу приводит к повышению энергии активации адсорбции при повышенных температурах, что согласуется с данными из рис. 12.

Зависимость $g(r)$ [$\text{Si}^{+4} - \text{O}_1^{-2}$] на рис. 14 для *n*-бутанола показывает высокую степень упорядоченности (первый пик) атомных пар на расстоянии $r = 2 \text{ \AA}$ для всех температур. Однако, при рассмо-

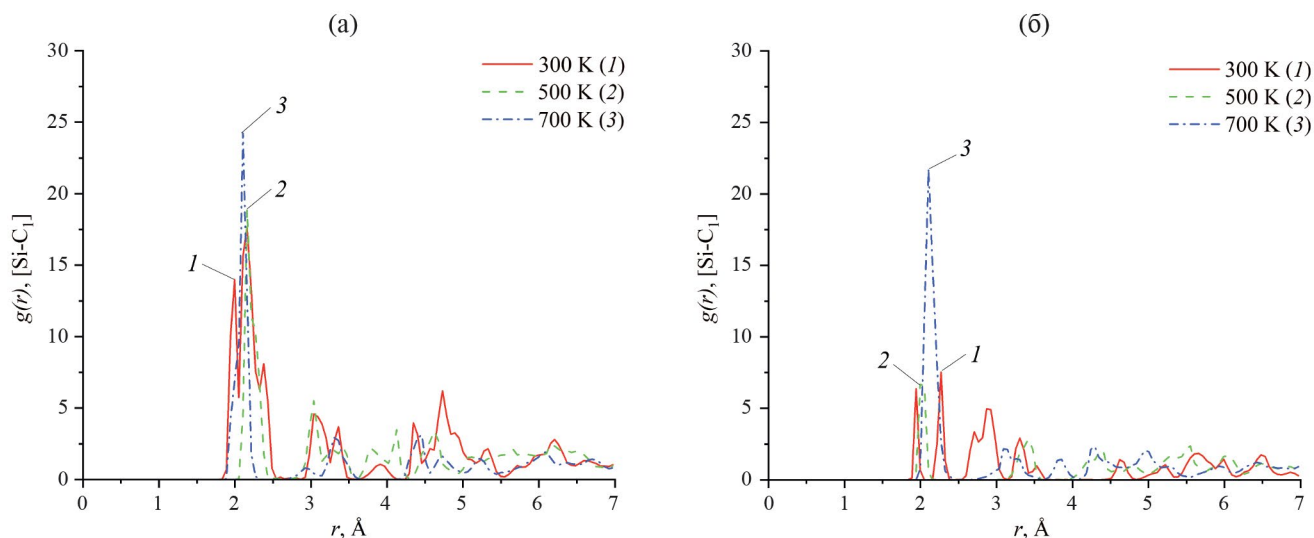


Рис. 13. Графики $g(r)$ $[\text{Si}^{+4}-\text{C}_1^{-3}]$ функции радиального распределения при $T = 300$ К (1), 500 К (2), 700 К (3) для систем n -бутанол/ SiO_2 /аргон (а) и бутилацетат/ SiO_2 /аргон (б).

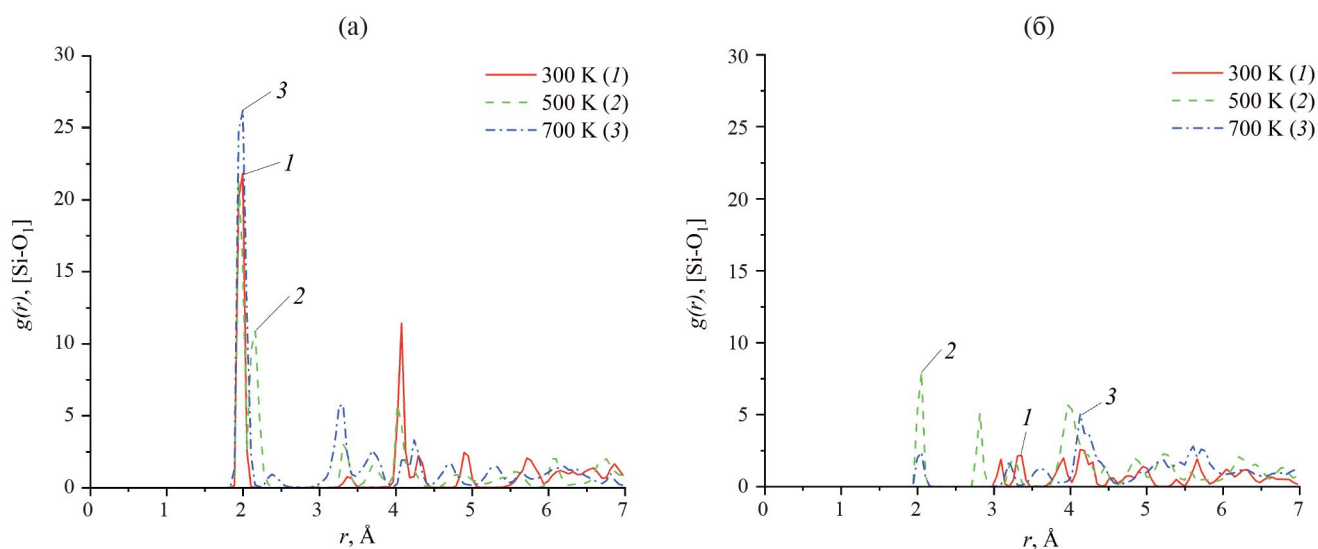


Рис. 14. Графики $g(r)$ $[\text{Si}^{+4}-\text{O}_1^{-2}]$ функции радиального распределения при $T = 300$ (1), 500 (2), 700 К (3) для систем n -бутанол/ SiO_2 /аргон (а) и бутилацетат/ SiO_2 /аргон (б).

трении этого же атома в ацетатной группе наблюдается заметное снижение степени упорядоченности (амплитуды пиков) на расстоянии $r = 2$ Å (от $\text{Int} = 20-30$ до $\text{Int} = 2-8$), что свидетельствует об уменьшении силы взаимодействия атома O_1 с атомами поверхности.

Расчет кинетических параметров процессов десорбции

Для проверки гипотезы об увеличении энергии активации адсорбции молекулы бутилацетата

к поверхности SiO_2 по сравнению с молекулой n -бутанола нами было принято решение использовать возможности метода термодинамической спектроскопии, позволяющего исследовать процесс десорбции исследуемых веществ с поверхности SiO_2 , а также рассчитать энергию активации данного процесса. Общеизвестным является тот факт, что оба исследуемых процесса и характеризующих их виды энергии (энергия активации адсорбции и энергия активации десорбции) почти полностью коррелируют между собой, что значит, что большей энергии активации десорбции

Таблица 1. Данные термокинетической спектрометрии процессов десорбции *n*-бутанола и бутилацетата с поверхности SiO₂

Растворитель	Поверхность	Градиент нагрева, К/мин	$\overline{T}_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\overline{h}, \text{В}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$A, \text{с}^{-1}$
<i>n</i> -Бутанол	SiO ₂	40	273.2	0.016	78.83	4.41×10^7
		50	279.6	0.031		
Бутилацетат		40	186.5	0.071	87.58	1.81×10^{10}
		50	190.6	0.040		

соответствует большая энергия активации адсорбции, и наоборот.

Мы использовали следующие уравнения для расчета кинетических параметров (энергия активации Аррениуса и предэкспоненциальный множитель) процессов десорбции *n*-бутанола и бутилацетата [6, 7]:

$$E_a = R \cdot \frac{T_{\max 1} T_{\max 2}}{T_{\max 1} - T_{\max 2}} \left(\ln \frac{b_1}{b_2} + 2 \ln \left(\frac{T_{\max 2}}{T_{\max 1}} \right) \right),$$

$$A = \frac{b_1}{\exp \left(-\frac{E_a}{RT_{\max 1}} \right)} \frac{T_{\max 2} \left(\ln \frac{b_1}{b_2} + 2 \ln \left(\frac{T_{\max 2}}{T_{\max 1}} \right) \right)}{(T_{\max 1} - T_{\max 2}) T_{\max 1}},$$

$$A = \frac{b_2}{\exp \left(-\frac{E_a}{RT_{\max 2}} \right)} \frac{T_{\max 1} \left(\ln \frac{b_1}{b_2} + 2 \ln \left(\frac{T_{\max 2}}{T_{\max 1}} \right) \right)}{(T_{\max 1} - T_{\max 2}) T_{\max 2}},$$

где E_a – энергия активации, кДж/моль; A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, с⁻¹; R – газовая постоянная, кДж/(моль К); $T_{\max 1}$, $T_{\max 2}$ – температура максимумов пиков, К; b_1 , b_2 – градиенты нагревов, К/мин.

В таблице 1 мы суммировали значения кинетических параметров процессов. На основании этих данных мы можем видеть, что значение энергии активации процесса десорбции *n*-бутанола с поверхности SiO₂ (78.83 кДж/моль) существенно ниже, чем значение энергии активации процесса десорбции бутилацетата с поверхности SiO₂ (87.58 кДж/моль), что согласуется с данными ФПР для этих двух систем и предположением об увеличении энергии активации адсорбции молекулы бутилацетата к поверхности SiO₂ по сравнению с *n*-бутанолом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, мы можем сделать следующие выводы о влиянии ацетатной группы на характер

процесса адсорбции молекулы бутилацетата в сравнении с молекулой *n*-бутанола.

1. При замещении –ОН-группы *n*-бутанола на ацетатную группу увеличивается адсорбция получившейся молекулы бутилацетата к поверхности SiO₂ при повышенных температурах. Данное предположение подтверждается на основе результатов МД-моделирования (рис. 12–14), а также данными термокинетической спектрометрии.

2. Конечная конфигурация атомов C₁⁻³ и O₁⁻² углеродного “скелета” молекул *n*-бутанола и бутилацетата после адсорбции на поверхности SiO₂ изменяется при замещении –ОН-группы *n*-бутанола на ацетатную группу. Отличия явно видны из анализа графиков ФПР для двух молекул (рис. 13 и 14), где изменения в расположении и интенсивности максимумов свидетельствуют о переориентации исследуемых атомов относительно поверхностных атомов Si⁴⁺ и, как следствие, различных путях адсорбции исследуемых молекул.

3. Исследование показало схожую конечную конфигурацию углеродного скелета молекул *n*-бутанола и бутилацетата на поверхности SiO₂ в зависимости от температуры. Наибольшая интенсивность пиков наблюдается при температурах 300–500 К для *n*-бутанола и 700 К для бутилацетата. Скорее всего, это можно объяснить повышенной адсорбцией молекулы бутилацетата к поверхности SiO₂ при данной температуре (700 К) за счет увеличения ее размера, дипольного момента и наличия дополнительного атома кислорода в ацетатной группе по сравнению с молекулой *n*-бутанола.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках совместной исследовательской программы ОИЯИ – Государственный университет “Дубна”; IGSF (Международного фонда гуманитарного сотрудничества), ОИЯИ, Дубна, МНТЦ (Международного центра инновационных нанотехнологий) СНГ; частично поддержана грантом ОИЯИ – ASRT (ARE) “Анализ молекулярного моделирования влияния оксидов нанометаллов на биологические молекулы”. Авторы выражают искреннюю благодарность рецензенту за его ценные замечания, позволившие нам улучшить работу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин Д.В., Простякова А.И., Зыбин Д.И., Зубов В.П. // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 1. С. 23.
2. Оленина А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 7. С. 1101.
3. Пахнutowa Е.А., Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 135.
4. Kudryavtsev P.G. // Nanotechnologies in construction. 2020. V. 12(5). P. 256.
5. Rykowska I., Wasiak W. // Z. Chemia Analityczna. 2003. V. 48. № 3. P. 495.
6. Гладышев Д.П., Гладышев П.П., Гуцин А.П. / Сб. трудов кафедры химии, геохимии и космохимии. Часть 1. Дубна: Международный университет природы, общества и человека "Дубна". 2009.
7. Гладышев П.П., Зуев Б.К., Моржухина С.В. / Теоретические предпосылки термокинетической спектроскопии. Тр. кафедры химии, новых технологий и материалов: выпуск 1 / под общ. ред. П.П. Гладышева. 2014. № 1. С. 78.
8. Холмуродов Х.Т., Пузынин И.В., Дарден Т. // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2003. Т. 34. № 2. С. 474.
9. Bushuev Y.G., Sastre G. // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. V. 129(1–2). P. 42.
10. Cygan R.T., Liang J.-J., Kalinichev A.G. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108(4). P. 1255.
11. Shropshire J., Keat P.P., Vanghan P.A. // Z. Kristallogr. 1959. V. 112. P. 409.
12. Brooks B.R., Bruccoleri R.E., Olafson B.D., et al. // J. of Computational Chemistry. 1983. <https://doi.org/10.1002/jcc.540040211>.
13. Case D.A., Cheatham T.E., Darden T., et al. // Ibid. 2005. V. 26(16). P. 1668.
14. Smith W., Forester T.R. // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. P. 136.
15. Kholmirzo Kholmurodov (Ed.), "Models in Bioscience and Materials Research: Molecular Dynamics and Related Techniques", Nova Science Publishers Ltd., 2013. 219 p., ISBN: 978-1-62808-052-0.
16. Kholmirzo Kholmurodov (Ed.), "Computational Materials and Biological Sciences", Nova Science Publishers Ltd., 2015. 208 p., ISBN: 978-1-63482-541-2.
17. Kholmirzo T. Kholmurodov (Ed). "Computer Design for New Drugs and Materials. Molecular Dynamics of Nanoscale Phenomena", (Leading Scientist, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Moscow Region, Russia), ISBN: 978-1-53612-082-0, Nova Science Publishers, New York (2017), 231 p.
18. Humphrey W., Dalke A. and Schulten K. // J. Molec. Graphics. 1996. V. 14. P. 33.
19. Snow N.H. // Trends Analytical Chemistry. 2001. V. 21. № 9. P. 608.
20. Rykowska I., Wasiak W. // Analytica Chimica Acta. 2002. V. 451. № 2. P. 271.
21. Ristova M. // J. of Molecular Structure. 2009. P. 93.
22. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
23. van Beest B.W.H., Kramer G.J., van Santen R.A. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 1955.
24. Hill J.-R., Sauer J.J. // Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 9536.
25. Corma A., Puche M., Rey F., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42, P. 1156.
26. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии. / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.