ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 666 + 667

П.Б. Разговоров

СОЗДАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Показана актуальность исследований свойств водорастворимых силикатных систем, модифицированных неорганическими добавками. На протяжении последнего полувека представлен анализ работ отечественных и зарубежных ученых, изучающих вопросы создания новых композиционных материалов на основе жидких стекол для химической промышленности и строительной индустрии.

Разговоров Павел Борисович -

д.т.н., профессор кафедры технологии пищевых продуктов и биотехнологии ИГХТУ.

Область научных интересов: создание органо-неорганических материалов на основе технических и природных силикатов, химия растительного сырья, энерго- и ресурсосберегающие технологии.

Тел.: +7(4932) 30-77-48 доб. 3-62,
e-mail: razgovorov@isuct.ru

Ключевые слова: водорастворимые силикаты, жидкие стекла, неорганические добавки

ВВЕДЕНИЕ

Под модифицированием водорастворимых силикатов, или жидких стекол (ЖС), понимают прием, позволяющий путем введения различных добавок получить новые свойства связующего при сохранении, в определенных пределах, агрегативной устойчивости системы [1–3]. При этом удается получать композиции (Км) и изготовлять из них материалы с повышенной адгезией к твердым минеральным поверхностям [4–6] и обладающие сорбционным действием в отношении сопутствующих веществ органических жидких сред [7]. Характер и глубину воздействия на систему определяют реакционная способность, количество и концентрация модификатора. Исследователь должен учитывать, что система может быть выведена на грань стабильности [8] или в ней произойдут фазовые изменения. Известно [1], что добавки в количестве ≤3% от массы раствора обеспечивают силикатным системам устойчивость, сохраняющуюся от 2–3 ч до нескольких месяцев. Введение добавок допустимо как на стадии автоклавного растворения силикат-глыбы [2, 9], так и во время приготовления Км. Однако следует иметь в виду, что и состав связующего играет большую роль при оценке перспектив его модифицирования.

ОБЩИЙ ВЗГЛЯД НА СТРОЕНИЕ ЖИДКИХ СТЕКОЛ И ПРОБЛЕМУ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ

ЖС получают сплавлением кварцевого песка со щелочными компонентами – содой, поташом и др. с последующим растворением продукта в воде. Изучению взаимодействий таких растворов с химическими реагентами посвящен ряд фундаментальных исследований [2,9–13]. Так, в [14] более 40 лет назад, при попытке обобщить свойства водорастворимых силикатов, показано, что их плотность и вязкость находятся в корреляции с видом щелочного металла и отношением числа молей SiO_2 к числу молей оксида металла – модулем (n). При этом общая концентрация твердых веществ в растворе изменяется согласно данным, представленным в табл. 1.

* Обзорная статья

Таблица 1

Типовые составы растворов щелочных силикатов [14]

Table 1. **Typical compositions of solutions of alkaline silicates [14]**

Металл	Отношение SiO_2:Me_2O	Содержание, %		Плотность, г/см^3	Вязкость, мПа·с
		SiO_2	Me_2O		
Натрий	3,75	25,3	6,75	1,32	220
	3,25	29,9	9,22	1,41	830
	3,25	28,4	8,70	1,39	160
	3,22	27,7	8,60	1,38	100
	2,87	32,0	11,10	1,49	1250
	2,58	32,1	12,50	1,51	780
	2,50	26,5	10,60	1,40	60
	2,40	33,2	13,85	1,56	2100
	2,20	29,2	13,30	1,50	–
	2,00	29,4	14,70	1,53	400
	2,00	36,0	18,00	1,69	70000
	1,90	28,5	15,00	1,52	–
	1,80	24,1	13,40	1,44	60
	1,60	31,5	19,70	1,68	7000
Калий	2,50	20,8	8,30	1,26	40
	2,20	19,9	9,05	1,26	7
	2,10	26,3	12,50	1,38	1050

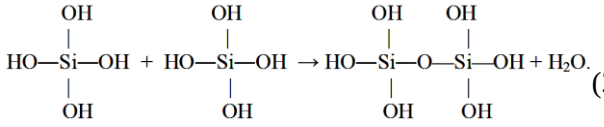
И все же в современной технологии использования растворимых силикатов отмечается недостаточность стандартизации состава, т.е. концентрации и модуля раствора, для получения заданных свойств [2, 15]. Это обусловлено различным полимерным состоянием SiO_2 в растворах с одинаковым модулем и концентрацией [15, 16]. Из многообразия характеристик систем наиболее полно существующие различия структур кремнезема в растворах заданного состава отражает вязкость, хотя сведений о ней тоже недостаточно для однозначной оценки этих структур. Айлером [11, 12] установлено, что вязкость растворов, особенно концентрированных, будучи относительно невелика при n=2 (≈0,01–0,2 Па·с), быстро возрастает до нескольких десятков Па·с по достижении порогового значения концентрации силиката натрия или калия, а также изменяется с температурой. Поэтому небольшой подогрев, вызывающий некоторое разжижение ЖС, часто является оправданным шагом при их транспортировке. Но Корнеев и Данилов [2] подчеркивают, что вязкость концентрированных растворов может сильно зависеть от характера примеси (добавки) и способа получения раствора. Тривиальный подход к использованию этого параметра для идентификации силикатной системы не всегда оправдан, неприемлем и способ определения молекулярной массы по характеристической вязкости таких растворов (криоскопия и нефелометрия более надежны), хотя именно примеси вводят для модифицирования растворов по вязкости. При этом учитывают, что присутствие примесных оксидов, наряду с ростом модуля (n), определяет снижение скорости растворения в воде по сравнению с чистым соединением состава $Na_2O{\cdot}3SiO_2$. Этот факт имеет значимость, потому что низкая водостойкость служит гарантией растворения и образования доброкачественных растворов [2].

Согласно [2, 11], приемлемым способом установления фактического состава соединений в системе Me_2O – SiO_2 может служить определение показателя светопреломления (N), который при уменьшении модуля увеличивается в пределах 1,49–1,52. Аналогичный ход зависимости наблюдается и для плотности щелочно-силикатных стекол, что связано с явлением заполнения полостей в каркасе SiO_2. Так как измерение показателя преломления растворов лимитируется необходимостью использования щелочестойких призм, интересно предложение [17] оценивать модуль силиката по плотности раствора (ρ) и нормальности щелочи в растворе (N^*):

$$n = 55{,}16(\rho - 1)N^* - 2{,}28. \qquad (1)$$

Также возможно по плотности и содержанию Me_2O или SiO_2 узнать модуль раствора [2, 9, 11]. В отношении состава анионных комплексов было установлено [16], что в растворах с n=2 диоксид кремния находится в низкополимерной форме – α-SiO_2 (мономер и олигомеры со степенью полимерности <8). С увеличением модуля от 2,7 до 3,5 возрастает доля высокополимерных форм β-SiO_2 и γ-SiO_2 (коллоидная составляющая в виде золя): до 4% – у силиката натрия, до 11% (β-SiO_2) – у силиката калия и до 38% – у силиката лития. Для натриевых ЖС обнаружена прямая зависимость количества форм β-SiO_2 в растворе от модуля. Фактом является снижение степени полимерности в 2 раза при введении модификатора карбамида в процессе растворения глыбы, что согласуется с мнением о блокирующем действии указанной добавки по отношению к активным центрам молекул неорганического полимера [18].

Способность соединений кремния к полимеризации определяется наличием у атома Si свободных *d*-орбиталей. Кремний не может образовывать двойные σ–π-связи с элементами второго периода – вероятно, из-за слишком большого размера атома, препятствующего эффективному перекрыванию 2*p* – 3*p*-орбиталей [19]; так, $(SiO_2)_n$ – полимер без двойных связей. Однако электроны атомов кислорода в мономере α-SiO_2 спариваются с электронами соседних молекул SiO_2, что способствует образованию полимера. При конденсации мономеры кремниевой кислоты, содержащие кремнекислородные тетраэдры, соединяются вершинами последних:



(2)

Свойства растворов щелочных силикатов зависят от модуля и связанной с ним концентрации полисиликат-ионов типа

$$[Si_m(OH)_{m-1}]_q^{3-m},$$

где q=1–8, а m определяет pH раствора. Существующее мнение о них как типовых коллоидных структурах не оправдывается [20]. Большинство исследователей склонны считать их неорганическими полимерами, которые отличаются от органических наличием мономер-катиона щелочного металла и полимерных кремнекислородных анионов; при этом их структура во многом зависит от модуля (n), плотности (ρ) и вида катиона щелочного силиката (Na^+, K^+), что не противоречит данным [14]. Однако по мере разбавления система приобретает свойства, характерные для истинных растворов [20]. Следует признать удачным определение [21], нашедшее отклик еще в 60-х гг. XX столетия: ЖС – это истинные растворы, сочетающие свойства электролитов и растворов полимеров и содержащие мономерные катионы щелочных металлов и полимерные кремнекислородные анионы с небольшой степенью полимеризации. Однако возможны ситуации, когда такие растворы являются уже коллоидными. Процессы укрупнения и разукрупнения кремнекислородных составляющих при разведении водой подтверждены данными по pH, электропроводности и электрокинетическому потенциалу систем [10]. Изучение характера кривой «химический сдвиг δ – концентрация SiO_2» показывает [22, 23], что до экстремальной точки (100 г SiO_2/л раствора) в растворах присутствуют гидратированные мономерные и полимерные формы. Затем происходит образование полимерных анионных группировок и высвобождение воды, и, если в систему ввести алюминатный раствор, в ней образуются алюмосиликатные комплексы. Та же группа ученых [24] на основании данных ЯМР и анализа мессбауэровских спектров, смещенных в область положительных скоростей для натриевых систем по сравнению с калиевыми, выявила бóльшую перспективность последних в качестве связующих, что отмечается также в [1, 7, 9]. Это связывается с меньшим поляризующим действием иона K^+ по сравнению с ^{23}Na [24].

Что касается отношения SiO_2/Me_2O, в России для модифицирования обычно применяют ЖС с модулем 2,5–3,5. При модуле ≤2 адгезионная прочность Км снижается, для модуля 4 наблюдается та же картина, но водостойкость еще растет. Необходимо учесть, что натриевые композиции дешевле калиевых, но менее водоустойчивы и дают не столь прочные соединения [2, 24]. В этой связи особенно перспективны алюмосиликатные [16, 22, 25] и силикофосфатные связки [16, 26, 27] (табл. 2, 3), композиции на основе золей кремнекислоты [28, 29] и системы $K_2O{\cdot}3{,}5SiO_2$ – KOH – $(NH_4)_2HPO_4$, включающие стабильные алюминаты щелочного металла [28]. Так, введение в калиевое ЖС раствора гидрофосфата аммония при 50°C приводит к взаимодействию компонентов; Вахула с соавторами [30] на основании данных рентгенофазового анализа (CuK_α-излучение) установил, что состав кристаллов после сушки геля отражает формула $0{,}73\ (NH_4)_2HPO_4{\cdot}0{,}27KH_2PO_4$. При этом, по-видимому, протекает реакция [31]:

$$(NH_4)_2HPO_4 \overset{50°C}{\rightleftarrows} NH_{3\,(газ)} + NH_4H_2PO_{4(крист)} \quad (3)$$

Кристаллические же силикаты в системе обнаружены не были.

Таблица 2

Свойства алюмосиликатных связок, полученных смешением силиката натрия с растворами алюмината натрия

***Table 2.* Properties of alumosilicate bindings obtained by mixing the sodium silicate with sodium aluminate solutions**

Соотношение $Al(OH)_3/NaOH$	Соотношение CH/алюминат	Содержание, мас.%		Вязкость, ст	Содержание полимерных форм		Степень полимерности
		Al_2O_3	SiO_2		α-SiO_2	β-SiO_2	β-SiO_2
–	100/0	–	28,3	42	88	12	53
0,2	90/10	0,75	25,5	30	96	4	35
0,2	80/20	1,55	22,7	39	98	2	24
0,2	70/30	2,30	19,8	52	99	1	–
0,4	90/10	1,40	22,5	35	93	7	32
0,4	80/20	2,70	22,7	47	97	3	18
0,4	70/30	4,10	19,8	68	99	1	–

Таблица 3

Свойства силикофосфатных связок силиката натрия с растворами триполифосфатов натрия и калия
***Table 3.* Properties silicophosphate bindings of sodium silicate with solutions of sodium and potassium tripolyphosphates**

Триполи-фосфат	Плотность, кг· м^3	Модуль n	Содержание SiO_2, мас.%	Вязкость, ст	Содержание полимерных форм		Степень поли-мерности
					α-SiO_2	β-SiO_2	β-SiO_2
ТПФН	1450	2,6	28,3	42	88	12	53
	1410	2,5	25,5	21	90	10	49
	1370	2,4	22,7	15	90	10	51
	1330	2,3	19,8	14	87	13	57
	1290	2,1	16,9	12	81	19	80
	1260	1,9	14,2	11	78	22	91
ТПФК	1450	2,3	25,5	30	87	13	54
	1440	2,1	22,7	25	85	15	64
	1430	1,9	19,8	19	80	20	67
	1430	1,7	16,9	16	75	25	81
	1430	1,5	14,2	14	73	27	84

В [19] отмечается ценность исследований свойств смесей природных и технических силикатов, поскольку на их основе может быть получен широкий спектр материалов с комплексом повышенных физико-химических свойств, представляющих интерес для строительства. При этом в растворах образуются алюмосиликатные комплексы с оксомостиками –Al–O–Si–, а в димерных гидроксокомплексах Al (III) тетраэдр AlO_4 замещается на тетраэдр SiO_4. Показано [19], что в разбавленных растворах, кроме алюмосиликатных ионов, образуются ассоциаты типа

$$[(OH)_3Al\,(OH)]^-\,(H_2O)_X\ldots\,[OSi\,(OH)_3]^-,$$

в которых взаимодействие алюминат- и силикатионов происходит по дефект-протон-дисперсионному механизму.

Другой аспект касается специфики процессов химического и физического модифицирования связующего [1, 2, 7]. Сущность физического модифицирования заключается в повышении физико-механических свойств готовой композиции [32, 33]. Итогом, по данным [34, 35], может служить улучшение показателей жизнеспособности композиции, розлива, водо- и атмосферостойкости при отверждении, эластичности и адгезии покрытий, устойчивости пленок к УФ-облучению. В этой связи понятно, насколько заманчива техническая возможность совмещения химического и физического модифицирования силикатного связующего в рамках поставленной задачи.

Формирование пленок из силикатных Км, по мнению большинства исследователей, происходит за счет взаимодействия с углекислотой воздуха:

$$Na_2O{\cdot}n\,SiO_2+CO_2+mH_2O\leftrightarrow Na_2CO_3+nSiO_2{\cdot}mH_2O. \quad (4)$$

В [19] также приводится точка зрения, что основой отвердевания может являться гидролиз силиката натрия с образованием гидрокарбоната:

$$Na_2Si_2O_5 + 2\,H_2O \leftrightarrow H_2Si_2O_5 + 2\,NaOH, \quad (5)$$

$$NaOH + CO_2 \leftrightarrow NaHCO_3. \quad (6)$$

В целом же позиция [36], согласно которой растворы силикатов с модулем 2,0–2,5 полимеризуются с образованием кремнекислородного каркаса, большинством специалистов не подвергается сомнению. С повышением отношения SiO_2/Me_2O до 3,0–5,0 полимеризация силикатионов предшествует их уплотнению, в результате чего выделяется жидкая фаза, содержащая карбонизирующиеся катионы щелочных металлов [37].

Пленки из щелочных силикатов высыхают и в отсутствие CO_2 – за счет испарения при нагревании [38]. При этом наблюдается коагуляция аморфного $Si(OH)_4$ и гидросиликатов натрия или калия. Образуется гель, который может переходить в золь (коллоидный раствор) при увлажнении системы. По результатам РФА и электронной микроскопии, отмечается влияние катиона на структуру гелей [39]. Так, в силикатах калия при повышении температуры (до 150–180°С) происходит образование и рост аморфных микрофаз; одна их них представляет собой микрофазу кварцевого песка, а другая – гель кремниевой кислоты с высокой сорбционной способностью. Силикаты калия более склонны к гидратации и растворимости [16, 19], тогда как силикаты натрия, начиная со 180–200 °С, кристаллизуются, что приводит к нарушению гомогенности материалов [39].

При отверждении связок, независимо от вида щелочного металла, идут реакции поликонденсации [19, 40]. Для SiO_2/Me_2O=2,6–3,3 сохраняется возможность выделения в процессе поликонденсации аморфных новообразований с повы-

шенной адгезионной способностью, а требуемой водоустойчивости покрытий можно добиться за счет подбора модификатора. Так, введение отвердителя, поставляющего в систему ион металла, обеспечивает формирование нерастворимых соединений по схеме:

растворы силикатов + Me^{2+} →

→ нерастворимые гидросиликаты металла. (7)

Для выделения прочной и достаточно водоустойчивой дисперсной фазы можно идти и другим путем – повысить степень полимерности за счет изменения pH и t, однако это потребует более строгого контроля процесса.

Итак, общий взгляд на проблему позволяет резюмировать:

– силикаты калия используют в качестве связующих чаще, чем натриевые соединения, что обосновано меньшим поляризующим действием иона K^+ в растворах по сравнению с ^{23}Na;

– известны два пути повышения водоустойчивости натриевых систем;

– растворы щелочных силикатов с n = 2,6–3,3 наиболее пригодны для изготовления качественных защитных композиционных материалов;

– недостаточность стандартизации состава раствора (концентрации и n) для достижения технологических свойств отвечает необходимости введения параметра вязкости для контроля модифицирования растворов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РАЗЛИЧНЫМИ КЛАССАМИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

При взаимодействии водорастворимых силикатов с кислотами получают хлопьевидный осадок кремнегеля по реакции [41]:

$$Na_2SiO_3 + 2\ HCl \leftrightarrow 2\ NaCl + H_2SiO_3. \quad (8)$$

Композиция жизнеспособна лишь в том случае, если используют силикаты с высокой степенью разведения либо вводят кислоту низкой концентрации. В последнем случае протекает гидролиз, и образующаяся в ходе реакции соль обладает вяжущими свойствами. С целью повышения водо- и кислотоустойчивости в смесь добавляют борную или фосфорную кислоту с добавками оксидов алюминия, кадмия, титана [19].

Поведение оксидов и гидроксидов щелочноземельных металлов в растворах силикатов изучено давно. В [9] указано, что такие смеси, при тонком измельчении порошков оксидов, быстро твердеют:

$$MeO + H_2O = Me(OH)_2, \quad (9)$$

$$Me(OH)_2 + Na_2O \cdot nSiO_2 = 2NaOH + \\ +(n–1)SiO_2 + MeSiO_3, \quad (10)$$

где Me – щелочноземельный металл (кальций, барий, стронций, магний).

Чем больше растворим гидроксид щелочноземельного металла и чем выше температура и содержание SiO_2 в смеси, тем быстрее протекает процесс (10). В небольших количествах в растворах силикатов могут быть растворены оксиды железа, цинка, меди, свинца, алюминия и ртути, гидратирующиеся с получением гидроксида, а затем дающие силикаты металлов с меньшей растворимостью, чем исходные гидроксиды.

Бокий [42] обосновал получение растворов неорганических полимеров с атомами металла в кремнекислородной цепочке с позиций кристаллохимии. Этот подход был использован при анализе физико-химических свойств смесей и принципов прогнозирования формирования новых систем из технических силикатов [43, 44]. Наиболее плотная структура получена японскими [45, 46], американскими [47] и отечественными учеными [48–50] на основе их соединений с Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} и Ga^{3+}; особо из указанных элементов выделяют алюминий [51]. В этой связи можно ожидать, что соединения алюминия, железа и никеля, небезопасные с экологической точки зрения, целесообразно выделять из растворов именно в присутствии соединений водорастворимых силикатов.

Что же касается солей металлов, например $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, Na_2CO_3, то их взаимодействие протекает в две стадии [38]. На первой из них соль гидролизуется с образованием соответствующей кислоты, а на второй – эта кислота вступает в реакцию с водорастворимым силикатом [41].

В целом, химическое взаимодействие в растворах силикатов калия и натрия исчерпывается реакциями кислотно-основного типа [2]:

$$\equiv SiOH + OH^- \leftrightarrow SiO^- + H_2O \quad (11)$$

$$\equiv SiOH + SiO^- \leftrightarrow Si–O–Si\equiv + OH^-. \quad (12)$$

Прямая реакция (11) идет с образованием ионных форм кремнезема при взаимодействии со щелочами; обратная же, гидролитическая, приводит к тому, что раствор силикатов имеет выраженную щелочную реакцию. При этом кислотность силикатных групп (Si–OH), зависит от числа силоксановых связей. В широкой области pH значение pK_a мономера $Si(OH)_4$ по первой ступени диссоциации равно 9,9, а при числе силоксановых связей, равном трем, pK_a понижается приблизительно на 2–3 единицы.

Вследствие изменения связности по реакции (12) сдвигается и равновесие реакции (11). Чем выше концентрация OH^- - ионов, тем выше скорость обратной реакции (12), а чем меньше $[OH^-]$, – тем меньше концентрация ионов SiO^-, и,

следовательно, прямая реакция (11) замедляется. Отсюда вытекает, что полимеризация зависит от концентрации гидроксильных ионов, однако для каждой области pH по-разному.

Судить о полимерном составе кремнезема в растворе, наряду с вискозиметрией, позволяет, как уже отмечалось, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) Si^{29}, когда по доле (X_i) от общего количества атомов кремния в растворе, принадлежащих к каждой из групп со связностью 0–4, можно косвенно определить присутствующие анионные формы. В свою очередь, и сдвиг максимума полосы поглощения в ИК-области от 950 до 1120 $см^{-1}$ свидетельствует об образовании высокополимерных форм кремнезема.

Возвращаясь к специфике взаимодействия солей щелочноземельных металлов с водорастворимыми силикатами, где первые выступают в роли наполнителя силикатных систем, нужно отметить следующее. Поскольку ион взаимодействующего металла Me^{2+} является кислотой Льюиса, он вступает во взаимодействие только с одной электронной парой гидроксила или силикатного иона, каков бы ни был отрицательный заряд последнего. Ион Me^{2+} или сшивает кремнекислородные ионы, или взаимодействует с двумя гидроксилами, давая $Me(OH)_2$ либо смешанные системы H–O–Me–O–Si≡. Растворы силикатов эффективно взаимодействуют с любыми соединениями, содержащими соли щелочноземельных металлов, – природными глинами, стеклами, золами, шлаками, малорастворимыми солями металлов (фосфатами, карбонатами, сульфатами, фторидами), образуя системы, для которых время твердения варьируется в зависимости от типа неорганического соединения и степени его аморфности, дисперсности, температуры процесса, концентрации и модуля раствора, соотношения Т:Ж.

Так, например, вязкость смесей с мелом определяется модулем раствора (n). При *n*=2 силикат натрия схватывается с мелом в течение 2 (40°C) – 6 ч (30°C); в аналогичных температурных условиях при *n*=3,3 отверждение Км происходит соответственно за 20 и 100 ч.

Выше упоминалось [30], что введение солей алюминия в такие растворы сопровождается, при избытке последних, протеканием полного гидролиза; в результате образуются хлопья силиката алюминия. На реакции алюминатов с силикатами основано получение цеолитов, в которых ион металла может обмениваться в водных средах на ионы щелочноземельных или тяжелых металлов. Эти процессы, как правило, идут в автоклавных условиях (соответствующие температура и давление).

При отработке рецептур смесей, в которых время протекания межфазной реакции между неорганическими компонентами и раствором определяет их жизнеспособность, эти компоненты подразделяют на группы:

– пассивные (слюда, кобальтовые и кадмиевые оксидные пигменты, титановые белила, полевые шпаты, кирпич);

– малоактивные (мел, тальк, алюмосиликаты, глинозем, кварцевый песок, мраморная крошка, желтый сурик, оксид хрома);

– активные (оксид цинка, цинковая пыль, алюминиевая пудра, доломит, охра), облегчающие переход растворов в твердое состояние;

– высокоактивные (свинцовый сурик, свинцовые белила, оксид магния, фторсиликаты, известь, компоненты портландцемента).

Активность неорганических добавок в отношении растворов силикатов зависит от их происхождения, дисперсности и прочих факторов. Химический состав твердой фазы, как и во всех гетерогенных реакциях, не полностью определяет кинетику процесса взаимодействия.

В [52] предложена и другая классификация неорганических добавок, определяющих свойства модифицированных систем:

– кислые – понижают щелочность растворов и увеличивают их модуль; их использование (особенно кислот концентрации 10–20 %) может стабилизировать кремнезоли [9, 38], и появляется возможность увеличить жизнеспособность композиций; сюда, кроме кислот, относят вещества, pH растворов которых меньше 11–12, – кислые соли, пиросоли, электронно-ненасыщенные соединения (кислотные оксиды, сложные эфиры и т. п.);

– осаждающие – способствуют образованию малорастворимых силикатов (оксиды, гидроксиды, соли, органические соединения поливалентных металлов); запатентован ряд композиций из технических силикатов, в которых осаждающее действие оказывают фосфаты [46], карбонаты [1, 53], сульфаты [54], оксиды металлов (например, магния [55]), активированные гидроксидом кальция [9] и др.;

– высаливающие – вызывают перераспределение сольватационной воды, что приводит к полимеризации анионов и образованию низкоосновных щелочных силикатов; к ним относят соли щелочных металлов [56, 57];

– гидрофильные – связывают воду, повышают концентрацию растворов силикатов (кристаллогидраты, термообработанные глины, цеолиты), и могут создать условия, когда улучшается способность материала к нанесению на поверхность металлов [58];

– кремнийсодержащие – повышают концентрацию силикат-анионов (активный кремнезем, силикатные стекла, фторсиликаты, галогениды кремния, силициды); известно применение в данном качестве барий- [59], магний-, цинкфторсиликатов [38, 57], гексафторсиликата натрия [57, 60–63], кремнефтористоводородной кислоты [41].

Большинство указанных добавок, вступая в реакцию, способствует образованию труднорастворимых силикатов и, как следствие, повышает водоустойчивость материалов [47, 48, 64–66]. Согласно [64, 67], отличные результаты достигаются при использовании «всплывающих» добавок, например, алюминиевой пудры. Имеются сведения, что водоустойчивые силикатные системы включают добавки каолина [68, 69], кварцевого песка [56, 65, 70], диабазовую [70] и андезитовую [71–73] муку, диатомит [48], перлит [74], нефелиновый антипирен [75], колеманит и углексит [45].

В [76] показано, что, подбирая неорганические добавки, можно, наряду с водостойкостью, повышать адгезионные и прочностные характеристики силикатных Км. Так, с целью получения систем с высокой механической прочностью используют каолиновую глину [77], аэросил [62], слюду [47, 64], вспученный перлит [74], кварцевый песок [62, 70, 77] и фосфогипс [78]. Подходящее содержание жидкой фазы в силикатной Км может быть не столь значительным – например, в смеси с песком количество ЖС составляет ≈ ≈20 мас. %. Для повышения адгезионных свойств силикатных материалов в них вводят упомянутый уже каолин, а также аэросил и слюду [68, 79], асбест [80], кварцевый песок [65, 81]. Та же каолиновая глина [81, 82], вермикулит [83] и шамот [83], при введении в состав композиций, дополнительно обеспечивают им термоустойчивость.

Таким образом, изучение поведения алюмосиликатных добавок в растворах технических силикатов представляет большой интерес в плане создания новых композиционных материалов.

ОПЫТ ВВЕДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Введение в силикатные Км различных неорганических веществ часто лимитирует стоимость последних. Дороговизна многих защитных Км на основе водорастворимых силикатов объясняется высоким долевым участием твердой пигментной части в общем составе. В этой связи целесообразно рассмотреть перспективы замены типовых неорганических веществ таких Км на недорогие компоненты – отходы промышленности и попутные продукты.

Обнадеживающие результаты были получены к середине 80-х гг. XX столетия. Так, выяснилось, что значительно повысить водостойкость и прочность силикатных материалов позволяет введение в растворы силикатов отхода производства четыреххлористого кремния [70] или кремнеземистой пыли – как индивидуального компонента, так и в сочетании с газовой сажей [64]. Выше уже отмечался универсализм кремнийсодержащих добавок, но, к сожалению, в работах видных ученых Сигэхиро [64] и Нийгера [70] количество добавок не превышало нескольких процентов от массы Км. Дибров с соавторами [79], однако, допускает в качестве отверждающих добавок, дополнительно к диабазовому наполнителю и кремнефтористому натрию, использовать до 1,3 % (от массы композиции) отходов производства кремнеполимеров и до 37 мас. % золы ТЭС. Такая Км, отличающаяся повышенными адгезионными свойствами, отлично зарекомендовала себя при защите металлоконструкций, подвергающихся воздействию кислых сред и повышенных температур. Эффектных результатов по защите минеральных подложек удается также добиться при использовании в качестве неорганических добавок для силикатных систем отходов мартеновского, доменного, печного, феррохромового и феррованадиевого производства или отходов переработки нефелиновых руд [38]. Это объясняется, прежде всего, тем, что шлаки содержат большинство известных оксидов щелочных и щелочноземельных металлов или их солей. В феррохромовом шлаке отвердителем является трехкальциевый силикат [36]; в отходах производства глинозема из нефелиновых руд за процесс отверждения отвечает двухкальциевый силикат [41, 79]. При взаимодействии кальцийсодержащих соединений с силикатами щелочных металлов происходит их растворение в системе с последующим гидролизом и накоплением $Ca(OH)_2$, обеспечивающим гелеобразование [1].

Эффективность воздействия добавок-отходов на свойства силикатных систем, а также возможности их количественного содержания различные исследователи оценивают неодинаково. Например, алюмотермический шлак, содержащий до 95 мас. % Al_2O_3 и CaO и придающий Км повышенную прочность, по мнению Филатова и Шевчука [77], в состоянии полностью заменить дорогостоящие цинковые белила в составе СПЧ.

В [84] для изменения потребительских свойств готового продукта предлагается вводить в него лишь 2,5–3,5 мас. % феррованадиевого шлака, но авторы работ [36, 78, 80, 81] решают вопрос иначе. Так, молотый шлак от выплавки ферросилиция с удельной поверхностью 3000–3500 $см^2/г$, состоящий на 75–85 % из кислых и на 15–25 % из

щелочных окислов и используемый для получения высокопрочных силикатных Км [78], может быть введен в количестве до 17,3 мас. %. Известно [80, 81], что молотый гранулированный шлак применяется в таких композициях для увеличения адгезионной прочности к бетону, причем рекомендуемое в [81] содержание его в составе достигает 20–25 мас. % [81]. Он улучшает прочностные характеристики при испытании пленок на изгиб [80], когда, наряду с молотыми асбестом и пиритными огарками, выступает компонентом пигментной части силикатной Км. Таковая отличается дешевизной, однако область ее применения ограничена защитой древесных подложек [80].

Согласно данным [85], вяжущее содержит, мас. %: раствор силиката 28–30, фтористый натрий (или калий) 1–3, гранулированный шлак – остальное. Прочность при изгибе для такой Км составляет 5–7,5 МПа, при сжатии – до 66 МПа, что коррелирует с данными [80]. Интересна также работа [86], в которой, с целью повышения адгезионных свойств Км на основе ЖС, предлагается вводить до 45 мас. % золы в сочетании с небольшими добавками кремнефтористого натрия и тринатрийфосфата. Предел прочности при отрыве для этой Км составляет 0,41 МПа. Пашков и Чурсин [87], в дополнение к золе-уносу – отходу ТЭС используют гранулированный доменный шлак, содержащий оксиды алюминия, железа, кальция, магния и марганца, за счет чего добиваются высокой прочности связующего и увеличения сроков схватывания системы. Аналогичный эффект достигается при испытании силикатного состава, содержащего в качестве отвердителей до 7 мас. % отхода производства хлористого кальция и до 30 мас. % отхода производства белой сажи [88]. Садкова и Козырин [88] рекомендуют использовать данный состав в условиях действия кислых сред.

В [89] показано, что смесь на основе силиката натрия, включающая мел, тальк и золу-унос в виде фракции с диаметром частиц до 50 мкм, по окончании периода схватывания характеризуется повышенными твердостью и кроющей способностью. Входящие в состав золы соединения (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) используются в качестве составляющих рецептур материалов [90], которым они придают устойчивость к атмосферным воздействиям и удару, эластичность. В то же время отмечается [91], что, с целью обеспечения укрывистости золосодержащих составов, нужно сначала проводить «мокрый» отсев, измельчение и кислотную обработку золы, либо процесс окисления Fe (II)→ Fe (III) в присутствии железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. В результате получают пигментирующий материал с укрывистостью 160 г/м^2, пригодный для введения в алкидные эмали. При изучении влияния содержания просеянной («легкой») фракции золы (ЗЛФ) на физико-механические характеристики готовых материалов [92] предлагается, используя метод линейной регрессии, составить уравнения второго–шестого порядков, тогда графическая интерпретация на модели позволяет по точке перегиба оценить максимальную прочность композиционного материала на изгиб (Y) и содержание в нем ЗЛФ (значение X). Нами [93] подтверждена высокая прочность, твердость и кроющая способность покрытий в случае, когда силикатная композиция включает железный сурик, смешанный с молотыми отходами стекольного производства в соотношении 2:1 ÷ 6:1.

В [94] отличные результаты получены при введении в состав силикатных материалов кальцита (известняка) – отхода производства извести. Кальцит является отвердителем и наполнителем, заменяющим мел в составе Км для защиты фасадов. Менее эффективен в плане замены марганецсодержащий отход производства элементов питания [95], вводимый в силикатные Км в количестве до 5 мас. % – для повышения прочности.

Во второй половине XX столетия считалось, что количество пигментов в составе защитных силикатных композиций не должно превышать 15 %. В этой связи заслуживают внимания опыты по изучению на Украине атмосферостойкости силикатных красок, содержащих взамен пигментов пиритные огарки, крокус (стекольное производство), отходы бокситовой руды и молотый красный кирпич (5–8,5 баллов) [96]. Цветовые решения при этом определяются климатическими и географическими условиями расположения защищаемого объекта, а также типом города. Например, северные районы РФ требуют использования защитных составов ярких, насыщенных тонов с введением цинковых белил (оксида цинка), обеспечивающих получение пленок высокого качества. В промышленных центрах, где воздух содержит много пылевидных частиц, целесообразно, напротив, применять защитные составы неярких тонов, причем исследования последних лет [97, 98], показывают, что неорганические отходы в отдельных случаях можно вводить в количестве до 50 % от общей массы Км.

Выше уже отмечалось, что предпосылкой использования различных отходов в композиционных материалах является подобие химического состава отхода и типовых неорганических добавок. Не вызывает удивления тот факт, что высокопрочное вяжущее с минимальными усадочными напряжениями образуется, если в Км на основе ЖС и гранулированного шлака добавить до 10 мас. % шлама –

отхода производства аммиака и метанола, содержащего оксиды марганца, железа и натрия [99]. Эффект от применения шлама-отхода в качестве добавки вызван тем, что ионы металлов переменной валентности обладают высоким коагулирующим действием и способствуют возникновению новых гидратных образований в кристаллической форме, которая и отвечает за набор высокой прочности и уменьшение деформаций усадки.

В целом, действие отходов-шламов различных производств на свойства связующего можно считать универсальным. Например, возможна замена пигментной части силикатной Км на термообработанный шлам хлорного производства [100], за счет чего достигаются повышенные водо- и термостойкость, улучшаются прочностные характеристики Км. Вызывает интерес и обладающая улучшенными адгезионными свойствами Км, включающая (мас. %): молотый доменный граншлак 22–25, молотый шлам газоочистки доменных печей 19–20 и фосфатсодержащий обогащенный шлам отработанного фильтра производства капролактама 1–2 [101].

Установлено [97, 102], что при замене СПЧ на шламы химического состава, близкого к традиционному (оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов), могут быть получены стабильные при хранении силикатные Км, характеризующиеся повышенной кроющей способностью, в случае, когда силикат натрия плотностью 1,36 г/см^3 и модулем 2,7–3,0 смешивается с пастой шламов электрохимических производств, мас. %: Cu 0,2–2,1; Fe 0,7–6,0; Ni 0,01–0,36; Zn ≤ 0,08; Cr 0,03–0,05; Pb 0,01–0,07; Ca 21,5–26,0; вода – остальное. Бóльшую часть в Км занимают соединения кальция, железа и меди, обладающие реакционной способностью в отношении ЖС. Энергично также реагируют, как известно [30], цинковая пыль и оксид цинка, поэтому заслуживает внимания состав [5, 98], где в качестве пигмента-наполнителя используют отход производства ронгалита – порошок следующего состава, мас.%: оксид цинка 80,0–85,5; металлический цинк 9,0–13,0; гидрат оксида цинка 0,13–0,14; сухой остаток – остальное. Такая Км [98] жизнеспособна, обеспечивает получение эластичных пленок и может быть использована в районах РФ с холодным климатом.

Таким образом, при изготовлении силикатных Км, применяемых для защиты минеральных и металлических подложек, наряду с типовыми неорганическими добавками, представляется целесообразным использовать недефицитное сырье – отходы производства (золу ТЭС, шламы, молотый стеклобой и т.д.), химическая полноценность которых отвечает перспективам применения в химической промышленности и строительной индустрии [103].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Агафонов Г.И., Корнеев В.И.** // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1988. Т. 33. Вып. 1. С. 67-71;
   Agafonov G.I., Korneev V.I. // Zhurn. Vsesoyuz. Khim. Obshch. D.I. Mendeleev. 1988. V. 33. N 1. P. 67-71 (in Russian).
2. **Корнеев В.В., Данилов В.И.** Растворимые жидкие стекла. СПб.: Стройиздат. 1996. 216 с.;
   Korneev V.V., Danilov V.I. Soluble liquid glasses. SPb.: Stroiyizdat. 1996. 216 p. (in Russian).
3. **Агафонов Г.И., Безгузикова И.А., Ицко Э.Ф.** // Хим. пром-сть: обзор. информ. М.: НИИТЭХИМ. 1989. 46 с.;
   Agafonov G.I., Bezguzikova I.A., Itsko E.F. // Khim. Prom.: Obzor. Inform. M.: NIITEKHIM. 1989. 46 p. (in Russian).
4. **Андрианов В.И., Баев В.А., Бунькин И.Ф., Сторожинский А.М.** Силиконовые композиционные материалы. М.: Стройиздат. 1990. 224 с.;
   Andrianov V.I., Baev V.A., Bunkin I.F., Storozhinskiy A.M. Silicone composite materials. M.: Stroiyizdat. 1990. 224 p. (in Russian).
5. **Малбиев С.А., Горшков В.К., Разговоров П.Б.** Полимеры в строительстве. М.: Высш. шк. 2008. 456 с.;
   Malbiev S.A., Gorshkov V.K., Razgovorov P.B. Polymers in building. M.:Vyssh. Shk. 2008. 456 p. (in Russian).
6. **Разговоров П.Б.** Разработка новых композиционных материалов на основе модифицированных силикатных систем. Автореф. дис.…к.т.н. ИГХТУ. 1994. 20 с.;
   Razgovorov P.B. Creation of new composite materials on a base the modified silicate systems. Extended abstract of dissertation for kandidat degree on technical scienses. Ivanovo. ISUCT. 1994. 20 p. (in Russian).
7. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Шушкина Е.А., Ильин А.П.** // Стекло и керамика. 2007. № 8. С. 29-32;
   Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Shushkina E.A., Ilyin A.P. // Steklo i keramika. 2007. N 8. P. 29-32 (in Russian).
8. **Лукина Л.Г., Степанова И.Н, Сватовская Л.Б., Сычев М.М.** // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. Вып. 6. С. 1322-1325;
   Lukina L.G., Stepanova I.N., Svatovskaya L.B., Sychev M.M. // Zhurn. Prikl.Khimii. 1983. V. 56. N 6. P. 1322-1325 (in Russian).
9. **Григорьев П.Н., Матвеев М.А.** Растворимое стекло. М.: Промстройиздат. 1956. 444 с.;
   Grigoriev P.N., Matveev M.A. Soluble glass. M.: Promstroiyizdat.1956. 444 p. (in Russian).
10. **Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.** Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 208 с.;
    Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Foundations of zol-gel technology of nano disperse silica. M.: IKTs Academkniga. 2004. 208 p. (in Russian).
11. **Айлер Р.** Химия кремнезема. М.: Мир. 1982. В 2 ч. 1128 с.;
    Aiyler R. Chemistry of silica. M.: Mir. 1982. V. 1-2. 1128 p. (in Russian).
12. **Айлер Р.** Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госстройиздат. 1959. 288 с.;
    Aiyler R. Colloid chemistry of silica and silicates. M.: Gosstroiyizdat.1959. 288 p. (in Russian).
13. **Vail J.G.** Soluble Silicates. ACS Monograph Series. V. 1 and 2. New York. 1952. 228 p.
14. **Waldes H.H., Lange K.R.** // Ind. Eng. Chem. 1969. V. 61. N 29. P. 27.

15. **Корнеев В.И., Данилов В.В.** Производство и применение растворимого стекла. Л: Стройиздат. 1991. 176 с.;
Korneev V.I., Danilov V.I. Production and application of soluble glass. L.: Stroiyizdat. 1991. 176 p. (in Russian).
16. **Корнеев В.И., Данилов В.В., Медведева И.Н., Нуждина Н.И.** // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 2. С. 220-224;
Korneev V.I., Danilov V.V., Medvedeva I.N., Nuzhdina N.I. // Zhurn. Prikl.Khimii. 1997. V. 56. N 2. P. 220-224 (in Russian).
17. **Штыренков Е.В., Яушев В.М., Горшков В.И., Ядринцев Н.С.** // Хим. нефт. машиностр. 1975. № 3. С. 40;
Shtyrenkov E.V., Yaushev V.M., Gorshkov V.I., Yadrintsev N.S. // Khim. Neft. Mashinostr. 1975. N 3. P. 40 (in Russian).
18. **Разговоров П.Б., Игнатов В.А., Койфман З.Ц., Терская И.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 1. С. 68-70;
Razgovorov P.B., Ignatov V.A., Koifman Z.C., Terskaya I.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 1. P. 68-70 (in Russian).
19. **Сычев М.М.** Неорганические клеи. Л.: Химия. 1986. 152 с.;
Sychev M.M. Inorganic glues. L.: Khimiya. 1986. 152 p. (in Russian).
20. **Ведь Е.И., Жаров Е.Ф., Швец Э.Д., Подгорная С.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 17. Вып. 1. С. 94-96;
Ved E.I., Zharov E.F., Shvets E.D., Podgornaya S.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1975. V. 17. N 1. P. 94-96 (in Russian).
21. **Матвеев М.А., Рябухин А.И.** // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1963. Т. 8. Вып. 2. С. 205-211;
Matveev M.A., Ryabykhin A.I. // Zhurn. Vsesoyuz. Khim. Obshch. D.I. Mendeleev. 1963. V. 8. N 2. P. 205-211 (in Russian).
22. **Барвинок Г.М., Корнеев В.И., Хрипун М.К., Яковлева Л.А.** // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. Вып. 12. С. 2713-2717;
Barvinok G.M., Korneev V.I., Khripun M.K., Yakovleva L.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1981. V. 54. N 12. P. 2713-2717 (in Russian).
23. **Барвинок Г.М., Морозова Е.В., Корнеев В.И., Сычев М.М., Казанская Е.Н.** // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. Вып. 5. С. 1090-1093;
Barvinok G.M., Morozova E.V., Korneev V.I., Sychev M.M., Kazanskaya E.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1983. V. 56. N 5. P. 1090-1093 (in Russian).
24. **Барвинок Г.М. Сычев М.М., Касабян С.Р.** // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. Вып. 5. С. 994-997;
Barvinok G.M., Sychev M.M., Kasabyan S.R. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1982. V. 55. N 5. P. 994-997 (in Russian).
25. **Сычев М.М.** Модифицированные связки на основе жидкого стекла // Сб. тр. «Синтез и свойства специальных цементов». Л.: Изд-во ЛТИ. 1971. Вып. 6. С. 51-56;
Sychev M.M. Modified bindings on the base of liquid glass. // Collected papers. Synthesis and properties of special cement. L.: LTI. 1971. N 6. P. 51-56 (in Russian).
26. **Романенков И.Г., Левитес Ф.А.** Огнезащита строительных конструкций. М.: Стройиздат. 1991. 320 с.;
Romanenkov I.G., Levites F.A. Fire-protection of building constructions. M.: Stroiyizdat.1991. 320 p. (in Russian).
27. **Павлушкина Т.К., Гладушко О.А.** // Стекло и керамика. 1987. № 4. С. 14-15;
Pavlushkina T.K., Gladushko O.A. // Steklo i keramika. 1987. N 4. P. 14-15 (in Russian).
28. **Yashchishin I.N., Vakhula Ya.I., Vasiiychuk V.O.** // Fundamentals of Glass Sciense and Technology. Växjo, 9-12 June 1997. P. 181-186.
29. **Кузнецова Л.А.** // Сб. тр. XVII совещ. по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Ч. 1. СПб. 1997. С. 77-80;
Kuznetsova L.A. // Collected papers. XVII Congress on thermostable functional covers. V. 1. SPb. 1997. P. 77-80 (in Russian).
30. **Вахула Я.И., Ящишин И.Н., Семчук О.Р., Новосад П.В.** // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. Вып. 7. С. 1209-1211;
Vakhula Ya.I., Yashchishin I.N., Semchuk O.R., Novosad P.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2002. V. 75. N 7. P. 1209-1211 (in Russian).
31. **Шенкин Я.С.** Исследования в области неорганической технологии. Л.: Наука. 1972. С. 63-66;
Shenkin Ya.S. Investigation in the field of inorganic technology. L.: Nauka. 1972. P. 63-66 (in Russian).
32. **Разговоров П.Б., Игнатов В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1995. Т. 38. Вып. 1-2. С. 183-185;
Razgovorov P.B., Ignatov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1995. V. 38. N 1-2. P. 183-185 (in Russian).
33. **Игнатов В.А., Разговоров П.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. Вып. 7-9. С. 170-172;
Ignatov V.A., Razgovorov P.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1994. V. 37. N 7-9. P. 170-172 (in Russian).
34. **Weinmann K.** // Farbe und Lack. 1979. N 5. P. 361-364.
35. **Weinmann K.** // Farbe und Lack. 1985. N 9. P. 806-809.
36. **Рыжиков И.В., Толстой В.С.** Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. Харьков: Высш. шк. 1975. 140 с.;
Ryzhikov I.V., Tolstoiy V.S. Physico-chemical bases of forming properties of mixtures with liquid glasses. Kharkov: Vyssh. Shk. 1975. 140 p. (in Russian).
37. **Матвеев М.А., Гужавина Е.Т.** // Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 4. С. 695-699;
Matveev M.A., Guzhavina E.T. // Neorgan. materialy. 1967. V. 3. N 4. P. 695-699 (in Russian).
38. **Агафонов Г.И., Одляницкая В.С., Ицко Э.Ф.** // ЛКМ и их применение. 1985. № 4. С. 44-48;
Agafonov G.I., Odlyanitskaya V.S., Itsko E.F. // LKM I ikh primenenie. 1985. N 4. P. 44-48 (in Russian).
39. **Кузнецова Л.А., Голубева Т.Ю., Хашковский С.В., Белюстин А.А.** // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 3. С. 553-555;
Kuznetsova L.A., Golubeva T. Yu., Khashkovskiy S.V, Belyustin A.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N 3. P. 553-555 (in Russian).
40. **Сычев М.М.** Твердение вяжущих веществ. Л.: Стройиздат. 1974. 79 с.;
Sychev M.M. Hardening of binding compounds. L.: Stroiyizdat.1974. 79 p. (in Russian).
41. **Борсук П.А., Лясс А.М.** Жидкие самоотверждающиеся смеси. М.: Машиностроение. 1979;
Borsuk P.A., Lyass A.M. Liquid self-hardening mixtures. M.: Mashinostroenie. 1979 (in Russian).
42. **Бокий Г.Б.** // Успехи химии. 1954. Т. 23. Вып. 5. С. 605-613;
Bokiy G.B. // Uspekhi khimii. 1954. V. 23. N 5. P. 605-613 (in Russian).
43. **Сычев М.М.** // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. Вып. 10. С. 2121-2132.
Sychev M.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1976. V. 49. N 10. P. 2121-2132 (inRussian).

44. **Сватовская Л.Б., Сычев М.М.** // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. Вып. 11. С. 2435-2441;
Svatovskaya L.B., Sychev M.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1979. V. 52. N 11. P. 2435-2441 (in Russian).
45. **Odzeki Takao, Tsutaya Akira, Khasidzume Takesi.** Inventor′s application 61-81465 Japan. 1986.
46. **Odzeki Takao, Tsutaya Akira, Khasidzume Takesi.** Inventor′s application 61-162558. 1986.
47. **Batdorf Vernon H**. Pat. 4347285 USA. 1982.
48. **Галашвили Л.П., Рамишвили Д.В., Тоидзе Н.В., Ломидзе И.В.** А.с. 1432076 СССР // Б.И. 1988. № 39;
Galashvili L.P., Ramishvili D.V., Toidze N.V., Lomidze I.V. Inventor′ s sertificate 1432076 of USSR. 1988 (in Russian).
49. **Барвинок Г.М., Сычев М.М., Воронович А.Н., Богомолова Н.Н.** // Неорган. материалы. 1979. Т. 15. Вып. 11. С. 2067-2069;
Barvinok G.M., Sychev M.M., Voronovich A.N., Bogomolova N.N. // Neorgan. materialy. 1979. V. 15. N 11. P. 2067-2069 (in Russian).
50. **Сычев М.М., Барвинок Г.М., Зубкова Н.Н.** // Неорг. материалы. 1978. Т. 14. Вып. 1. С. 132-135;
Sychev M.M., Barvinok G.M., Zubkova N.N. // Neorgan. materialy. 1978. V. 14. N 1. P. 132-135 (in Russian).
51. **Барвинок Г.М., Сычев М.М., Касабян С.Р.** // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. Вып. 1. С. 207-210;
Barvinok G.M., Sychev M.M., Kasabyan S.R. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1983. V. 56. N 1. P. 207-210 (in Russian).
52. **Данилов В.В., Корнеев В.И., Морозова Е.В.** // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. Вып. 2. С. 331-334;
Danilov V.V., Korneev V.I., Morozova E.V. // Zhurn. Prikl.Khimii. 1987. V. 60. N 2. P. 331-334 (in Russian).
53. **Friedemann W., Lauf B.** Inventor′s application 3020864 of West Germany. 1981.
54. **Гуревич А.Е., Розе К.В., Сорин В.С., Дудеров Ю.Г.** А.с. 1296554 СССР // Б.И. 1987. № 10;
Gurevich A.E., Roze K.V., Sorin V.S., Duderov Yu.G. Inventor′s sertificate 1296554 of USSR. 1987 (in Russian).
55. **Семченко Г.Д., Тищенко С.В., Родоманов А.С, Сергиенко Ю.Е.** А.с. 1143724 СССР // Б.И. 1985. № 9;
Semchenko G.D., Tishchenko S.V., Rodomanov A.S., Sergienko Yu.E. Inventor′s sertificate 1143724 of USSR. 1985 (in Russian).
56. **Левшин А.М., Нянюшкин Ю.И., Воробьев А.Н., Кольцов Н.А., Черных А.П.** А.с. 1133243 СССР // Б.И. 1985. № 1;
Levshin A.M., Nyanyushkin Yu.I., Vorobiev A.N, Kolzov N.A., Chernykh A.P. Inventor′s sertificate 1133243 of USSR. 1985 (in Russian).
57. **Scheler H., Ronsch E.** // Korrosion. 1979. Bd. 10. N 1. S. 13-18.
58. **Терликовский Е.В., Круглицкий Н.Н., Скоробогач Л.П.** // Сб. тр. «Прогрессивные лакокрасочные материалы и технология окрашивания». М. 1985. С. 32-36;
Terlikovskiy E.V., Kruglitskiy N.N., Skorobogach L.P. // Collected papers. Progressive paint and varnish materials and technology of colouring. M. 1985. P. 32-36 (in Russian).
59. **Нянюшкин Ю.И., Анацкий Ф.И.** // Хим. пром-сть: обзор. информ. М.: НИИТЭХИМ. 1983;
Nyanyushkin Yu.I, Anatskiy F.I. Protection of constructions and the reinforced designs with modified compositions on the base of liquid glasses // Khim. Prom.: Obzor. Inform. M.: NIITEKHIM. 1983 (in Russian).
60. **Багненко Ф.М., Мильто А.А., Рашковский А.С., Славов В.П., Ларионов А.М., Дмитриев Г.Н.** А.с. 1250545 СССР // Б.И. 1986. № 30;
Bagnenko F.M., Milto A.A., Rashkovskiy A.S., Slavov V.P., Larionov A.M., Dmitriev G.N. Inventor′s sertificate 1250545 of USSR. 1986 (in Russian).
61. **Григоров В.М., Козырин Н.А., Двойнов А.Н., Наркевич Н.К**. А.с. 1030337 СССР // Б.И. 1983. № 27;
Grigorov V.M., Kozyrin N.A., Dvoiynov A.N., Narkevich N.K. Inventor′s sertificate 1030337 of USSR. 1983 (in Russian).
62. **Нийгер Ф.В., Шемердяк Б.М., Спивак Г.М., Лыс С.М., Кравец Н.М., Шушарин В.И., Симкив Я.С., Щербатюк И.Д., Лавришин Б.Н., Нестор В.П.** А.с. 975655 СССР // Б.И. 1982. № 20;
Niyger F.V., Shemerdyak B.M., Spivak G.M., Lys S.M., Kravets N.M., Shusharin V.I., Simkiv Ya.S., Shcherbatyuk I.D., Lavrishchin B.N., Nestor V.P. Inventor′s sertificate 975655 of USSR. 1982 (in Russian).
63. **Субботкин М.И., Курицын Ю.С.** Кислотоупорные бетоны и растворы на основе жидкого стекла. М.: Стройиздат. 1967. 135 с.;
Subbotkin M.I., Kuritsin Yu.S. Acid-resisting concretes and solutions on the base of liquid glass. M.: Stroiyizdat. 1967. 135 p. (in Russian).
64. **Nagaretani Sigekhiro, Motoki Khideo, Fudzii Makoto.** Inventor′s application 58-140363. Japan. 1983.
65. **Майстренко А.А., Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Старосельский С.Я., Кавалерова Е.С.** А.с. 1257080 СССР // Б.И. 1986. № 34;
Maiystrenko A.A., Glukhovskiy V.D., Runova R.F., Staroselskiy S.Ya., Kavalerova E.S. Inventor′s sertificate 1257080 of USSR. 1986 (in Russian).
66. **Neely J.** Pat. 4288252. USA. 1981.
67. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Сов. Энциклопедия. 1972. С. 498-499;
Encyclopedia of polymers. V. 1. M. Sov. Entsiklopediya. 1972. P. 498-499 (in Russian).
68. **Pešek J., Šoffr V., Kočova A.** Inventor′s sertificate 210207. ChSSR. 1982.
69. **Siguira Masahiro, Fukishima Yoshiaki, Hayaschi Hiroaki, Horii Mitsumasa, Kirimoto Takako, Fukumoto Kazuhiro.** Pat. 4600437 USA. 1986.
70. **Нийгер Ф.В., Спивак Г.М., Корвацкий Л.И., Шушарин В.И., Лавришин Б.Н.** А. с. 992469 СССР // Б.И. 1983. № 4;
Niyger F.V., Spivak G.M., Korvatskiy L.I., Shusharin V.I., Lavrishchin B.N. Inventor′s sertificate 992469 of USSR. 1983 (in Russian).
71. **Нарзуллаев Б.И., Аминджанов А.А., Файзиев Б.М.** А.с. 1158537 СССР // Б.И. 1985. № 20;
Narzullaev B.I., Amindzhanov A.A., Faiyziev B.M. Inventor′s sertificate 1158537 of USSR. 1985 (in Russian).
72. **Димаков И.В., Попова В.Л., Рудакова Г.А.** А.с. 1008187 СССР // Б.И. 1983. № 12;
Dimakov I.V, Popova V.L., Rudakova G.A. Inventor′s sertificate 1008187 of USSR. 1983 (in Russian).
73. **Димаков И.В., Зиятдинова Л.П.** А.с. 1294782 СССР // Б.И. 1987. № 9;
Dimakov I.V, Ziyatdinova L.P. Inventor′s sertificate 1294782 of USSR. 1987 (in Russian).
74. **Панов В.П., Елхова Н.Н., Стрелков В.П., Вахтеров Г.Н.** А.с. 1158539 СССР // Б.И. 1985. № 20;
Panov V.P., Elkhova N.N., Strelkov V.P., Vakhterov G.N. Inventor′s sertificate 1158539 of USSR. 1985 (in Russian).
75. **Ким И.П., Воронкова Т.Г., Исакова Т.Ю., Исаков А.С., Мацнева Г.Ф., Гохштейн Л.Г., Джапаридзе Г.С.** А.с. 975652 СССР // Б.И. 1982. № 43.
Kim I.P., Voronkova T.G., Isakova T.Yu., Isakov A.S., Matsneva G.S., Gokhshtein L.G., Dzhaparidze G.S. Inventor′s sertificate 975652 of USSR. 1982 (in Russian).
76. **Корюкин А.В., Майорова Н.В., Колосницына И.В.** Повышение качества и долговечности лакокрасочных покрытий // Сб. тр. М. 1988. С. 26-28;

Koryukin A.V., Maiyorova N.V., Kolosnitsina I.V. Improvement and durability of paint and varnish covers // Collected papers. M. 1988. P. 26-28 (in Russian).
77. **Филатов Д.Г., Шевчук В.И.** А.с. 983110 СССР // Б.И. 1982. № 47;
Filatov D.G., Shevchuk V.I. Inventor′s sertificate 983110 of USSR. 1982 (in Russian).
78. **Корнеев А.Д., Соломатов В.И., Васильева Г.М., Звягинцев Ю.В., Козомазов В.Н., Кретинин В.И.** А.с. 1134557 СССР // Б.И.1985. № 2.
Korneev A.D., Solomatov V.I., Vasilieva G.M., Zvyagintsev Yu.V., Kozomazov V.N., Kretinin V.I. Inventor′s sertificate 1134557 of USSR. 1985 (in Russian).
79. **Дибров Г.Д., Карпухина А.А., Дрозд А.П., Мартыненко Ю.А., Оындовский Ю.Н.** А.с. 1281547 СССР // Б.И. 1987. № 1;
Dibrov G.D., Karpukhina A.A., Drozd A.P., Martynenko Yu.A., Ryndovskiy Yu.N. Inventor′s sertificate 1281547 of USSR. 1987 (in Russian).
80. **Мокеева Л.Н., Мишунина Г.Е.** А.с. 1158538 СССР // Б.И. 1985. № 20;
Mokeeva L.N., Mishunina G.E. Inventor′s sertificate 1158538 of USSR. 1985 (in Russian).
81. **Давыдов Г.В., Давыдова О.Е., Кульчицкий В.А., Павлов Ю.А., Долинченко В.А., Приточкин Л.Г., Попов Л.П.** А.с. 1033476 СССР // Б.И. 1983. № 29;
Davydov G.V., Davydova O.E., Kulchitskiy V.A., Pavlov Yu.A., Dolinchenko V.A., Pritochkin L.G., Popov L.P. Inventor′s sertificate 1033476 of USSR. 1983 (in Russian).
82. **Семченко Г.Д., Питак Я.Н., Балабан О.А., Беспалов Н.Е., Шмыгуль О.П., Лучинская А.И., Подопригора В.И.** А.с. 1066973 СССР // Б.И. 1984. № 2;
Semchenko G.D., Pitak Ya.N., Balaban O.A., Bespalov N.E., Shmygul O.P., Luchinskaya A.I., Podoprigora V.I. Inventor′s sertificate 1066973 of USSR. 1984 (in Russian).
83. **Сорин В.С., Лукацкая Л.Я., Ладыгина И.Р., Зелинская Н.П.** А.с. 1135732 СССР // Б.И. 1985. № 3;
Sorin V.S., Lukatskaya L.Ya., Ladygina I.R., Zelinskaya N.P. Inventor′s sertificate 1135732 of USSR. 1985 (in Russian).
84. **Козырин Н.А., Минаев В.Н., Бересневич Л.А., Балабанов А.И., Тимонин В.А.** А.с. 975654 СССР // Б.И. 1982. № 43;
Kozyrin N.A., Minaev V.N., Beresnevich L.A., Balabanov A.I., Timonin V.A. Inventor′s sertificate 975654 of USSR. 1982 (in Russian).
85. **Вант Л.С., Пужанов Г.Т., Захарова М.В., Тен А.Л.** А.с. 1138394 СССР // Б.И. 1985. № 5;
Vant L.S., Puzhanov G.T., Zakharova M.V., Ten A.L. Inventor′s sertificate 1138394 of USSR. 1985 (in Russian).
86. **Корсанов Ф.Ф.** А.с. 885197 СССР // Б.И. 1981. № 44;
Korsanov F.F. Inventor′s sertificate 885197 of USSR. 1981 (in Russian).
87. **Пашков И.А., Чурсин С.И., Кривенко П.В., Кавалерова Е.С.** А.с. 1008182 СССР // Б.И. 1983. № 12;
Pashkov I.A., Chursin S.I., Krivenko P.V., Kavalerova E.S. Inventor′s sertificate 1008182 of USSR. 1983 (in Russian).
88. **Садкова В.Н., Козырин Н.А., Петраков А.Г., Наркевич Н.А.** А.с. 1124002 СССР // Б.И. 1984. № 42;
Sadkova V.N., Kozyrin N.A., Petrakov A.G., Narkevich N.A. Inventor′s sertificate 1124002 of USSR. 1984 (in Russian).
89. **Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю. Ильин А.П., Малбиев С.А.** Пат. РФ № 2294946. 2007;
Razgovorov P.B., Prokofiev V.Yu., Ilyin A.P., Malbiev S.A. Pat. 2294946 of Russion Federation. 2007 (in Russian).
90. **Гольдберг М.М.** Лакокрасочные материалы и полупродукты. М.: Химия. 1976. 630 с.;
Goldberg M.M. Paint and varnish materials and semiproducts. M.: Khimiya. 1976. 630 p. (in Russian).
91. **Герасимова Л.Г., Николаев А.И, Сафонова Л.А.** // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. Вып. 5. С. 744-748;
Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Safonova L.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1998. V. 71. N 5. P. 744-748 (in Russian).
92. **Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З.** // Стекло и керамика. 2006. № 3. С. 26-27;
Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. // Steklo i keramika. 2006. N 3. P. 14-15 (in Russian).
93. **Разговоров П.Б., Ильин А.П., Прокофьев В.Ю.** Пат. РФ № 2294947. 2007;
Razgovorov P.B., Ilyin A.P., Prokofiev V.Yu. Pat. 2294947 of Russion Federation. 2007 (in Russian).
94. **Корюкин А.В., Пулин А.Л., Майорова Н.В., Ященко И.В., Колосницына И.В.** // ЛКМ и их применение. 1990. Вып. 1. С. 34-38;
Koryukin A.V., Pulin A.L., Maiyorova N.V., Yashchenko I.V., Kolosnitsina I.V. // LKM I i ikh primenenie. 1990. N 1. P. 34-38 (in Russian).
95. **Гармуте А.К., Гуогене З.А., Вабалайтите Д.Й.** А.с. 1188141 СССР // Б.И. 1985. № 40;
Garmute A.K., Guogene Z.A., Vabalaytite D.J. Inventor′s sertificate 1188141 of USSR. 1985 (in Russian).
96. **Климанова Е.А., Барщевский Ю.А., Жилкин И.Я.** Силикатные краски. М.: Стройиздат. 1968. 88 с.;
Klimanova E.A., Barshchevskiy Yu.A., Zhilkin I.Ya. Silicate paints. M.: Stroiyizdat. 1968. 88 p. (in Russian).
97. **Разговоров П.Б., Игнатов В.А., Алексеев С.М., Момот В.С., Шубный В.К., Черезов Ю.М., Пелевина Н.И.** Пат. РФ № 2041900. 1995;
Razgovorov P.B., Ignatov V.A., Alekseev S.M., Momot V.S., Shubniy V.K., Cherezov Yu.M., Pelevina N.I. Pat. 2041900 of Russion Federation. 1995 (in Russian).
98. **Разговоров П.Б., Игнатов В.А., Алексеев С.М., Месник О.М., Крылова Т.А., Пелевина Н.И.** Пат. РФ № 2160753. 2000;
Razgovorov P.B., Ignatov V.A., Alekseev S.M., Mesnik O.M., Krylova T.A., Pelevina N.I. Pat. 2160753 of Russion Federation. 2000 (in Russian).
99. **Клименко Т.В., Глуховский В.Д., Владыко Л.С., Кривенко П.В., Ростовская Г.С.** А.с. 996367 СССР // Б.И. 1983. № 6;
Klimenko T.V., Glukhovskiy V.D., Vladyko L.S., Krivenko P.V., Rostovskaya G.S. Inventor′s sertificate 996367 of USSR. 1983 (in Russian).
100. **Садкова В.Н., Балабанов А.И., Платонова С.И.** А.с. 1196355 СССР // Б.И. 1985. № 45;
Sadkova V.N., Balabanov A.I, Platonova S.I Inventor′s sertificate 1196355 of USSR. 1985 (in Russian).
101. **Слемзин В.А., Мишунина Г.Е** А.с. 1188140 СССР // Б.И. 1985. № 40;
Slemzin V.A., Mishunina G.E. Inventor′s sertificate 1188140 of USSR. 1985 (in Russian).
102. **Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В.** // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Том XV. Вып. 2. С. 40-44;
Razgovorov P.B., Prokofiev V.Yu., Smirnov K.V. // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2007. V. 15. N 2. P. 40-44 (in Russian).
103. **Разговоров П.Б.** Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов. Автореф. дис. … д.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2008. 32. с.;
Razgovorov P.B. Scientific bases of creation of the composite materials from technical and natural silicates. Extended abstract of.dissertation for doctor degree on technical scienses. Ivanovo. ISUCT. 2008. 32 p. (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 547.541.521

А.М. Юровский, А.В. Тарасов, Ю.А. Москвичев

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ 3(4)-(БРОМАЦЕТИЛ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛАМИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: amyur@mail.ru

Исследованы особенности взаимодействия 3(4)-(бромацетил)бензолсульфонилхлоридов с различными аминами. Предложен общий метод синтеза новых 3(4)-(бромацетил)бензолсульфониламидов. Показана возможность использования 3(4)-(бромацетил)бензолсульфониламидов для получения гетероциклических соединений на примере реакции с тиомочевиной.

Ключевые слова: 2-аминотиазолы, амины, сульфобензойные кислоты, сульфониламид, тиомочевина, фенацилбромид

Ранее нами была предложена схема получения новых замещенных 3-(бромацетил)бензолсульфонилхлоридов **1** на основе реакции дихлорангидридов замещенных 3-сульфобензойных кислот с диазометаном [1], являющихся весьма ценными интермедиатами для использования их в органическом синтезе. Наличие в описываемой молекуле двух реакционных центров потенциально дает возможность селективного проведения реакций последовательно по каждому из них.

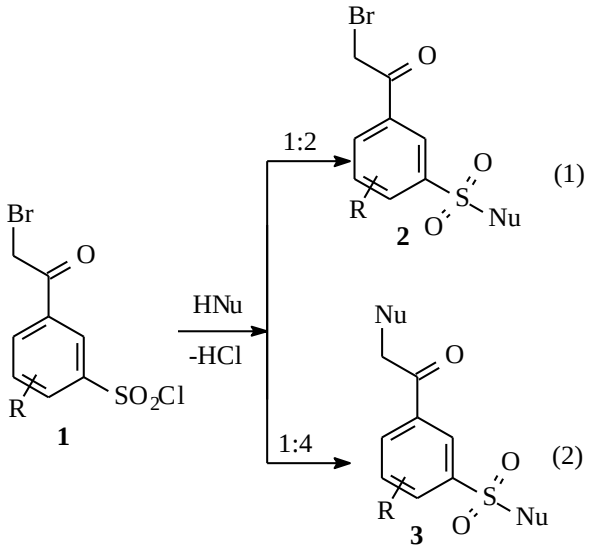
И сульфонилхлориды [2], и α-галогенкетоны в целом, а в частности фенацилбромиды [3], широко используются в органическом синтезе благодаря их высокой реакционной способности. На их основе можно синтезировать широкий круг соединений различной структуры. В плане реакционной способности α-галогенкетоны имеют определенные сходства с сульфонилхлоридами – обе эти группировки способны вступать в реакцию с нуклеофилами. Широко известны реакции α-галогенкетонов с алифатическими [4] и ароматическими аминами [5], а так же фенолами [6]. Аналогичные реакции сульфонилхлоридов так же в достаточной мере описаны [2, 7]. В литературе отсутствуют данные, которые позволили бы сравнить реакционную способность указанных групп в данных процессах, в частности, в реакциях с аминами.

В работе рассматривается вопрос последовательности участия функциональных групп ряда бромацетилбензолсульфонилхлоридов в реакции с аминами.

В молекулах этих соединений имеются два реакционных центра, способных вступать в однотипные реакции. Целью нашего исследования стало изучение относительной реакционной способности сульфонилхлоридной и галогенкетонной групп замещенных 3-(бромацетил)бензолсульфонилхлоридов общей формулы **1** в реакции с различными аминами.

Предположение о различной реакционной способности сульфонилхлоридной и галогенкетонной групп в молекулах замещенных 3-(галогенацетил)бензолсульфонил хлоридов **1** в реакции с аминами дает возможность реализовать несколько независимых схем получения широкого ряда продуктов на их основе.

Для изучения реакции были взяты диметиламин, морфолин, анилин, а так же аммиак. Реакция соединений **1** с аминами изучалась в среде ацетонитрила и 1,4-диоксана при комнатной температуре. Контроль за ходом реакции осуществлялся при помощи ТСХ. Исследование влияния молярного соотношения реагентов в реакции (1) показало, что при использовании двукратного молярного избытка амина по отношению к 3-(бромацетил)бензолсульфонилхлориду образуется соответствующий сульфамид 2 – продукт реакции по сульфонилхлоридной группе. При увеличении времени реакции и молярного соотношения до четырехкратного при комнатной температуре наблюдается последующее вступление в реакцию и бромкетонной группы, в результате которой образуется продукт **3** с выходом 90 %.



где R = H, CH_3, Hal и др.;

HNu = алифатические, гетероциглические и ароматические амины

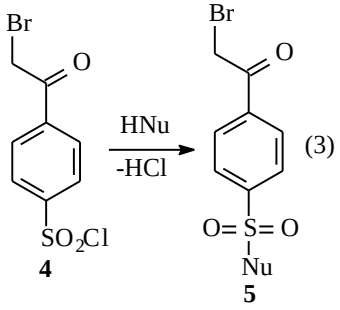
Таким образом было показано, что в молекуле 3-(бромацетил)бензолсульфонилхлорида в реакцию с аминами могут вступать оба реакционных центра, но в большинстве случаев реакцию удается остановить на первой стадии при соблюдении мольного соотношения соединение **1** : амин = = 1 : 2.

Выделение продукта производилось путем разбавления реакционной массы водой. Продукт реакции соединений **1** с аммиаком хуже выпадает из сильно разбавленного водой 1,4-диоксана, в то время как из сильно разбавленного водой ацетонитрила этот продукт выделяется с несколько большим выходом.

Было установлено, что реакция соединения **1** с аммиаком протекает практически мгновенно при порционном внесении раствора аммиака в раствор соединения **1** в ацетонитриле. С алифатическими аминами (диметиламин, морфолин) соединение **1** при комнатной температуре реагирует так же достаточно быстро. В случае использования ароматических аминов необходимо увеличение времени реакции до 1 ч.

Полученный результат подтверждает ранее выдвинутое нами предположение о различной реакционной способности сульфонилхлоридной и галогенкетонной групп в молекуле 3-(бромацетил)-бензолсульфонилхлорида в реакции с аминами.

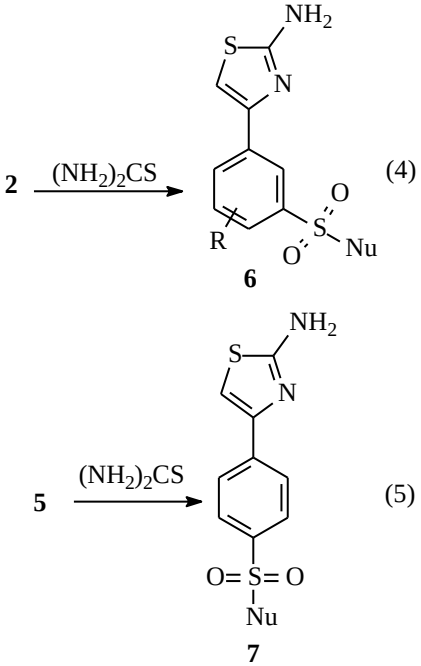
Еще одним объектом исследования стал 4-(бромацетил)бензолсульфонилхлорид **4**, который был получен по предложенной нами в работе [1] методике. В результате проведенного эксперимента было установлено, что 4-(бромацетил)-бензолсульфонилхлорид в реакции с аминами ведет себя аналогично 3-(бромацетил)бензолсульфонилхлориду, что само по себе не противоречит ожиданиям. По реакции (3) был получен ряд 4-(бромацетил)бензолсульфониламидов **5.**



где HNu = алифатические, гетероциклические и ароматические амины

Таким образом, проведенные нами исследования позволили получить не описанные ранее 3- и 4-(бромацетил)бензолсульфониламиды **2** и **5,** которые являются интересными реагентами для органического синтеза.

В частности, α-галогенкетоны широко используются для получения различных гетероциклических соединений [3]. В качестве примера пригодности полученных 3- и 4-(бромацетил)-бензолсульфониламидов **2** и **5** для получения гетероциклических соединений с сульфамидной группой проведены их реакции с тиомочевиной, приводящие к образованию соответствующих 2-амино-4-фенилтиазолов **6**, **7.**



где R = H, CH_3, Hal и др.;

HNu = алифатические, гетероциклические и ароматические амины

В целом, отметим, что предложенная нами универсальная схема синтеза 3-, 4-(бромацетил)-

бензолсульфониламидов **6** и **7** позволяет собирать (конструировать) широкий ряд различных гетероциклических структур, содержащих сульфониламидный фрагмент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтезированные соединения являются кристаллическими веществами, строение и чистота которых подтверждены спектроскопией ^{1}H ЯМР.

Спектры ^{1}H ЯМР записаны на приборах «Bruker DRX 300» и «Bruker DRX 500» с рабочей частотой 300.13 МГц и 500.13 МГц, соответственно, внутренний стандарт ТМС.

Тонкослойная хроматография проводилась на хроматографических пластинках «Сорбтон диол» УФ-254 нм следующего состава: подложка пластиковая, сорбент – селикагель с привитой дипольной фазой зернения 5-17 мкм. Элюентом являлась система гексан : этилацетат в объемном соотношении 1 : 1.

Исходные 3(4)-(бромацетил)бензолсульфонилхлориды **1** и **4** были получены по методике, описанной в работе [1].

Получение 3- и 4-(бромацетил)бензолсульфониламидов 2(а-и) и 5(а-б). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой помещали раствор 20 ммоль бромацетилбензолсульфонилхлорида в 30 мл ацетонитрила, в который при перемешивании по каплям вносили раствор 40 ммоль соответствующего амина в том же растворителе при комнатной температуре, после чего реакционную массу дополнительно перемешивали от 2 до 40 мин. (в зависимости от амина) и выливали в холодную воду, выпавший осадок отфильтровывали, кристаллизовали из уксусной кислоты и высушивали на воздухе до постоянной массы.

2-Бромо-1-[3-(морфолиносульфонил)фенил]этанон (2а). Выход 83 %, т. пл. 147-149 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (500.13 МГц, Ацетон-d_6), δ, м.д.: 3.00 т (4H, $H_{морфолин}$); 3.70 т (4H, $H_{морфолин}$); 4.90 с (2H, $COCH_2Br$); 7.88 т (1H, $H_{аром}$); 8.16 д (1H, $H_{аром}$); 8.34 с (1H, $H_{аром}$); 8.38 д (1H, $H_{аром}$).

2-Бромо-1-[4-метил-3-(морфолиносульфонил)фенил]этанон (2б). Выход 85 %, т.пл. 125-126 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (500.13 МГц, Ацетон-d_6), δ, м.д.: 2.72 с (3H, CH_3); 3.15 т (4H, $H_{морфолин}$); 3.68 т (4H, $H_{морфолин}$); 4.84 с (2H, $COCH_2Br$); 7.66 д (1H, $H_{аром}$); 8.20 д (1H, $H_{аром}$); 8.46 с (1H, $H_{аром}$).

2-Бромо-1-[4-хлоро-3-(морфолиносульфонил)фенил]этанон (2в). Выход 80 %, т. пл. 161-163 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (500.13 МГц, Ацетон-d_6), δ, м.д.: 3.28 т (4H, $H_{морфолин}$); 3.68 т (4H, $H_{морфолин}$); 4.88 с (2H, $COCH_2Br$); 7.88 д (1H, $H_{аром}$); 8.30 д (1H, $H_{аром}$); 8.60 с (1H, $H_{аром}$).

5-(2-Бромацетил)-N,N,2-триметилбензолсульфамид (2г). Выход 79 %, т. пл. 72-74 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 2.70 с (3H, CH_3); 2.85 м (6H, $(CH_3)_2N$); 4.40 с (2H, $COCH_2Br$); 7.44 д (1H, $H_{аром}$); 8.14 д (1H, $H_{аром}$); 8.42 с (1H, $H_{аром}$).

5-(2-Бромацетил)-2-хлоро-N,N-диметилбензолсульфамид (2д). Выход 78 %, т. пл. 99-101 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 2.85 м (6H, $(CH_3)_2N$); 4.36 м (4H, $H_{морфолин}$); 4.40 с (2H, $COCH_2Br$); 7.64 д (1H, $H_{аром}$); 8.06 д (1H, $H_{аром}$); 8.58 с (1H, $H_{аром}$).

3-(2-Бромацетил)-N-фенилбензолсульфамид (2е). Выход 83 %, т. пл. 101-103 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 4.30 с (2H, $COCH_2Br$); 7.00-7.14 м (4H, $H_{анилин}$); 7.16-7.28 м (2H, $H_{анилин}$, NH); 7.56 т (1H, $H_{аром}$); 7.96 д (1H, $H_{аром}$); 8.10 д (1H, $H_{аром}$); 8.32 с (1H, $H_{аром}$).

5-(2-Бромацетил)-2-метил-N-фенилбензолсульфамид (2ж). Выход 85 %, т. пл. 137-139 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 2.70 с (3H, CH_3); 4.34 с (2H, $COCH_2Br$); 6.98-7.12 м (4H, $H_{анилин}$); 7.16-7.26 м (2H, $H_{анилин}$, NH); 7.4 д (1H, $H_{аром}$); 8.00 д (1H, $H_{аром}$); 8.46 с (1H, $H_{аром}$).

3-(2-Бромацетил)бензолсульфамид (2з). Выход 73 %, т. пл. 72-74 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (500.13 МГц, Ацетон-d_6), δ, м.д.: 4.84 с (2H, $COCH_2Br$); 6.86 с (2H, NH_2); 7.76 т (1H, $H_{аром}$); 8.16 д (1H, $H_{аром}$); 8.24 д (1H, $H_{аром}$); 8.48 с (1H, $H_{аром}$).

5-(2-Бромацетил)-2-хлоробензолсульфамид (2и). Выход 75 %, т. пл. 175-177 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (500.13 МГц, Ацетон-d_6), δ, м.д.: 4.84 с (2H, $COCH_2Br$); 7.08 с (2H, NH_2); 7.82 д (1H, $H_{аром}$); 8.26 д (1H, $H_{аром}$); 8.64 с (1H, $H_{аром}$).

1-[4-Метил-3-(морфолиносульфонил)фенил]-2-морфолиноэтанон (3). Выход 90 %, т. пл. 177-179 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, ДМСО-d_6), δ, м.д.: 2.5 с (3H CH_3); 2.65 с, 3.55 с (8H, $H_{морфолин}$); 3.05 с, 3.65 с (8H, $H_{морфолин}$); 3.80 с (2H $COCH_2N$); 7.58 д (1H, $H_{аром}$); 8.16 д (1H, $H_{аром}$); 8.38 с (1H, $H_{аром}$).

4-(2-Бромацетил)бензол-1-сульфонилхлорид (4). Выход 87 %, т. пл. 90-92 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (500.13 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 4.45 с (2H, $COCH_2Br$); 8.18 д (2H, $H_{аром}$); 8.22 д (2H, $H_{аром}$).

4-(2-Бромацетил)-N,N-диэтилбензолсульфамид (5а). Выход 82 %, т.пл. 81-83 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 1.14 т (6H, $2CH_3$); 3.25 к (4H, $2CH_2$); 4.48 с (2H, $COCH_2Br$); 7.90 д (2H, $H_{аром}$); 8.06 д (2H, $H_{аром}$).

4-(2-бромацетил)-N-фенилбензолсульфамид (5б). Выход 85 %, т. пл. 117-119 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 4.48 с (2H, $COCH_2Br$); 7.10 д (3H, $H_{анилин}$); 7.18 т (2H, $H_{анилин}$);

7.80 д (2H, $H_{аром}$); 7.98 д (2H, $H_{аром}$); 10.10 с (1H, NH).

Получение 2-амино-4-фенилтиазолов 6(а-г) и 7(а-б). В одногорлую колбу, оснащенную обратным холодильником помещали 10 ммоль тиомочевины и 10 ммоль соответствующего бромацетилбензолсульфамида **2** (**5**), растворяли в 30 мл 1,4-диоксана. Реакционную массу выдерживали при температуре 80 ºС в течение 1 часа, после чего охлаждали до комнатной температуры. Реакционную массу переносили в стакан, после чего обрабатывали водным раствором аммиака до щелочной реакции. Реакционную массу разбавляли водой, выпавший продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси растворителей этанол:1,4-диоксан = 4:1. Перекристаллизованный продукт отфильтровывали, промывали этанолом (10 мл), водой (30 мл), затем высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы.

5-(2-Аминотиазол-4-ил)-2-хлоро-N,N-диметилбензолсульфамид (6а). Выход 91 %, т.пл. 213-215 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, ДМСО-d_6), δ, м.д.: 2.85 с (6H, $2CH_3$); 7.14 д (3H, $H_{тиазол}$, NH_2); 7.62 д (1H, $H_{аром}$); 8.02 д (1H, $H_{аром}$), 8.40 с (1H, $H_{аром}$).

5-(2-Аминотиазол-4-ил)-2-метилбензолсульфамид (6б). Выход 89 %, т. пл. 194-196 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, ДМСО-d_6), δ, м.д.: 2.60 с (3H, CH_3); 6.92 с (1H, $H_{тиазол}$); 7.02 с (2H, NH_2); 7.28 м (3H, $H_{аром}$, SO_2NH_2); 7.82 д (1H, $H_{аром}$); 8.32 с (1H, $H_{аром}$).

5-(2-Аминотиазол-4-ил)-2-хлоробензолсульфамид (6в). Выход 86 %, т. пл. 244-246 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, ДМСО-d_6), δ, м.д.: 7.06 м (3H, $H_{тиазол}$, NH_2); 7.44 с (2H, SO_2NH_2); 7.52 д (1H, $H_{аром}$); 7.82 д (1H, $H_{аром}$); 7.92 д (1H, $H_{аром}$); 8.44 с (1H, $H_{аром}$).

5-(2-Аминотиазол-4-ил)-2-метил-N-фенилбензолсульфамид (6г). Выход 90 %, т. пл. 206-208 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, ДМСО-d_6), δ, м.д.: 2.50 с (3H, CH_3); 6.94 с (2H, NH_2); 7.06 м (4H, $3H_{анилин}$, $H_{тиазол}$); 7.16 м (2H, $H_{анилин}$); 7.28 д (1H, $H_{аром}$); 7.84 д (1H, $H_{аром}$); 8.36 с (1H, $H_{аром}$); 10.25 с (1H, NH).

4-(2-Аминотиазол-4-ил)-N,N-диэтилбензолсульфамид (7а). Выход 93 %, т. пл. 242-243 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, ДМСО-d_6), δ, м.д.: 1.10 т (6H, $2CH_3$); 3.15 д (4H, $2CH_2$); 7.04 с (2H, NH_2); 7.15 с (1H, $H_{тиазол}$); 7.72 д (2H, $H_{аром}$); 7.96 д (2H, $H_{аром}$).

4-(2-Аминотиазол-4-ил)-N-фенилбензолсульфамид (7б). Выход 85 %, т. пл. 224-226 ºС. Спектр ЯМР ^{1}H (300.13 МГц, ДМСО-d_6), δ, м.д.: 7.0 д (3H, $H_{тиазол}$, NH_2); 7.10 д (3H, $H_{анилин}$); 7.18 т (2H, $H_{анилин}$); 7.70 д (2H, $H_{аром}$); 7.90 д (2H, $H_{аром}$); 10.10 с (1H, NH).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Юровский А.М.** // Научно-технический вестник Поволжья. 2011. № 6. С. 80-85;
   Yurovskiy A.M. // Nauchno-tekhnicheskiy vestnik Povolzh'ya. 2011. N 6. C. 80-85. (in Russian).
2. Общая органическая химия. /Под ред. Д. Бартона, У.Д. Ол-лиса. М.: Химия. 1983. Т. 5. 720 с.;
   General organic chemistry. /Ed. D. Barton, W.D. Ollis. M.: Khimiya. 1983. V. 5. 720 p. (in Russian).
3. **Эльдерфилд Р.** Гетероциклические соединения. М.: Ин. лит-ра. 1961. Т. 5. 602 с.;
   Elderfield R. Heterocyclic compounds. M.: Inostr. lit-ra. 1961. V. 5. 602 p. (in Russian).
4. **De Wang M., Alper H.** // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. N 18. P. 7018-7024.
5. **Kugelman M., Gala D., Jaret R. S., Nyce P. L., McPhail A. T.** // Synlett. 1990. V. 2. N 7. P. 431-432.
6. **Leadbeater N. E., Schmink J. R.** // Tetrahedron. 2007. V. 63. N 29. P. 6764-6773.
7. **Быченков А.С., Тарасов А.В., Писарев П.К., Спиридонова В.Н., Москвичев Ю.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 4. С. 5-6;
   Bychenkov A.S., Tarasov A.V., Pisarev P.K., Spiridonova V.N., Moskvichev Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 4. P. 5-6 (in Russian).

Кафедра химической технологии органических веществ

УДК 547.791.8

В.С. Васин, Т.Ю. Колдаева, В.П. Перевалов

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-2*H*-БЕНЗОТРИАЗОЛ-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАМИДНУЮ ГРУППУ В ФЕНИЛЬНОМ ФРАГМЕНТЕ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)
e-mail: vasin2258@yandex.ru

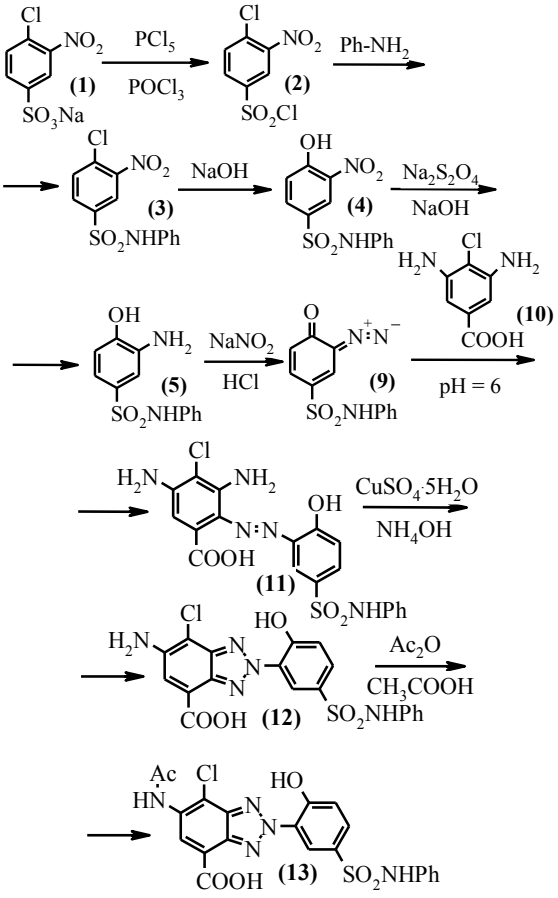
На основе 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты и N-фениламида 3-амино-4-гидроксибензосульфокислоты разработан метод синтеза производных 2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, содержащих сульфамидную группу. Из о-нитрохлорбензол-п-сульфокислоты синтезирован N-фениламид 3-амино-4-гидроксибензосульфокислоты.

Ключевые слова: 2-(2-гидроксифенил)-*2H*-бензотриазол-4-карбоновая кислота, N-фениламид 3-амино-4-гидроксибензосульфокислоты, окислительная циклизация, органические лиганды

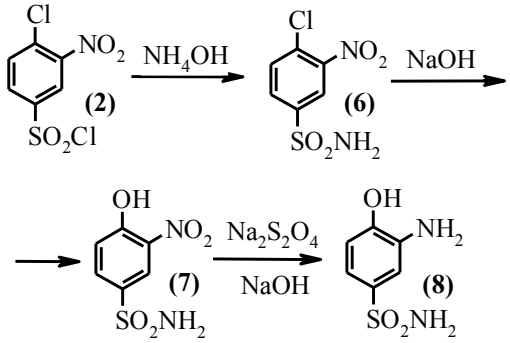
В настоящее время известно много соединений, люминесцирующих под действием активирующего излучения. Широкое применение в качестве органических люминофоров нашли соединения, содержащие бензазольные группировки. Среди бензазолов, содержащих в гетероцикле три гетероатома, наиболее широко применяются замещенные *2H*-бензотриазола [1]. УФ-абсорберы на основе 2-(*2H*-бензотриазол-2-ил)фенола являются очень важным классом фотостабилизаторов. Их фотостабильность и способность к деградации энергии УФ облучения определяется наличием внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) между *орто*-гидроксигруппой и атомом азота бензотриазола, и переносом протона при переходе молекулы в возбужденное состояние, признаком которого является аномально большая величина Стоксова сдвига. Замещенные 2-(*2H*-бензотриазол-2-ил)фенола являются также органическими лигандами и образуют комплексные соединения с различными катионами металлов [2]. Комплексы сохраняют свойства УФ абсорберов.

Обнаружено, что присутствие карбоксильной группы в производных 2-(2-гидроксифенил)-*2H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты усиливает комплексообразующие свойства и позволяет образовывать довольно устойчивые медные комплексы. Такой комплекс не удается полностью разрушить даже при кипячении в растворе гидроксида натрия. На устойчивость комплексов сильно влияет как структура органического лиганда, так и центральный атом металла. Как правило, образование наиболее устойчивых комплексов влечет за собой характерные изменения физико-химических свойств соединения. Это явление лежит в основе механизма функционирования оптических сенсоров [3]. Особенный интерес при разработке потенциальных сенсоров в ряду 2-(2-гидроксифенил)-*2H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты представляет влияние на потенциальные сенсорные свойства электроноакцепторного заместителя в *п*-положении к гидроксигруппе фенильного фрагмента этих соединений. В отличие от нитрогруппы, сульфамидная группа также, обладая электроноакцепторными свойствами, не вызывает при этом тушения люминесценции соединения [4, 5].

Синтез целевых соединений, содержащих сульфамидную группу (**12**) и (**13**), был осуществлен по следующей схеме:



В качестве исходного соединения использовали натриевую соль *о*-нитрохлорбензол-*п*-сульфокислоты (**1**). Для получения сульфохлорида (**2**) исходное соединение нагревали с пентахлоридом фосфора, при этом с целью предотвращения перегрева реакционной массы реакцию проводили в среде хлорокиси фосфора при температуре кипения. Сульфохлорид выделяли выливанием реакционной массы на лед и после разложения хлорокиси фосфора отфильтровывали. Для получения N-фенилсульфамида (**3**) к спиртовому раствору соединения (**2**) прибавляли небольшой избыток анилина и перемешивали полученную смесь при нагревании [6]. Кипячением полученного соединения (**3**) с раствором едкого натра удалось получить соответствующее *о*-гидроксинитросоединение (**4**), восстановлением которого дитионитом натрия был синтезирован N-фениламид 3-амино-4-гидроксибензосульфокислоты (**5**), необходимый для получения замещенных 6-амино-7-хлор-2-(2-гидроксифенил)-*2H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты с сульфамидной группой.



По указанному способу нами был также получен амид 3-амино-4-гидроксибензосульфокислоты (**8**), но в связи с трудностями его выделения, а также низким выходом, дальнейших превращений с этим соединением не осуществлялось.

Для получения азокрасителя (**11**) *о*-аминогидроксисоединение (**5**) диазотировали в среде разбавленной хлороводородной кислоты при температуре не выше 5ºС с целью предотвращения гидролиза сульфамида. Полученный хинондиазид (**9**) сочетали с 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислотой (**10**) в слабокислой среде при значении pH 6 в присутствии ацетата натрия. Окислительная циклизация соединения (**11**) осуществлялась его нагреванием с медным купоросом в среде водного раствора аммиака, при этом образуется комплекс азокрасителя (**11**) с катионом меди (II), в котором происходит замыкание бензотриазольного цикла под действием окислительных свойств вышеуказанного катиона. Для получения 6-амино-2-(5-анилинсульфонил-2-гидрокси)-7-хлор-*2H*-бензотри-азол-4-карбоновой кислоты (**12**) медный комплекс разрушали кипячением в водном растворе щелочи и сульфида натрия. Очистку данного соединения проводили перекристаллизацией из этилацетата. Ацилированием соединения (**12**) уксусным ангидридом в среде уксусной кислоты было получено соответствующее N-ацетильное производное (**13**). Данные ИК и ^{1}H-ЯМР спектров показали, что в ходе данной реакции протекало только N-аци-лирование соединения (**12**) с сохранением гидроксигруппы в фенильном радикале. Полученные соединения были охарактеризованы температурами плавления, данными элементного анализа, а также LC/MS, ИК, ЯМР ^{1}H и электронных спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль реакции и индивидуальности получаемых соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинах Sorbfil (силикагель СТХ-1А, УФ-254). Инфракрасные спектры поглощения твердых соединений регистрировали на спектрометре «Specord M80» в вазелиновом масле. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре «Specord M400» в этаноле. Измерения температуры плавления полученных веществ проводили на приборе для определения температуры плавления ПТП-М. Спектры ЯМР ^{1}H зарегистрированы на приборе «Bruker AM-300», с рабочей частотой 300 МГц, в ДМСО-d_6, внутренний стандарт ТМС. Спектры LC/MS получены на спектрометре Surveyor MSQ, жидкостную хроматографию проводили на колонке «Phenomenex Onyx Monolithic C18» 25x4.6 мм, в качестве подвижной фазы применяли элюент (0.1% раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле), скорость выхода из колонки – 1.5 мл/мин, метод ионизации – APCI. Элементный анализ выполнен на приборе Vario Micro Cube Elementar CHNS, $T_{сожж}$ = 1150°C, $T_{восст}$ = 850°C, режим Graphite 120 sec.

Натриевая соль *о*-нитрохлорбензол-*п*-сульфокислоты (1). К водному раствору *о*-нитрохлорбензол-*п*-сульфокислоты прибавляли раствор Na_2CO_3 до pH 7. Натриевую соль (**1**) выделяли высаливанием поваренной солью. Сушили до постоянной массы при 70ºС.

Хлорангидрид *о*-нитрохлорбензол-*п*-сульфокислоты (2). К смеси 45.70 г (176 ммоль) натриевой соли *о*-нитрохлорбензол-*п*-сульфокислоты (**1**) и 52.06 г (250 ммоль) пентахлорида фосфора приливали 65 мл хлорокиси фосфора. Реакционную массу кипятили 10 ч и выливали на лед. Образовавшийся желтоватый осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили под вакуумом. Получали сульфохлорид (**2**) с выходом 74%. Т. пл. = 36 - 38 °С (40-41°С [7]). ИК спектр: ν, см$^{-1}$: 1350, 1530 (NO_2); 1180, 1375 (O=S=O).

Синтез N-фениламида *о*-нитрохлорбензол-*п*-сульфокислоты (3). К смеси 33.30 г (130 ммоль) хлорангидрида (**2**) и 200 мл этанола, нагретой до кипения, прибавляли 13 мл (143 ммоль) анилина. Реакционную массу перемешивали 2 ч, затем охлаждали и разбавляли 150 мл 1% HCl. Образовавшийся осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из воды и сушили в эксикаторе под вакуумом. Получали сульфамид (**3**) в виде белого твердого вещества с выходом 55%. Т.пл. = 82-84 °С (85 °С [8]). ИК спектр: ν, $см^{-1}$: 1350, 1535 (NO_2); 1180, 1375 (O=S=O); 3255 (NH).

Синтез амида *о*-нитрохлорбензол-*п*-сульфокислоты (6). В смесь 50 мл 25% водного NH_3 и 15 мл этанола охлажденную до 10°С порциями вносили 4.00 г (15.6 ммоль) хлорангидрида (**2**). Реакционную массу охлаждали до 0°С, прибавляли 3.5 г льда, подкисляли охлажденной конц. HCl до pH 2 и выдерживали в холодильнике 15 часов. Выпавший осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из воды и сушили в эксикаторе под вакуумом. Получали сульфамид (**3**) в виде белого твердого вещества с выходом 69%. Т.пл. = = 176-178 °С (175-176 °С [7]). ИК спектр: ν, $см^{-1}$: 1350, 1550 (NO_2); 1180, 1375 (O=S=O); 3280, 3345 (NH_2). ЭСП: λ_{max}, нм (ε): 294 (1030).

Синтез N-фениламида 4-гидрокси-3-нитробензосульфокислоты (4). К суспензии 2.35 г (7.5 ммоль) N-фениламида *о*-нитрохлорбензол-*п*-сульфокислоты (**3**) в 60 мл воды приливали раствор 1.80 г (45 ммоль) NaOH в 15 мл воды. Полученную смесь выдерживали 2 часа при кипении, затем охлаждали и подкисляли 10% HCl до pH 5. Образовавшийся осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из воды и сушили под вакуумом. Получали *о*-гидроксинитросоединение (**4**) в виде твердого желтого вещества с выходом 91%. Т.пл. = 144-146°С. ИК спектр: ν, $см^{-1}$: 1350,1560 (NO_2); 1180, 1375 (O=S=O); 3250 (NH). ЭСП: λ_{max}, нм (ε): 396 (1740). Элементный анализ: $C_{12}H_{10}N_2O_5S$. Найдено, %: С 49.16; Н 3.40; N 9.46; S 10.96. Вычислено, %: С 48.98; Н 3.43; N 9.52; S 10.90.

Синтез амида 4-гидрокси-3-нитробензосульфокислоты (7). Получали по аналогичной методике из соединения (**6**). Твердое вещество желтого цвета. Выход 89 %. Т.пл. = 201-203°С (203-204ºС [9]). ИК спектр: ν, $см^{-1}$: 1350,1550 (NO_2); 1180, 1375 (O=S=O); 3290, 3355 (NH_2). ЭСП: λ_{max}, нм (ε): 400 (1350).

Синтез N-фениламида 3-амино-4-гидроксибензосульфокислоты (5). К 1.76 г (6 ммоль) N-фениламида 4-гидрокси-3-нитробензосульфокислоты (**4**) приливали раствор 3.60 г (90 ммоль) NaOH в 30 мл воды. Смесь нагревали до кипения и прибавляли по каплям раствор 6.45 г (37 ммоль) $Na_2S_2O_4$ в 30 мл воды. Реакционную массу перемешивали 2 часа, охлаждали и подкисляли 10% HCl до pH 7. Выпадавший осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из воды и сушили под вакуумом. Получали *о*-аминогидроксисоединение (**5**) в виде бежевого твердого вещества с выходом 87%. Т.пл. = 173-175 °С (172ºС [10]). ИК спектр: ν, $см^{-1}$: 3230, 3300 (NH_2); 3350 (NH); 1180, 1375 (O=S=O). ЭСП: λ_{max}, нм (ε): 300 (3660).

Синтез амида 3-амино-4-гидроксибензосульфокислоты (8). Получали по аналогичной методике из нитросоединения (**7**). Продукт выделяли экстракцией этилацетатом из реакционной массы. Твердое вещество бежевого цвета. Выход 42 %. Т.пл. = 200-202 °С (202ºС [11]). ИК спектр: ν, $см^{-1}$: 1350,1560 (NO_2); 3265, 3330 (NH_2); 1180, 1375 (O=S=O). ЭСП: λ_{max}, нм (ε): 300 (2750).

Синтез 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты (10). К раствору 29.10 г (120 ммоль) изобутилового эфира 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты в 100 мл этанола, нагретому до кипения, прибавляли по каплям раствор 13.44 г (336 ммоль) NaOH в 90 мл воды. Полученную смесь выдерживали 1 ч, затем охлаждали и подкисляли конц. HCl до pH 7. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 50 °С. Получали продукт с выходом 91%. Т. пл. > >300 °С. ИК спектр: ν, $см^{-1}$: 3300, 3375 (NH_2); 1695 (C=O). Спектр ЯМР ^{1}H: δ, м. д.: 6.67 (2H, с, H-2, H-6); 4.42 (4H, уш. с, 3-NH_2, 5-NH_2).

Синтез 3,5-диамино-2-(5-анилиносульфонил-2-гидроксифенилазо)-4-хлорбензойной кислоты (11). Раствор 6.87 г (26 ммоль) *о*-аминогидроксисоединения (**5**) в 100 мл воды и 7 мл конц. HCl диазотировали раствором 1.86 г (27 ммоль) $NaNO_2$ в 5 мл воды при температуре не выше 5° С 75 минут. Конец реакции определяли с помощью йодкрахмальной бумаги.

К раствору 4.85 г (26 ммоль) 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты (**10**) в смеси 170 мл этанола и 170 мл воды прибавляли раствор хинондиазида (**9**) в течение 15 минут и затем приливали концентрированный раствор ацетата натрия до значения pH 6. Реакционную массу выдерживали при комнатной температуре 3.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 50°С. Получали азокраситель (**11**) в виде твердого вещества оранжевого цвета с выходом 81%. Т.пл. 236-240 °С (разл). ИК спектр: ν, $см^{-1}$: 3345, 3420 (NH_2); 3290 (NH); 1690 (C=O); 1180, 1375 (O=S=O). ЭСП: λ_{max}, нм (ε): 464 (20080). Элементный анализ: $C_{19}H_{16}ClN_5O_5S$. Найдено, %: С 49.49; Н 3.46; N 15.02; S 6.96. Вычислено, %: С 49.41; Н 3.49; N 15.16; S 6.94.

Синтез 6-амино-2-(5-анилиносульфонил-2-гидроксифенил)-7-хлор-*2H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (12). К нагретому до кипе-

ния раствору 6.00 г (13 ммоль) азосоединения (**11**) в смеси 45 мл изопропилового спирта и 100 мл 25% водного раствора аммиака при перемешивании прибавляли по каплям раствор аммиаката меди, полученного из 12.00 г (48 ммоль) медного купороса, 45 мл 25% водного раствора аммиака и 25 мл воды. Реакционную массу выдерживали 12 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и подкисляли 10% HCl до pH 6. Выпавший осадок отфильтровывали и суспендировали в растворе 4.00 г (100 ммоль) NaOH в 850 мл воды. К полученной суспензии приливали раствор 21.6 г (90 ммоль) $Na_2S·9H_2O$ в 40 мл воды и перемешивали 1 ч при температуре 90 °C. Полученную смесь отфильтровывали, фильтрат охлаждали и подкисляли 10% HCl до pH 6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 50 °C. После перекристаллизации из этилацетата получали бензотриазол (**12**) в виде твердого вещества зеленоватого цвета с выходом 78%. Т. пл. 304-305 °C (разл.). ИК спектр: ν, $см^{-1}$: 3390, 3465 (NH_2); 1670 (C=O); 1375, 1160 (O=S=O); 3270 (NH). ЭСП: λ_{max}, нм (ε): 396 (14280). Спектр ЯМР ^{1}H: δ, м. д., (J, Гц): 6.16 (2H, с, NH_2); 7.27 (7H, м, H-3', 2'', 3'', 4'', 5'', 6'' и SO_2NH); 7.69 (1H, д.д, $J_{3',4'}$=7.7, $J_{4',6'}$=1.5, H-4'); 7.92 (1H, с, H-5); 8.28 (1H, д, J=1.5, H-6'); 10.18 (1H, с, OH). Элементный анализ: $C_{19}H_{14}ClN_5O_5S$. Найдено, %: C 49.57; H 3.09; N 15.15; S 6.96. Вычислено, %: C 49.62; H 3.07; N 15.23; S 6.97. Спектр LC/MS, мин, m/z: 0.78, 519/521 $[M + H + H_2O + CH_3CN]^+$.

Синтез 6-ацетиламино-7-хлор-2-(5-анилиносульфонил-2-гидроксифенил)-*2H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (13). К суспензии 1.83 г (4 ммоль) 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**12**) в 100 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли по каплям 6.00 мл (64 ммоль) уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали 2.5 ч при кипении, разбавляли 100 мл холодной воды и перемешивали еще 20 мин. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом. После перекристаллизации из ацетона получали амид (**13**) в виде твердого вещества белого цвета с выходом 81%. Т. пл. 272-274 °C. ИК спектр: ν, $см^{-1}$: 3285 (NH); 1710 (C=O); 1160, 1375 (O=S=O). ЭСП: λ_{max}, нм (ε): 344 (15190). Спектр ЯМР ^{1}H: δ, м. д., (J, Гц): 2.18 (3H, с, CH_3), 7.29 (7H, м, H-3', 2'', 3'', 4'', 5'', 6'' и SO_2NH), 7.77 (1H, д.д, $J_{3',4'}$=7.7, $J_{4',6'}$=1.5, H-4'), 8.18 (1H, д, J=1.5, H-6'), 10.23 (1H, с, NHCO), 8.45 (1H, с, H-5), 10.05 (с, 1H, OH). Элементный анализ: $C_{21}H_{16}ClN_5O_6S$. Найдено, %: C 50.19; H 3.25; N 13.86; S 6.46. Вычислено, %: C 50.25; H 3.21; N 13.95; S 6.39.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.** Органические люминофоры. М.: Химия. 1984. 336 с.;
   Krasovitsky B.M., Bolotin B.M. Organic Luminophores. M.: Khimiya. 1984. 336 p. (in Russian).
2. **Carofiglio T., Solari E., Floriani C., Chiesi-Villa A., Rizzoli C.** // Polyhedron. 1996. V. 15. N 24. P. 4435-4440.
3. **Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д.** Координационная химия. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 487 с.;
   Skopenko V.V., Tsivadze A.Yu., Savranskiy L.I., Garnovskiy A.D. Coordination chemistry. M.: IKTS «Akademkniga». 2007. 487 p. (in Russian).
4. **Platt J. R.** // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 484-495.
5. **Platt J. R.** // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1168-1173.
6. **Дорогов М.В., Козлова Т.М., Проскурина И.К., Сахаров В.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 3-5;
   Dorogov M.V., Kozlova T.M, Proskurina I.K., Sakharov V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 3-5 (in Russian).
7. **Fischer P.** // Chem. Ber. 1891. V. 24. N 2. P. 3185-3197.
8. **Merian E.** // Angew. Chem. 1960. V. 72. P. 766-770.
9. **Kaiser E.T., Kwok-Wing Lo** // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 4912-4918.
10. **Williams R.T.** // J. Chem. Soc. 1942. P. 708-709.
11. **Kermack W.O., Spragg W.T., Tebrich W.** // J. Chem. Soc. 1939. P. 608-610.

Кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей

УДК 541.43:542.61:543.420.62

А.З. Залов, Н.А. Вердизаде, У.Б. Абаскулиева

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА (IV) ГИДРОКСИГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ ТИОФЕНОЛА И АМИНОФЕНОЛАМИ

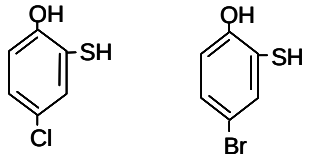
(Азербайджанский государственный педагогический университет)
e-mail: t.alizadeh@azerigazbank.com

Изучено взаимодействие ионов титана с 2-гидрокси-5-галогенпрозводными тиофенола в присутствии аминофенолов. При действии аминофенолов на гидроксигалогентиофенолят титана (pH~3,1-5,6) образуется желтое соединение, хорошо извлекающееся галогенсодержащими растворителями. Наилучшими из всех испытанных экстрагентов оказались хлороформ и дихлорэтан. Кривые светопоглощения хлороформных экстрактов сняты в интервале 300-550 нм. Хлороформный экстракт гидроксигалогентиофенолятного комплекса титана с аминофенолами имеет максимум светопоглощения при 450 - 460 нм (ε=(2.6 -3.3)·10^4). Состав комплексов определен различными спектрофотометрическими методами.

Ключевые слова: титан, аминофенолы, разнолигандные комплексы, функционально-аналитические группы, светопоглощение

Известны фотометрические методы определения титана при помощи органических оснований [1,2]. Для титана характерна реакция взаимодействия с полифенолами [3-5]. Каждая из этих реакций имеет свои характерные недостатки: комплексообразование протекает ступенчато, реагент легко окисляется и т.п. Тио- и дитиофенолы как аналитические реагенты, постоянно находятся в сфере внимания исследователей [6-10]. Это объясняется большим ассортиментом указанных соединений, а также возможностью получения новых веществ на основе хорошо изученных тиофенолов.

Синтезированы S-аналоги кислородсодержащих соединений – 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ) (I) и 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ) (II) по методике [11].



(I) (II)

Ранее нами были исследованы реакции комплексообразования некоторых *d*-переходных элементов (Mo, W, Cu и, V, Ni) с реагентами ГХТФ и ГБТФ в присутствии аминофенолов (АФ) [5-7]. Представляло интерес исследовать реакции комплексообразования титана (IV) с реагентами (I и II). Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия ГБТФ и ГХТФ с титаном (IV) в присутствии аминофенолов (АФ) и определения титана в сталях.

Из гидрофобных аминов использованы 2,6-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол ($АФ_1$), 2,6-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол ($АФ_2$), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол($АФ_3$), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол ($АФ_4$) и 4-хлор-2-(N,N-диметиламинометил)-6-тиофенилметилфенол ($АФ_5$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворы. Стандартный раствор титана (0,1 мг/мл) готовили сплавлением TiO_2 с $KHSO_4$ с последующим растворением плава в 10%-ной H_2SO_4 [12]. Стандартизацию раствора проводили гравиметрически [13]. В работе использовали 0,01 М растворы ГХТФ, ГБТФ и АФ в хлороформе. Чистоту использованных органических реагентов проверяли по температурам плавления и методами хроматографии на бумаге. Хлороформ очищали по методике [12]. Оптимальную величину pH создавали с помощью 0,1 М NaOH. Ионную силу, равную 0,1, создавали растворами NaCl или KCl.

Аппаратура. Концентрации ионов водорода водной фазы измеряли на иономере И-120.2 со стеклянным электродом. Свегопоглощение растворов измеряли на спектрофотометрах КФК-2 и СФ-26 в кюветах с толщиной слоя 0,5 и 1,0 см, соответственно, при температуре 201°С. ИК спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Методика. Экстракцию проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками. В пробирки вводили раствор титана (IV) 0.1–70 мкг с интервалом 10 мкг, создавали оптимальные pH (0,3-0,4 мл 0,1 М NaOH) и значение ионной силы

0.1. Добавляли 2,5-3,0 мл 0,01 М ГХТФ или ГБТФ, 2,0-2,5 мл 0,01 М АФ в хлороформе. Общий объем раствора доводили до 25 мл водой и встряхивали 2 мин. После расслаивания органический слой отделяли от водного и измеряли его светопоглощение на КФК-2 при 440 нм.

Определение знака заряда однороднолигандных комплексов. Гидроксигалогенопроизводные тиофенолов (**ГГТФ**) в условиях опытов образуют окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10П показали анионный характер комплексов. При изучении электромиграции данных комплексов было установлено, что окрашенные в желто-зеленый цвет галогентиофенольные комплексы титана (IV) перемещаются к катоду. При изучении знака заряда однороднолигандных комплексов методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему аминофенолов наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

Определение константы диссоциации ГГТФ. Константы диссоциации ГХТФ и ГБТФ определяли методами распределения и растворимости. Исходя из того, что протон из фенольного гидроксила отщепляется довольно трудно (pK = 10) и введением в молекулу группы, имеющей подвижный водород, этот процесс еще более затрудняется, можно допустить, что для ГГТФ при низких значениях pH водного раствора, имеет место равновесие, связанное с диссоциацией только сульфгидрильного водорода. Было установлено, что значения констант диссоциации, найденные в интервале pH 4,8 – 5,9 отличаются незначительно и изменяются в интервале pH 4,9 – 5,3. Средняя величина pK_{SH} = 5,1 для ГХТФ (для ГБТФ – 5,5). Исходя из экспериментальных данных по распределению ГГТФ между водой и органическими растворителями вычислен pK_{OH}. Средняя величина pK_{OH} = 10,6 для ГХТФ в интервале pH 8 – 10 (для ГБТФ – 10,9) [14 - 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор экстрагента. Гидроксигалогентиофенолятные соединения титана (IV) не экстрагируются неполярными растворителями. Для экстракции разнолигандных комплексов типа $[MeX_n]^{m-}$ гидрофобными аминами пригодны галогенпроизводные углеводородов, которые являются наилучшими экстрагентами для этих соединений. Для экстракции комплексов были апробированы хлороформ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, диэтиловый эфир, *н*-бутанол и др. органические растворители и их смеси. Для экстракции РЛК титана (IV) с ГГТФ и АФ в качестве экстрагента бромоформ не использовали, из-за его высокой фотохимической чувствительности. Наиболее эффективным в смысле максимальной степени извлечения Ti (IV) в виде РЛК и быстрого достижения равновесия является хлороформ. Как видно из табл. 1, хлороформ позволяет экстрагировать 98,4-98.8 % Ti(IV) в виде РЛК. При этом природа аминофенолов ощутимо не влияет на экстракцию титана. Содержание титана в органической фазе после реэкстракции определяли фотометрически хромотроповой кислотой, а в водной фазе – по разности [16]. Максимум светопоглощения экстрактов РЛК титана (IV) с ГГТФ и аминофенолом не изменяется при изменении соотношения титана и реагентов, что говорит об образовании одного вида комплекса.

Таблица 1

Экстракция РЛК комплексов Ti (IV) с ГГТФ и АФ с органическими растворителями. $C_{Ti\,(IV)}=2.5\cdot10^{-5}$ моль/л
***Table 1.* Extraction of different ligands complexes of Ti (IV) with hydroxyhalogen derivatives of thiophenols and amino phenol by organic solvents. GBTF C_{Ti} (IV) = $2.5\bullet10^{-5}$ mol/l**

Растворитель	Степень извлечения (%) РЛК									
	$АФ_1$		$АФ_2$		$АФ_3$		$АФ_4$		$АФ_5$	
	ГХТФ	ГБТФ	ГХТФ	ГБТФ	ГХТФ	ГБТФ	ГХТФ	ГБТФ	ГХТФ	ГБТФ
$CHCl_3$	98,7	98,8	98,6	98,7	98,6	98,7	98,4	98,5	98,4	98,5
$C_2H_4Cl_2$	98,2	98,3	98,3	98,4	98,3	98,4	98,3	98,3	98,2	98,3
C_6H_5Cl	97,1	97,3	97,2	97,3	97,3	97,3	97,2	97,3	97,2	97,2
C_6H_6	92,3	92,3	92,3	92,4	92,1	92,3	91,4	92,1	92,4	92,4
$C_6H_5CH_3$	80,5	80,8	80,4	80,5	80,2	80,4	80,5	80,6	80,3	80,6
CCl_4	55,9	56,3	55,6	55,8	55,6	55,9	55,1	55,4	55,8	55,8
C_6H_{12}	76,2	76,2	77,1	77,3	76,4	76,8	76,3	76,3	76,8	76,8

Влияние pH водной фазы. На образование РЛК титана (IV) с ГГТФ и аминофенолами влияет pH раствора. Оптимальную величину pH раствора создавали с 0,1 М NaOH. Изучение зависимости светопоглощения от pH показывает, что РЛК титана (IV) образуются при pH 1,7-5,5, опти-

ческая плотность не меняется в интервале pH 3,0-5,0 (табл. 2). С увеличением кислотности экстракция разнолигандного комплекса уменьшается из-за уменьшения концентрации ионизированной формы ГГТФ. Влияние кислотности раствора на комплексообразование представлено на рис. 1.

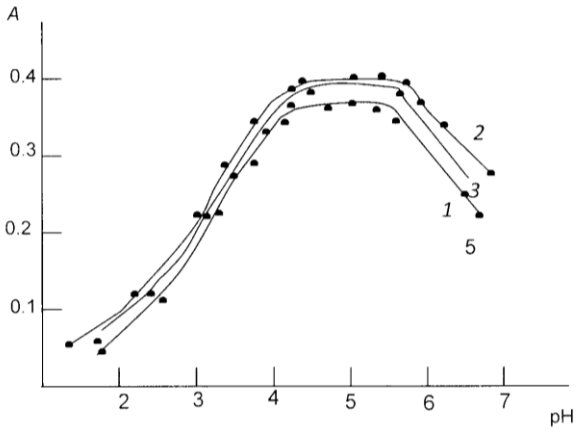


Рис. 1. Зависимость оптической плотности РЛК титана от pH водных фаз: *1*–Ti [(ГХТФ)$_2$](АФ1H)$_2$; *2*– Ti [(ГХТФ)$_2$](АФ$_2$H$_2$), *3*–Ti [(ГХТФ)$_2$](АФ$_3$H$_2$); $C_{Ti\,(IV)=}$2.5·10-5 M; $C_{ГГТФ}$=(1,0-1,2)·10^{-3} M; $C_{АФ}$=(0,8-1,0)·10^{-3} M; КФК-2, λ=440 нм, l=0.5см

Fig. 1. The dependence of the optical density of titanium different ligands complexes on pH of the aqueous phase: *1*–Ti [(GHTF)$_2$](AF$_1$N)$_2$; *2*-Ti [(GHTF)$_2$](AF$_2$H$_2$), *3*-Ti [(GHTF)$_2$] (AF$_3$H$_2$); $C_{Ti\,(IV)}$ = =2.5·10^{-5} M; C_{GGTF} = (1,0-1,2)·10^{-3} M; C_{AF} = (0,8-1,0) ·10^{-3} M; KFK-2, λ=440 nm, l= 0.5 sm

Титан начинает взаимодействовать с ГГТФ при pH>1.5. В начале с увеличением кислотности исходного раствора экстракция Ti (IV) возрастает, а при дальнейшем увеличении постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированной формы ГГТФ и, вероятнее всего, в растворе он находится в недиссоциированном виде. При повышении pH≥7 экстракция комплексов практически не наблюдается, что, видимо, связано с понижением степени протонизации АФ и гидролизом титана. Дальнейшее исследование проводилось при pH 4.0.

АФ образуют разнолигандные соединения, окрашенные в желтый цвет; максимальное светопоглощение наблюдается при 450-460 нм. Комплексообразование сопровождается батохромным сдвигом на 175 нм. Так как хлороформный раствор ГГТФ максимально поглощает при 285 нм, комплексы с реагентами (I и II) обладают высокой контрастностью (рис. 2).

При взаимодействии титана (IV) с ГХТФ светопоглощение экстрактов РЛК титана (IV) с ГГТФ и АФ не изменяется при изменении соотношения титана и реагентов, что говорит об образовании одного вида комплекса. Молярные коэффициенты поглощения разнолигандных комплексов титана составляют ε_k=(2,6–3,3)·10^4.

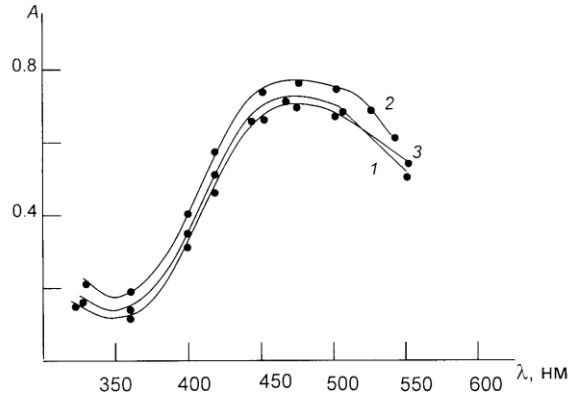


Рис. 2. Зависимость оптической плотности РЛК титана от длины волны: *1*–Ti[(ГХТФ)$_2$](АФ$_1$H)$_2$, *2*–Ti[(ГХТФ)$_2$](АФ$_2$H$_2$), *3*–Ti[(ГХТФ)$_2$](АФ$_3$H)$_2$; $C_{Ti(IV)=}$2.5·10^{-5} M; $C_{ГГТФ}$=(1,0-1,2)·10^{-3} M; $C_{АФ}$=(0,8-1,0)·10^{-3} M; СФ-26, l =1.0 см

Fig. 2. The dependence of the optical density of titanium different ligands complexes on the wavelength: *1*-Ti [(GHTF)$_2$](AF$_1$N)$_2$, *2*-Ti [(GHTF)$_2$](AF$_2$H$_2$), *3*-Ti[(GHTF)$_2$] (AF$_3$N)$_2$; $C_{Ti\,(IV)_=}$ =2.5·10^{-5} M; C_{GGTF} = (1.0-1.2) ·10^{-3} M; C_{AF} = (0.8-1.0) ·10^{-3} M, SF-26, l =1.0 sm

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. Для образования и экстракции РЛК Ti (IV)-ГГТФ-АФ необходимы (1,0-1,2)·10^{-3} М и (0,8-1,0)·10^{-3} М концентрации ГГТФ и АФ соответственно. РЛК титана с ГГТФ и аминофенолами полностью образуются через 5 мин. После добавления реагентов оптическая плотность не изменяется в течение 3 суток. Соблюдение закона Бера для хлороформных экстрактов наблюдается в интервале концентраций титана 0.2-12 мкг/мл, что позволяет использовать их для спектрофотометрического определения титана. Составлены уравнения градуировочных графиков (табл. 2).

Таблица 2

Уравнения градуировочных графиков для РЛК титана (IV)

Table 2. **The equations of calibration graphs for different ligands complexes of titanium (IV)**

Комплексы	ГХТФ		ГБТФ	
	уравнения градуировочных графиков	Подчинение закону Бера мкг/мл	уравнения градуировочных графиков	Подчинение закону Бера мкг/мл
TiO (ГГТФ)$_2$] (АФ$_1$H$_2$)	0.025 + 0.0132*x*	0.2–16	0.020 + 0.0128*x*	0.2–16
TiO [(ГГТФ)$_2$](АФ$_2$H$_2$)	0.024+ 0.016*x*	0.2–13	0.016 + 0.0128*x*	0.2–14
TiO (ГГТФ)$_2$] (А Ф$_3$H)$_2$	0.020 + 0.0132*x*	0.2–15	0.020 + 0.0132*x*	0.2–14
TiO [(ГГТФ)$_2$](АФ$_4$H)$_2$	0.018 + 0.0154*x*	0.2–13	0.016 + 0.0152*x*	0.2–15
TiO [(ГГТФ)$_2$](АФ$_5$H)$_2$	0.020 + 0.0128*x*	0.2–12	0.018 + 0.0128*x*	0.2–13

Состав компонентов и механизм комплексообразования. Для максимального развития окраски требуются небольшие избытки ГГТФ и АФ. Молярные соотношения компонентов в РЛК установлены методами сдвига равновесия, относительного выхода и прямой линии [17]. Готовили две серии растворов. В первой серии при постоянной концентрации титана ($2.5\cdot10^{-5}$ моль/л) и ГГТФ ($C_{ГГТФ}=(1,0\text{-}1,2)^{-3}$ М) прибавляли переменные концентрации АФ ($(0,8\text{-}1,0)\cdot10^{-3}$ М). Во второй серии к постоянному объему раствора титана (IV) и АФ прибавляли различные количества ГГТФ. Создавали оптимальную кислотность и общий объем приготовленных растворов доводили до 25 мл дистиллированной водой. Образование РЛК можно представить следующим образом. Ионы титана при взаимодействии с двумя молекулами ГГТФ образуют двухзарядные анионные комплексы, которые экстрагируются двумя молекулами протонированного АФ (рис. 3). $АФ_1$ и $АФ_2$ входят в состав комплекса в дважды протонированном виде, так как они имеют в молекуле два атома азота, способных к протонированию при указанной кислотности.

ИК спектры ГГТФ характеризуются полосой поглощения в области 3200–3600 $см^{-1}$ с максимумом около 3450 $см^{-1}$, относящейся к ν_{OH}. Сильная полоса в области 2580–2600 $см^{-1}$ весьма характерна для ν_{SH}. В ИК спектрах комплексов исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 $см^{-1}$, наблюдаемой в спектре ГГТФ, показывает, что титан связывается через атом серы. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3200–3600 $см^{-1}$ с максимумом при 3450 $см^{-1}$ и появление малоинтенсивных полос в области 3690–3700 $см^{-1}$ показывают, что ОН-группы принимают участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии [18].

Химизм реакции. Для выяснения химизма процесса комплексообразования необходима информация о вытесняемых при реакции ионах водорода из функционально-аналитических групп ГГТФ, а также о формах катиона титана, вступающих во взаимодействие с реагентами. При определении числа вытесняемых протонов применяли расчетно-экспериментальный метод Назаренко [19].

Полученные результаты указывают, что при образовании разнолигандных комплексов координирующим ионом является ион TiO^{2+}, который замещает в каждой молекуле ГГТФ по одному протону ($2n$=2). На основании полученных данных и результатов других работ [8, 10] можно предположить, что TiO^{2+} присоединяется к каждой молекуле ГГТФ через атом серы тиольной группы с выделением протона и координируется через атом кислорода гидроксильной группы.

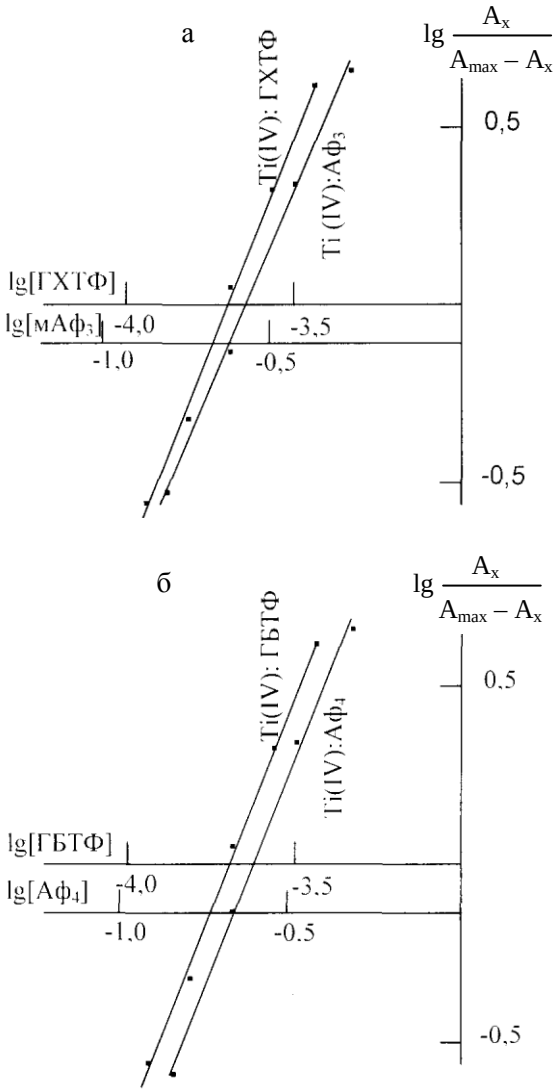


Рис. 3. Определение состава РЛК методом сдвига равновесия для а–Ti-ГХТФ-$АФ_3$; б–Ti-ГБТФ-$АФ_4$.$C_{Ti\,(IV)}=2.5\cdot10^{-5}$ М; СФ-26, l= 1.0 см

Fig. 3. Determination of titanium different ligands complexes with the method of shifting the equilibrium for a-Ti-GHTF-AF_3; б-Ti-GBTF-AF_4. $C_{Ti\,(IV)} = 2.5\cdot10^{-5}$ M, SF-26, l = 1.0 sm

Вычисления констант равновесия и экстракции. Распределение разнолигандного комплекса между водной и органической фазами характеризуется соответствующей константой распределения

$$[TiO(ГГТФ)_2]^{2-}+2(АФН^+) \leftrightarrows [TiO(ГГТФ)_2](АФН^+)_2$$

Поскольку коэффициент распределения (D) равен

$$D=\frac{\left\{\left[TiO\left(ГГТФ\right)_2\right]\left(АФН^+\right)\right\}_{ор}}{\left[TiO\left(ГГТФ\right)_2\right]^{2-}_{в}}$$

то

$$K_Р=\frac{D}{\left[АФН^+\right]^2}.$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$lgK_p = lgD - 2lg[АФН^+],$$

а в случае $АФ_1$ и $АФ_2$

$$lg\ K_p = lgD - lg\ [АФН_2^{2+}]$$

Результаты вычисления константы равновесия реакции приведены в табл. 4.

Константу экстракции вычисляли по уравнению

$$lgK_{ex} = lgD - 2lg[ГТБФ^{2-}] - 2lg[АФ_3Н^+]$$

Величина lgK_{ex} для ГБТФ равна 9,54 (табл. 3). Для других комплексов $lgK_{эк}$ вычислены аналогично (табл.4).

Таблица 3

Константа равновесия реакции образования разнолигандного комплекса Ti (IV) с ГБТФ и $АФ_3$

***Table 3.* The equilibrium constant for formation reaction of different ligands complexe of Ti(IV) with 2-hydroxy-5-bromothiophenol and aminophenol**

$C_{АФ}$	$C_{ГБТФ}$	R	D	lg $K_{эк}$
0,006	0,002	95	3,00	10,319
0,008	0,004	96	3,54	9,539
0,012	0,0060	98	4,26	8,915

Таблица 4

Аналитические характеристики методик определения Ti (IV) с ГГТФ и АФ

***Table 4.* Analytical parameters of methods for determining Ti (IV) with hydroxyhalogen derivatives of thiophenols and aminophenol**

Комплексы	Интервал pH максимальной экстракции		λ_{max}, нм		$\varepsilon \cdot 10^{-4}$,		lg $k_{равн}$		lg $k_{эк}$	
	ГХТФ	ГБТФ	ГХТФ	ГБТФ	ГХТФ	ГБТФ	ГХТФ	ГБТФ	ГХТФ	ГБТФ
Ti $[(ГГТФ)_2](АФ_1Н_2)$	3,9-5,5	4,2-5,6	460	458	2,8	2,6	8,45	7,96	9,43	9,55
Ti $[(ГГТФ)_2](АФ_2Н_2)$	4,0-5,4	4,4-5,5	455	452	3,3	3,2	8,32	7,83	9,61	9,53
Ti $[(ГГТФ)_2](АФ_3Н)_2$	4,1-5,6	3,1-5,2	460	457	2,7	2,7	9,15	9,01	9,54	9,44
Ti $[(ГГТФ)_2](АФ_4Н)_2$	3,8-5,3	3,5-5,1	450	455	3,1	3,0	9,32	9,01	9,21	9,32
Ti $[(ГГТФ)_2](АФ_5Н)_2$	3,7-5,5	3,8-5,3	458	456	2,6	2,6	9,37	9,24	9,14	9,26

Влияние посторонних ионов. Влияние посторонних ионов оценивали фактором селективности, т.е. предельно допустимым мольным отношением ион : титан, при котором ошибка определения титана не превышает 1.2%.

Результаты определения титана с ГХТФ и $АФ_1$ в присутствии посторонних ионов приведены в табл. 5. В оптимальных условиях изучено влияние некоторых ионов металлов, а также маскирующих веществ на экстракционно - спектрофотометрическое определение титана. Как показали предварительные опыты, Fe(III), Hg(II), Cu(II) и Cr(VI) мешают определению титана ввиду того, что их окситиофеноляты в присутствии гидрофобного амина извлекаются хлороформом. Но предварительное прибавление раствора тиосульфата натрия, восстанавливающего указанные катионы до низших степеней валентности, устраняет это мешающее влияние. Мешающее влияние молибдена и вольфрама устраняли действием комплексоната цинка и щавелевой кислотой соответственно. Не мешают определению титана также значительные количества щелочных, щелочноземельных элементов и РЗЭ, большие количества F^-, Cl^-, SCN^-, SO_4^{2-}.

Мольные отношения сопутствующих ионов, при которых отклонения результатов измерения от результатов для чистого раствора титана достигают Sr=0.03 (*n*=3). Как видно из табл. 5, определение титана в присутствии ряда элементов проводится с достаточной точностью.

Таблица 5

Влияние посторонних ионов на определение 50 мкг титана (*n* =3) в виде РЛК с ГХТФ и $АФ_1$

***Table 5.* Effect of foreign ions on the determination of 50 μg of titanium (n = 3) in the form of different ligands complexes with 2-hydroxy-5-chlorthiophenol and aminophenol**

Ион	Мольное соотношение Ti (IV):ион	Маскирующий реагент	Найдено Ti, мкг	$S_r \cdot 10^2$
Cu(II)	1:20		50,6	2,3
Fe(III)	1:50		50,4	4,2
Al(III)	1:100		50,0	1,5
Bi(III)	1:40		49,5	4,5
Mo(VI)	1:50		49,7	2,4
Cr(VI)	1:70		49,6	2,3
Co(II)	1:55		50,4	4,2
Ni(II)	1:50		50,0	1,5
Zr(IV)	1:70		49,6	2,3
V(IV)	1:40		50,0	1,5
W(VI)	1:40	NaF	50,5	4,2
Nb(V)	1:45		50.0	1,5
Ta(V)	1:45	Винная	49,6	2,3
Hg(II)	1:35	кислота	49,7	2,4
Na,K	1:1500	NaF	50,0	1,5
Ca	1:800	NaF	50,0	1,5
Mg	1:900	Na_2SO_3	50,0	1,5
Be	1:700		50,5	4,2
Zn	1:600		50,0	1,5

Полученные результаты доказывают возможность экстракционно-спектрофотометриче-

ского определения титана в присутствии многих ионов без отделения титана или сопутствующих ионов.

Построение градуировочного графика. В делительные воронки вводят титан (10-70 мкг), 2,5-3,0 мл 0,01 М ГХТФ или ГБТФ, 2,0-2,5 мл 0,01 М АФ в хлороформе. Для создания оптимального pH добавляют 0,3-0,4 мл 0,1 М NaOH, встряхивают 5 мин, разбавляют до 25 мл дистиллированной водой. Через 10 минут после смешивания растворов органический слой отделяют от водного и оптическую плотность органической фазы измеряют на КФК-2 при λ=440 нм относительно экстракта холостого опыта.

ГГТФ рекомендован нами для фотометрического определения титана в сталях.

Определение титана в сталях. Навеску стали (0.2–0.32 г) растворяли в фарфоровой чашке в 15 мл H_2SO_4 (1:3) до полного прекращения выделения пузырьков газа, затем приливали 3 мл конц. HNO_3 и упаривали до выделения густого белого дыма. Чашку охлаждали, содержимое растворяли в воде и переносили в мерную колбу емкостью 100 мл. После этого в мерную колбу емкостью 50 мл отбирали пипеткой 5-8 мл (в зависимости от содержания титана) исследуемого раствора, приливали раствор $Na_2S_2O_3$ до полного восстановления железа (проверка с NH_4SCN). Дальше титан определяли как указано в методике. Количество титана в аликвотной части находили по градуировочному графику.

Результаты определения титана в сталях приведены в табл. 6.

Таблица 6

Определение титана (IV) в виде РЛК с ГБТФ и $АФ_3$ в сталях (*n*=5, *P*=0,95)

***Table 6.* Determination of titanium (IV) in the form of different ligands complexes with 2-hydroxy-5-bromothiophenol and aminophenol in steels (*n*=5, *P*=0.95)**

Стандартный образец	Содержание Ti (IV),%		$x \pm \frac{t_\alpha S}{\sqrt{n}}$
	По паспорту	Найдено, $\bar{X}$	
Сталь 127[a]	0,09	$0,08 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,04$
Сталь 218	0,34	$0,35 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,02$
Сталь 52-2	0,57	$0,57 \pm 0,04$	$0,36 \pm 0,03$

Примечание: состав стали 127[a] %: Mn- 1,58, Cr- 1,72, Ni- 0,12; состав стали 218 %: Mn- 0,50, Cr- 18,29, V- 0,49; состав стали 52-2 %: Mn- 0,99, Cr- 18,11, Ni- 10,74, Cu- 0,22
Note: 127 steel composition (%) Mn-1.58, Cr -1.72, Ni -0,.12; 218 steel composition (%) Mn- 0.50, Cr- 18.29, V- 0.49; 52-2 steel composition (%)Mn- 0.99, Cr- 18.11, Ni- 10.74, Cu- 0.22

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бабко А.К., Волкова А.И.** // Журн.аналит.химии. 1960. № 15. С. 587;
   Babko A.K., Volkova A.I. // Zhurn. Analit. Khimii. 1960. N 15. P. 587. (in Russian).
2. **Бабко А.К., Гордеева Л.М.** // Укр. хим. журн. 1960. № 26. С. 762;
   Babko A.K., Gordeeva L.M. // Ukr. Khim. Zhurn. 1960. N 26. P. 762 (in Russian).
3. **Бабко А.К., Попова О.И.** // Журн.неорг.химии. 1957. № 2. с. 147;
   Babko A.K., Popova O.I. // Zhurn. Neorgan. Khimii. 1957. N 2. P. 147 (in Russian).
4. **Бусев А.И., Ализаде Т.Д., Соловьева Н.Г** // Журн. аналит. химии. 1972. № 27. С. 692;
   Busev A.I., Alizade T.D., Solovyeva N.G. // Zhurn. Analit. Khimii. 1972. N 27. P. 692 (in Russian).
5. **Вердизаде Н.А., Залов А.З., Кулиев К.А.** // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 4. С. 371;
   Verdizade N.A., Zalov A.Z., Kuliev K.A. // Zhurn. Analit. Khimii. 2000. V. 55. N 4. P. 371 (in Russian).
6. **Кулиев К.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 38-42;
   Kuliev K.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 38-42 (in Russian).
7. **Залов А.З.** // Азерб. хим. журн. 2009. № 4. С. 89;
   Zalov A.Z. // Azerb. Khim. Zhurn. 2009. N 4. P. 89 (in Russian).
8. **Вердизаде Н.А., Залов А.З., Магеррамов А.М., Абаскулиева У.Б.** // Азерб. хим. журн. 2010. № 3. С. 20.;
   Verdizade N.A., Zalov A.Z., Magerramov A.M., Abaskulieva U.B. // Azerb. Khim. Zhurn. 2010. N 3. P. 20 (in Russian).
9. **Вердизаде Н.А., Залов А.З., Магеррамов А.М., Абаскулиева У.Б., Искендеров М.Г.** Мат. IV Межд. Конф. Экстракция органических соединений. Воронеж. ЭОС-2010. С. 174;
   Verdizade N.A., Magerramov A.M., Zalov A.Z., Abaskuliyev U.B., Ibragimov G.I. Proceedings of IV Int. Conf. Extraction of Organic Compounds. Voronezh. 2010. P. 174 (in Russian).
10. **Вердизаде Н.А., Залов А.З., Магеррамов А.М., Абаскулиева У.Б.** // Азерб. хим. журн. 2010. № 2. С. 75;
    Verdizade N.A., Zalov A.Z., Magerramov A.M., Abaskuliev U.B. // Azerb. Khim. Zhurn. 2010. N 2. P. 75 (in Russian).
11. **Кулиев А.М., Алиев Ш.Р., Мамедов Ф.Н., Мовсумзаде М.М.** // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. № 2. С. 426;
    Kuliev A.M., Aliev Sh.R., Mamedov F.N., Movsumzade M.M. //Zhurn. Organ. Khimii. 1976. V. 12. N 2. P. 426. (in Russian).
12. **Коростелев П.П.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: АН СССР. 1961. 229 с.;
    Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical-analytical studies. M.: AN SSSR. 1961. 229 p. (in Russian).
13. **Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И**. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия. 1999. 651 с.;
    Gillebrand V.F., Lendel G.E., Braiyt G.A. Gofman D.I. Practical guide on inorganic analysis. M.: Khimiya. 1999. 651 p. (in Russian).
14. **Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.** Экстракция металлов ацилпиразолонами. М.: Наука, 1977. 144 с.;
    Zolotov Yu.A., Kuzmin N.M. Metal extraction by acylpyrazolones. M.: Nauka. 1977. 144 p. (in Russian).

15. **Шевченко Ф.Д., Малышева А.Н.** Сб. Аналитическая химия и экстракционные процессы. Киев: Наукова Думка. 1970. С. 47.;
Shevchenko F.D., Malysheva A.N. Paper collection Analytical Chemistry and Extraction Processes Kiev.: Naukova Dumka. 1970. P. 47. (in Russian).
16. **Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вьюнш Г.** Комплексные соединения в аналитической химии. М.: 1975. 531 с.;
Umland F., Yansen A., Tiring D., Vyunsh G. Complex compounds in analytical chemistry. M.: 1975. 531 p. (in Russian).
17. **Булатов М.М., Калинкин И.П**. Практическое руководство по фото-колориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М. Л.: Химия. 1972. С. 195;
Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Practical guide on photo-colorimetric and spectrophotometric methods of analysis. M.-L.: Khimiya. 1972. P. 195 (in Russian).
18. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ. 1963. 500 с.;
Bellami L. IR spectra of complex molecules. M.: IL. 1963. 500 p. (in Russian).
19. **Назаренко В.А**. // Тр. комиссии по аналит.химии. АН СССР. М.: Наука. 1969. Т. 17. С. 22;
Nazarenko B.A. // Tr. Komis. po Analit. Khimii AN SSSR. M.: Nauka. 1969. V. 17. P. 22 (in Russian).

УДК 544(547.211 + 546.13)

А.О. Кондратьева*, А.В. Краснощёков, А.И. Ермаков***

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕТАНА С ХЛОРОМ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 298 ДО 1300 К

(*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева,
**ООО «НТО "Терси-М"»)
e-mail: aermakov.dialog@nirhtu.ru

Квантово-химически рассчитаны энергии Гиббса 27 реакций, сопутствующих взаимодействию метана с хлором при температурах от 298 до 1300 К. Подтверждена достоверность полученных результатов. Выявлены невозможные, возможные и протекающие реакции. Показано, что термодинамически вероятно протекание и радикальных, и молекулярных реакций.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, метан, хлор, энергия Гиббса, радикальные и молекулярные реакции

При горении метана в кислороде, в зависимости от условий, образуются наночастицы углерода с удельной поверхностью до 1000 $м^2/г$ в виде конгломератов размером 20-120 нм и нитей длиной ~900 нм и толщиной 30-35 нм [1]. Горение метана в хлоре также позволяет получать высокодисперсный углерод, но протекает при более низких температурах [2-4]. К тому же, на стадии сгорания не образуются многочисленные кислородсодержащие соединения, что, в принципе, может способствовать формированию более однородной структуры получаемого углерода. Поэтому данный процесс привлекает внимание как перспективный метод получения технического углерода (ТУ, сажи) высокой степени дисперсности. Хотя хлорирование метана и его хлорпроизводных считается одним из наиболее тщательно изученных процессов [5], получение ТУ из метана в хлоре остается мало изученным. Более того, в настоящее время отсутствует единая теория и общепринятый механизм образования ТУ и в других процессах его получения [6].

Данная работа посвящена изучению механизма образования технического углерода в результате взаимодействия метана и хлора, описанного в заявке [4].

Согласно патентуемому изобретению, способ получения наноуглерода включает подачу газообразных метана и хлора в каналы форсунки, установленной в камере реактора, зажигание метана с хлором с образованием диффузионного пламени, охлаждение внутренних стенок камеры реактора в зоне горения диффузионного пламени потоком воды, осаждение продуктов окислительной конденсации метана, сепарацию суспензии, содержащей твердые частицы углерода, и извлечение целевого продукта. Этот способ предусматривает существенно новую совокупность и после-

довательность операций, а также оптимальный уровень технологических параметров [4].

При сжигании метана в хлоре, кроме формирования твердой углеродной фазы различной структуры, протекают многочисленные химические реакции образования других углеводородов, их хлорпроизводных, хлоруглеродов и др. соединений. Так в полученном по методу [3] образце ТУ идентифицировано почти 200 соединений (рис. 1). Среди них в наибольшем количестве содержатся пентахлорбензол, изомеры хлорбензоилхлорида, дихлорацетофенон, ацетофенон и др. Отдельные соединения обладают высокой токсичностью. Поэтому актуальна оптимизация технологии получения ТУ с целью регулирования относительного содержания в нем различных аллотропных форм углерода, уменьшения образования нежелательных соединений [7]. Это возможно при полном понимании механизма основных и сопутствующих реакций процесса.

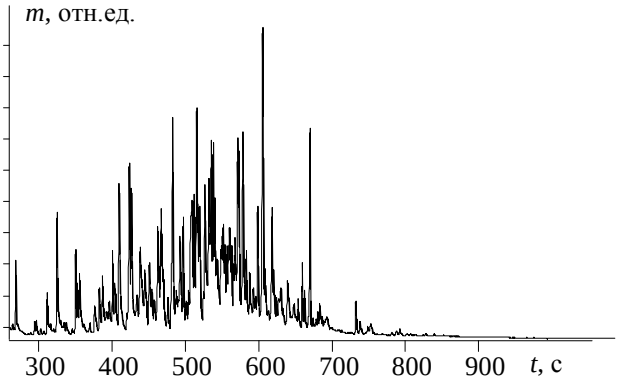


Рис. 1. Хроматограмма образца водной вытяжки из образца ТУ, синтезированного по методике [4] и выдержанного в атмосфере азота при 473 K в течение 4 час.
Fig. 1. Chromatogram of sample of aqueous extract from the sample W, which was synthesized by the method [4] and was aged in a nitrogen atmosphere at 473 K for 4 hours.

По одному из возможных механизмов высокодисперсный ТУ получается через стадии образования хлор-радикалов, затем радикалов в результате отщепления атомов водорода от молекулы метана, образования производных ацетилена и последующего образования углеродных циклических соединений со структурой бензола, нафталина и других конденсированных ароматических углеводородов, достигая атомного соотношения C/H в продуктах до 10/1 и более. Далее эти кольца конденсируются с образованием структур графита и других аллотропных модификаций углерода (графенов, фуллеренов и др) [8].

Для конкретизации механизма обсуждаемого процесса, прежде всего, необходимо термодинамическое обоснование и выявление наиболее важных из конкурирующих реакций процесса. Целью настоящей работы является сравнительная оценка квантово-химическими методами термодинамической вероятности осуществления (по энергии Гиббса) сопутствующих реакций в практически важном интервале температур обсуждаемого процесса от 298 до 1300 K. Поскольку дальнейшее изучение данного процесса предполагает рассмотрение крупных молекулярных систем углерода и их хлорпроизводных, необходима оценка достоверности квантово-химических расчетов. Хотя расчеты полуэмпирическими методами AM1 и PM3, в силу их быстродействия, широко применяются для изучения аллотропных форм углерода [9, 10], оценка точности расчета изменения энергий Гиббса в реакциях, а также при разных температурах, не проводилась. То же самое заключение справедливо и для более строгих неэмпирических расчетов [11].

В настоящей работе полуэмпирические квантово-химические расчеты выполнены методом PM3 [12] по программе HyperChem [13]. Основные расчеты выполнены методом теории функционала плотности с обменно-корреляционными функционалами PBE и BLYP в базисном наборе 3z по квантово-химической программе Priroda [14, 15].

При расчетах значений термодинамических функций состояния вклады различных форм движения в статистическую сумму состояний находились стандартным образом. Электронные вклады находились отдельно с учетом спинового и орбитального вырождения электронных состояний и энергий их первых возбужденных состояний.

Достоверность получаемых при квантово-химических расчетах данных проверялась сравнением их со значениями энергий Гиббса реакций, рассчитанных на основании экспериментальных справочных данных [16, 17]. Однако существует проблема качества баз экспериментальных термохимических данных [18]. Это видно и из данных табл. 1, где рассчитанные экспериментальные энергии Гиббса реакций по данным [16] и [17], нередко существенно отличаются друг от друга. Это указывает на трудность точного определения экспериментальным путем ряда термодинамических функций состояния и делает еще более актуальным квантово-химическое определение их значений.

Представленные в табл. 1 выборочные анизодесмические реакции, которые предположительно лежат в основе механизма образования технического углерода в результате взаимодействия метана и хлора, являются наиболее «трудными» для достаточно точного квантово-химиче-

ского расчета тепловых эффектов и, соответственно, энергий Гиббса.

Таблица 1

Энергии Гиббса отдельных реакций при 298,15 К, рассчитанные по экспериментальным термохимическим данным и квантово-химическими методами, и ошибки расчета, кДж/моль

Table 1. **The Gibbs energies of separate reactions at 298.15 K calculated on the experimental thermo chemical data and by quantum-chemical methods and errors of the calculation, kJ/mol**

№	ΔG^0_{298}, кДж/моль					±Δ по отношению к данным из [16]		
	PM3	PBE /3z	BLYP/ 3z	Эксп. [15]	Эксп. [16]	PM3	PBE /3z	BLYP /3z
1	$CH_4 \rightarrow CH_3^* + H^*$							
	358	392	390	390	399	41	7	8
2	$CH_3^* \rightarrow CH_2^{**} + H^*$							
	344	423	459	451	422	78	-1	-38
3	$CH_2^{**} \rightarrow CH^{***} + H^*$							
	435	409	354	380	401	-34	-8	47
4	$CH^{***} \rightarrow C^{****} + H^*$							
	284	310	314	312	312	28	2.	-2
5	$Cl^* + H^* \rightarrow HCl$							
	-331	-399	-391	-403	-404	-73	-5	-13
6	$Cl_2 \rightarrow 2Cl^*$							
	149	230	202	210	211	61	-20	9
7	$CH_4 + Cl^* \rightarrow CH_3^* + HCl$							
	28	-8	-1	-13	-5	-33	2	-4
8	$CH_3^* + Cl^* \rightarrow CH_2^{**} + HCl$							
	15	23	69	48	18	3	-5	-51
9	$CH_2^{**} + Cl^* \rightarrow CH^{***} + HCl$							
	106	10	-37	-23	-3	-109	-13	34
10	$CH^{***} + Cl^* \rightarrow C^{****} + HCl$							
	-46	-89	-77	-91	-92	-46	-2	-15
11	$CH_3^* + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^*$							
	-80	-88	-90	-94	-102	-22	-14	-12
12	$CCl^{***} + Cl_2 \rightarrow CCl_2^{**} + Cl^*$							
	-86	-88	-82	-108	-92	-6	-3	-10
13	$CCl_3^* + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl^*$							
	-48	-9	-3	-115	-49	-1	-41	-46
Средняя ошибка: абсолютная, кДж/моль						43	10	21

Видно, что метод PM3 приводит к ошибкам расчета в среднем в 5 раз превышающим экспериментальные ошибки определения тепловых эффектов (~10 кДж/моль). Только расчеты методом PBE/3z приводят, в среднем, к сопоставимым с экспериментом ошибкам. Метод BLYP/3z для некоторых реакций показывает лучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных. Однако, в целом, он почти в два раза менее точен, чем метод PBE/3z. Характер изменения энергий Гиббса при переходе от одной реакции к другой также лучше передается методом PBE/3z. Действительно мера достоверности линейной корреляции между рассчитанными и экспериментальными по [17] энергиями Гиббса реакций (табл. 1) составила для метода PBE/3z 0.996, для метода BLYP 0.987 и метода PM3 0.958. В целом, все рассчитанные тремя методами значения качественно одинаково согласуются с экспериментальными данными.

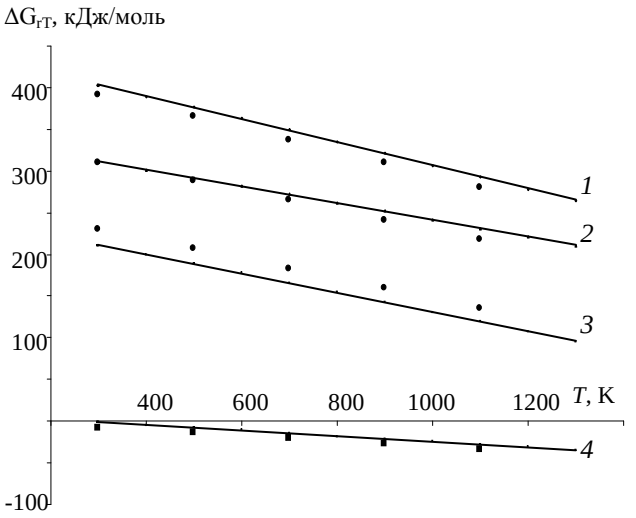


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса некоторых реакций процесса взаимодействия метана с хлором от температуры.
1- $CH_4 \rightarrow CH_3^* + H^*$, *2*- $CH^{***} \rightarrow C^{****} + H^*$, *3*- $Cl_2 \rightarrow 2Cl^*$, *4*- $CH_4 + Cl^* \rightarrow CH_3^* + HCl$
Энергии Гиббса вычислены исходя из экспериментальных термохимических данных, представленных в базе Ивтантермо [18] (сплошные линии), расчетов методом PBE/3z (точки).
Fig. 2. The dependence of Gibbs energy of some reactions of interaction of methane with chlorine on the temperature.
1- $CH_4 \rightarrow CH_3^* + H^*$, *2*- $CH^{***} \rightarrow C^{****} + H^*$, *3*- $Cl_2 \rightarrow 2Cl^*$, *4*- $CH_4 + Cl^* \rightarrow CH_3^* + HCl$
The Gibbs energies were calculated on the base of experimental thermo chemical data presented in the database IVTANTHERMO [18] (solid lines), calculations by PBE/3z (points).

Важным элементом оценки достоверности рассчитываемых данных является рассмотрение температурной зависимости энергии Гиббса реакций. С увеличением температуры увеличивается ангармоничность колебаний, в результате экспериментально наблюдаемая зависимость энергии Гиббса соединений от температуры не описывается линейной зависимостью. При квантово-химическом расчете обычно используется гармоническое приближение во всем интервале температур. Поэтому важно знать, насколько велико расхождение теории и эксперимента при изучении энергии Гиббса при высоких температурах. Оказалось, что расчет и эксперимент для рассмотренных реакций в выбранном интервале температур хорошо согласуются между собой. Так для молекулы метана относительная энергия Гиббса, полученная по экспериментальным данным из [19] и рассчитанная методом PBE/3z, коррелируют по уравнению $\Delta G_{expt.}=1{,}0037\Delta G_{PBE/3z}$ с мерой достоверности $R^2=1$. Другим подтверждением сделанного вывода

служит рис. 2, на котором, в качестве примера, приведены температурные зависимости энергий Гиббса некоторых из рассмотренных реакций.

Учитывая доказанную адекватность расчетов температурной зависимости энергий Гиббса реакций, сопутствующих взаимодействию метана с хлором, были рассчитаны и приведены в табл. 2 значения данной величины для температуры в зоне пламени сгорания метана в хлоре (~1000 К).

Таблица 2

Энергии Гиббса (кДж/моль) отдельных реакций при T = 1000 K,

***Table 2*. The Gibbs energies (kJ/mol) of separate reactions at T = 1000 K,**

№	Реакции	PBE/3z
Невозможные, $\Delta G > 0$		
1	$CH_3^* \rightarrow CH_2^{**} + H^*$	343.1
2	$CH_4 \rightarrow CH_3^* + H^*$	305.4
3	$CH^{***} \rightarrow C^{****} + H^*$	251.0
4	$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl$	217.6
5	$Cl_2 \rightarrow 2Cl^*$	179.9
6	$CCl_3^* + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl^*$	25.1
Возможные, $-10 < \Delta G < 0$		
7	$CH_3^* + Cl^* \rightarrow CH_2^{**} + HCl$	-2.9
8	$CHCl_2^* + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + Cl^*$	-5.0
Протекающие, $\Delta G < -10$		
9	$CH_2Cl^* + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + Cl^*$	-20.9
10	$CH_4 + Cl^* \rightarrow CH_3^* + HCl$	-38.5
11	$CH_3^* + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^*$	-56.9
12	$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$	-70.7
13	$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$	-90.0
14	$CH^{***} + Cl^* \rightarrow C^{****} + HCl$	-94.1
15	$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$	-97.1
16	$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$	-99.2
17	$CH_2^{**} + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl^* + Cl^*$	-132.2
18	$C^{****} + Cl_2 \rightarrow CCl^{***} + Cl^*$	-180.3
19	$Cl^* + H^* \rightarrow HCl$	-347.3

Представленные реакции можно разбить на три группы по термодинамической вероятности их осуществления: невозможные, возможные и протекающие. Из данных табл. 2 следует, что при T=1000 K термическое зарождение радикалов (реакция 2) и развитие радикального процесса (реакции 1,3) для осуществления цепных реакций невозможно. Реакции первоначального развития цепи по радикальному механизму возможны (7, 8) и протекают (10, 11). В большинстве случаев реакции образования хлорпроизводных метана термодинамически вероятны и осуществляются. При этом образование хлорпроизводных соединений метана по молекулярному механизму (12, 13, 15, 16) термодинамически также вероятно, как и по радикальному. Обрыв цепей радикального механизма (19) термодинамически сильно вероятен.

Таким образом, квантово-химический метод PBE/3z в программе Priroda пригоден для изучения термодинамической осуществимости первичных химических реакций взаимодействия метана с хлором; полуэмпирический метод PM3 дает качественно совпадающие результаты. Термодинамически вероятно протекание реакций с участием как радикалов, так и молекул.

Хроматографический анализ выполнен аналитической группой при кафедрах органического цикла МГУ им. М.В. Ломоносова (д.х.н., проф. А.Т. Лебедев) на хроматомасс-спектрометре Pegasus 4D фирмы LECO: энергия ионизации – 70 эВ, сканируемые массы 29-500 дальтон; капиллярная силиконовая колонка DB-5MS(30м), температурный режим колонки: 50°C (2 мин) – 20°C/мин – 300°C (10 мин).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Борунова А.Б., Григорьев Ю.В., Трошин К.Я.** Горение и взрыв. М.: ТОРУС ПРЕСС. 2008. С. 10-13;
Borunova A.B., Grigoriev Yu.V., Troshin K.Ya. Combustion and explosion. M.: Torus Press. 2008. P. 10-13 (in Russian).
2. **Алесковский В.Б., Галицейский К.Б.** Заявка: 2005115343/ /15, 23.05.2005. Опубл. 20.11.2006. RU 2287543 C1. МПК C09C1/52 (2006.01);
Aleskovskiy V.B., Galitseiyskiy C.B. Application: 2005115343/15, 23.05.2005. Publ. 20.11.2006. RU 2287543 C1. IPC C09C1/52 (2006.01) (in Russian).
3. **Постнов В.Н., Неганов В.А., Бербеницкая Т.И., Бочкарева Н.В., Алесковский В.В., Кузьмаков О.В**. Заявка: 2006119398/15, 24.05.2006. Опубл. 27.12.2007. RU 2325412 C2. МПК C09C1/48 (2006.01);
Postnov V.N., Neganov V.A., Berbenitskaya T.N., Bochkarev N.V., Aleskovskiy V.V., Kuzmakov O.V. Application: 2006119398/15,24.05.2006. Publ. 27.12.2007. RU 2325412 C2. IPC C09C1/48 (2006.01). (in Russian).
4. **Краснощеков А.В.** Способ получения наноуглерода. Заявка: Рег. № 201014706. RU (2010.02);
Krasnoshchekov A.V. Method of producing nanocarbon. Application: Reg. N 201014706. RU (2010.02) (in Russian).
5. **Трегер Ю.А., Розанов В.Н** // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 2. С. 138-164;
Treger Yu.A., Rozanov V.N. // Uspekhi Khimii. 1989. T. 58. N 2. P. 138-164 (in Russian).
6. **Суровикин В.Ф.** // Рос. Хим. Журн. 2007. Т. 51. № 4. С. 92-97;
Surovikin V.F. // Ross. Khim. Zhurn. 2007. T. 51. N 4. P. 92-97 (in Russian).
7. **Цыганков М.П., Локтюшев А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 99-103;
Tsygankov M.P., Loktyushev A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol 2007. V. 50. N 4. P. 99-103 (in Russian).
8. **Лихолобов В.А.** // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 35-42;
Likholobov V.A. // Soros Educational Journal. 1997. N 5. P. 35-42 (in Russian).

9. **Гальперн Е.Г., Сабиров А.З., Станкевич И.В., Чистяков А.Л., Чернозатонский Л.А.** // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. № 9. С. 556-560;
Galpern E.G., Sabirov A.Z., Stankevich I.V., Chistyakov A.L., Chernozatonskiy L.A. // Pisma v ZhETF 2001. T. 73. N 9. P. 556-560 (in Russian).
10. **Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Карнет Ю.Н., Никитин С.М.** // Физическая мезомеханика. 2009. Т. 12. № 4. С. 61-70;
Yanovskiy Yu.G., Nikitina E.A., Carnet Yu.N., Nikitin S.M. // Phyzicheskaya Mezomekhanika. 2009. T. 12. N 4. P. 61-70 (in Russian).
11. **Сабиров Д.Ш., Хурсан С.Л., Булгаков Р.Г.** // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3(I). С. 764-767;
Sabirov D.Sh., Khursan S.L., Bulgakov R.G. // Vestnik Bashkir University. 2008. T. 13. N 3 (I). P. 764-767 (in Russian).
12. **Stewart J.J.P.** // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. N 2. P. 209-220.
13. HYPERCHEM-8.0.8. Permanent Site License Version. Small School. Departmental. (Class C). www.hyper.com.
14. **Лайков Д.Н**. Дис. … к.ф.-м.н. М. 2000. 102 с;
Laikov D.N. Diss. Candidate. Sci. Sciences. M. 2000. 102 c. (in Russian).
15. **Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.** // Изв. АН. Сер. Хим. 2005. № 3. С. 804-810;
Laiykov D.N., Ustynyuk Yu.A. // Izv. AN. Ser. Khim. 2005. N 3. P. 804-810 (in Russian).
16. **Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.** Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М: Химия. 1968. 464 с.;
Karapet'yants M.Kh., Karapet'yants M.L. Basic thermodynamic constants of inorganic and organic substances. M: Khimiya. 1968. 464 p. (in Russian).
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. /Под ред В.П. Глушко и др. Справочное издание: В 4-х т./ Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. 3-е изд., перераб. и расширен. ;
Thermodynamic properties of individual substances. Ed. Glushko V.P. et al. Reference book: The 4-t / Gurvich L.V., Weitz I.V., Medvedev V.A. et al. 3 ed., Revised. and expanded. (in Russian).
18. **Иориш В.С., Белов Г.В**. О качестве информации в базах данных по термохимическим свойствам веществ. www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-12-28-001.pdf ;
Iorish V.S., Belov G.V. The quality of information in databases on thermo chemical properties of substances. www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-12-28-001.pdf. (in Russian).
19. **Белов Г.В., Иориш В.С., Юнгман В.С.** // Теплофизика высоких температур. 2000. № 2. С. 209−214;
Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. // Teplophyzika Vysokikh Temperatur. 2000. N 2. P. 209-214 (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 549.333.2: 54.057

Н.С. Кожевникова*, А.А. Урицкая, *****

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ (*ONE-POT*) СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА РТУТИ α-HgS В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

(*Институт химии твердого тела УрО РАН,
**Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина,
***Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ)
e-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

Методом one-pot направленно получен сульфид ртути α-HgS с тригональной (пр. гр. $P3_221$) структурой в нанокристаллическом состоянии со средним размером частиц порошка менее 20 нм. Предложена методика термодинамического обоснования реакции получения HgS на примере системы "Hg^{2+} – $Na_2S_2O_3$ – H_2O" и экспериментально определена константа гидролиза тиосульфата натрия $pK_C = 30.7$ в этой системе.

Ключевые слова: нанокристаллический α-HgS, однореакторный синтез, водный раствор тиосульфата натрия

В последние десятилетия существенно вырос интерес к методам получения нанокристаллических объемных и дисперсных материалов. Класс полупроводниковых нанокристаллов, благодаря их уникальным свойствам и перспективам использования в лазерах [1, 2], электронных устройствах [3], фотоэлектрических преобразователях солнечных батарей [4], светоизлучающих диодах [5], биомаркерах для исследований *in vivo* и *in vitro* [6, 7] выделяется среди всего многообразия сверхмелкозернистых материалов. Активно синтезируются и изучаются нанокристаллы полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, но среди них получению сульфида ртути (II) HgS посвящены лишь отдель-

ные публикации. Причина заключается в высокой токсичности и летучести ртутьсодержащих соединений, в трудности контроля концентрации катионов Hg^{2+} во время синтеза HgS. Последнее связано с высокой реакционной способностью катионов Hg^{2+} и их сродством к ионам S^{2-} (показатель произведения растворимости HgS лежит в пределах pK_{sp}=52-54).

Сульфид ртути (II) HgS существует в двух кристаллических модификациях: тригональной (пр. гр. $P3_121$ или $P3_221$) α-HgS (киноварь) и кубической типа сфалерита (пр. гр. $F\bar{4}3m$) β-HgS (метациннабарит). Температура фазового перехода α-HgS ↔ β-HgS составляет 345 °C, теплота фазового перехода ΔH равна 14.6 кДж/моль [8]. При давлении 13 GPa наблюдается фазовый переход α-HgS в кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа NaCl [9]. Тригональный сульфид α-HgS является полупроводником с широкой запрещенной зоной E_g = 2.0 эВ [10], а кубический сульфид β-HgS имеет E_g = 0.5 эВ и является узкозонным полупроводником [11], а не полуметаллом, как считали ранее. Исследования эффекта Шубникова-де Хаазе на β-HgS показали [12], что в этом соединении возможно отрицательное значение E_g = - 0.19 эВ. Ионность HgS составляет 0.79 [8], что является граничным значением между ионными соединениями со структурой NaCl и ковалентными соединениями типа A^NB^{8-N} со структурой сфалерита.

Практическая значимость сульфида ртути (II) HgS обусловлена несколькими причинами. Сульфид HgS используется в полупроводниковых приборах разного назначения [13], а в нанокристаллическом состоянии является перспективным материалом для создания нанокомпозитов “органическая матрица – неорганические наночастицы”. Например, внедрение нанокристалического HgS в полистирольную матрицу повышает температуру стеклования и термическую стабильность полистирола [14], на основе наночастиц HgS разработан простой и точный экспресс-метод количественного определения γ-глобулина в сыворотке крови человека [15]. Наконец, в настоящее время все большее распространение получает сульфидный метод очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (Pb, Cd, Hg и др.), основанный на малой растворимости сульфидов в водных растворах [16, 17].

Для синтеза халькогенидов ртути в наносостоянии обычно применяют методы, основанные на использовании серосодержащих органических соединений [18-20] и отличающиеся экспериментальной сложностью, токсичностью и высокой стоимостью исходных компонентов. В связи с этим, а также учитывая практическую значимость HgS, в данной работе предложен и практически реализован метод получения нанокристаллического HgS в водных растворах без применения токсичных летучих соединений ртути и серы, а именно *one-pot* синтез. Однозначного перевода термина “*one-pot*” в русскоязычной научной литературе пока нет, чаще всего такой синтез называют “однореакторным” [21] либо непосредственно “*one-pot*” [22]. *One-pot* метод позволяет синтезировать наночастицы непосредственно в водной среде, т.е. получать водорастворимые наночастицы, что является необходимым условием для использования их в биологических средах. Важно, что *one-pot* синтез - экспериментально более простой метод с высокой воспроизводимостью результатов и низкой стоимостью. В качестве сульфидизатора использован тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$. Для решения проблемы прогнозирования связывания в водных растворах ионов Hg^{2+} в HgS с помощью $Na_2S_2O_3$ предложена методика термодинамического обоснования реакции получения HgS на примере системы “Hg^{2+}–$Na_2S_2O_3$ – H_2O” и определена константа гидролиза тиосульфата натрия в этой системе. Кроме того, в данной работе исследована кристаллическая структура полученного нанокристаллического HgS.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термодинамический анализ реакции образования HgS в водных растворах $Na_2S_2O_3$ основан на представлении о том, что тиосульфат-ион гидролизуется по реакции [23]

$$S_2O_3^{2-} + H_2O = S^{2-} + SO_4^{2-} + 2H^+ \cdot \qquad (1)$$

Термодинамическая константа равновесия реакции (1) при 298 K была рассчитана Китаевым Г.А. с соавторами [24] и уточнена нами по методике [24] в данной работе

$$K_C = \frac{[S^{2-}][SO_4^{2-}][H^+]^2}{[S_2O_3^{2-}][H_2O]} = 6.837 \cdot 10^{-28} \qquad (2)$$

Реакция (1) показывает, что тиосульфат-ионы могут служить источником сульфидных ионов S^{2-}, чью концентрацию можно рассчитать из уравнения (2)

$$[S^{2-}] = K_C \frac{[S_2O_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}][H^+]^2} \cdot \qquad (3)$$

Образование сульфида ртути протекает при взаимодействии свободных ионов ртути (II) с сульфидными ионами по реакции

$$Hg^{2+} + S^{2-} = HgS\downarrow \cdot \qquad (4)$$

В системе $Hg(NO_3)_2$ – $Na_2S_2O_3$ образуются три комплексных иона $Hg(S_2O_3)_2^{2-}$, $Hg(S_2O_3)_3^{4-}$ и

$Hg(S_2O_3)_4^{6-}$, константы устойчивости которых соответственно равны $\beta_{1,2}=10^{29.86}$, $\beta_{1,2,3}=10^{32.26}$, $\beta_{1,2,3,4}=10^{33.61}$ [25]. Согласно [26], долю свободных ионов ртути $\alpha_{Hg^{2+}}$ можно найти как

$$\alpha_{Hg^{2+}} = (1+\beta_{1,2}[S_2O_3^{2-}]^2+\beta_{1,2,3}[S_2O_3^{2-}]^3+\beta_{1,2,3,4}[S_2O_3^{2-}]^4)^{-1}, \quad (5)$$

где $[S_2O_3^{2-}]$ – концентрация свободных ионов, не занятых в образовании комплексов. Из (5) ясно, что концентрация ионов ртути $[Hg^{2+}]$ в растворе можно представить как $[Hg^{2+}]=\alpha_{Hg^{2+}}C_{Hg}$. Произведение растворимости K_{sp} сульфида ртути равно произведению равновесных концентраций ионов ртути (II) и сульфидных ионов (3):

$$K_{sp}=[Hg^{2+}][S^{2-}]=\alpha_{Hg^{2+}}C_{Hg}K_C\frac{[S_2O_3^{2-}]_{рав}}{[SO_4^{2-}]_{рав}[H^+]_{рав}^2}, \quad (6)$$

где $[S_2O_3^{2-}]_{рав}$, $[SO_4^{2-}]_{рав}$ и $[H^+]_{рав}$ – равновесные концентрации тиосульфат- и сульфат-ионов и ионов водорода соответственно.

Если $C_н$ и $C_р$ – начальная и равновесная концентрации ртути, то их разность $x=(C_н - C_р)$ соответствует количеству ртути, израсходованному на образование сульфида. Равновесная концентрация образующихся в ходе реакции (1) ионов SO_4^{2-} равна $[SO_4^{2-}]_{рав}=x$, а равновесная концентрация ионов H^+ равна $[H^+]_{рав}=[H^+]_{нач}+2x$. Одновременно с реакцией (1) в кислых средах возможно выделение серы по реакции [23]:

$$S_2O_3^{2-}=S+SO_3^{2-}. \quad (7)$$

В водных растворах сернистой кислоты мольную долю каждой из форм $\alpha_{SO_3^{2-}}$, $\alpha_{HSO_3^-}$, $\alpha_{H_2SO_3}$ можно определить как функцию от величины pH, исходя из констант ступенчатой диссоциации H_2SO_3, которые соответственно равны $1.7\cdot10^{-2}$ и $6.2\cdot10^{-8}$ [25]. Из проведенного расчета, следует, что освободившиеся в результате реакции (7) сульфит-ионы будут связывать ионы H^+ с образованием гидросульфит-ионов, мольная доля (долевая концентрация) которых в интервале pH 3-4 составляет $\alpha_{HSO_3^-}$ = 0.94-0.99 (рис. 1а). Сопоставление величин pH в исходной и равновесной системах позволяет найти, сколько тиосульфат-ионов перешло в гидросульфит-ионы:

$$C_{TC(HSO_3^-)}=[H^+]_{нач}+2x-[H^+]_{рав}.$$

Как показано в [24], равновесную суммарную концентрацию тиосульфата натрия $C_{TC,\,рав}$ можно выразить через начальную суммарную концентрацию $C_{TC,\,нач}$:

$$C_{TC,\,рав}=C_{TC,\,нач}-x-C_{TC(HSO_3^-)}. \quad (8)$$

Равновесную концентрацию свободного тиосульфата натрия $C_{TC,рав}^{своб}$, не занятого в образовании комплексов, рассчитывали методом последовательных приближений на основе материального баланса [28] по ртути и тиосульфату. Для расчета равновесной концентрации свободных тиосульфат-ионов $[S_2O_3^{2-}]_{рав}$ предварительно были рассмотрены ионные равновесия в растворе тиосерной кислоты в зависимости от pH. Результаты расчета показывают, что при pH > 3 долевая концентрация свободных тиосульфат-ионов $\alpha_{S_2O_3^{2-}}$ становится практически равной единице (рис. 1б).

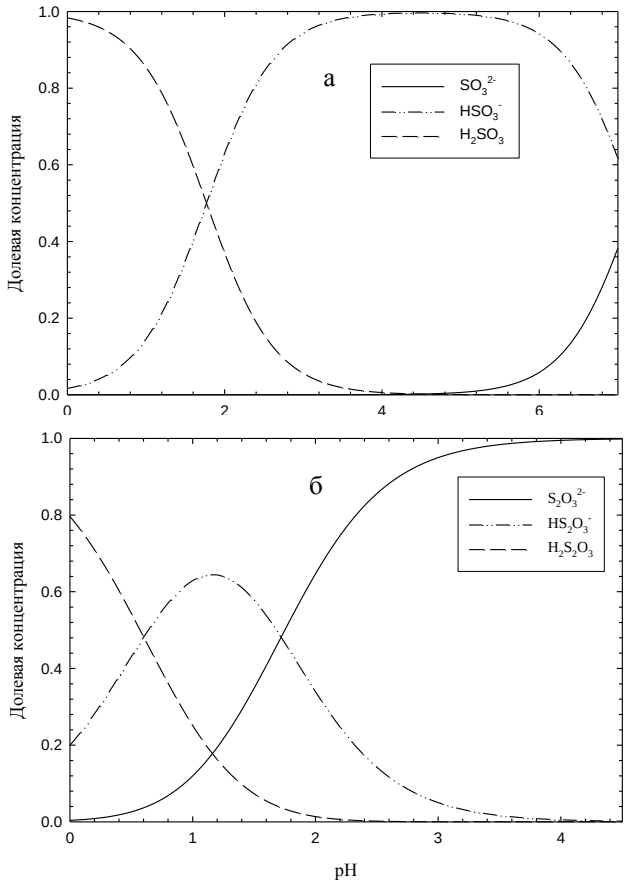


Рис. 1. Зависимость долевых концентраций сернистой и тиосерной кислот от pH в водных растворах при 298 K: а) H_2SO_3, б) $H_2S_2O_3$

Fig. 1. Dependence of mole-part concentrations of sulfurous and thiosulfuric acids on pH in aqueous solutions at 298 K: a) H_2SO_3, b) $H_2S_2O_3$

Подставляя равновесные концентрации ионов в уравнение (6) получим в логарифмической форме:

$$pK_{sp}=p[Hg^{2+}]+p[S^{2-}]=p\alpha_{Hg^{2+}}+p(C_н-x)+ +pK_C+p[S_2O_3^{2-}]_{рав}-px-2p[H^+]_{рав}. \quad (9)$$

Уравнение (9) позволяет по термодинамическим характеристикам исходных веществ (K_C,

β_i, константам ионизации тиосерной и сернистой кислот) и произведению растворимости K_{sp} продукта реакции установить связь между начальными и равновесными концентрациями реагентов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная проверка уравнения (9) проводилась с использованием в качестве исходных водных растворов $Hg(NO_3)_2$ и $Na_2S_2O_3$ с концентрациями 0.1 моль·л$^{-1}$. Величину pH реакционной смеси задавали добавлением азотной кислоты и контролировали иономером pH/Ion Meter SyberScan 2100 (Eutech Instruments) с программным обеспечением CyberComm Pro DAS Sortware. Концентрацию ртути в системе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAS-3 (Zeiss, ФРГ) с пламенной атомизацией. Полученные порошкообразные осадки имели черный цвет. Количественный фазовый состав осадка и параметры кристаллической решетки различных фаз определяли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 в геометрии Брегга-Брентано в Cu$K\alpha_{1,2}$ излучении в интервале углов 2θ = 15-100° с шагом $\Delta(2\theta)$ = 0.03° и временем сканирования 2 с в точке. Функция разрешения $FWHM_R$ дифрактометра, необходимая для оценки размера наночастиц, была определена в специальном дифракционном эксперименте с использованием стандартного образца гексаборида лантана LaB_6 (NIST Standart Reference Powder 660a) с периодом кубической решетки a = 415.69162 ± 0.00097 пм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведем результаты экспериментальной проверки уравнения (9) для одного из экспериментов. Начальные концентрации $Hg(NO_3)_2$ и $Na_2S_2O_3$ в растворе были равны $2.07\cdot10^{-3}$ и $20\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$ соответственно. Измеренная величина pH в начальный момент времени составила 2.58. При достижении равновесия pH раствора стало равным 3.29, равновесная концентрация нитрата ртути составила $1.36\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$. Разность $x = (C_н - C_р) = 0.71\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$ возникла за счет образования HgS. Одновременно за счет протекания реакции (1) образовалось $2x = 1.42\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$ ионов водорода. Образующиеся по реакции (7) ионы SO_3^{2-} связывают ионы водорода в ионы HSO_3^-. Таким образом, по изменению концентрации ионов H^+ было экспериментально определено количество тиосульфата натрия, перешедшего в гидросульфит:

$$C_{ТС(HSO_3^-)} = [H^+]_{нач} + 2x - [H^+]_{рав} = 3.54\cdot10^{-3} \text{ моль·л}^{-1}.$$

За счет образования сульфида ртути и гидросульфита израсходовано $0.71\cdot10^{-3} + 3.54\cdot10^{-3} = 4.25\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$ тиосульфата натрия. Равновесная суммарная концентрация тиосульфата натрия составила $15.8\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$, в том числе концентрация свободного тиосульфат-иона $11.8\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$.

На основе полученных экспериментальных данных при известном произведении растворимости сульфида ртути $K_{sp} = 4.0\cdot10^{-53}$ [27] была рассчитана константа гидролиза тиосульфата натрия K_C по уравнению (9). Найденное по экспериментальным данным значение pK_C = 30.7 удовлетворительно согласуется с рассчитанной по уравнению (2) величиной pK_C = 27.2 и полученной ранее экспериментально на примере системы "$CdCl_2$ – $Na_2S_2O_3$" pK_C = 29.0 [24]. Расхождение между рассчитанной и экспериментальными константами связано с неточностью определения произведения растворимости сульфида ртути [27].

На рис. 2 приведена рентгенограмма синтезированного HgS.

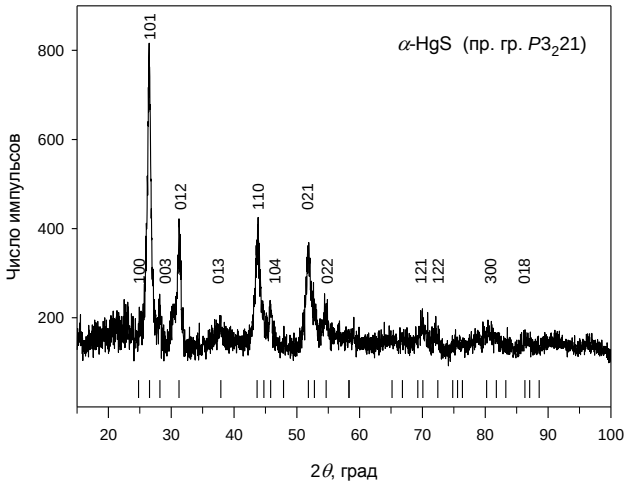


Рис. 2. Рентгенограмма синтезированного тригонального (пр. гр. $P3_221$) сульфида ртути α-HgS (излучение Cu$K_{1,2}$). Указанные индексы дифракционных отражений соответствуют гексагональной элементарной ячейке. Большое уширение дифракционных отражений свидетельствует о малом размере частиц синтезированного сульфида ртути

Fig. 2. X-ray pattern of synthesized trigonal (space group $P3_221$) mercury sulfide α-HgS (radiation Cu$K_{1,2}$). Indexes of diffraction reflections corresponding to the hexagonal unit cell are indicated. Large broadening of the diffraction reflections indicates a small particle size of synthesized mercury sulfide

Количественный анализ рентгенограммы показал, что кристаллическая структура полученного сульфида ртути наилучшим образом описывается в тригональной (ромбоэдрической) пространственной группе $P3_221$. В тригональной структуре может быть выбрана либо тригональная, либо гексагональная элементарные ячейки.

Более традиционным является выбор гексагональной ячейки. В рассматриваемом случае сульфида ртути α-HgS параметры гексагональной элементарной ячейки равны a_{hex}=0.4136 и c_{hex}=0.9573 нм, что неплохо согласуется с данными [28] для крупнозернистого α-HgS. Для перехода от гексагональных параметров a_{hex} и c_{hex} к тригональным параметрам a_{tr} и α_{tr} элементарной ячейки и преобразования гексагональных индексов Миллера (h_{hex} k_{hex} l_{hex}) отражений α-HgS в тригональные индексы (h_{tr} k_{rt} l_{tr}) использовали соотношения [29]:

$$\sin(\alpha_{tr}/2) = 3/2[3+(c_h/a_h)^2]^{1/2},$$
$$a_{tr} = c_h/[9-12\sin^2(\alpha_{tr}/2)]^{1/2}. \quad (10)$$

и

$$3h_{tr} = -h_{hex} + k_{hex} + l_{hex},\ 3k_{tr} = -h_{hex} - 2k_{hex} + l_{hex},$$
$$3l_{tr} = 2h_{hex} + k_{hex} + l_{hex}. \quad (11)$$

Большое уширение дифракционных отражений α-HgS указывает на малый размер областей когерентного рассеяния (ОКР) [30]. Средний размер $\langle D\rangle$ ОКР оценивали из величины уширения $\beta(2\theta)$ отражений по методу Уоррена, используя формулу Дебая-Шеррера

$$\langle D\rangle = \frac{\lambda}{\cos\theta\cdot\beta(2\theta)}, \quad (11)$$

где λ - длина волны излучения; $\beta(2\theta)$ = $=[(FWHM_{exp})^2 - (FWHM_R)^2]^{1/2}$ – уширение дифракционного отражения; $FWHM_{exp}$ – полная ширина отражения на половине высоты; $FWHM_R$ – инструментальная функция разрешения дифрактометра. Формула (11) описывает величину $\langle D\rangle$ в приближении сопоставимых размеров частицы в трех направлениях. Оценка показала, что размер ОКР сульфида α-HgS составляет 15 ± 5 нм.

Таким образом, в данной работе методом *one-pot* в водном растворе направленно получен сульфид ртути α-HgS с тригональной (пр. гр. $P3_221$) структурой в нанокристаллическом состоянии со средним размером частиц порошка менее 20 нм. Впервые, в отличие от традиционно используемого для синтеза сульфидов металлов в водных растворах диамида тиоугольной кислоты (тиомочевины) N_2H_4CS [31], для синтеза α-HgS использован тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$. На примере системы "Hg^{2+}– $Na_2S_2O_3$ – H_2O" экспериментально определена константа гидролиза тиосульфата натрия pK_C = 30.7. Хорошее согласие рассчитанной и экспериментальной констант K_C подтверждает возможность прогнозирования процесса связывания ионов Hg^{2+} и S^{2-}, использования уравнения (9) для анализа условий осаждения HgS из водных растворов $Na_2S_2O_3$ и последующего направленного однореакторного синтеза нанокристаллического α-HgS непосредственно в водной среде без применения летучих соединений ртути и серы.

Авторы признательны д.ф.-м.н., проф. Гусеву А.И. за обсуждение результатов дифракционного анализа и сделанные ценные замечания.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 11-08-00314).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Eisler H.J., Sundar V.C., Bawendi M.G., Walsh M., Smith H.I.** // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. N 24. P. 4614-4616.
2. **Kazes M., Lewis D.Y., Ebenstein Y., Mokari T., Banin U.** // Adv. Mater. 2002. V. 14. N 4. P. 317-321.
3. **Ravindran S., Chaudhary S., Colburn B., Ozkan M., Ozkan C.S.** // Nano Lett. 2003. V. 3. N 4. P.447-453.
4. **Godovsky D.Y.** // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 153. P. 163-205.
5. **Alivisatos A.P.** // Science. 1996. V. 271. N 5251. P. 933-937.
6. **Akerman M.E., Chan W.C.W., Laakkonen P., Bhatia S.N., Ruoslahti E.** // Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA. 2002. V. 99. N 20. P. 12617-12621.
7. **Bruchez M.J, Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A.P.** // Science. 1998. V. 281. N 5385. P.2013-2016.
8. **Van Vechten J.A., Phillips J.C.** // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 6. P. 2160-2167.
9. **Huang T.L., Ruoff A.L.** // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 9. P. 5976-5983.
10. **Zallen R.** II-VI Semiconducting Compounds. New York: Benjamin, 1967. P. 877-887.
11. **Delin A.** // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. N 15. P. 153205-1–153205-4.
12. **Dybko K., Szuszkiewicz W., Dynowska E., Paszkowicz W., Witkowska B.** // Physica B. 1998. V. 256-258. P. 629-632.
13. **Ren J., Eason D.B., Churchill L.E., Yu Z., Boney C., Cook Jr. J.W., Schetzina J.F., El-Masry N.A.** // J. Cryst. Growth. 1994. V. 138. N 1-4. P. 455-463.
14. **Nair P.S., Radhakrishnan T., Revaprasadu N., van Sittert C.G.C.E., Djoković V., Luyt A.S.** // Mater. Lett. 2004. V. 58. N 3-4. P. 361–364.
15. **Wang L.Y., Wang L., Dong L., Hu Y.L., Xia T.T., Chen H.Q., Li L., Zhu C.Q.** // Talanta. 2004. V. 62. P. 237-240.
16. US Patent N 4256707. Selective removal of mercury from cyanide solutions / Flynn Jr.C.M., Carnahan T.G., Lindstrom R.E. Publ. 17.03.1981.
17. US Patent N 4726939. Process for the removal of mercury from precious metal-cyanide liquors / Touro F.J. Publ. 23.02.1988.
18. **Green M., Prince P., Gardener M., Steed J.** // Adv. Mater. 2004. V. 16. N 12. P. 994-996.
19. **Higginson K.A., Kuno M., Bonevich J., Qadri S.B., Yousuf M., Mattoussi H. J.** // Phys. Chem. B. 2002 V. 106. N 39. P. 9982-9985.
20. **Chen X., Wang X., Wang Z., Yang X., Qian Y.** // Crystal Growth & Design. 2005. V.5. N 1. P.347-350.
21. **Шереметев А.Б.** // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 4. С. 1030-1032;
Sheremetev A.B. // Izv. RAN. Ser. Khim. 2005. N 4. P. 1030-1032 (in Russian).
22. **Матвеева Е.Д., Подругина Т.А., Присяжной М.В., Зефиров Н.С.** // Вест. Моск. Ун-та. 2007. Т. 48. № 5. С. 333-336;
Matveeva E.D., Podrugina T.A., Prisyazhnoiy M.V., Zefirov N.S. // Vest. Mosk. Un-ta. 2007. V. 48. N 5. P. 333-336 (in Russian).
23. **Волынский Н.П**. Тиосерная кислота. Политионаты. Реакция Вакенродера. М.: Наука. 1971. 79 с.;

Volynskiy N.P. Thiosulfuric acid. Polythionates. Vackenroder reaction. M.: Nauka. 1971. 79 p. (in Russian).
24. **Китаев Г.А., Урицкая А.А.** // Ж. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 4. С. 569-572;
Kitaev G.A., Uritskaya A.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1999. V. 72. N 4. P. 569-572 (in Russian).
25. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.;
Lurie Yu.Yu. Handbook on Analytical Chemistry. M.: Khimia. 1989. 448 p. (in Russian).
26. **Батлер Д.Н.** Ионные равновесия. Л.: Химия. 1973. 446 с.;
Bathler D.N. Ionic Equilibria. L.: Khimia. 1973. 446 p. (in Russian).
27. **Lawrence C., Johnson S.A., Derric M.E.** // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. N 3. P. 631-680.
28. **Auvray P., Genet F.** // Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. 1973. V. 96. P. 218-219.
29. **Липатников В.Н., Гусев А.И.** // ФТТ. 2006. Т. 48. № 9. С. 1546-1557;
Lipatnikov V.N., Gusev A.I. // FTT. 2006. V. 48. N 9. P. 1546-1557 (in Russian).
30. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд. М.: Физматлит. 2007. 416 с.;
Gusev A.I. Nanomaterials, Nanosructures, and Nanotechnologies. 2nd edition. M.: Phyzmatlit. 2007. 416 p. (in Russian).
31. **Катышева А.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Чукин А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 87-91;
Katysheva A.S., Markov V.F., Maskaeva L.N., Chukin A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 4. P. 87-91 (in Russian).

Лаборатория нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН

УДК 542.97+544.353.2+544.18

Л.Б. Кочетова, Н.В. Калинина, М.В. Клюев

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЬВАТАЦИИ НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АЦИЛИРОВАНИЯ

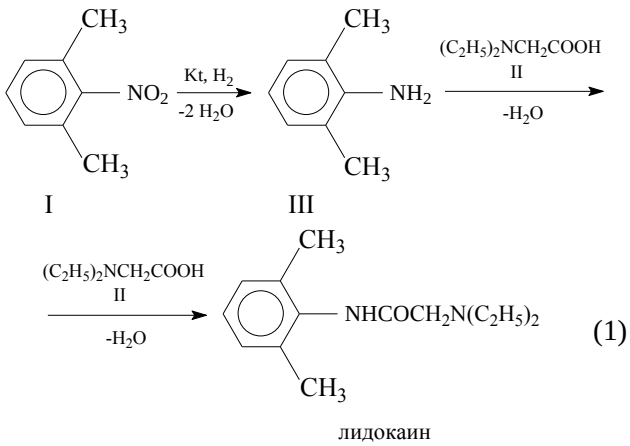
(Ивановский государственный университет)
e-mail: kochetova_lb@mail.ru

Проведено квантово-химическое моделирование неспецифической и специфической сольватации реагентов и полупродукта реакции восстановительного ацилирования 2,6-диметилнитробензола. Показано определяющее влияние сольватации 2,6-диметиланилина на общую скорость реакции. Установлен орбитальный контроль стадии ацилирования амина, сделан вывод о том, что при проведении реакции в спиртах данная стадия является скоростьопределяющей.

Ключевые слова: восстановительное ацилирование, сольватация, квантово-химическое моделирование

В промышленном синтезе анестезирующих средств, таких как лидокаин, мепивакаин, бупивакаин, тримекаин, пиромекаин, применяются многоступенчатые процессы, включающие последовательные стадии гидрирования и ацилирования. Сравнительно недавно разработан более эффективный вариант 1-стадийного синтеза указанных препаратов, в частности, лидокаина, методом восстановительного ацилирования производных нитробензола с применением катализаторов на основе платиновых металлов [1,2]. Процесс проводится в мягких условиях с хорошими выходами целевых продуктов.

В работе [1] лидокаин – 2-(диэтиламино)-N-(2,6-диметилфенил)ацетамид получали восстановительным ацилированием 2,6-диметилнитробензола (I) N,N-диэтилглицином (II) на трех катализаторах: Pd/C, АВ-17-8-Pd, АН-1-Pd:



(1)

лидокаин

В качестве растворителей использовали этанол, пропанол, бутанол, толуол, гексан. Процесс включает протекающие последовательно стадии гидрирования и ацилирования. Превращение нитросоединения в амин, по-видимому, протекает на катализаторе. Согласно литературным данным [3], аминогруппа не адсорбируется на платиновых металлах в присутствии нитрогруппы, поэтому можно полагать, что промежуточный продукт – 2,6-диметиланилин (III) – находится в растворе. Ацилирующий агент (II) может присутствовать как в растворе, так и на поверхности катализатора.

Выбор растворителя существенно влияет на кинетику гидрогенизационного ацилирования: в спиртах скорость реакции значительно выше, чем в толуоле и гексане [1]. Предположено [1], что влияние растворителя на скорость процесса обусловлено как неспецифической, так и специфической сольватацией ацилирующего агента (II) и промежуточного продукта (III) за счет образования ими комплексов с молекулами растворителя.

Для проверки данной гипотезы с использованием программного пакета Firefly 7.1.G [4] методом RHF/6-31G* в настоящей работе были рассчитаны квантово-химические параметры молекул реагентов – (I), (II) и промежуточного продукта (III), а также выполнено моделирование специфической и неспецифической сольватации участников реакции (1) растворителями, использованными в синтезе лидокаина [1, 2].

Моделирование неспецифической сольватации проводилось в рамках континуальной модели (PCM) в этиловом спирте, толуоле и гептане, которые входят в набор стандартных растворителей используемой программы.

В качестве моделей специфической сольватации рассматривались комплексы с Н-связью соединений (I-III) с молекулами растворителей. Моделирование сольватокомплексов проводили в супермолекулярном приближении. К молекулам (I) и (III) добавляли 1-2 молекулы растворителей; к (II) – 1-4 молекулы, исходя из числа атомов, которые могут образовывать Н-связи. Молекулы растворителей ориентировали на основании анализа распределения зарядовой плотности в системе. Некоторые результаты расчетов представлены в табл. 1-3. В них не приведены параметры структур, образованных (I – III) с гексаном и толуолом, поскольку энергии их комплексообразования ($E_к$) положительны, т.е. образования сольватокомплексов с указанными растворителями не происходит.

Молекулы спиртов образуют устойчивые комплексы с Н-связью со всеми соединениями, участвующими в реакции (1). При этом устойчи-

Таблица 1

Результаты квантово-химического моделирования 2,6-диметилнитробензола

***Table 1.* 2,6-dimethylnitrobenzene quantum chemical simulation results**

Р-ритель, n	$E_к$, кДж/моль	q_{NO2}, а.е.з.	$E_{НСМО}$, эВ	l_{N-O1}, l_{N-O2}, Å	P_{N-O1}, P_{N-O2}
Газовая фаза					
-	-	-0.449	1.85	1.194; 1.194	1.48; 1.48
Континуальная модель					
EtOH	-	-0.505	1.61	1.195; 1.196	1.47; 1.47
C_7H_{16}	-	-0.467	1.80	1.194; 1.194	1.48; 1.48
C_6H_5-CH_3	-	-0.472	1.78	1.194; 1.194	1.48; 1.47
Сольватокомплексы с n молекулами растворителя					
EtOH	-49.84	-0.457	2.10	1.198; 1.191	1.48; 1.52
PrOH	-47.21	-0.456	2.10	1.197; 1.191	1.48; 1.52
BuOH	-49.84	-0.457	2.10	1.198; 1.192	1.48; 1.52
2EtOH	-62.95	-0.462	1.85	1.197; 1.193	1.48; 1.50
2PrOH	-65.58	-0.462	1.82	1.196; 1.195	1.49; 1.49
2BuOH	-68.20	-0.463	1.82	1.196; 1.195	1.49; 1.49

Таблица 2

Результаты квантово-химического моделирования N,N-диэтилглицина

***Table 2.* N,N-diethylglycine quantum chemical simulation results**

Р-ритель, n	$E_к$, кДж/моль	q_{COOH}, а.е.з.	$E_{НСМО}$, эВ	l_{C-O}, Å	P_{C-O}
Газовая фаза					
-	-	-0.026	5.06	1.332	1.02
Континуальная модель					
EtOH	-	-0.052	4.82	1.318	1.05
C_7H_{16}	-	-0.035	4.95	1.332	1.03
C_6H_5-CH_3	-	-0.039	4.93	1.332	1.03
Сольватокомплексы с n молекулами растворителя					
EtOH	-20.99	-0.011	4.93	1.329	1.02
PrOH	-15.74	-0.008	5.03	1.328	1.02
BuOH	-7.87	-0.017	4.84	1.332	1.02
2EtOH	-34.10	-0.013	4.54	1.325	1.04
2PrOH	-36.74	-0.001	4.68	1.322	1.05
2BuOH	-31.48	-0.014	4.63	1.325	1.04
3EtOH	-41.98	-0.014	4.24	1.327	1.03
3PrOH	-41.98	-0.005	4.44	1.324	1.02
3BuOH	-73.47	-0.014	4.73	1.317	1.09
4EtOH	-86.59	-0.024	4.63	1.323	1.05
4PrOH	-76.10	-0.015	4.65	1.317	1.08
4BuOH	-70.85	-0.014	4.57	1.320	1.06

Таблица 3

Результаты квантово-химического моделирования 2,6-диметиланилина

***Table 3.* 2,6-dimethylaniline quantum chemical simulation results**

Р-ритель, n	$-E_к$, кДж/моль	q_{NH2}, а.е.з.	$E_{ВЗМО}$, эВ	$Cp_z(N)$	$\varphi p_z(N)$	P_{N-H}
Газовая фаза						
-	-	-0.174	-7.67	0.536	1.769	0.83 0.83
Континуальная модель						
EtOH	-	-0.159	-7.92	0.548	1.773	0.82; 0.82
C_7H_{16}	-	-0.168	-7.76	0.540	1.771	0.83; 0.83
C_6H_5-CH_3	-	-0.167	-7.78	0.542	1.771	0.82; 0.82
Сольватокомплексы с n молекулами растворителя						
EtOH	13.12	-0.161	-7.32	0.570	1.801	0.77 0.84
PrOH	13.12	-0.161	-7.32	0.566	1.793	0.77 0.84
BuOH	15.74	-0.160	-7.32	0.551	1.764	0.77 0.84
2EtOH	39.35	-0.167	-7.27	0.563	1.779	0.82 0.78
2PrOH	39.35	-0.168	-7.27	0.551	1.753	0.78 0.81
2BuOH	36.72	-0.168	-7.29	0.541	1.734	0.78 0.82

вость комплексов (I-III) увеличивается при увеличении числа молекул спирта в сольватной оболочке. Из данных табл. 1-3 видно, что (I) образует с молекулами растворителей более устойчивые комплексы, чем (III), на что указывают более низкие значения $E_к$ (табл. 1, 3).

Неспецифическая сольватация несколько понижает заряд на нитрогруппе (I) по сравнению с газовой фазой (табл. 1), причем в спирте отрицательный заряд на нитрогруппе больше, чем в толуоле и гептане, что обусловлено различиями в полярности этих растворителей. Остальные рассчитанные квантово-химические характеристики (I) при переходе из газовой фазы в раствор практически не изменяются, за исключением энергии НСМО ($E_{НСМО}$), значение которой заметно понижается при сольватации этанолом.

Специфическая сольватация (I) происходит за счет образования Н-связей между атомами кислорода нитрогруппы и водородами ОН-групп спиртов. Геометрия молекулы (I) под воздействием сольватного окружения несколько искажается – нитрогруппа выходит из плоскости бензольного кольца, располагаясь под углом 52-55°, π-система молекулы нарушается, и это может способствовать протеканию ее гидрирования.

Судя по длинам и порядкам связей, комплексообразование не способствует разрыву связей в нитрогруппе: только в комплексах с одной молекулой спирта длина связи N-O несколько увеличивается, но ее порядок при этом уменьшается крайне незначительно. В остальных сольватокомплексах порядки связей в нитрогруппе увеличиваются, а длины связей практически не изменяются по сравнению с молекулой (I).

Неспецифическая сольватация ацилирующего агента (II) гептаном и толуолом практически не изменяет геометрии молекулы (табл. 2). В этаноле длина рвущейся связи С–О уменьшается, а ее порядок увеличивается по сравнению с несольватированной молекулой. Неподеленная электронная пара атома азота, а так же атомы кислорода и водорода карбоксильной группы кислоты (II) образуют водородные связи с молекулами спиртов, однако длина рвущейся связи С–О в соединении (II) и ее порядок при этом не изменяются (табл. 2). Каких-либо закономерностей влияния специфической сольватации на квантово-химические параметры молекулы (II) выявить не удалось.

В результате неспецифической сольватации промежуточного продукта этанолом заметно понижается энергия ВЗМО и повышается заряд на аминогруппе соединения (III) по сравнению с газовой фазой. Геометрические и орбитальные характеристики молекулы (III) при этом меняются мало. В толуоле и гептане влияние неспецифической сольватации соединения (III) еще менее выражено.

Молекулы спиртов образуют Н-связи с атомами водорода аминогруппы (III), тогда как атом азота не участвует в комплексообразовании с растворителем. Строение молекулы (III) при этом практически не изменяется. Длины связей N-H в аминогруппе для разных сольватокомплексов находятся в пределах 0.996–0.998 Å, однако порядки этих связей уменьшаются (табл. 3), что должно способствовать их разрыву и увеличению скорости ацилирования.

Ранее нами показано [5], что реакционная способность нитросоединений при гидрировании на палладиевых катализаторах связана с зарядом на нитрогруппе. Наряду с этим, автором работы [6] утверждается, что скорость гидрирования нитросоединений зависит от энергий их НСМО. Проведенные нами расчеты показали, что замена молекулы одного спирта на другой в структуре сольватокомплексов соединений (I) не изменяет ни заряда на нитрогруппе, ни $E_{НСМО}$ (табл.1), однако определенные экспериментально константы скорости реакции (1) зависят от строения спирта. Возможно, это обусловлено тем, что гидрирование не является лимитирующей стадией реакции (1).

Согласно данным ряда работ [7-9], реакции ацилирования аминов являются орбитально контролируемыми, причем индексами реакционной способности служат вклады $2p_z$-АО азота в ВЗМО ($Cp_z(N)$) и заселенности $2p_z$-АО азота ($\varphi p_z(N)$) аминосоединений, линейно связанные с константами скорости. Нами установлена линейная зависимость между константами скорости реакции (1) при ее проведении в этаноле, пропаноле и бутаноле и величинами $Cp_z(N)$ и $\varphi p_z(N)$ комплексов амина (III) с двумя молекулами каждого спирта (рис. а, б).

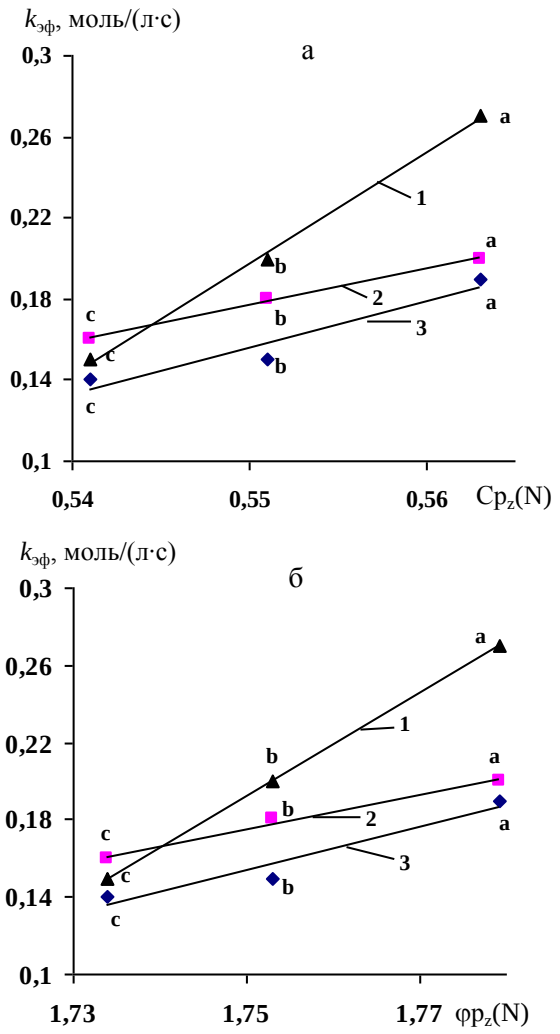


Рис. Зависимость констант скорости восстановительного ацилирования 2,6-диметилнитробензола [1, 2] от вклада $2p_z$-АО азота в ВЗМО (а) и заселенности $2p_z$-АО азота (б) сольватокомплексов 2,6-диметиланилина с 2 молекулами спиртов. Катализаторы: 1-АВ-17-8-Pd, 2-АН-1-Pd, 3-Pd/C; растворители: a-этанол, b-пропанол, c-бутанол

Fig. Dependence of 2,6-dimethylnitrobenzene reductive acylation rate constants [1, 2] on contributions of nitrogen $2p_z$-AO in HOMO (a) and population of nitrogen $2p_z$-AO (б) of 2,6-dimethylaniline solvation complexes with 2 alcohol molecules. Catalysts: 1-AB-17-8-Pd, 2-AH-1-Pd, 3-Pd/C; solvents: a-ethanol, b-propanol, c-butanol

Существование линейных зависимостей между константами скорости и орбитальными характеристиками сольватокомплексов (III) указывает на орбитальный контроль стадии ацилирования реакции (1) и дает основания полагать, что в спиртах эта стадия может являться скоростьопределяющей.

Анализ результатов моделирования сольватокомплексов ацилирующего агента (II) не позволяет выявить однозначных тенденций в изменении их зарядовых и энергетических характеристик, а также взаимосвязи последних с константами скорости реакции (1). Этот факт согласуется с литературными данными [9], согласно которым скорость ацилирования, в первую очередь, определяется состоянием амина в растворе, тогда как сольватация ацилирующего агента играет второстепенную роль.

Таким образом, результаты проведенного моделирования соответствуют существующим представлениям о специфически и неспецифически сольватирующих растворителях: спирты участвуют как в специфических, так и в неспецифических взаимодействиях с молекулами реагентов и промежуточного продукта, а гексан и толуол – только в неспецифических. Специфическая сольватация промежуточного продукта гидроацилирования – амина оказывает определяющее влияние на общую скорость реакции, что позволяет считать ацилирование промежуточного продукта (III) наиболее медленной стадией реакции (1).

Работа выполнена в рамках проекта РНП. 2.2.1.1/11465 Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Клюев М.В., Абдуллаев М.Г., Абдуллаева З.Ш., Курбанов Б.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 23–27;
Klyuev M.V., Abdullaev M.G., Abdullaeva Z.Sh., Kurbanov B.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 1. P. 23-27 (in Russian).
2. **Клюев М.В., Абдуллаев М.Г., Абдуллаева З.Ш.** // Хим. фарм. журнал. 2010. Т. 44. Вып. 8. С. 31-37;
Klyuev M.V., Abdullaev M.G., Abdullaeva Z.Sh. // Khim. Pharm. Zhurnal. 2010. V. 44. P. 446-451.
3. **Vasiliev Yu.B., Bagotzky V.S., Khazova O.A., Yastrebova T.N., Sergeeva T.A.** // Elektrochim. Acta. 1981. V. 26. N 4. P.563-577.
4. **Granovsky Alex A**. www http: // classic. Chem.. Msu. Su /gran/firefly/index.html
5. **Насибулин А.А., Кочетова Л.Б., Клюев М.В.** // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 3. С.213-217;
Nasibulin A.A., Kochetova L.B., Klyuev M.V. // Neftekhimia. 2001. V. 41. N 3. P.213-217 (in Russian).
6. **Лефедова О.В.** Селективная жидкофазная каталитическая гидрогенизация замещенных нитро- и азобензолов. Дис. … д.х.н. Иваново.: ИГХТУ. 2002. 352 с.;
Lefyodova O.V. Selective liquid-phase catalytic hydrogenation of substituted nitro and azo benzenes. Dissertation

for doctor degree on chemical science. Ivanovo. ISUCT. 2002. 352 p.
7. **Опарина Л.Е., Ишкулова Н.Р., Кочетова Л.Б., Калинина Н.В., Курицын Л.В., Кустова Т.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 56-59;
Oparina L.E., Ishkulova N.R., Kochetova L.B., Kalinina N.V., Kuritsyn L.V., Kustova T.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 56-59 (in Russian).
8. **Кустова Т.П., Щеглова Н.Г., Кочетова Л.Б., Калинина Н.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 26-30;
Kustova T.P., Shcheglova N.G., Kochetova L.B., Kalinina N.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 6. P. 26-30 (in Russian).
9. **Курицын Л.В. Кустова Т.П., Садовников А.И., Калинина Н.В., Клюев М.В**. Кинетика реакций ацильного переноса. Иваново: ИГУ 2006. 260 с.;
Kuritsyn L.V., Kustova T.P., Sadovnikov A.I., Kalinina N.V., Klyuev M.V. Kinetics of reactions of acyl transfer. Ivanovo: ISU. 2006. 260 p. (in Russian).

Кафедра органической и биологической химии

УДК 547. 551. 1: (678.5 + 541. 12)

Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, А.И. Пискарева

АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА С МОЛЕКУЛЫ ПИРРОЛА НА ПЕРОКСИДИСУЛЬФАТ-ИОН

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)
e-mail: valsorja@mail.ru, yukorshak@yandex.ru, shtilmanm@yandex.ru, aida_dmd@mail.ru

Исследована кинетика одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат-ион в условиях окислительной полимеризации. Показано, что одноэлектронный перенос подчиняется второму порядку, рассчитаны константы скорости, а также активационные параметры процесса.

Ключевые слова: пиррол, полипиррол, окисление

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кинетика окислительной полимеризации пиррола в присутствии хлорида железа (III) исследована в ряде работ, а механизм реакции надежно установлен [1]. Согласно общепринятому механизму, окислительная полимеризация пиррола начинается с медленной стадии одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на ион железа с образованием катион-радикала пиррола. Далее следует быстрая рекомбинация катион-радикалов пиррола, ответственная за рост молекулярной массы (схема 1).

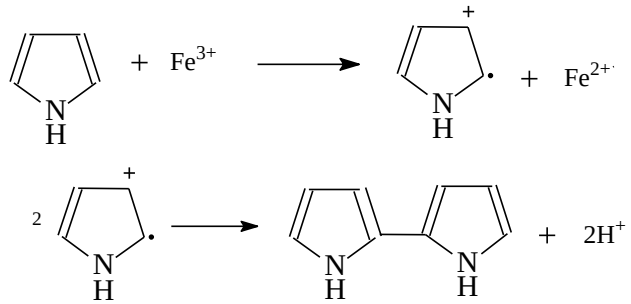


Схема 1
Scheme 1

Вместе с тем известно, что пиррол способен к окислительной полимеризации в присутствии пероксидисульфата аммония в качестве окислителя. В настоящей работе исследована кинетика акта одноэлектронного переноса на пероксидисульфат-ион, с которого как предполагают авторы, начинается окислительная полимеризация пиррола (схема 2) [2].

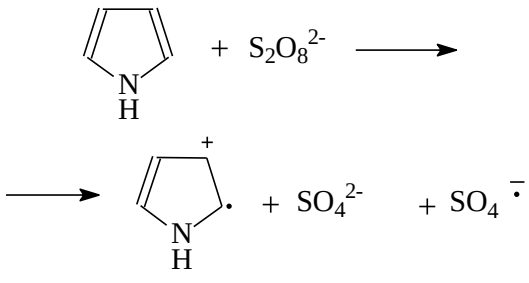


Схема 2
Scheme 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования кинетики одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион проводились в разбавленном водном рас-

творе пиррола в двукратном избытке окислителя. Так как в процессе окислительной полимеризации пиррола выделяются протоны, за ходом реакции следили по изменению pH реакционной среды во времени.

Методика. В четырех мерных стаканах на 250 мл растворяли по 0,067 г (0,001 моль) пиррола «х.ч.» в 50 мл дважды дистиллированной воды в каждом. В других четырех мерных стаканах на 100 мл растворяли 0,456 г (0,002 моль) пероксидисульфата аммония «ч.д.а.» в 50 мл дважды дистиллированной воды в каждом. Растворы термостатировали в течение 30 минут, после чего смешивали. Проводили последовательно четыре реакции при температурах 25, 30, 35 и 45°С соответственно. За ходом реакции следили по показаниям pH-метра (Экотест-2000) в течение первых пяти минут. Дальнейшее выдерживание реакционной смеси приводило к выпадению осадка и нарушению гомогенности системы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исключения влияния полипиррола на скорость одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион, окислительная полимеризация пиррола проводилась в разбавленном водном растворе и исследовалась лишь в начальный период времени. При значительной длительности процесса начинается выпадение в осадок полипиррола, даже при низкой концентрации мономера, что ограничивает возможности его кинетического описания как гомогенного. Однако в течение первых 300 с турбидиметрически установлено отсутствие осадка, т.е. гомогенное течение процесса окислительной полимеризации пиррола.

Скорость рекомбинации катион-радикалов пиррола велика и не зависит от природы используемого окислителя, поэтому, как и в случае окислительной полимеризации пиррола хлоридом железа (III) общая скорость процесса определяется медленной стадией одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион.

Расход пиррола в процессе одноэлектронного переноса может быть рассчитан по стехиометрии. Так как на каждую молекулу пиррола, принимающую участие в одноэлектронном переносе выделяется один протон, то текущая концентрация мономера связана с текущей концентрацией протонов уравнением (1):

$$[Pyr] = [Pyr]_0 - ([H^+] - [H^+]_0), \quad (1)$$

где [Pyr] – текущая концентрация пиррола; $[Pyr]_0$ – начальная концентрация пиррола; $[H^+]_0$ – начальная концентрация протонов в реакционной системе; $[H^+]$ – текущая концентрация протонов.

В таблице приведен пример расчета текущих концентраций пиррола по экспериментальной зависимости pH реакционной системы от времени при температуре 35°С.

Таблица

Расчет текущих концентраций пиррола в условиях его окислительной полимеризации пероксидисульфатом аммония при температуре 35°С ([Pyr]0=0,01моль/л; [Ox]0=0,02моль/л)

***Table.* Calculation of current pyrrole concentrations at oxidative polymerization of pyrrole with ammonia peroxydisulfate at 35°C ([Pyr]0=0.01mol/l; [Ox]0=0.02 mol/l)**

t, с	pH±0,01	$[H^+]\cdot10^4$	$([H^+] - [H^+]_0)\cdot10^4$	[Pyr]
0	3,29	5,13	0	0,01
30	2,94	11,48	6,35	0,0094
60	2,88	13,18	8,05	0,0092
90	2,83	14,79	9,66	0,009
120	2,79	16,22	11,09	0,0089
150	2,74	18,2	13,07	0,0087
180	2,7	19,95	14,82	0,0085
210	2,66	21,88	16,75	0,0083
240	2,61	24,55	19,42	0,0081
270	2,57	26,92	21,79	0,0078
300	2,54	28,84	23,71	0,0076

Предполагая второй общий порядок скорости одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион можно записать кинетическое уравнение (2), описывающее изменение концентрации пиррола в начальный период времени, при его окислительной полимеризации пероксидисульфатом аммония:

$$-d[Pyr]/dt = k[Pyr][Ox], \quad (2)$$

где k – константа скорости одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион; [Ox] – текущая концентрация пероксидисульфата аммония.

Так как окислитель расходуется в количестве, эквивалентном пирролу, то его концентрация выражается уравнением (3):

$$[Ox] = [Ox]_0 - ([Pyr]_0 - [Pyr]), \quad (3)$$

где $[Ox]_0$ – начальная концентрация окислителя (пероксидисульфата аммония).

Подстановка уравнения (3) в уравнение (2) позволяет выразить скорость одноэлектронного переноса только через одну переменную – текущую концентрацию пиррола:

$$-d[Pyr]/dt = k[Pyr]([Ox]_0 - ([Pyr]_0 - [Pyr])). \quad (4)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (4) позволяет получить интегральную форму уравнения кинетической кривой (5):

$$\ln([Pyr]_0([Pyr] + [Ox]_0 - [Pyr]_0)/([Ox]_0[Pyr])) = k([Ox]_0 - [Pyr]_0)t \quad (5)$$

Уравнение (5) линейно в координатах «$\ln([Pyr]_0([Pyr] + [Ox]_0 - [Pyr]_0)/([Ox]_0[Pyr])) - t$», а

константа скорости одноэлектронного переноса определяется исходя из тангенса угла наклона, согласно уравнению (6):

$$k = \mathrm{tg}\alpha/([\mathrm{Ox}]_0 - [\mathrm{Pyr}]_0). \qquad (6)$$

Экспериментальные зависимости в координатах «$\ln([\mathrm{Pyr}]_0([\mathrm{Pyr}]+[\mathrm{Ox}]_0-[\mathrm{Pyr}]_0)/([\mathrm{Ox}]_0[\mathrm{Pyr}])) - t$» линейны в начальный период окислительной полимеризации пиррола (рисунок) при четырех исследованных температурах, что согласуется со вторым общим порядком одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион.

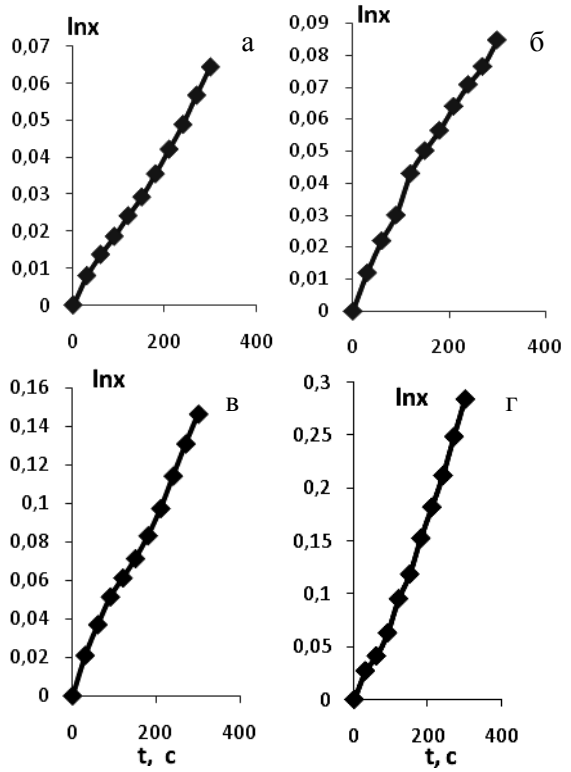


Рис. Экспериментальные кинетические зависимости в координатах «lnx - t», где x = ([Pyr]$_0$([Pyr] + [Ox]$_0$ - [Pyr]$_0$)/([Ox]$_0$[Pyr])), полученные при температурах 25,30,35 и 45 °С в условиях окислительной полимеризации пиррола, концентрацией 0,01М в присутствии двукратного мольного избытка окислителя
Fig. Experimental kinetic dependencies in coordinates «lnx - t», where x = ([Pyr]$_0$([Pyr] + [Ox]$_0$ - [Pyr]$_0$)/([Ox]$_0$[Pyr])) obtained at the following temperatures: 25, 30, 35 and 45 °C under oxidative polymerization of 0.01 M pyrrole with two-fold excess of oxidizer

Константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион составляют 0,022±0,002; 0,033±0,004; 0,057±0,005 и 0,117±0,008 л/(моль·с) при температурах 298, 303, 308 и 318 К соответственно.

Энергия активации и значение предэкспоненциального множителя процесса одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион составляют 67±9 кДж/моль и (1,19±0,16)·10^{10} л/(моль·с) соответственно. Тогда зависимость константы скорости одноэлектронного переноса от температуры выражается уравнением (7):

$$k = 1{,}19\cdot 10^{10} \mathrm{e}^{-8042/T} \qquad (7)$$

Экспериментально установленная зависимость константы скорости одноэлектронного переноса от температуры в аналитической форме позволяет рассчитать активационные параметры этого процесса по теории активированного комплекса (АК). Согласно теории АК для бимолекулярных реакций, протекающих в растворе, зависимость константы скорости от температуры дается уравнением Эйринга (8).

$$k = (k_B T/h)\exp(\Delta S^{\#}/R)\exp(-\Delta H^{\#}/RT), \qquad (8)$$

где $\Delta S^{\#}$ – энтропия активации; $\Delta H^{\#}$ – энтальпия активации; k_B – константа Больцмана; h – константа Планка.

Энтальпия активации связана с экспериментальной энергией активации соотношением (9):

$$\Delta H^{\#} = E_a - RT \qquad (9)$$

и составляет 64±8 кДж/моль при температуре 25°С.

Энтропия активации рассчитывается исходя из значения предэкспоненциального множителя, по уравнению (10):

$$\Delta S^{\#} = R\ln(Ah/ek_BT) \qquad (10)$$

Энтропия активации составляет -60±8 Дж/(моль К), что характерно для актов со значительными пространственными требованиями. Вместе с тем аномально высокие значения энергии активации и энтальпии активации для окислительно-восстановительных процессов свидетельствуют о существенном вкладе электронных факторов. Высокая энергия активации одноэлектронного переноса в совокупности с отрицательной энтропией активации, вероятно, связана со значительным электростатическим отталкиванием в переходном состоянии между электроноизбыточной молекулой пиррола и отрицательно заряженным пероксидисульфат-ионом.

ВЫВОДЫ

Установлено, что кинетика одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион подчиняется уравнению второго порядка. Определены константы скорости одноэлектронного переноса, которые составляют 0,022± ±0,002; 0,033±0,004; 0,057±0,005 и 0,117±0,008 л/(моль·с) при температурах 298, 303, 308 и 318 К, соответственно, энергия активации и значение предэкспоненциального множителя равные 67±9 кДж/моль и (1,19±0,16)·10^{10} л/(моль·с) соответственно. Рассчитаны энтальпия и энтропия активации, составляющие 64±8 кДж/моль и -60±8 Дж/(моль·К), соответственно, при температуре 298 К. Аномально высокое значение энергии активации для окис-

лительно-восстановительных процессов объяснено электростатическим отталкиванием электроноизбыточного пиррола и пероксидисульфат-иона в переходном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kumar D., Sharma R.C.** // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. P. 1053.
2. **Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 78–80;
   Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 78–80 (in Russian).

УНЦ «Биоматериалы»

УДК 547. 551. 1: (678.5 + 541. 12)

Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, А.И. Пискарева

АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА С МОЛЕКУЛЫ 2-МЕТОКСИАНИЛИНА (*О*-АНИЗИДИНА) НА ПЕРОКСИДИСУЛЬФАТ-ИОН

(Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева)
e-mail: valsorja@mail.ru, yukorshak@yandex.ru, shtilmanm@yandex.ru, aida_dmd@mail.ru

Потенциометрически исследована кинетика окислительной полимеризации 2-метоксианилина под действием пероксидисульфата аммония в водной среде, рассчитаны константы скорости одноэлектронного переноса с молекулы о-анизидина на окислитель и активационные параметры этого процесса. Проведено сопоставление полученных экспериментальных данных и основных теоретических результатов.

Ключевые слова: 2-метоксианилин, *о*-анизидин, окисление

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию механизма и кинетики полимеризации анилина в литературе уделяется значительное внимание[1 – 3]. Вместе с тем, механизм и кинетика окислительной полимеризации производных анилина изучена недостаточно. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики одноэлектронного переноса с молекулы 2-метоксианилина на пероксидисульфат-ион. В работе [4] показано наличие автокатализа при окислительной полимеризации 2-метоксианилина до высоких конверсий, отмеченного ранее, для полимеризации анилина [3].

В данной работе исследована кинетика окислительной полимеризации 2-метоксианилина в начальный период времени, когда реакционная система гомогенна, а концентрация продуктов столь мала, что не оказывает существенного влияния на скорость процесса, которая определяется скоростью одноэлектронного переноса с молекулы 2-метоксианилина на пероксидисульфат-ион.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

0,246 г (0.002 моль) 2-метоксианилина «Aldrich» растворяют в 100 мл 0,02М соляной кислоты. 1,596 г (0.007 моль) пероксидисульфата аммония квалификации «ч.д.а.» растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Приготовленные водные растворы солянокислого анилина и пероксидисульфата аммония термостатируют в течение 30 мин, растворы смешивают. За ходом реакции следят путем измерения pH реакционной системы (pH-метр ИПЛ–311) через каждую минуту, в течение первых 15 минут. Экспериментальные зависимости pH реакционной системы от времени были получены при 25, 35 и 45°С. Гомогенность реакционной системы контролировалась турбидиметрически, причем выпадения осадка поли(2-метоксианилина) не наблюдалось в течение одного часа при температуре 25°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предполагается, что механизм окислительной полимеризации 2-метоксианилина анало-

гичен механизму полимеризации анилина, предложенному в работе [2].

Механизм окислительной полимеризации 2-метоксианилина включает стадии образования катионрадикалов и их последующую рекомбинацию. Процесс окислительной полимеризации 2-метоксианилина начинается с одноэлектронного переноса с молекулы 2-метоксианилина на пероксидисульфат-ион (схема 1).

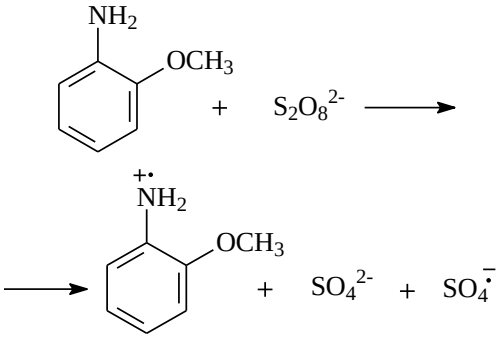


Схема
Scheme

Предполагая второй общий порядок одноэлектронного переноса, скорость процесса можно выразить уравнением (1):

$$W = -d[Anz]/dt = k[Anz][Ox], \quad (1)$$

где W – скорость одноэлектронного переноса; k – константа скорости одноэлектронного переноса; [Anz] – текущая концентрация непротонированной формы 2-метоксианилина (*о*-анизидина); [Ox] – текущая концентрация окислителя.

Так как за осуществление одноэлектронного переноса с молекулы 2-метоксианилина ответственна неподеленная электронная пара на атоме азота, то в акте прямого одноэлектронного переноса принимает участие только непротонированный *о*-анизидин, концентрацию которого легко рассчитать при любом значении pH реакционной среды, исходя из константы диссоциации сопряженной ему кислоты при заданной температуре.

Экспериментальные зависимости pH реакционной системы от времени (рис. 1), полученные при разных температурах позволяют определить константы скорости одноэлектронного переноса, соответствующие различным температурам, так как могут быть пересчитаны в соответствующие зависимости концентраций протонированной и непротонированной форм 2-метоксианилина от времени по уравнениям (2) и (3) соответственно. При выводе уравнения (3) из (2) предполагалось, что в условиях эксперимента концентрация протонированной формы 2-метоксианилина значительно превышает концентрацию его непротонированной формы ($[AnzH^+] >> [Anz]$).

$$[AnzH^+] = [AnzH^+]_0 - 10^{-pH} \quad (2)$$

$$[Anz] = K_d([AnzH^+]_0 - 10^{-pH})/10^{-pH}, \quad (3)$$

где $[AnzH^+]_0$ – начальная концентрация протонированной формы 2-метоксианилина (*о*-анизидина); $[AnzH^+]$ – текущая концентрация протонированной формы *о*-анизидина; K_d – константа диссоциации сопряженной 2-метоксианилину кислоты.

Константа диссоциации сопряженной 2-метоксианилину кислоты несколько возрастает с увеличением температуры, поэтому одинаковым начальным концентрациям *о*-анизидина, соответствуют различные pH среды.

Текущая концентрация пероксидисульфатиона может быть рассчитана из материального баланса, согласно уравнению (4).

$$[Ox] = [Ox]_0 - ([AnzH^+]_0 - [AnzH^+]) \quad (4)$$

Аппроксимация экспериментальных кинетических кривых, полученных при температурах 25, 35 и 45°C численным решением системы уравнений (1) – (4), позволяет определить константы скорости одноэлектронного переноса, соответствующие этим температурам (рис. 1).

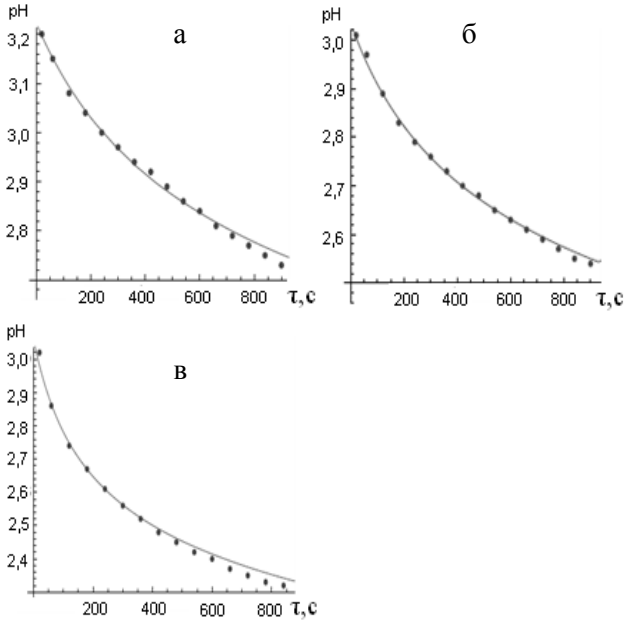


Рис 1. Зависимости pH реакционной системы от времени при окислительной полимеризации 2-метоксианилина пероксидисульфатом аммония в водном растворе при температурах 25°C (а), 35°C (б) и 45°C (в) соответственно

Fig. 1. Reaction mixture pH vs time at oxidative polymerization of 2-methoxyaniline with ammonium persulfate in aqueous solution at 25°C (a), 35°C (б) and 45°C (в) respectively

Экспериментальные кинетические кривые соответствуют второму общему порядку с константами скорости 0,068±0,004; 0,101±0,006; 0,208±0,014 л/(моль·с) при температурах 25, 35 и 45°C соответственно.

Для определения энергии активации прямого одноэлектронного переноса и предэкспонен-

циального множителя, уравнение Аррениуса было представлено в линейной форме в координатах «ln$k$ – 1/T»:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT. \quad (5)$$

Экспериментальная зависимость константы скорости (k) от температуры в координатах «ln$k$ – $10^3/T$» (рис. 2) позволяет определить энергию активации одноэлектронного переноса, которая составляет 48±7 кДж/моль и значение предэкспоненциального множителя, равное (1,6±0,2)·10^7 л/(моль с).

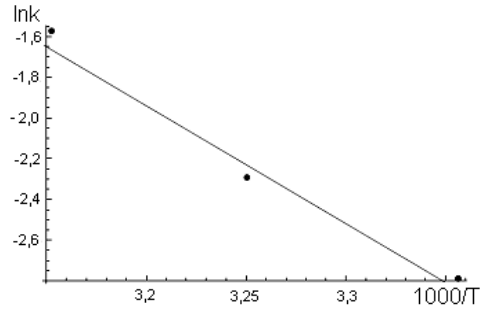


Рис. 2. Зависимость константы скорости прямого одноэлектронного переноса от температуры в координатах «ln k – 10^3/T»
Fig. 2. Direct single-electron transfer kinetic constant vs temperature in coordinates «ln k – 10^3/T»

Зависимость в координатах «ln$k$ – $10^3/T$» линейна с коэффициентом линейной корреляции 0,81 при доверительной вероятности 0,9 и описывается уравнением (6):

$$\ln k = 16{,}58 - 5791{,}33/T. \quad (6)$$

По температурной зависимости константы скорости прямого одноэлектронного переноса можно определить энтальпию активации и энтропию активации в соответствии с теорией активированного комплекса (АК). Согласно теории АК для бимолекулярных реакций, протекающих в растворе, зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Эйринга (7):

$$k = (k_B T/h)\exp(\Delta S^{\#}/R)\exp(-\Delta H^{\#}/RT). \quad (7)$$

Энтальпия активации связана с экспериментальной энергией активации соотношением (8) и составляет 46±6 кДж/моль при температуре 25°С:

$$\Delta H^{\#} = E_a - RT. \quad (8)$$

Энтропия активации рассчитывается исходя из значения предэкспоненциального множителя, по уравнению (9):

$$\Delta S^{\#} = R\ln(Ah/ek_BT). \quad (9)$$

Значение энтропии активации прямого одноэлектронного переноса, рассчитанное по уравнению (9), составляет –115±14 Дж/(моль·К). Отрицательные значения энтропии активации характерны для реакций, протекающих через переходное состояние с высокими пространственными требованиями, и согласуется с наличием объемной метоксигруппы рядом с реакционным центром, а также с электростатическим отталкиванием электроноизбыточного 2-метоксианилина и пероксидисульфат-иона в переходном состоянии.

ВЫВОДЫ

Установлено, что одноэлектронный перенос с молекулы 2-метоксианилина на пероксидисульфат-ион подчиняется кинетике второго порядка с константами скоростей 0,068±0,004; 0,101±0,006; 0,208±0,014 л/(моль·с) при температурах 25, 35 и 45°С, соответственно, и энергией активации 48±7 кДж/моль. Рассчитаны энтальпия и энтропия активации, которые равны 46±6 кДж/моль и –115±14 Дж/(моль·К), соответственно, при температуре 25°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 83–86;
Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 83–86 (in Russian).
2. **Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 78–80;
Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 78–80 (in Russian).
3. **Yen Wei, Xun Tang, Yan Sun** // J. Pol. Sci. 1989 V. 27. P. 2385–2396.
4. **Ida Mav, Majda Zigon** // J. Pol. Sci. 2001. V. 39. P. 2471–2481.

УНЦ «Биоматериалы»

УДК 541.127:547.71

Г.В. Рыбина, А.Е. Мешечкина, Л.В. Мельник, С.С. Среднев, Ю.А. Москвичев

КИНЕТИКА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНА ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: rybinagv@ystu.ru

Изучены кинетические закономерности гидроперекисного эпоксидирования циклопентена. Предложена кинетическая модель реакции, определены: константа скорости реакции, константы диссоциации промежуточных комплексов и энергия активации. Модель адекватно описывает экспериментальные данные по окислению циклопентена гидропероксидом кумола.

Ключевые слова: циклопентен, гидропероксид кумола, окисление, кинетика, константа скорости, константы диссоциации, ингибирование, кинетическая модель

Алициклические эпоксидные соединения находят применение в различных областях промышленности [1]. Они являются перспективными мономерами при создании полимерных композиций различных типов. Эпоксициклопентан (ЭЦП) является важным промежуточным продуктом в производстве фармацевтических препаратов, душистых веществ и др. [2-3]. Наиболее часто синтез окисей циклоалкенов проводят с использованием надкислот, органических гидропероксидов и пероксида водорода. Эти методы освещены в монографиях и обзорах [4-6].

Ранее было показано [3], что эпоксидирование циклопентена (ЦП) гидропероксидом кумола (ГПК) в присутствии молибденового катализатора протекает при 80°С за 90 мин с конверсией ГПК 98-100 % и селективностью до 98 % по ГПК. Достоинство этого процесса в том, что он базируется на используемой в России технологии получения окиси пропилена с применением алкилариглидропероксида, а окислителем служит ГПК – продукт крупнотоннажного производства.

Для развития химической технологии процесса необходимо знание кинетических закономерностей, механизма реакции. Анализ литературных данных по гидропероксидному окислению циклоалкенов показал, что наиболее изучено окисление циклогексена и *цис*-циклооктена. И только в работе [7] приведены эффективные константы скорости реакции окисления ЦП при температуре 75 °С рядом гидропероксидов, в том числе и ГПК (катализатор $Mo(CO)_6$).

Целью данной работы является исследование кинетических закономерностей реакции эпоксидирования циклопентена ГПК и вывод кинетической модели процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный ЦП был предоставлен ОАО НИИ «Ярсинтез», дополнительно подвергался ректификации и имел концентрацию не менее 99,8 % масс. ($t_{кип.}$ 43,5°С, n_D^{20} 1,4230). Растворитель – ксилол, ГОСТ 9410-78, подвергался кислотно-щелочной обработке и азеотропной осушке. Гидропероксид кумола, ТУ 38.402-62-121-90, разбавляли растворителем, подвергали водно-щелочной обработке и азеотропной осушке под вакуумом; содержание основного вещества 87,02 % масс. Ацетилацетонат молибденила получен по известной методике и дважды перекристаллизован из этанола [8]. Опыты проводили, используя стеклянный реактор при интенсивном перемешивании. Анализы на гидропероксид, эпоксид и спирт проводили химическими и хроматографическим методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время теоретические основы реакции эпоксидирования олефинов разработаны на базе данных кинетики, физико-химических методов исследования и квантово-химических расчетов [5-8]. Поэтому они использовались нами при разработке математической модели окисления циклопентена ГПК, также как и принципы неформальной кинетики [9]. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при обработке кинетики эпоксидирования ряда олефинов и диенов [10, 11].

Кинетические кривые расходования ГПК и накопления продуктов – эпоксициклопентана и диметилфенилкарбинола (ДМФК) – реакции представлены на рис. 1.

Кинетика реакции эпоксидирования циклопентена ГПК в присутствии ацетилацетоната молибденила изучалась в интервале температур 40-80°С. Линейная зависимость начальной скорости реакции W_0 от концентрации катализатора в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 указывает на первый порядок реакции по катализатору. Зависимость скорости окисления ЦП от содержания гидропероксида ($C_{ГПК}$) (рис. 2,а) и олефина ($C_{ЦП}$) (рис. 2,б) описывается уравнением

первого порядка (до определенной концентрации реагентов). При дальнейшем увеличении концентрации ГПК и ЦП начальная скорость реакции стремится к предельному значению. Такой вид кинетических кривых типичен для реакций, протекающих с участием промежуточных каталитических комплексов [9, 11] и наблюдался при окислении олефинов и диенов [11].

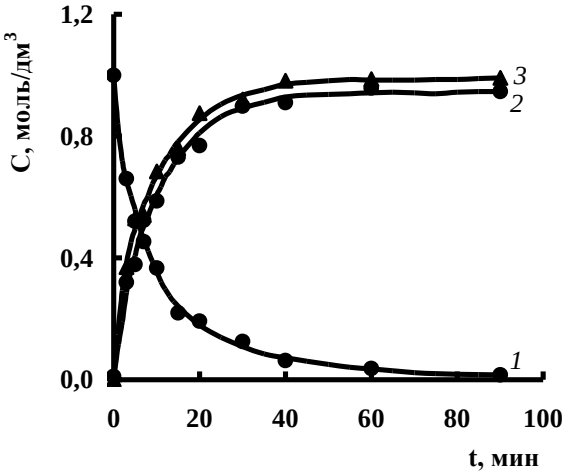


Рис. 1. Кинетические кривые расходования гидропероксида кумола и накопления эпоксициклопен:ГПК=4:1; концентрация ГПК 1 моль/дм^3, концентрация катализатора ацетилацетоната молибденила 1,2·10^{-5} моль/дм^3; *1* – ГПК; *2* – ЭЦП; *3* – ДМФК; точки – экспериментальные значения; линии – расчетные данные

Fig. 1. Kinetic curves of consumption of cumene hydroperoxide and accumulation of cyclopentene epoxide and phenyldimethylcarbinol. Concentration of cumene hydroperoxide is 1 mol/L, catalyst concentration (acetyl acetonate of molybdenyle) is 1.2 10^5 mol/L. 1 - cumene hydroperoxide, 2 - cyclopentene epoxide, 3 – DMFK, points – experiment, lines- calculation

Расчет энергии активации реакции эпоксидирования ЦП проводили по начальным скоростям реакции W_0 при температурах 40, 50, 60, 80°С. Величина энергии активации равна 45,5±2,7 кДж/моль (10,9±0,6 ккал/моль).

Влияние продуктов реакции: ЭЦП и ДМФК на начальную скорость окисления изучали при температуре 40°С. Содержание ДМФК в исходной смеси изменяли от 0,2 до 1,0 моль/дм^3, ЭЦП – от 0,15 до 0,55 моль/дм^3 при начальной концентрации ГПК 1,0 моль/дм^3 и шестикратном мольном избытке ЦП к ГПК. Построенные графические зависимости величины обратной скорости реакции $1/W_0$ от содержания ЭЦП и ДМФК описываются прямыми, пересекающимися в одной точке на ординате. Это указывает на то, что как ЭЦП, так и ДМФК являются конкурентными ингибиторами в ходе реакции окисления ЦП [11].

Совокупность полученных кинетических данных с учетом литературной проработки [5, 9-11] позволяет взять за основу схему реакции окисления ЦП ГПК в виде уравнений:

$$[\text{Мо}] + [\text{ГП}] \overset{K_1}{\rightleftharpoons} [\text{Мо}\cdot\text{ГП}], \quad (1)$$

$$[\text{Мо}] + [\text{ЦП}] \overset{K_2}{\rightleftharpoons} [\text{Мо}\cdot\text{ЦП}], \quad (2)$$

$$[\text{Мо}\cdot\text{ГП}] + [\text{ЦП}] \overset{K_3}{\rightleftharpoons} [\text{Мо}\cdot\text{ГП}\cdot\text{ЦП}], \quad (3)$$

$$[\text{Мо}\cdot\text{ЦП}] + [\text{ГП}] \overset{K_4}{\rightleftharpoons} [\text{Мо}\cdot\text{ГП}\cdot\text{ЦП}], \quad (4)$$

$$[\text{Мо}\cdot\text{ГП}\cdot\text{ЦП}] \xrightarrow{k_5} [\text{ЭЦП}] + [\text{Мо}] + [\text{ДМФК}], \quad (5)$$

$$[\text{Мо}] + [\text{ЭЦП}] \overset{K_6}{\rightleftharpoons} [\text{Мо}\cdot\text{ЭЦП}]^*, \quad (6)$$

$$[\text{Мо}] + [\text{ДМФК}] \overset{K_7}{\rightleftharpoons} [\text{Мо}\cdot\text{ДМФК}]^*, \quad (7)$$

где [Мо], [ГПК], [ЦП], [ЭЦП], [ДМФК] – концентрации катализатора, реагентов и продуктов реакции; K_1, K_2, K_3, K_4, K_6, K_7 – константы диссоциации соответствующих комплексов; k_5 – константа скорости реакции.

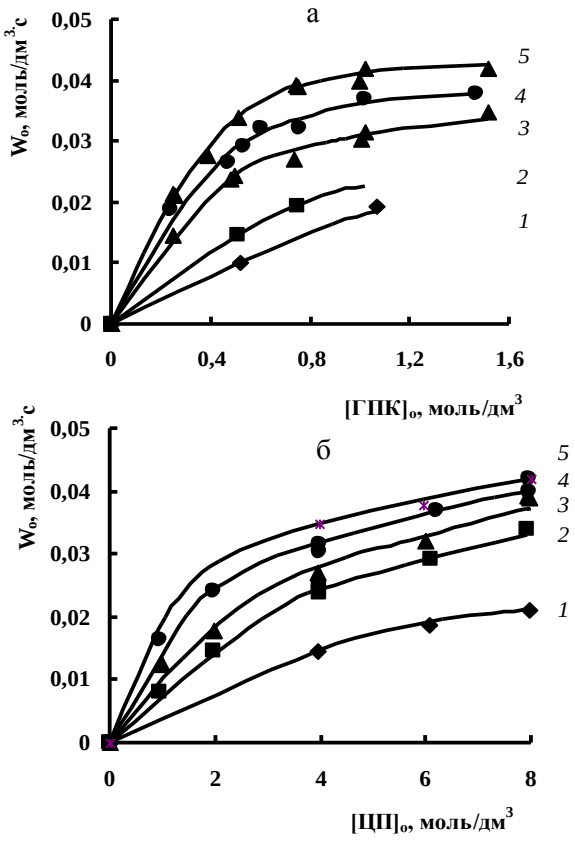


Рис. 2. Зависимость начальной скорости эпоксидирования циклопентена ГПК от начальных концентраций реагентов. Температура 40ºС; растворитель – ксилол; концентрация катализатора 1,2 · 10^{-5} моль/дм^3; а – ЦП: *1* – 0,96; *2* – 1,97; *3* – 3,97; *4* – 6,04; *5* – 8,01; б – ГПК: *1* – 0,47; *2* – 0,54; *3* – 0,75; *4* – 0,97; *5* – 1,47

Fig. 2. Dependence of initial rate of cyclopentene epoxidation on the initial concentrations of reagents. Temperature is 40 ^{0}C, solvent is xylene, catalyst concentration is 1.2 10^{-5} mol/L, a – cyclopentene: *1* – 0.96; *2* – 1.97; *3* – 3.97; *4* – 6.04; *5* – 8.01; б- cyclopentene epoxide: *1* – 0.47; *2* – 0.54; *3* – 0.75; *4* – 0.97; *5* – 1.47

В схеме принят механизм с неупорядоченным присоединением ЦП и ГПК к катализатору как наиболее общий случай.

Стадия (5) образования продуктов реакции является наиболее медленной и скорость окисления пропорциональна концентрации тройного комплекса.

Имея экспериментальные зависимости начальной скорости реакции W_0 от начальных концентраций реагентов и катализатора, можно использовать упрощенную модель, включающую реакции (1)-(5). Для нее уравнение начальной скорости реакции имеет следующий вид:

$$W_0 = \frac{k_5[Mo]_0}{1 + \frac{K_4}{[ГПК]_0} + \frac{K_3}{[ЦП]_0} + \frac{K_1 \cdot K_3}{[ГПК]_0[ЦП]_0}}. \quad (I)$$

Следует иметь в виду, что

$$K_1 \cdot K_3 = K_2 \cdot K_4 \quad (II)$$

Уравнение (II) преобразуем к виду:

$$\frac{1}{W_0} = \frac{K_4 + \frac{K_1 \cdot K_3}{[ЦП]_0}}{k_5[Mo]} \cdot \frac{1}{[ГПК]_0} + \frac{1 + \frac{K_3}{[ЦП]_0}}{k_5[Mo]_0}. \quad (III)$$

Константы диссоциации комплексов были найдены графо-аналитическим путем по зависимостям $1/W_0 = f(1/[ЦП]_0)$ и $1/W_0 = f(1/[ГПК]_0)$ с использованием данных рисунков 2а, б. Точки пересечения прямых лежат на оси абсцисс, что соответствует неупорядоченному механизму.

Полученные графоаналитическим методом константы диссоциации $K_1 - K_4$ и константа скорости реакции k_5 (табл. 1) использовались в качестве начального приближения для расчета кинетической модели.

Данные по влиянию продуктов эпоксидирования на начальную скорость реакции W_0 позволяют найти константы диссоциации комплекса ингибитора с катализатором K_6 и K_7 для ЭЦП и ДМФК соответственно. Это связано с тем, что теперь схему реакции можно описать уравнениями (1)–(5), к которым добавляются уравнения (6) или (7). Для системы уравнений (1)-(5), (6) уравнение скорости W_0 имеет вид:

$$W_0 = \frac{k_5[Mo]_0[ЦП]_0[ГПК]_0}{[ГПК]_0[ЦП]_0 + K_4[ЦП]_0 + K_3[ГПК]_0 + K_1 \cdot K_3(1 + \frac{[ЭЦП]_0}{K_7})}. \quad (IV)$$

Преобразуем его к виду:

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{k_5[Mo]_0[ГПК]_0}\left(K_1 + \frac{K_1 \cdot K_3}{[ЦП]_0} + \frac{K_1 \cdot K_3}{K_7[ЦП]_0}[ЭЦП]\right) + \frac{1}{k_5[Mo]_0}\left(1 + \frac{K_3}{[ЦП]_0}\right). \quad (V)$$

При использовании системы уравнений (1)-(5) и (7) вместо K_6 и [ЭЦП] появляются K_7 и [ДМФК].

Уравнение (V) на графике $1/W_0 = f([ЭЦП])$ – это прямая, определив тангенс угла наклона которой, можно рассчитать K_6. Аналогично рассчитали величину K_7. Полученные значения констант K_6 = 0,030 и K_7 = 0,042 достаточно близки между собой.

Таким образом, полученные выше константы на основе зависимостей начальной скорости реакции от концентрации реагентов и продуктов позволили сузить интервал варьирования переменных в математической модели реакции в виде системы дифференциальных уравнений для всей системы уравнений (1)-(7). Это позволяет описать процесс эпоксидирования ЦП во времени:

$$\frac{d[ГПК]}{dt} = [ГПК]_0 - [Mo][ГПК]\left(\frac{1}{K_1} + \frac{k_5}{K_1K_3}[ЦП] + \frac{k_5}{K_2K_4}[ЦП]\right);$$

$$\frac{d[ЦП]}{dt} = [ЦП]_0 - [Mo][ЦП]\left(\frac{1}{K_2} + \frac{k_5}{K_1K_3}[ГПК] + \frac{k_5}{K_2K_4}[ГПК]\right);$$

$$\frac{d[ЭЦП]}{dt} = k_5[Mo][ЦП][ГПК]\left(\frac{1}{K_1K_3} + \frac{1}{K_2K_4}\right) - \frac{1}{K_6}[Mo][ЭЦП];$$

$$\frac{d[ДМФК]}{dt} = k_5[Mo][ЦП][ГПК]\left(\frac{1}{K_1K_3} + \frac{1}{K_2K_4}\right) - \frac{1}{K_7}[Mo][ДМФК],$$

Концентрация молибдена

$$[Mo] = [Mo]_0\left(1 + \frac{1}{K_1}[ГПК] + \frac{1}{K_2}[ЦП] + \left(\frac{1}{K_1K_3} + \frac{1}{K_2K_4}\right)\times\right.$$
$$\left.\times[ГПК][ЦП] + \frac{1}{K_6}[ЭЦП] + \frac{1}{K_7}[ДМФК]\right).$$

Система дифференциальных уравнений решалась методом Рунге-Кутта. Подбор констант вели по симплексному методу, задаваясь широким пределом варьирования искомых величин с минимизацией квадратичного отклонения экспериментальных и расчетных значений. Сравнение кинетических данных, полученных графоаналитическим и расчетным путем, приведено в таблице.

Таблица

Кинетические параметры реакции эпоксидирования циклопентена ГПК при температуре 40°С

Table. **Kinetic parameters of cyclopentene epoxidation by CH at 40°C**

Параметр	Значения констант диссоциации комплексов (моль/дм^3) и константы скорости (мин$^{-1}$)	
	Графо-аналитический метод	Расчетные данные
K_1	0,472±0,084	2,134±0,049
K_2	4,216±0,123	4,862±0,101
K_3	3,624±0,198	4,282±0,098
K_4	0,549±0,093	0,718±0,031
k_5	842,1±41,6	864,2±29,1
K_6	0,030±0,002	0,617±0,021
K_7	0,042±0,003	1,162 ±0,032

Оценка адекватности описания экспериментальных данных (рис. 1) проверялась по критерию Фишера. Расчетный критерий Фишера равен 1,23, что меньше табличного значения (1,77), следовательно предложенная кинетическая модель адекватно описывает экспериментальные данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Касьян Л.И., Касьян А.О., Оковитый С.И., Тарабара И.Н.** Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность. Днепропетровск: Изд-во Днепропетровского ун-та. 2003. 516 с.;
   Kasyan L.I., Kasyan A.O., Okovityi S.I., Tarabara I.N. Alicyclic epoxide compounds. Reaction ability. Dnepropetrovsk: Dnepropetrovsk University Publishing House. 2003. 516 p. (in Russian).
2. **Мельник Л.В., Рыбина Г.В., Среднев С.С., Москвичев Ю.А., Мешечкина А.Е., Суровцева Э.А.** // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 3. М.: Граница. 2007. С. 403;
   Mel'nik L.V., Rybina G.V., Srednev S.S., Moskvichev Yu.A., Meshechkina A.E., Surovtseva E.A. // Theses of the reports for XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. V. 3. M.: Granitsa. 2007. P. 403 (in Russian).
3. **Мешечкина А.Е., Мельник Л.В., Рыбина Г.В., Среднев С.С., Москвичев Ю.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 8. С. 39-42;
   Meshechkina A.E, Mel'nik L.V., Rybina G.V., Srednev S.S., Moskvichev Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 8. P. 39-42 (in Russian).
4. **Прилежаева Е.Н.** Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука. 1974. 332 с.;
   Prilezhaeva E.N. Prilezhaev reaction. Electrophilic oxidation. // M.: Nauka. 1974. 332 p. (in Russian).
5. **Касьян Л.И., Сеферова М.Ф., Оковитый С.И.** Алициклические эпоксидные соединения. Методы синтеза. Днепропетровск: Изд-во Днепропетровского ун-та. 2003. 208 с.;
   Kasyan L.I., Seferova M.F., Okovityi S.I. Alicyclic epoxide compounds. Methods of synthesis. Dnepropetrovsk: Dnepropetrovsk University Publishing House. 2003. 208 p. (in Russian).
6. **Mizuno N., Yamaguchi K., Kamata K.** // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1944-1956.
7. **Проскуряков В.А., Сыроежко А.М., Ажикова Р.М.** // ЖПХ. 1980. Т. 53. № 5. С. 1126-1130;
   Proskuryakov V.A., Syroezhko A.M., Azhikova R.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1980. V. 53. N 5. P. 1126-1130 (in Russian).
8. **Толстиков Г.А.** Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука. 1976. 200 с.;
   Tolstikov G.A. Reactions of hydroperoxidic oxidation. M.: Nauka. 1976. 200 p. (in Russian).
9. **Шмид Р., Сапунов В.Н.** Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. М.: Мир. 1985. 264 с.;
   Shmid R., Sapunov V.N. Informal kinetics. Searching for ways of chemical reactions. M.: Mir. 1985. 264 p. (in Russian).
10. **Среднев С.С., Крюков С.И., Фарберов М.И.** // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. Вып. 6. С. 1472-1478;
    Srednev S.S., Kryukov S.I., Farberov M.I. // Kinetika i Kataliz. 1975. V. 16. N 6. P. 1472-1478 (in Russian).
11. **Ножнин Н.А., Мельник Л.В., Крюков С.И.** // Осн. орг. синтез и нефтехимия. Межвуз. сб. науч. тр. Ярославль. ЯПИ. 1993. Вып. 28. С. 29-36;
    Nozhnin N.A., Mel'nik L.V., Kryukov S.I. // Bases of organic synthesis and oil chemistry. Yaroslavl. 1993. N 28. P. 29-36 (in Russian).

Кафедра химической технологии органических веществ

УДК 541.123.31[546.776' 33+546.776' 36]: 532.773

Р.С. Мирзоев, М.Х. Лигидов, Р.М. Эльмесова, А.А. Кяров, Р.А. Шетов

СИСТЕМА $Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – H_2O$ ПРИ 25°С

(Кабардино-Балкарский государственный университет)
e-mail: rmirzoev_2010@mail.ru

Изучено фазообразование в системе Na_2MoO_4–$Cs_2MoO_4 – H_2O$ при 25°С. Показано, что в этой системе кристаллизуются три инконгруэнтно растворимые сложные фазы: $3Na_2MoO_4·Cs_2MoO_4·18H_2O$, $Na_2MoO_4·Cs_2MoO_4·4H_2O$, $Na_2MoO_4·3Cs_2MoO_4·12H_2O$. Определены плотность, показатель преломления, динамическая вязкость насыщенных растворов системы. Двойные соли выделены, охарактеризованы методами химического анализа, ИК-спектроскопии и комплексного термического анализа.

Ключевые слова: диаграмма растворимости, молибдат натрия, молибдат цезия, водные растворы, двойные молибдаты натрия-цезия, термическая устойчивость

Данная работа является продолжением исследований растворимости, физико-химических свойств насыщенных водных растворов и твердых фаз в тройных водно-солевых системах, состоящих из молибдатов щелочных металлов и аммония [1-5]. Целью изучения систем является выяснение основных закономерностей зависимости характера взаимодействия между молибдатами щелочных металлов и аммония в насыщенных водных растворах от параметров их состояния и, особенно, от физико-химических свойств исходных компонентов. В работе представлены результаты, полученные нами при исследовании растворимости, физико-химических свойств насыщенных растворов и твердых фаз в системе $Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – H_2O$ при 25°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимость в системе изучена при 25±0,1°С методом изотермического насыщения. В качестве исходных веществ использовали перекристаллизованные дигидрат молибдата натрия $Na_2MoO_4·2H_2O$ марки «ч.д.а.», молибдат цезия Cs_2MoO_4 марки «ч.» и дважды дистиллированную воду.

Равновесие в системе достигалось через 6-14 суток в зависимости от состава исходной смеси и времени непрерывного перемешивания.

Анализы жидкой фазы и «остатков» на MoO_4^{2-} проводили объемным редуктометрическим методом [6]. Содержание Cs^+ определяли гравиметрическим тетрафенилборатным методом [7], а Na^+ – по разности между сухим остатком и суммой определений Cs^+ и MoO_4^{2-}. Сухой остаток жидких и твердых фаз в каждой пробе получали упариванием до сухих солей и их прокаливанием при 250°С. Состав твердых фаз устанавливали методом Скрейнемакерса.

Свойства жидкой фазы изучали по методикам, описанным в [8].

Термогравиграммы снимали на дериватографе конструкции Паулик – Паулик – Эрдей, модель МОМ Q-1500D. В динамическом режиме образцы веществ исследовали при скорости нагревания 10 град/мин в атмосфере воздуха. В качестве держателя проб использовали открытые платиновые тигли, а в качестве инертного вещества – свежепрокаленный при температуре 600-800°С оксид алюминия.

При проведении термического эксперимента в квазиизотермических и квазиизобарных условиях (Q-ТГ) нагревание образцов осуществлялось со скоростью 3 град/мин до начала разложения, скорость разложения устанавливали равной – 0,4 мг/мин. Образцы для исследования помещали в конический тигель-держатель с крышкой. Температура верхнего предела нагревания образцов составляла 250°С.

ИК спектры регистрировали в области 400-4000 $см^{-1}$ на спектрофотометре «Specord IR-75». Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные, полученные при исследовании растворимости в системе $Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – H_2O$ (табл. 1, рис. 1), показывают, что в системе образуются три двойных молибдата, инконгруэнтно растворимые в воде: $3Na_2MoO_4·Cs_2MoO_4·18H_2O$, $Na_2MoO_4·Cs_2MoO_4·4H_2O$ и $Na_2MoO_4·3Cs_2MoO_4·12H_2O$.

Изотерма растворимости (рис. 1) системы делится тремя переходными (P_1, P_2, P_3) и одной эвтонической (Е) точками на ветви, отвечающие областям кристаллизации $Na_2MoO_4·2H_2O$ (AP_1),

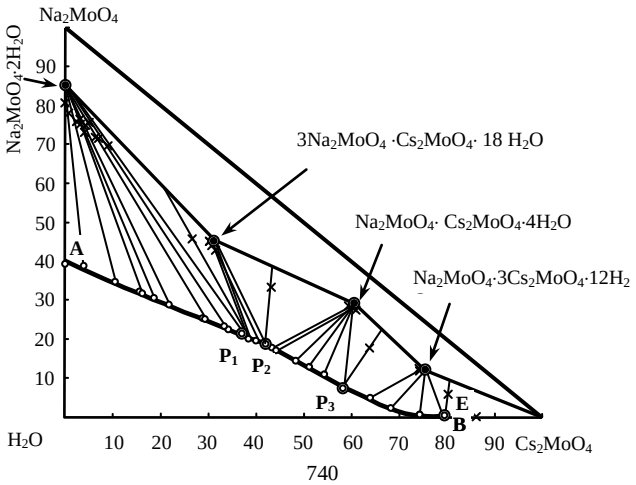
Таблица 1

Растворимость в системе Na_2MoO_4(I) – Cs_2MoO_4(II) – H_2O при 25°C

***Table 1.* Solubility in the Na_2MoO_4–Cs_2MoO_4–H_2O system at 25°C**

Номер точки	Состав жидкой фазы, мас. %		Состав «остатка», мас. %		Твердая фаза
	I	II	I	II	
1	39,43	–	80,48	–	$I{\cdot}2H_2O$
2	38,66	3,87	78,01	0,98	То же
3	34,88	10,45	75,88	2,44	>> >>
4	32,11	15,70	76,15	3,06	>> >>
5	31,66	15,99	75,16	3,24	>> >>
6	31,17	18,55	73,21	3,99	>> >>
7	28,60	21,68	74,66	4,21	>> >>
8	25,33	28,95	75,61	4,78	>> >>
9	24,92	29,20	71,86	6,18	>> >>
10	23,17	33,32	75,58	4,97	>> >>
11	22,35	34,41	71,52	7,12	>> >>
12	21,77	37,03	70,01	9,08	$I{\cdot}2H_2O$ + $+3I{\cdot}II{\cdot}18H_2O$
13	21,56	37,05	45,60	26,74	То же
14	21,33	37,13	44,15	31,05	>> >>
15	20,80	37,75	42,88	31,44	$3I{\cdot}II{\cdot}18H_2O$
16	20,32	38,44	44,04	31,31	То же
17	19,64	40,07	44,85	30,31	>> >>
18	19,48	41,94	43,81	30,75	>> >>
19	18,91	42,03	33,20	43,10	$3I{\cdot}II{\cdot}18H_2O$+ $+I{\cdot}II{\cdot}4H_2O$
20	18,72	41,72	28,44	59,46	То же
21	17,97	43,19	28,57	59,51	$I{\cdot}II{\cdot}4H_2O$
22	17,18	44,36	26,80	61,88	То же
23	14,46	48,43	29,00	60,53	>> >>
24	12,84	51,22	28,78	60,22	>> >>
25	11,04	54,27	28,33	60,07	>> >>
26	7,95	58,14	28,44	60,88	>> >>
27	7,43	58,20	17,83	63,72	$I{\cdot}II{\cdot}4H_2O$+ $+I{\cdot}3II{\cdot}12H_2O$
28	7,37	58,29	12,41	74,81	То же
29	5,03	64,05	12,10	74,77	$I{\cdot}3II{\cdot}12H_2O$
30	2,39	68,25	11,93	74,66	То же
31	0,69	74,24	11,96	75,15	>> >>
32	0,29	79,38	11,84	75,03	$I{\cdot}3II{\cdot}12H_2O$ + +II
33	0,31	79,41	5,72	80,30	То же
34	-	79,76	-	86,12	II

$3Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}18H_2O$($P_1P_2$), $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$ (P_2P_3), $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4{\cdot}12H_2O$ (P_3E) и Cs_2MoO_4 (EB). Ветвь растворимости молибдата цезия (EB) настолько мала, что положение эвтонической точки E (0,30 мас. % Na2MoO4 и 79,40 мас. % Cs2MoO4) практически совпадает с точкой B, отвечающей индивидуальной растворимости молибдата цезия (79,60 масс. %). Ветвь растворимости $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ (AP1), напротив, имеет точка раствора на кривой AP_1 в случае изотермического испарения раствора, будет менять свое положение, передвигаясь по этой кривой к переходной точке P_1 по причине выделения из раствора в твердую фазу дигидрата молибдата натрия. Переходная точка P_1 является конечным пунктом кристаллизации $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ и соответствует началу кристаллизации двойной соли $3Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}18H_2O$. В точке P_1 насыщенный раствор системы будет содержать 21,53 мас. % Na_2MoO_4 и 37,07 мас. % Cs_2MoO_4. Вещество $3Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}18H_2O$ кристаллизуется из насыщенных растворов, состав которых может меняться в очень узком концентрационном интервале, нижняя граница соответствует второй переходной точке P_2 (18,82 мас. % Na_2MoO_4 и 41,88 мас. % Cs_2MoO_4). Обращает внимание на себя то обстоятельство, что мольное отношение молибдата цезия к молибдату натрия в растворе, которому отвечает точка P_1, значительно превышает отношение в составе самой двойной соли. Последнее указывает на крайнюю неустойчивость 18-водного молибдата. Две другие двойные соли $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$ и $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4{\cdot}12H_2O$ более устойчивы. Их ветви растворимости на диаграмме достаточно протяженны, а отношение количества молибдата цезия к количеству молибдата натрия в растворах, отвечающих переходным точках P_2 и P_3 (7,40 мас.% Na_2MoO_4 и 58,17 мас.% Cs_2MoO_4) только чуть больше, чем мольное отношение солевых компонентов в соответствующих двойных солях.



740

Рис. 1. Диаграмма растворимости системы Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – H_2O при 25°C

Fig. 1. Solubility diagram for the Na_2MoO_4–Cs_2MoO_4–H_2O system at 25°C

В системе Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – H_2O при 25°C экспериментально определены плотность (ρ), показатель преломления (n_D), динамическая

вязкость (η) насыщенных растворов. Результаты исследования этих свойств представлены в табл. 2 и на рис. 2. Полученные данные показывают их закономерное изменение при изменении состава жидких фаз и характера взаимодействия компонентов в системе.

Таблица 2

Физико-химические свойства насыщенных растворов системы Na_2MoO_4 (I)– Cs_2MoO_4(II) – H_2O при 25°C

***Table 2.* Physical-chemical properties of saturated solutions in the Na_2MoO_4– Cs_2MoO_4–H_2O system at 25°C**

№ точки	Состав солевой массы раствора, мол.%		Свойства		
	I	II	$\rho\cdot10^{-3}$ кг/м^3	n_D	$\eta\cdot10^3$, нс/м
1	100,00	0,00	1,4422	1,4164	4,37
2	95,38	4,62	1,4935	1,4182	4,21
3	87,35	12,65	1,5466	1,4239	4,18
4	80,88	19,12	1,5919	1,4279	4,21
5	80,37	19,63	1,5901	1,4284	4,21
6	77,65	22,35	1,6140	1,4300	4,21
7	73,18	26,82	1,6490	1,4330	4,24
8	64,40	35,60	1,7328	1,4382	4,30
9	63,83	36,17	1,7400	1,4383	4,30
10	58,98	41,02	1,7660	1,4420	4,31
11	57,32	42,68	1,7913	1,4428	4,32
12	54,87	45,13	1,8300	1,4454	4,33
13	54,61	45,39	1,8305	1,4455	4,34
14	54,30	45,70	1,8303	1,4460	4,33
15	53,26	46,74	1,8370	1,4459	4,39
16	52,22	47,78	1,8507	1,4468	4,41
17	50,34	49,66	1,8610	1,4480	4,45
18	48,99	51,01	1,8714	1,4491	4,50
19	48,20	51,80	1,8824	1,4495	4,50
20	48,13	51,87	1,8810	1,4490	4,50
21	46,25	53,75	1,8990	1,4497	4,45
22	44,47	55,53	1,9120	1,4504	4,34
23	38,17	61,83	1,9460	1,4525	4,07
24	34,14	65,86	1,9790	1,4540	3,95
25	29,61	70,39	2,0230	1,4558	3,77
26	22,04	77,96	2,0800	1,4580	3,57
27	20,89	79,11	2,1213	1,4588	3,42
28	20,73	79,27	2,1217	1,4591	3,43
29	13,97	86,03	2,1621	1,4619	3,42
30	6,75	93,25	2,2603	1,4691	3,66
31	1,89	98,11	2,4258	1,4858	4,33
32	0,75	99,25	2,6327	1,5000	7,18
33	0,80	99,20	2,6331	1,5003	7,20
34	0,00	100,00	2,6353	1,5050	7,28

Кривые плотности, показателя преломления имеют аналогичный вид. Эти свойства, чего нельзя сказать о динамической вязкости, могут быть удовлетворительно рассчитаны по правилу смешения через кажущиеся мольные свойства солевых компонентов системы и свойства воды, как это описано в [4]. Среднее отклонение плотности и показателя преломления от аддитивности не превышает 0,70 и 0,53 отн.%, соответственно, в то время как для вязкости – до 60%.

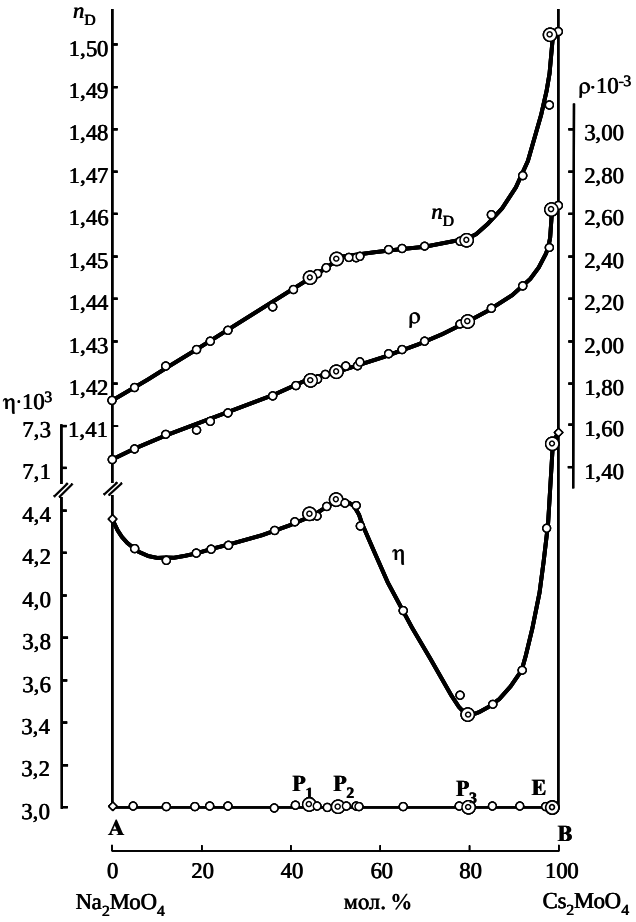


Рис. 2. Изотермы плотности ρ, показателя преломления n_D, динамической вязкости η насыщенных растворов системы Na_2MoO_4–Cs_2MoO_4–H_2O при 25°C

Fig. 2. Isotherms (25°C) of density ρ, refractive index n_D, dynamic viscosity η for saturated solutions of the Na_2MoO_4–Cs_2MoO_4–H_2O system

Методом изотермического испарения (25°C) концентрированных растворов системы, близких по составам переходным точкам, с небольшим избытком молибдата цезия, получены кристаллогидраты двойных молибдатов. Для исследования применялись первые выпавшие кристаллы. Поскольку соль $3Na_2MoO_4\cdot Cs_2MoO_4\cdot 18H_2O$ выкристаллизовывается в узком концентрационном интервале (P_1P_2), то этот молибдат выделяли в твердую фазу из большой массы раствора.

Согласно химическому анализу кристаллы двойных солей имеют состав: найдено, мас.%: Na_2O – 14,48; Cs_2O – 21,05; MoO_3 – 41,6; H_2O – 22,91. Для $3Na_2MoO_4\cdot Cs_2MoO_4\cdot 18H_2O$ вычислено,

мас.%: Na_2O – 13,59; Cs_2O – 20,60; MoO_3 – 42,09; H_2O – 23,71. Найдено, мас.%: Na_2O – 8,73; Cs_2O –40,55; MoO_3 – 40,56; H_2O – 10,15.

Для $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$ вычислено, мас.%: Na_2O – 8,81; Cs_2O – 40,04; MoO_3 – 40,91; H_2O – 10,24. Найдено, мас.%: Na_2O – 4,87; Cs_2O – 48,89; MoO_3 – 34,00; H_2O –12,23.

Для $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4{\cdot}12H_2O$ вычислено, мас.%: Na_2O – 3,65; Cs_2O – 49,75; MoO_3 – 33,88; H_2O – 12,72.

Пикнометрическая плотность соединений составила 2,25; 3,06; 3,12 г/см^3 для $3Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}18H_2O$, $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$ и $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4{\cdot}12H_2O$ соответственно.

Инфракрасные спектры высоководных двойных молибдатов $3Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}18H_2O$ и $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4{\cdot}12H_2O$ оказались малоструктурированными, что, по-видимому, связано с плавлением солей в собственной кристаллизационной воде при приготовлении суспензий веществ в вазелиновом масле.

ИК спектр $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$ (рис. 3) имеет в области частот валентных колебаний ОН-групп молекул воды плечо при 3280 см$^{-1}$ и среднюю по интенсивности полосу поглощения при 3220 см$^{-1}$. Столь большая величина сдвига полос поглощения гидроксогрупп молекул кристаллизационной воды в структуре двойной соли в область низких частот в сравнении с линией полносимметричного колебания молекул парообразной воды, у которой отсутствуют водородные связи (3750 см$^{-1}$), предполагает наличие в структуре рассматриваемого вещества очень прочных водородных связей O_w…..$O(MoO_4)$ и коротких контактов Na – O_w. Молекулы воды в структуре двойной соли испытывают сильное возмущающее действие ионов натрия. Вышесказанное подтверждается полосой при 1710 см$^{-1}$, которая расположена вблизи пограничной области частот деформационных колебаний воды и ионов гидроксония [9]. Такое влияние катионов на молекулы воды приписывают, как правило, многозарядным катионам переходных металлов [10]. Однако, согласно [11], при наличии коротких контактов Na – O_w, катионы натрия также могут оказывать возмущающее влияние на молекулы воды.

Координационные полиэдры MoO_4^{2-} в структуре $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$, по видимому, представляют деформированные тетраэдры. На ИК спектре этого двойного молибдата имеется плечо при 900 см$^{-1}$, которое согласно [12], соответствует симметричному валентному колебанию $\nu_1(A_1)$, а пики при 810, 830 и 870 см$^{-1}$ интерпретированы как расщепленная полоса трижды вырожденного антисимметричного валентного колебания $\nu_3(F_2)$. Слабые по интенсивности линии при 580 и 555 см$^{-1}$, вероятно, являются проявлением либрационных колебаний молекул кристаллизационной воды.

Термический анализ двойных молибдатов натрия-цезия представлен на рис. 4. В условиях линейного нагрева для образца $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$ (рис. 4, *а*) наблюдалась четко выраженная стадия потери массы, которая начинается при 90°С и заканчивается при 233°С. При более высоких температурах на кривой ДТА обнаруживаются три эндоэффекта (470, 504, 520°С), природа которых связана с превращениями, протекающими в безводной твердой фазе. В Q-режиме двойная соль $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$ (рис.4, *г*) теряет четыре моля воды в одну стадию и строго изотермично (121°С).

Термическая устойчивость у молибдата состава $3Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}18H_2O$ низкая. На кривой ДТА образца (рис. 4, *б*) уже при 40°С виден незначительный эндоэффект, который можно

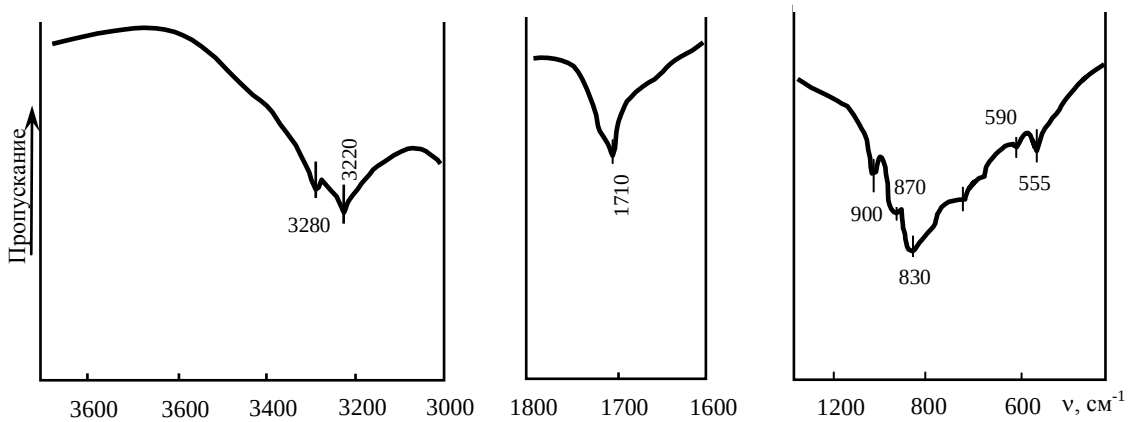


Рис. 3. Инфракрасный спектр поглощения Na_2MoO_4-Cs_2MoO_4-$4H_2O$
Fig. 3. IR absorption spectrum of Na_2MoO_4-Cs_2MoO_4-$4H_2O$

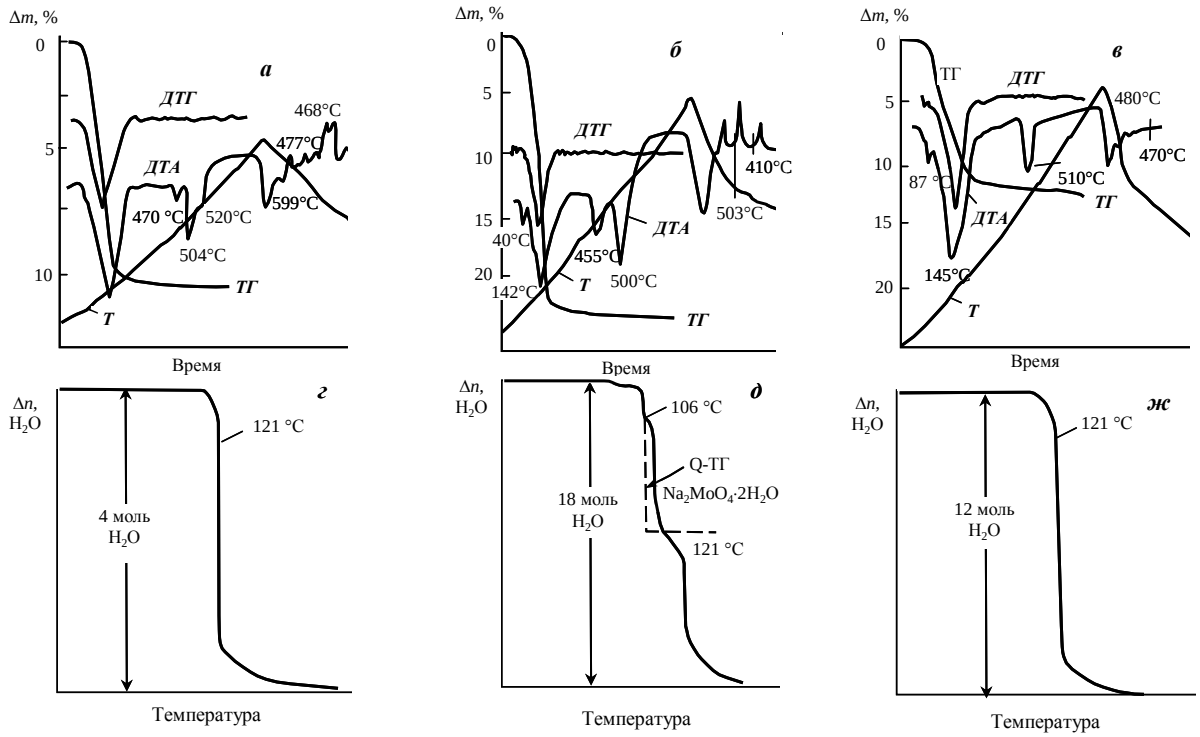


Рис. 4. Термоаналитические кривые $Na_2MoO_4Cs_2MoO_44H_2O$ (а, г), $3Na_2MoO_4Cs_2MoO_418H_2O$ (б, д) и $Na_2MoO_43Cs_2MoO_412H_2O$ (в, ж) в динамическом (10 K/мин) режиме нагревания (а-в) и в квазиизотермическом режиме (г-ж)

Fig. 4. Thermal curves for $Na_2MoO_4Cs_2MoO_44H_2O$ (а, г), $3Na_2MoO_4Cs_2MoO_418H_2O$ (б, д) and $Na_2MoO_43Cs_2MoO_412H_2O$ (в, ж) recorded in dynamic heating mode (10 K/min) (а-в) and in quasi-isothermal mode (г-ж)

объяснить инконгруэнтным плавлением кристаллогидрата в собственной кристаллизационной воде. Продукты плавления двойной соли, по-видимому, представляют смесь, состоящую из жидкой фазы солевого расплава и двух кристаллических фаз: $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ и $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$. Поэтому ход термоаналитических кривых после плавления отражает процессы испарения, вскипания остатков жидкой фазы, дегидратации $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ и термолиз $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$. Так, кривая ДТА на данном участке имеет сложный вид: при 121°C фиксируется плечо эндоэффекта, а при 142°C – минимум ярко выраженного эндоэффекта. В Q- режиме образец $3Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}18H_2O$ начинает терять массу при 106°C. Из рис. 4, *д* видно, что эта температура отвечает в этих же условиях температуре дегидратации $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$. Этот факт подтверждает правильность наших представлений о присутствии $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ в составе продуктов плавления девятиводного молибдата в собственной кристаллизационной воде. Далее вскипает солевой расплав. Кривая Q-ТГ указывает на неизотермичность этого процесса, что можно объяснить изменением состава кипящего раствора. Вероятно, при этом из раствора выделяются в твердую фазу безводный молибдат натрия Na_2MoO_4 и $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$. При 121 °C происходит термолиз $Na_2MoO_4{\cdot}Cs_2MoO_4{\cdot}4H_2O$.

Термоустойчивость $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4{\cdot}12H_2O$ изучали как в динамическом, так и в квазиравновесных режимах. Незначительный эндоэффект при 87°C на кривой ДТА (рис. 4, *в*) может быть интерпретирован как плавление соли в кристаллизационной воде. Обнаруживаемое при 110°C плечо эндоэффекта отражает вскипание жидкой фазы солевого расплава, а минимум на кривой ДТА при 145°C – максимальной скорости разложения твердых низководных молибдатов. Предложить вероятную схему процесса термолиза $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4{\cdot}12H_2O$ с обозначением составов промежуточных фаз на данном этапе изученности фазовых равновесий в системе Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – H_2O затруднительно. Авторами работы [13] показано, что в безводной системе Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 образуется соединение $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4$, которое при 390°C имеет полиморфный переход, а при 510°C плавится инконгруэнтно. Однако на кривой ДТА $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4{\cdot}12H_2O$ эндоэффект при 390°C не фиксируется. Это указывает на то, что в результате полного обезвоживания $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4{\cdot}12H_2O$ молибдат состава $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4$ не образуется. В Q-условиях (рис. 4, *ж*) убыль массы $Na_2MoO_4{\cdot}3Cs_2MoO_4{\cdot}12H_2O$ происходит одностадийно, с заметной неизотермичностью (120-125°C).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Каров З.Г., Мирзоев Р.С., Дохова Н.М., Жилова С.Б**. // Журн. неорган. химии 1993. Т. 34. № 2. С. 377-381;
   Karov Z.G., Mirzoev R.S., Dokhova N.M. Zhilova S.B. // Zhurn. Neorg. Khim. 1993. V. 34. N 2. P. 377-381 (in Russian).
2. **Тхашоков Н.И., Мирзоев Р.С., Жилова С.Б.** // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1732-1738;
   Tkhashokov N.I., Mirzoev R.S., Zhilova S.B. // Zhurn. Neorg. Khim. 2009. V. 54. N 10. P. 1732-1738 (in Russian).
3. **Мирзоев Р.С., Эльмесова Р.М., Шетов Р.А., Лигидов М.Х.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 36-40;
   Mirzoev R.S., El'mesova R.M., Shetov R.A., Ligidov M.Kh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 36-40 (in Russian).
4. **Мирзоев Р.С., Шетов Р.А., Лигидов М.Х., Эльмесова Р.М.** // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 1. С. 99-105;
   Mirzoev R.S., Shetov R.A., Ligidov M.Kh., El'mesova R.M. // Zhurn. Neorg. Khim. 2010. V. 55. N 1. P. 99-105 (in Russian).
5. **Мирзоев Р.С., Каров З.Г., Кяров А.А., Шетов Р.А.** // Изв. вузов Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2007. № 4. С. 59-62;
   Mirzoev R.S., Karov S.G., Kyarov A.A., Shetov R.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. 2007. Severo-Kavkazs. Reg.: Estestv. Nauki. N 4. P. 59-62 (in Russian).
6. **Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.К**. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия. 1966. С. 361;
   Hillebrand W.F., Lundell G.E.F., Bright H.A. Hoffman D.I. Applied Inorganic Analysis: With Special Reference to the Analysis of Metals, Minerals, and Rocks, 2nd ed. (Wiley, New York. 1953). M.: Khimiya. 1966. P. 361 (in Russian).
7. **Плющев В.Е., Степин Б.Д.** Аналитическая химия рубидия и цезия. М.: Наука. 1975. 224с.;
   Plyushchev V.E., Stepin B.D. The Analytical Chemistry of Rubidium and Cesium. M.: Nauka. 1975. 224 p. (in Russian).
8. **Каров З. Г., Кяров А. А., Лепешков И.Н., Эльмесова Р. М.** // Журн. неорган. химии.1987. Т. 32. № 2. С. 467;
   Karov Z.G., Kyarov A.A., Lepeshkov I.N., El'mesova R.M. // Zhurn. Neorg. Khim. 1987. V. 32. № 2. P. 467-470 (in Russian).
9. **Юхневич Г.В.** // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 11. С. 1397-1423;
   Yukhnevich G.V. // Uspekhi Khimii. 1963. V. 32. N 11. P. 1397-1423 (in Russian).
10. **Макатун В.Н.** Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника. 1985. 246 с.;
    Makatun V.N. Chemistry of Inorganic Hydrates. Minsk: Nauka i Tekhnika. 1985. 246 p. (in Russian).
11. **Барановский В.И., Сизова О.В., Третьяк В.М.** // Журн. общей химии.1984. Т. 54. Вып. 3. С. 507-510;
    Baranowskiy V.I., Sizova O.V., Tretyak V.M. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1984. V. 54. N 3. P. 507-510 (in Russian).
12. **Иванов-Эмин Б.Н., Зайцев Б.Е., Коротаева Л. Г., Ремизов В.Г.** Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Наука. 1971. С. 300-309;
    Ivanov-Emin B.I., Zaiytsev B.E., Korotaeva L.G, Remizov V.G. Vibration Spectra in Inorganic Chemistry. M.: Nauka. 1971. P. 300-309 (in Russian).
13. **Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г.** Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. Москва: Наука. 1990. 224 с.;
    Mokhosoev M.V., Bazarova Zh.G. Complex oxides of molybdenum and tungsten with elements of the I-IV groups. M.: Nauka. 1990. 224 p. (in Russian).

Кафедра химической экологии

УДК 541(64+127) : 547.538.141

Н.В. Улитин, Р.Я. Дебердеев, Т.Р. Дебердеев

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА, ПРОТЕКАЮЩЕЙ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИТИОКАРБОНАТОВ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
e-mail: n.v.ulitin@mail.ru; rudeberdeev@rambler.ru; deberdeev@mail.ru

Смоделирована кинетика получения полибутилакрилата радикальной полимеризацией по механизму присоединения-фрагментации в присутствии дибензилтритиокарбоната. Справедливость модели доказана хорошей корреляцией расчетных и экспериментальных значений средних молекулярно-массовых характеристик полимера.

Ключевые слова: моделирование, обратимая передача цепи, полибутилакрилат, радикальная полимеризация

ВВЕДЕНИЕ

Кинетика радикальной полимеризации, протекающей в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации в присутствии симметричных тритиокарбонатов R'–S–C(=S)–S–R' и приводящей к получению узкодисперсных разветвленных полимеров, по сравнению с кинетикой классической ОПЦ-полимеризации, где в качестве ОПЦ-агентов выступают серосодержащие соединения вида Z–C(=S)–S–R', изучена мало [1, 2]. В связи с этим, в статье [3] нами была предложена математическая модель кинетики ОПЦ-полимеризации стирола в присутствии дибензилтритиокарбоната (ДБТК), в основе которой лежал механизм, учитывающий перекрестный обрыв радикалов и ин-

термедиатов. Однако для большинства полимеризационных систем, кроме реакции перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов, присутствует реакция квадратичного обрыва интермедиатов [1, 2]. Поэтому представленная работа направлена на математическое моделирование кинетики инициированной 2,2'-азобис(изобутиронитрилом) (АИБН) ОПЦ-полимеризации бутилакрилата в присутствии ДБТК, для которой реализуются обе реакции обрыва интермедиатов [2].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бутилакрилат перегоняли под вакуумом. АИБН очищали перекристаллизацией из метанола. ДБТК получали по методике из статьи [2].

ОПЦ-полимеризация осуществлялась в массе при температуре 60°С в ампулах длиной 100 мм и внутренним диаметром 2 мм. Для увеличения индукционного периода ОПЦ-полимеризации в качестве ингибитора использовался стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО), используемые концентрации которого (~10^{-4} моль/л) после индукционного периода не оказывают влияния на кинетику процесса. ТЕМПО очищали переосаждением из декана с последующей возгонкой под вакуумом. Полимеризационные смеси после помещения в ампулы дегазировали в режиме "замораживание-размораживание", затем ампулы отпаивали.

Кинетику полимеризации исследовали на калориметре ДАК-1-1. Кинетические параметры полимеризации рассчитывали на основании калориметрических данных с использованием значения энтальпии полимеризации ΔH = -92.5 кДж/моль [4].

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимера определяли, как и в работе [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетическая схема включает в себя следующие стадии.

1. Вещественное инициирование

$$I \xrightarrow{k_d} 2R(0)$$

2. Рост цепи

$$R(0)+M \xrightarrow{k_p} R(1)$$

$$R'+M \xrightarrow{k_p} R(1)$$

$$R(i)+M \xrightarrow{k_p} R(i+1)$$

3. Передача цепи на мономер

$$R(i)+M \xrightarrow{k_{tr}} P(i, 0, 0, 0, 0, 0)+R(1)$$

4. Обратимая передача цепи [2]. Как и в предыдущей нашей работе [3], в качестве широко используемого в последнее время [5] допущения принимаем, что константа фрагментации интермедиатов не зависит от длины уходящего радикала.

$$R(i)+RAFT(0, 0) \underset{k_f}{\overset{k_{a1}}{\rightleftarrows}} Int(i, 0, 0)$$
$$Int(i, 0, 0) \underset{k_{a2}}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} RAFT(i, 0)+R' \quad (I)$$

$$R(j)+RAFT(i, 0) \underset{k_f}{\overset{k_{a2}}{\rightleftarrows}} Int(i, j, 0)$$
$$Int(i, j, 0) \underset{k_{a2}}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} RAFT(i, j)+R' \quad (II)$$

$$R(k)+RAFT(i, j) \underset{k_f}{\overset{k_{a2}}{\rightleftarrows}} Int(i, j, k) \quad (III)$$

5. Обрыв цепи [2]

$$R(0)+R(0) \xrightarrow{k_{t1}} R(0)\text{-}R(0)$$

$$R(0)+R' \xrightarrow{k_{t1}} R(0)\text{-}R'$$

$$R'+R' \xrightarrow{k_{t1}} R'\text{-}R'$$

$$R(0)+R(i) \xrightarrow{k_{t1}} P(i, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$R'+R(i) \xrightarrow{k_{t1}} P(i, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$R(j)+R(i\text{-}j) \xrightarrow{k_{t1}} P(i, 0, 0, 0, 0, 0),$$

$$R(0)+Int(i, 0, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$R(0)+Int(i, j, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, 0, 0, 0, 0)$$

$$R(0)+Int(i, j, k) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, k, 0, 0, 0)$$

$$R'+Int(i, 0, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$R'+Int(i, j, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, 0, 0, 0, 0)$$

$$R'+Int(i, j, k) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, k, 0, 0, 0)$$

$$R(j)+Int(i, 0, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, 0, 0, 0, 0)$$

$$R(k)+Int(i, j, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, k, 0, 0, 0)$$

$$R(m)+Int(i, j, k) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, k, m, 0, 0)$$

$$Int(i, 0, 0)+Int(j, 0, 0) \xrightarrow{k_{t3}} P(i, j, 0, 0, 0, 0)$$

$$Int(i, 0, 0)+Int(j, k, 0) \xrightarrow{k_{t3}} P(i, j, k, 0, 0, 0)$$

$$Int(i, 0, 0)+Int(j, k, m) \xrightarrow{k_{t3}} P(i, j, k, m, 0, 0)$$

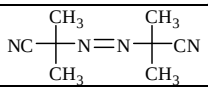
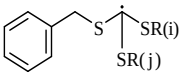
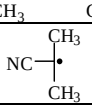
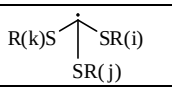
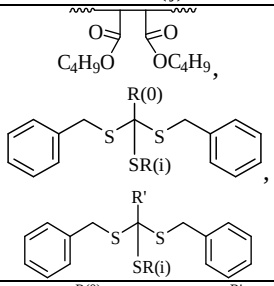
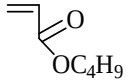
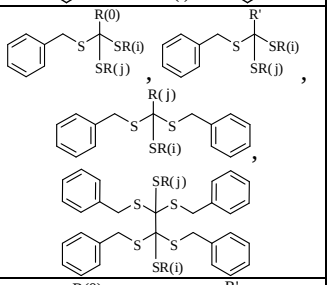
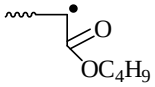
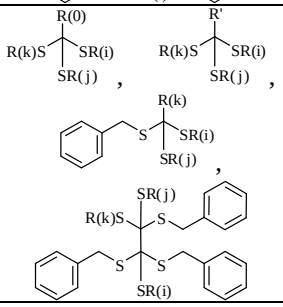
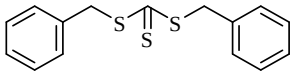
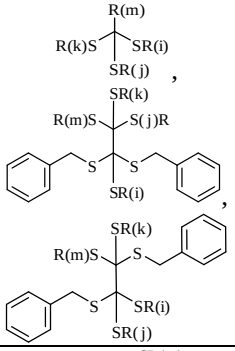
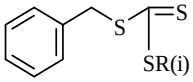
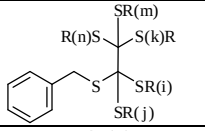
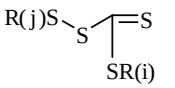
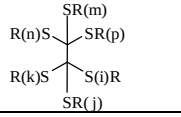
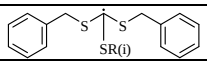
$$Int(i, j, 0)+Int(k, m, 0) \xrightarrow{k_{t3}} P(i, j, k, m, 0, 0)$$

$$Int(i, j, 0)+Int(k, m, n) \xrightarrow{k_{t3}} P(i, j, k, m, n, 0)$$

$$Int(i, j, k)+Int(m, n, p) \xrightarrow{k_{t3}} P(i, j, k, m, n, p)$$

Таблица 1

Компоненты полимеризационной системы
***Table 1.* Components of polymerization system**

I		Int(i, j, 0)	
R(0)		Int(i, j, k)	
R'		P (i, 0, 0, 0, 0, 0)	
M		P (i, j, 0, 0, 0, 0)	
R(i)		P (i, j, k, 0, 0, 0)	
RAFT(0,0)		P (i, j, k, m, 0, 0)	
RAFT(i, 0)		P (i, j, k, m, n, 0)	
RAFT(i, j)		P (i, j, k, m, n, p)	
Int(i, 0, 0)			

Обозначения: I, R(0), R(i), R', M, RAFT(i, j), Int(i, j, k), П(i, j, k, m, n, p) – компоненты реакционной системы (табл. 1); i, j, k, m, n, p – число мономерных звеньев в цепи; k_d – константа скорости

реакции вещественного инициирования (табл. 2); k_p, k_{tr}, k_{a1}, k_{a2}, k_f, k_{t1}, k_{t2}, k_{t3} – константы скорости реакций роста цепи, передачи цепи на мономер, присоединения радикалов к низкомолекулярному ОПЦ-агенту, присоединения радикалов к высокомолекулярному ОПЦ-агенту, фрагментации интермедиатов, квадратичного обрыва радикалов, перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов и квадратичного обрыва интермедиатов, соответственно (табл. 2).

Таблица 2

Кинетические константы
***Table 2.* Kinetic constants**

Константы	Ссылка
$f = 0.5$, $k_d = 1.58 \cdot 10^{15} e^{-15501/T}$, c^{-1}, T – температура, К	[6]
$k_p = 1.8 \cdot 10^{7} e^{-2074/T}$, л/(моль · с)	[7]
$k_{tr} = 2.88 \cdot 10^{5} e^{-3922/T}$, л/(моль · с)	[7]
$k_{a1} = 1.5 C_{П1} k_p$, л/(моль · с); $k_{a2} = 3 C_{П2} k_p$, л/(моль · с); $k_f = k_{a2} / (3K)$, c^{-1}; $K = 1.1 \cdot 10^{-2} e^{3337/T}$, л/моль.	выведено нами
$C_{П1} = 220$, $C_{П2} = 220$	[2]
$k_{t2} \approx k_{t1} \approx 5.14 \cdot 10^{8} e^{-480/T}$, л/(моль · с)	[7]
$k_{t3} = 109 e^{901/T} (k_{t1} / K^2)$, л/(моль · с)	выведено нами

Описывающая кинетику система дифференциальных уравнений:

$$d[I] / dt = -k_d[I];$$

$$d[R(0)]/dt = 2f\, k_d[I] - [R(0)](k_p[M] + k_{t1}(2[R(0)] + [R'] + [R]) + k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty}[Int(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Int(i, j, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}[Int(i, j, k)]));$$

$$d[M] / dt = -(k_p([R(0)] + [R'] + [R]) + k_{tr}[R])[M];$$

$$d[R']/dt = -k_p[R'][M] + 2k_f \sum_{i=1}^{\infty}[Int(i, 0, 0)] - k_{a2}[R']\sum_{i=1}^{\infty}[RAFT(i, 0)] + k_f \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Int(i, j, 0)] - k_{a2}[R']\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[RAFT(i, j)] - [R'](k_{t1}([R(0)] + 2[R'] + [R]) + k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty}[Int(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Int(i, j, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}[Int(i, j, k)]));$$

$$d[RAFT(0,0)] / dt = -k_{a1}[RAFT(0,0)][R] + k_f \sum_{i=1}^{\infty}[Int(i, 0, 0)];$$

$$d[R(1)]/dt = k_p[M]([R(0)] + [R'] - [R(1)]) + k_{tr}[R(i)][M] - k_{a1}[R(1)][RAFT(0,0)] + k_f[Int(1, 0, 0)] - k_{a2}[R(1)]\sum_{i=1}^{\infty}[RAFT(i, 0)] + 2k_f[Int(1, 1, 0)] - k_{a2}[R(1)]\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{i=1}^{\infty}[RAFT(i, j)] + 3k_f[Int(1, 1, 1)] - [R(1)](k_{t1}([R(0)] + [R'] + [R]) + k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty}[Int(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Int(i, j, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}[Int(i, j, k)])),\ i = 2,...;$$

$$d[R(i)]/dt = k_p[M]([R(i-1)] - [R(i)]) - k_{tr}[R(i)][M] - k_{a1}[R(i)][RAFT(0,0)] + k_f[I(i, 0, 0)] - k_{a2}[R(i)]\sum_{i=1}^{\infty}[RAFT(i, 0)] + 2k_f[I(i, j, 0)] - k_{a2}[R(i)]\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[RAFT(i, j)] + 3k_f[I(i, j, k)] - [R(i)](k_{t1}([R(0)] + [R'] + [R]) + k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty}[I(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[I(i, j, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}[I(i, j, k)])),\ i = 2,...;$$

$$d[Int(i, 0, 0)]/dt = k_{a1}[RAFT(0,0)][R(i)] - 3k_f[Int(i, 0, 0)] + k_{a2}[R'][RAFT(i, 0)] - [Int(i, 0, 0)](k_{t2}([R(0)] + [R'] + [R]) + k_{t3}(\sum_{i=1}^{\infty}[Int(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Int(i, j, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}[Int(i, j, k)]));$$

$$d[RAFT(i, 0)]/dt = 2k_f[Int(i, 0, 0)] - k_{a2}[R'][RAFT(i, 0)] - k_{a2}[RAFT(i, 0)][R] + 2k_f[I(i, j, 0)];$$

$$d[\Pi(i, 0, 0, 0, 0, 0)] / dt = [R(i)](k_{t1}([R(0)] + [R']) + k_{tr}[M]) + (k_{t1} / 2)\sum_{j=1}^{i-1}[R(j)][R(i-j)] + k_{t2}[Int(i, 0, 0)]([R(0)] + [R']);$$

$$d[P(i, j, 0, 0, 0, 0)]/dt = k_{t2}([Int(i, j, 0)]([R(0)] + [R']) + \sum_{i+j=2}^{\infty}[R(j)][Int(i, 0, 0)]) + (k_{t3}/2)\sum_{i+j=2}^{\infty}[Int(i, 0, 0)][Int(j, 0, 0)].$$

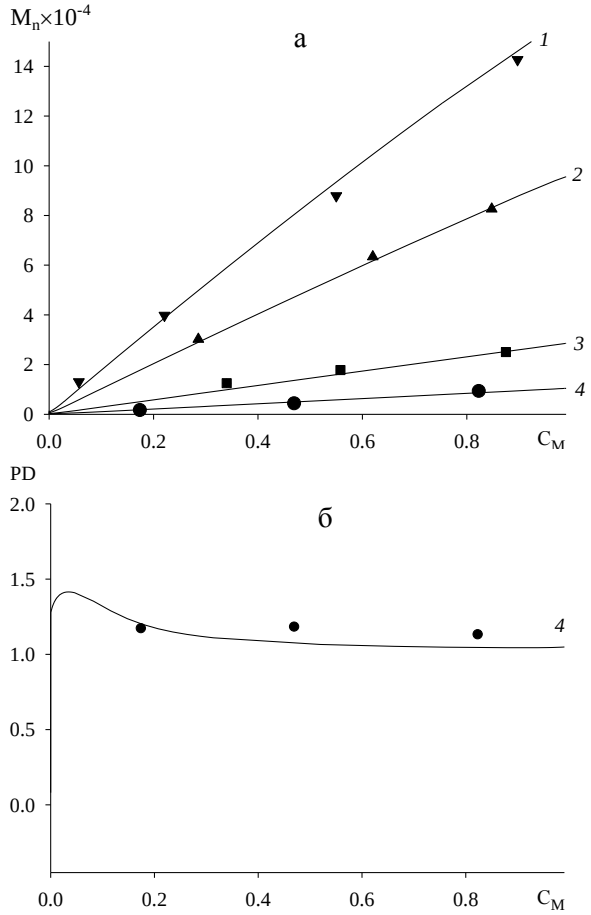


Рис. Зависимость M_n (а) и PD (б) от конверсии мономера $C_м$ для инициируемой АИБН ($[I]_0$=0.01моль/л) ОПЦ-полимеризации бутилакрилата в массе при 60°С в присутствии ДБТК (линии – расчет по модели; точки – эксперимент): $[RAFT(0,0)]_0$=0.005 моль/л(1), 0.0086 моль/л (2), 0.0307 моль/л (3), 0.085 моль/л (4)

Fig. Dependence of average molecular mass Mn (a) and polydispersity coefficient PD (b) on monomer conversion $C_м$ for initiated by AIBN ($[I]0$=0.01 mole/l) butyl acrylate RAFT-polymerization in mass at 60°C in DBTC presence (lines – calculation on model; points – experiment): $[RAFT(0,0)]_0$=0.005mole/L (1), 0.0086 mole/L(2), 0.0307mole/L (3), 0.085 mole/L (4)

Здесь $[R]=\sum_{i=1}^{\infty}[R(i)]$ – общая концентрация макрорадикалов. В этой системе не приведены уравнения для Int(i, j, 0), Int(i, j, k), RAFT(i, j), П(i, j, k, 0, 0, 0), П(i, j, k, m, 0, 0) и П(i, j, k, m, n, p), поскольку они записываются по аналогии с уравнениями для Int(i, 0, 0), RAFT(i, 0) и П(i, j, 0, 0, 0, 0). Среднечисловая (M_n) и среднемассовая (M_W) молекулярные массы и коэффициент полидисперсности (PD) были получены из этой системы уравнений при помощи метода производящих функций [8].

На рисунке показано сопоставление результатов расчетных (по разработанной модели) и экспериментальных значений параметров ММР полибутилакрилата. Математическая модель ОПЦ-полимеризации бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов, учитывающая перекрестный обрыв радикалов и интермедиатов, а также квадратичный обрыв интермедиатов, адекватно описывает экспериментальные данные, что доказывает справедливость принятой кинетической модели процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная на основе представлений о кинетике ОПЦ-полимеризации бутилакрилата в присутствии ДБТК математическая модель позволяет прогнозировать изменение молекулярно-массовых характеристик полибутилакрилата, получаемого в массе в изотермических условиях при варьировании начальных условий полимеризации (здесь сопоставлялись расчетные и экспериментальные данные, которые получены при изменении концентрации ДБТК). Предложенная модель может применяться для проектирования технологических приложений метода ОПЦ-полимеризации бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP and OMRP. Ed. K. Matyjaszewski. Washington, D.C.: American Chemical Society. 2009. 423 p.
2. **Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B.** // Polymer Science. 2007. V. 49(A). N 2. P. 108-119.
3. **Улитин Н.В., Дебердеев Р.Я., Дебердеев Т.Р.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 123-125;
   Ulitin N.V., Deberdeev R.Ya., Deberdeev T.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 5. P. 123-125 (in Russian).
4. Polymer Handbook. Ed. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1999. 2366 p.
5. **Zetterlund P.B., Perrier S.** // Macromolecules. 2011. V. 44. N 6. P. 1340-1346.
6. **Kuzub L.I., Peregudov N.I., Irzhak V.I.** // Polymer Science. 2005. V. 47(A). N 10. P. 1063-1071.
7. **Wang W., Hutchinson R.A.** // Macromol. Symp. 2010. V. 289. N 1. P. 33-42.
8. **Biesenberger J.A., Sebastian D.H**. Principles of polymerization engineering. New York: John Wiley & Sons. Inc. 1983. 744 p.

Кафедра технологии переработки полимеров и композиционных материалов

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 546.03

А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, И.А. Дубова, А.П. Ильин

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (I)

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ilyin@isuct.ru

Исследован механохимический синтез феррита кобальта. Методом рентгеноструктурного анализа установлены физико-химические параметры синтезированных образцов $CoFe_2O_4$. Получены данные по разложению закиси азота на установке проточного типа в интервале температур 200-500 °С

Ключевые слова: механохимический синтез, феррит кобальта, разложение оксида азота (I)

В установках по производству азотной кислоты оксид азота (I) (N_2O) образуется как нежелательный побочный продукт каталитического окисления аммиака воздухом на платинородиевых сетках [1]. Отличительное свойство N_2O состоит в том, что он имеет высокий коэффициент глобального потепления, равный 310. Это означает, что одна тонна выбросов оксида азота (I) вызывает такое же глобальное потепление как 310 тонн диоксида углерода. Кроме того, N_2O является сильным парниковым газом [2], участвует в разрушении озонового слоя и по этой причине существует необходимость разработки технологий, снижающих выбросы N_2O в установках по производству азотной кислоты.

Существует три основных метода снижения уровня выбросов оксида азота (I) в производстве разбавленной азотной кислоты: первый включает в себя модифицирование сеток для окисления аммиака с целью снижения образования N_2O в реакторе; второй – разложение N_2O сразу же после его образования в каталитической корзине с селективным катализатором, расположенной под металлическими сетками для окисления аммиака и третий – удаление N_2O из хвостовых газов абсорбционной колонны в дополнительном реакторе с катализатором [3].

Целью настоящей работы является исследование процесса механохимического синтеза феррита кобальта, а так же процесса разложения на нем оксида азота (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез феррита кобальта $CoFe_2O_4$ проводили на воздухе в лабораторной ролико-кольцевой вибрационной мельнице ВМ-4 (ЧССР) с частотой колебания 930 мин$^{-1}$ и достигаемом ускорении 3g путем совместной механической активации стехиометрической смеси α-Fe_2O_3 и $CoCO_3$ с последующей термообработкой при 450 и 600°С. Рентгеноструктурный анализ образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $Cu_{K\alpha}$-излучения. Термогравиметрический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter® совместно с анализом газообразных продуктов на масс-спектрометре QMS – 403C Aëolos фирмы Netzch. Площадь поверхности измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Степень разложения $CoCO_3$ определяли волюмометрическим методом. Определение субструктурных параметров образцов проводили по программе, реализующей метод ГАФРЛ. Каталитическую активность образцов в реакции разложения N_2O исследовали на установке проточного типа с использованием газовой смеси, состоящей из 1% N_2O и 99% аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Развитие современной промышленности требует создания материалов с улучшенными свойствами. Одними из перспективных материалов являются ферриты, имеющие структуру шпинели [4]. Интерес, проявляемый к ним до настоящего времени, основывается как на их широком практическом применении, так и значении для фундаментальных исследований. Исходными веществами при производстве ферритов являются оксиды, соли и гидроксиды соответствующих металлов [5].

Методом рентгеновского анализа установлено, что при активировании исходной смеси, взятой в стехиометрическом мольном соотношении компонентов α-Fe_2O_3:$CoCO_3$=1:1, в вибрационной мельнице VM-4 наблюдается постепенное уменьшение интенсивности рефлексов фазы $CoCO_3$, которые полностью исчезают в результате 45 минут обработки, и незначительное снижение величины рефлексов α-Fe_2O_3. Однако, образования феррита кобальта $CoFe_2O_4$ при этом не зафиксировано. Обработка и анализ полученных результатов свидетельствуют об уменьшении размеров области когерентного рассеяния (окр) α-Fe_2O_3 с 28 до 21 нм после 45 мин активации. В течение этого же периода времени размер кристаллитов карбоната кобальта уменьшается с 34 до 26 нм, при этом наблюдается его разложение с образованием оксида кобальта Co_3O_4 и выделением CO_2. Степень разложения

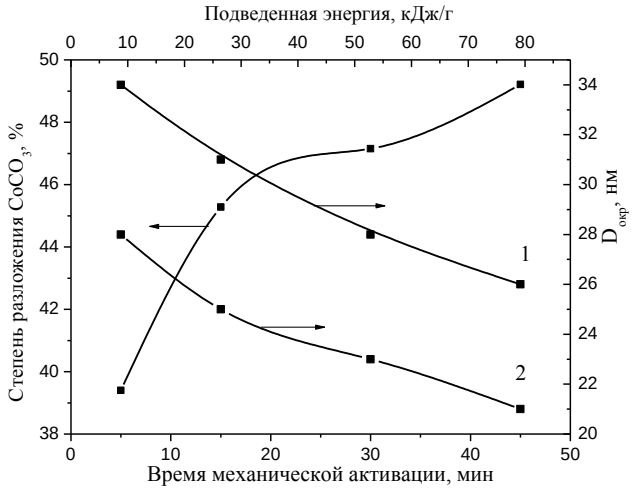


Рис. 1. Зависимость степени разложения и величины размера кристаллитов $CoCO_3$ и α-Fe_2O_3 от времени механической активации. Размер кристаллитов:1- α-Fe_2O_3; 2-$CoCO_3$

Fig. 1. Dependence of decomposition degree and $CoCO_3$ and α-Fe_2O_3 crystallite sizes on mechanical activation time. Size of crystallites: 1- α-Fe_2O_3; 2-$CoCO_3$

$CoCO_3$ в результате 45 минут активации достигает 49% (рис. 1). Исследования процесса термической обработки активированной смеси выполнялись с помощью методов синхронного термического анализа, масс-спектрометрии и рентгенофазового анализа (рис. 2, 3). На кривой ДТА синхронного термического анализа наблюдаются 4 тепловых эффекта с максимумами при температурах, связанных, соответственно, с удалением влаги, CO_2 и кислорода, а также кристаллизацией $CoFe_2O_4$. Высказанное предположение об образовании указанных газообразных продуктов подтверждаются данными масс-спектрометрического анализа (рис. 3). Интересен и тот факт, что увеличение температуры прокаливания феррита кобальта с 450 до 600°С приводит к формированию анионных вакансий в структуре $CoFe_2O_4$. Как показывают масс-спектрометрические исследования в области температур 500-700°С происходит выделение кислорода и формирование нестехиометрической структуры $CoFe_2O_{4-x}$. С этим возможно и связано увеличение каталитической активности образцов, прокаленных при 600 °С, несмотря на снижение величины площади поверхности с 55 до 16 $м^2/г$ (рис. 4). Так, например, для феррита кобальта, прокаленного при 450 °С, степень разложения N_2O составляет 17% при температуре 350°С, а при увеличении температуры термообработки степень разложения оксида азота (I) достигает 60%.

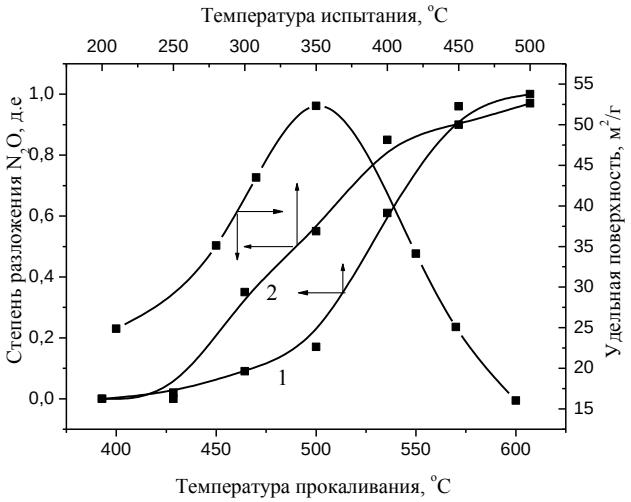


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания на каталитические свойства и величину площади поверхности. Температура отжига феррита: 1-450°С; 2-600°С

Fig. 2. The annealing temperature influence on catalytic properties and value of surface square. The temperature of ferrite annealing: 1-450°C; 2-600°C

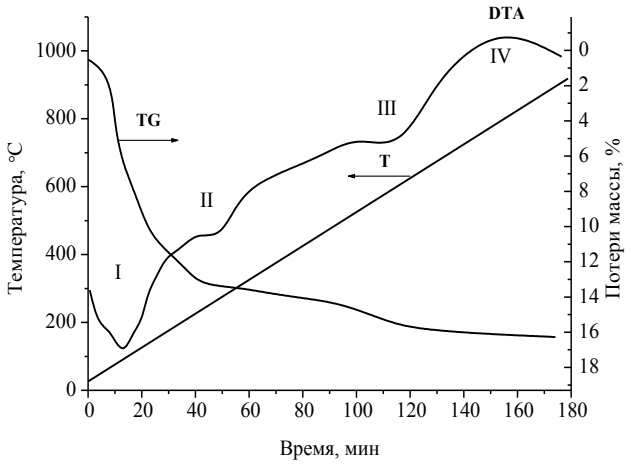


Рис. 3. Дериватограмма продуктов механической активации

Fig. 3. Derivatogram of mechanical activation products

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность механохимического синтеза феррита кобальта $CoFe_2O_4$ со структурой шпинели путем механической активации стехиометрической смеси α-Fe_2O_3 и $CoCO_3$ с последующей термической обработкой при температуре 600°С.

2. Процесс механической активации системы сопровождается разложением части карбоната кобальта до Co_3O_4. Химическое взаимодействие компонентов системы с образованием шпинели $CoFe_2O_4$ происходит на стадии термической обработки при температурах не менее 600°С

3. Исследована активность феррита кобальта в реакции разложения оксида азота (I). Показано, что в интервале температур 200-400 °С степень разложения N_2O составляет 17-80%.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Колесников В.П., Михайличенко А.И., Пешкова Л.Н.** // Химическая технология. 2005. №. 6. С. 17-19;
   Kolesnikov V.P., Mekhaiylichenko A.I., Peshkov L.N. // Khimicheskaya Tekhnologiya. 2005. N 6. P. 17-19 (in Russian).
2. **Neumann J., Golitzer H., Heywood A.** // International Conference & Exhibition. Warsaw. February. 2003.
3. **Schwefer M., Maurer R., Groves M**. // International Conference & Exhibition Vienna. March 2000. P. 61-75.
4. **Ильин А.А., Ильин А.П., Курочкин В.Ю., Смирнов Н.Н., Флегонтова Ю.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 3. С. 33–36;
   Ilyin A.A., Ilyin A.P., Kurochkin V.Yu., Smirnov N.N., Flegontova Yu.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 3. P. 93-96 (in Russian).
5. **Журавлев Г.И.** Химия и технология ферритов. Л: Химия. 1970. 202 с;
   Zhuravlev G.I. Chemistry and technology of ferrites. L: Khimia. 1970. 202 p. (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра технологии неорганических веществ

УДК 544.653.1:547

М.С. Солодов, А.С. Солодов, Е.С. Соболева, С.Г. Кошель

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДОПИРОВАННОГО ПОЛИАНИЛИНА

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: solodow.m@yandex.ru, solodov2010@gmail.com, es.soboleva@mail.ru, koshelsg@ystu.ru

Проведено исследование гальваностатического синтеза допированого полианилина при различных режимах. Установлено влияние величины плотности тока как на закономерности процесса полимеризации анилина, так и на форму потенциальных кривых, что позволяет определить оптимальные условия гальваностатического синтеза полианилина.

Ключевые слова: полианилин, гальваностатический синтез, вольтамперограмма, индукционный период, режим синтеза, плотность тока

Электрохимический синтез полианилина может осуществляться тремя методами: 1) гальваностатический синтез; 2) потенциостатический синтез; 3) потенциодинамический синтез. Гальваностатический синтез является наиболее перспективным среди электрохимических методов, так как скорость полимеризации может поддерживаться на постоянном уровне и при этом получается более однородная пленка с воспроизводимыми характеристиками [1]. Нуклеация и рост полимерного покрытия аналогичны электрохимическому осаждению металлов [2]. Рост полимера, приводящий к разрастанию зародышей, обусловлен не добавлением мономера к полимерной цепи, а, главным образом, осаждением олигомеров на вершины уже образовавшихся зародышей. Здесь, как и в случае осаждения металла, мономеры и олигомеры анилина из раствора легче окисляются на поверхности полимера, чем на электроде.

Целью работы являлось изучение закономерностей гальваностатического синтеза допированного полианилина и определение оптимальных условий синтеза для получения качественных осадков на электроде.

Исследования закономерностей гальваностатического синтеза полианилина проводились в трехэлектродной ячейке на потенциостате IPC-Pro. Рабочий и вспомогательный электроды выполнены из нержавеющей стали марки 12Х18Н9. Площадь рабочего электрода равна 2 см^2. Электродом сравнения являлся хлорсеребряный электрод. Перед экспериментом проводилась тщательная подготовка поверхности электрода, которая заключалась в полировании и обезжиривании. При гальваностатическом синтезе полианилина использовали сульфат анилина, а в качестве допирующего агента – серную кислоту.

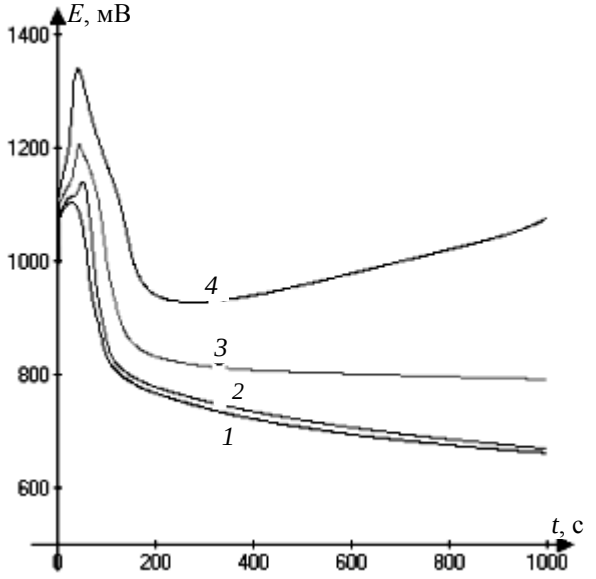


Рис. 1. Изменение потенциала в процессе гальваностатического синтеза полианилина в водном растворе 0.05 М сульфата анилина и 1 М H_2SO_4 , при плотностях тока: 1- 1.1 мА/см^2; 2- 1.4 мА/см^2; 3- 2.3 мА/см^2; 4- 3.1 мА/см^2

Fig. 1. Potential change at the galvanostatic synthesis of polyaniline in aqueous solution of 0.05 M aniline sulfate and 1 M H_2SO_4 at current densities of: 1 - 1.1 mA/cm^2; 2 - 1.4 mA/cm^2; 3 - 2.3 mA/cm^2; 4 - 3.1 mA/cm^2

При гальваностатическом синтезе представляло интерес изучить влияние величины плотности тока на процесс полимеризации анилина. При включении тока электродный потенциал рабочего электрода после краткого начального периода снижался до некоторого стационарного значения. На рис. 1 представлены кривые изменения потенциала электрода в процессе гальваностатического синтеза полианилина в водных растворах серной кислоты и сульфата анилина при разных плотностях тока. Было установлено, что при увеличении плотности тока увеличивается потенциал индукционного периода. В начальный момент происходит образование слоя полимера на всей поверхности электрода, который является не электропроводящим, вследствие чего наблюдается резкое возрастание потенциала. Затем происходит допирование полимера кислотой, в результате чего он становится электропроводящим. Это приводит к снижению электродного перенапряжения до некоторого стационарного значения. С течением времени наблюдается рост потенциала, связанный с уменьшением объемной концентрации сульфата анилина, приводящим к повышению концентрационной поляризации электродного процесса.

На рис. 2 представлены кривые изменения потенциала электрода в процессе гальваностатического синтеза полианилина при плотности тока ниже и выше предельного значения, которое было установлено в процессе потенциостатического синтеза в данном растворе и составило 8.5 мА/см^2. При плотностях тока ниже предельного значения происходит образование полианилина с выходом по току близким к 100 %.

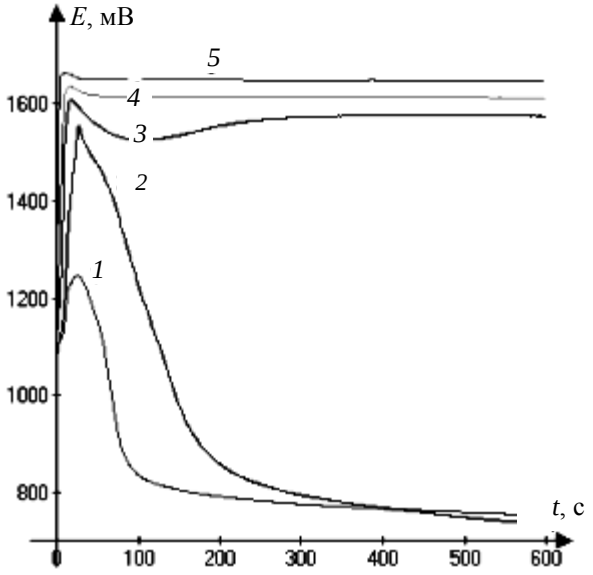


Рис. 2. Изменение потенциала в процессе гальваностатического синтеза полианилина в водном растворе 0.1 М сульфата анилина, 0.5 М и H_2SO_4 плотности тока: 1- 3.2 мА/см^2; 2- 4.4 мА/см^2; 3- 6.8 мА/см^2; 4- 10 мА/см^2; 5- 15 мА/см^2

Fig. 2. Potential change at the galvanostatic synthesis of polyaniline in aqueous solution of 0.1 M aniline sulfate, 0.5 M H_2SO_4 and under current densities of: 1 - 3.2 mA/cm^2; 2 - 4.4 mA/cm^2; 3 - 6.8 mA/cm^2; 4 - 10 mA/cm^2; 5 - 15 mA/cm^2

Из рисунка видно, что при плотностях тока выше предельного значения, отвечающего диффузионным ограничениям электродного процесса, происходит смещение потенциала электрода в анодную сторону до потенциала выделения кислорода. При этом параллельно с полимеризацией полианилина начинает протекать реакция выделение кислорода, что приводит к тому, что выход по току целевого продукта уменьшается. При этом при дальнейшем повышении плотности

тока выход по току уменьшается, наблюдается сильное газовыделение и происходит отрыв от поверхности электрода образовавшегося полианилина в электролит. В связи с этим рекомендуется не превышать предельной плотности тока для получения качественных осадков полианилина на электроде.

Экспериментальные данные показали, что при циклировании потенциала от –200 до +800 мВ реакция окисления-восстановления полианилина полностью обратима, о чем свидетельствует совпадение вольтамперных кривых на каждом цикле, при этом на анодной и катодной ветвях циклической вольтамперограммы наблюдаются три четко выраженных пика. Характерной чертой ЦВА в случае анодного окисления пленок полианилина является крутая анодная волна в начале допирования. При обратной развертке потенциала появляется катодная волна со сдвигом потенциала относительно анодной. Значение тока катодного пика обычно меньше значения тока анодного пика. Такое поведение не характерно для обычных редокс-активных пленок. Теория предсказывает, что тонкие редокс-активные пленки должны иметь симметричные и зеркальные катодную и анодную волны с одинаковыми потенциалами и токами пиков. Однако на ЦВА пленок проводящих полимеров, к которым относится полианилин, обычно присутствует упомянутый выше сдвиг потенциала между катодным и анодным пиками. Это явление было интерпретировано в рамках теории редокс-полимеров как кинетический эффект медленного гетерогенного переноса заряда [3]. При циклировании до больших потенциалов наблюдается деструкция полианилина, на что указывает не совпадение кривых на каждом цикле, при этом происходит уменьшение массы полимера на электроде. Диапазон потенциалов от –200 до +800 мВ, при котором пленка полимера может многократно циклироваться, называется окном стабильности, в котором не протекают побочные химические реакции [4].

На рис. 3 представлены вольтамперограммы пленок полианилина, полученные в гальваностатическом режиме при разных плотностях тока в растворе 1 М H_2SO_4 и 0.05 М сульфата анилина. Из графиков следует, что при увеличении плотности тока наблюдается увеличение массы допированного полианилина, при этом все характерные анодные и катодные пики сохраняются, что свидетельствует о схожих свойствах полианилина, полученного при разных плотностях тока. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что гальваностатический метод является наиболее предпочтительным методом синтеза полианилина.

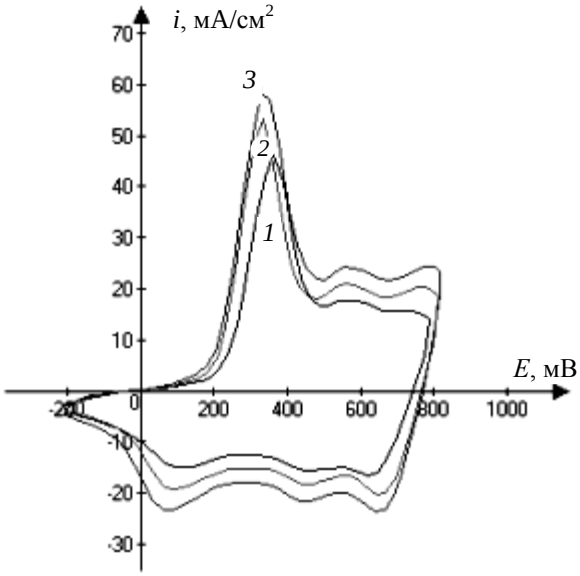


Рис. 3. ЦВА пленок, полученных в растворе 1 М H_2SO_4 и 0.05 М сульфата анилина при плотности тока: 1- 2.5 мА/см^2; 2- 3.0 мА/см^2; 3- 3.5 мА/см^2

Fig. 3. CVA films obtained in solution of 1 M H_2SO_4 and 0.05 M aniline sulfate at current densities of: 1 - 2.5 mA/cm^2; 2 - 3.0 mA/cm^2; 3 - 3.5 mA/cm^2

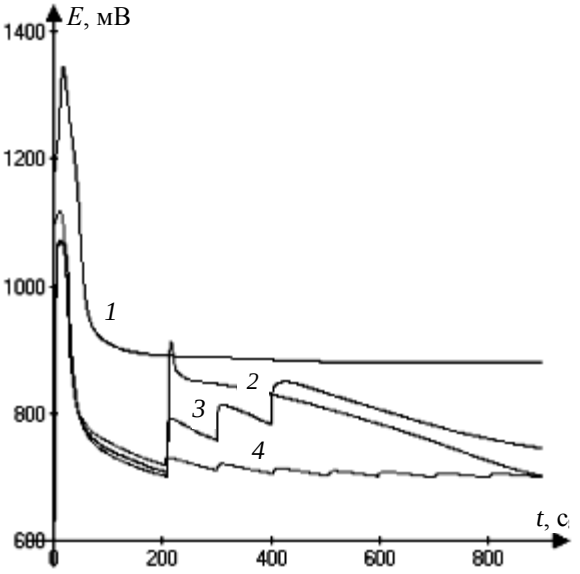


Рис. 4. Изменение потенциала в зависимости от режима гальваностатического синтеза полианилина в водном растворе 0.1 М сульфата анилина и 1 М серной кислоты. Плотность тока: 1- 7 мА/см^2; 2- 1, 7 мА/см^2; 3- 1, 3, 5, 7 мА/см^2; 4- от 2.5 до 7 мА/см^2

Fig. 4. Potential change depending on the galvanostatic mode of synthesis of polyaniline in aqueous solution of 0.1 M aniline sulfate and 1 M sulfuric acid. Current density: 1 - 7 mA/cm^2; 2 - 1, 7 mA/cm^2; 3 - 1, 3, 5, 7 mA/cm^2; 4 - from 2.5 to 7 mA/cm^2

При гальваностатическом синтезе полимера представляло интерес определение зависимости величины потенциала электрода от режима изменения плотности тока в процессе полимеризации анилина. Для этого проводилось сравни-

тельное исследование влияния режима установления плотности тока, значение которой было установлено в процессе потенциостатического синтеза и равное половине предельной плотности тока. Плотность тока для электрохимического синтеза полианилина задавалась несколькими способами: 1) плотность тока сразу устанавливалась на заданном уровне; 2) плотность тока сначала устанавливалась на некотором минимальном значении, необходимом для формирования первого слоя полимера, после чего через 200 секунд плотность тока повышалась до заданного значения; 3) плотность тока ступенчато повышалась с некоторого минимального значения до заданного в течение 400 с; 4) плотность тока плавно повышалась с большего начального значения до заданного в течение 800 с. В качестве примера на рис.4 представлены кривые изменения потенциала в зависимости от режима гальваностатического синтеза полианилина в водном растворе 0.1 М сульфата анилина и 1 М серной кислоты.

В первом случае после первоначального скачка потенциала наблюдалось его снижение до стационарного значения на уровне 900 мВ, при котором происходило образование более окисленного полианилина подверженного деградации. В случае первоначального установления минимальной плотности тока и последующего повышения его разными способами до рабочего значения наблюдалось снижение потенциала ниже 800 мВ, что отвечает получению более качественного и стабильного полианилина. При этом видно, что начальное значение плотности тока оказывает влияние на установление конечного потенциала. Следовательно, наиболее предпочтительным способом гальваностатического получения полимера является синтез с плавным повышением плотности тока с минимального значения до заданного уровня.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И.** Электрохимия полимеров. М.: Наука. 1990. 238 с.;
   Tarasevich M.R., Orlov S.B., Shkolnikov E.I. The electrochemistry of polymers. M.: Nauka. 1990. 238 p. (in Russian).
2. **Баканов В.И., Ларина Н.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 6. С. 76-81;
   Bakanov V.I., Larina N.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N. 6. P. 76-81 (in Russian).
3. **Диаз А.Ф., Кастилло Д.И., Логан Д.А., Ли У.-Е.** // Электроаналитическая химия. 1981. Т. 129. С. 115;
   Diaz A.F., Castillo J.I., Logan D.A., Lee W.-Y. // Electroanal. Khimiya. 1981. V. 129. P. 115 (in Russian).
4. **Люкс Ф.** // Полимер. 1994. Т. 14. С. 2915-2921;
   Lux F. // Polymer. 1994. V. 14. P. 2915-2921 (in Russian).

Кафедра общей химической технологии и электрохимического производства

УДК 541.148; 544.653.23

Л.Н. Инасаридзе, А.В. Балмасов

ВЛИЯНИЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: balmasov@isuct.ru

Исследовано влияние макрогетероциклических соединений на фотоэлектрохимические свойства оксидных слоев, полученных анодным окислением металлического титана. Показано, что введение в этиленгликолевый раствор добавки фталоцианина кобальта (PcCo) обеспечивает формирование на поверхности титана оксидных слоев с повышенными значениями фото-ЭДС. Поверхностный слой диоксида титана имеет нанопористую структуру и может быть использован в фотокатализе.

Ключевые слова: диоксид титана, анодное окисление, фото-ЭДС, порфирин, фталоцианин

ВВЕДЕНИЕ

Пористые наноструктурированные материалы привлекают пристальное внимание многих исследователей из-за необычности их свойств. К ним безусловно относится диоксид титана, обладающий рядом уникальных свойств, таких как смачиваемость, сенсорные и оптические свойства, биологическая совместимость, каталитическая

активность. Это открывает перспективу практического использования диоксида титана в качестве электродного материала, основы газоселективных и каталитически активных мембран, фотокатализаторов, катализаторов окислительных процессов, сенсоров, а также для создания самоочищающихся и биологически совместимых покрытий.

Существует достаточно большое количество методов получения наноматериалов. Нами для получения на поверхности титана пористой пленки диоксида титана, представляющей собой массив нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке был использован метод анодного окисления металлического титана. В качестве электролита для анодного окисления титана использовали растворы на основе неводных органических растворителей двух типов: протонного (этиленгликоль) и апротонного (диметилсульфоксид) с добавлением фторида аммония. Значения фото-ЭДС для пленок TiO_2, полученных из диметилсульфоксидных растворов, приведены в статье [1].

Для увеличения фотоэлектрохимических свойств пленок диоксида титана в раствор вводили макрогетероциклические соединения, обладающие различной структурой. Интерес к этим соединениям обусловлен их уникальными оптическими свойствами, высокой каталитической активностью, наличием полупроводниковых свойств, высокой химической и термической стабильностью [2].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза пленок диоксида титана использовали плоские электроды из технически чистого титана марки ВТ1-0 толщиной 0,2 мм. Предварительно образцы обезжиривали этиловым спиртом.

Анодное оксидирование титана проводили в двухэлектродной ячейке с использованием источника постоянного тока Б5-50 при поддержании постоянного напряжения 20 В. Материалом катодов служила коррозионно-стойкая сталь.

В качестве основного компонента электролита для анодного окисления титана использовали неводный органический растворитель протонного типа – этиленгликоль (ЭГ), с добавлением фторида аммония (NH_4F) в количестве 2,5 г/л. Реактивы, применяемые для приготовления растворов, имели квалификацию «х.ч.». В качестве добавок были использованы два макрогетероциклических соединения: дейтеропорфирин (DtPh) и металлокомплекс кобальта – фталоцианин кобальта (PcCo).

После процесса окисления полученные пленки промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Термическую обработку оксидных пленок проводили на воздухе при температуре 523 К.

Фотоэлектрохимические свойства пленок диоксида титана исследовали, измеряя ЭДС фотоэлектрической поляризации (фото-ЭДС) [3] в фоновом электролите 0,2 М Na_2SO_4. Измерения фото-ЭДС проводили в электролитической ячейке, снабженной кварцевым окном. Рабочий электрод освещали единичными импульсами неразложенного света ртутной лампы ДРШ-250, питаемой от выпрямителя ВСА-111. Длительность светового импульса, регулируемая фотозатвором, составляла $5 \cdot 10^{-3}$ с. Возникающую фото-ЭДС усиливали с помощью усилителя УЧ-28 и измеряли осциллографом С1-69.

Исследование кинетики анодного окисления титана проводили путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых в растворах на основе этиленгликоля. Поляризационные измерения осуществляли на неподвижном дисковом электроде с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Для измерений использовали трехэлектродную ячейку из полиэтилена, устойчивого во фторсодержащих средах. Перед опытом торец электрода шлифовали наждачной бумагой и обезжиривали в этиловом спирте. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный.

Исследование микроструктуры поверхностного слоя пленок диоксида титана проводили изготовлением прямых одноступенчатых угольных реплик, которые изучали с помощью электронного просвечивающего микроскопа типа ЭМВ-100Л. Напряжение на ускоряющем электроде – 50 кВ; использованные увеличения – от ×5000 до ×140000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения фото-ЭДС для пленок диоксида титана, полученных анодным окислением из этиленгликолевых растворов фторида аммония с добавлением макрогетероциклических соединений с одинаковой молярной концентрацией ($5 \cdot 10^{-5}$М) представлены в табл. 1.

Знак фото-ЭДС исследуемого электрода отвечает знаку основных носителей заряда, т.е. типу проводимости поверхностного оксида. Полученные значения фото-ЭДС имеют отрицательный знак, что свидетельствует о формировании на поверхности титана полупроводника с электронным типом проводимости (n-тип).

Таблица 1

Фото-ЭДС ($V_{ФЭП}$) титанового электрода после анодирования (U=20В) в течение 60 мин в растворах с различными добавками и термообработки (Т=523К)

***Table 1.* The photo-EMF values of titanium electrode after the electrochemical oxidation (U=20B) during 60 min in solutions with different additives and thermotreatment**

Состав раствора	$-V_{ФЭП}$, мВ для времени термообработки, мин		
	0	30	60
ЭГ + 2,5 г/л NH_4F	1,0	30	32
ЭГ + 2,5 г/л NH_4F + $5\cdot10^{-5}$М (0,026 г/л) DtPh	0,5	37	40
ЭГ + 2,5 г/л NH_4F + $5\cdot10^{-5}$М (0,039 г/л) PcCo	0,8	21	42

Таблица 2

Влияние концентрации дейтеропорфирина и фталоцианина кобальта на фото-ЭДС титанового электрода. Продолжительность анодирования 60 мин, U= 20 В, термообработка при Т=523К

***Table 2.* Concentration influence DtPh and PcCo on a photo-EMF of titanium electrode. Electrochemical oxidation during 60 min, U = 20 V, thermotreatment at T=523K**

Состав раствора	$-V_{ФЭП}$, мВ для времени термообработки, мин		
	0	30	60
ЭГ + 2,5 г/л NH_4F + 0,05 г/л PcCo	2,0	23	50
ЭГ + 2,5 г/л NH_4F + 0,15 г/л PcCo	7,0	58	59
ЭГ + 2,5 г/л NH_4F + 0,05 г/л DtPh	0,3	35	39
ЭГ + 2,5 г/л NH_4F + 0,15 г/л DtPh	0,2	15	22

С целью повышения фото-ЭДС пленок диоксида титана, полученных в ходе анодного окисления, мы дополнительно проводили термическую обработку образцов непосредственно после процесса анодирования. В результате термической обработки значения фото-ЭДС увеличиваются, возможно, за счет дополнительного перехода ионов титана в междоузельное пространство.

Введение в раствор макрогетероциклических соединений приводит к снижению фото-ЭДС непосредственно после анодного окисления по сравнению с анодированием в растворе без добавок, однако после термообработки фото-ЭДС становится выше. Более высокими значениями фото-ЭДС после 30 минут термообработки обладают пленки диоксида титана, полученные из растворов с добавлением дейтеропорфирина. После 60 минут термической обработки наибольшими значениями фото-ЭДС обладают пленки, полученные в растворе с добавкой фталоцианина кобальта.

Значения фото-ЭДС пленок диоксида титана, полученных из растворов с различной концентрацией добавок PcCo и DtPh, представлены в табл. 2.

Следует отметить, что введение в раствор PcCo с концентрацией 0,15 г/л приводит к увеличению значения фото-ЭДС до 7 мВ, тогда как фото-ЭДС пленок диоксида титана, полученных из остальных растворов, не более 2 мВ. При этом увеличение концентрации DtPh в растворе приводит к снижению значений фото-ЭДС.

После термической обработки значения фото-ЭДС увеличиваются в некоторых случаях более чем в 10 раз. Наибольшими значениями фото-ЭДС после термообработки обладают пленки диоксида титана, полученные из растворов с добавлением 0,15 г/л фталоцианина кобальта.

Поляризационные кривые, характеризующие электрохимическое поведение титана в этиленгликолевом растворе фторида аммония с различными добавками представлены на рис. 1.

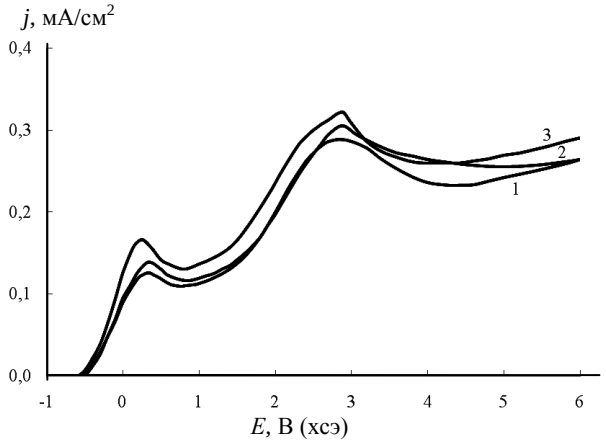


Рис. 1. Анодные потенциодинамические (5 мВ/с) поляризационные кривые на титановом электроде в растворах: 1–ЭГ+2,5г/л NH_4F; 2–ЭГ+2,5г/л NH_4F + 0,002М DtPh; 3–ЭГ+2,5г/л NH_4F + 0,002М PcCo. T = 293 K

Fig. 1. The anodic potentiodynamic (5 mV/sec) polarization curves on titanium electrode in solutions: 1 – ЭГ+2.5 g/L NH_4F; 2 – ЭГ+2.5 g/L NH_4F + 0.002M DtPh; 3 – ЭГ+2.5 g/L NH_4F + +0.002M PcCo. T = 293 K

Видно, что введение в раствор макрогетероциклических соединений практически не влияет на ход кривых, что указывает на то, что данные соединения не участвуют в окислительной реакции. По-видимому, увеличение значений фото-ЭДС обеспечивается за счет адсорбции на поверхности пленок диоксида титана макрогетероциклических соединений.

Исследование микроструктуры пленок диоксида титана проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа. На рис. 2 показаны микрофотографии поверхности пленок диоксида титана, полученных в этиленгликолевом

растворе, содержащем 2,5 г/л NH_4F, после 24 ч. анодного окисления (U = 20 В) и термообработки в течение 1 часа.

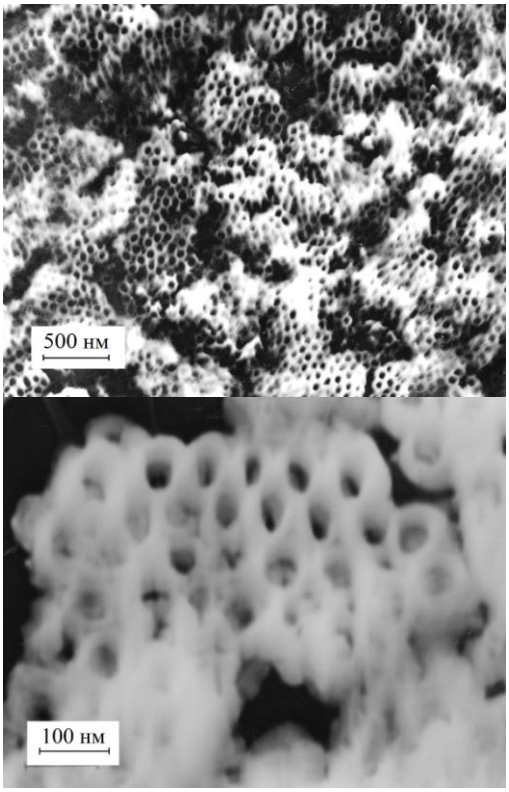


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленки диоксида титана, полученной в этиленгликолевом растворе, содержащем 2,5 г/л NH_4F, после 24 ч анодного окисления (U = 20 В) и термообработки (T = 523 К) в течение 1 ч

Fig. 2. Microphotos of surface of titanium dioxide film obtained at the electrochemical oxidation (U = 20V) during 24 h. in 2.5 g/L NH_4F in ethylene glycol and thermo treatment (T = 523 K) during 1 h

Из микрофотографий видно, что на поверхности титана образуется пористая структура, состоящая из нанотрубок диоксида титана, с размером пор порядка 40 нм. Подобные структуры обладают высокой удельной поверхностью, поэтому могут проявлять высокую эффективность в процессах фотокатализа.

ВЫВОДЫ

Пленки диоксида титана, полученные анодным окислением из этиленгликолевого раствора, содержащего 0,15 г/л фталоцианина кобальта, обладают наибольшими значениями фото-ЭДС (59 мВ).

Диоксид титана, образующийся на поверхности металлического титана, имеет пористую структуру ($d_{пор}$≈40 нм).

Совокупность данных свойств диоксида титана, полученного анодным окислением, может способствовать его применению в фотокатализе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Балмасов А.В., Инасаридзе Л.Н., Ильин А.А., Цыбина В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 45-48;
Balmasov A.V., Inasaridze L.N., Ilyin A.A., Tsybina V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N. 8. P. 45-48 (in Russian).
2. **Базанов М.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 31-39;
Bazanov M.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 31-39 (in Russian).
3. **Оше Е.К., Розенфельд И.Л.** // Итоги науки и техники: Коррозия и защита от коррозии. 1978. Т. 7. С. 111-158;
Oshe E.K., Rozenfeld I.L. // Itogi nauki i tehniki: Korroziya i zashchita ot korrozii. 1978. V. 7. P. 111-158 (in Russian).

Кафедра технологии электрохимических производств

УДК 547.979.733

О.В. Алексеева*, Н.А. Багровская*, С.Г. Пуховская, И.А. Вершинина***

КОМПОЗИТЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЦИНКОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ПОРФИРИНА

(*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
**Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ova@isc-ras.ru

Проведена модификация водорастворимых эфиров целлюлозы цинковым комплексом 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфина тетратозилата (ZnTPyP) путем иммобилизации металлокомплекса в массу полимера в общем растворителе и получены пленочные материалы. Установлено, что при переходе от водных растворов цинкового комплекса порфирина к полимерным системам происходит снижение интенсивности аналитической полосы поглощения в электронных спектрах ZnTPyP. Установлено, что все модифицированные материалы проявляют антимикробную активность.

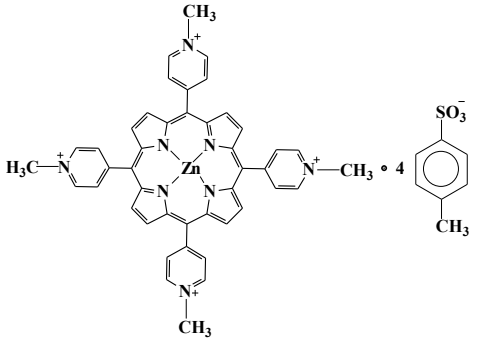
Ключевые слова: полимеры, порфирины, экстракоординация

Актуальной задачей современной химии является создание композитов на основе тетрапиррольных макроциклов и полимеров в связи с перспективами их широкого применения в качестве сенсоров, катализаторов, фотопроводников и материалов медицинского назначения. Получение порфиринсодержащих композитов может осуществляться путем иммобилизации тетрапиррольных металлокомплексов на поверхности твердого полимера-носителя или в массе полимера [1,2]. В качестве полимерной матрицы могут быть использованы полимеры с электронодонорными атомами (O, N, S), что обеспечивает возможность образования экстракомплексов с координационно ненасыщенными металлопорфиринами. Особый интерес представляют новые композитные материалы на основе амфифильных порфиринов с биополимерами [3]. Наличие в полимерах полярных групп позволяет повысить растворимость труднорастворимых металлокомплексов порфирина в воде и водно-буферных системах. Это является необходимым условием для проведения биохимических исследований и создания композитных материалов на основе водорастворимых полимеров.

Целью настоящей работы является получение пленочных композиционных материалов на основе водорастворимых полимеров и макроциклических соединений, изучение оптических свойств и биологической активности полученных композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны водорастворимые эфиры целлюлозы: гидроксиэтилцеллюлоза (ГОЭЦ) с молекулярной массой М ~300000; гидроксипропилцеллюлоза (ГОП) с М ~250000, метилцеллюлоза (МЦ) с М ~300000, марки «Klucel» USA, натрийкарбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ) с М ~ 250000 марки «Acros Organics» USA поливинилпирролидон (ПВП) марки « Aldrich» USA с М 55000; цинковый комплекс 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфина тетратозилата (ZnTPyP).



Для получения ZnTPyP к водному раствору тетратозилатной соли 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфирина[1] [4] добавляли свежеприготовленную нерастворимую гидроокись металла (растворимость в воде $Zn(OH)_2 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ % по массе) в соотношении 1: 100 и перемешивали на магнитной мешалке в течение 8 часов при температуре 50º С. Образование металлопорфирина контролировали спектрофотометрическим методом. Очистку производили двукратным фильтрованием раствора, затем комплекс переосаждали бензолом. Полученный осадок промывали ацетоном и высушивали при 75º С. Выход 94 %. ЭСП в воде λ_{max} нм (lgε): 563(4.23), 434(5.22).

[1] H_2TPyP предоставлен д.х.н., профессором Семейкиным А.С. (ИГХТУ)

Модификацию проводили путем растворения навески полимера (0,2% мас) в водном растворе цинкового комплекса порфирина с различными концентрациями ZnTPyP - $1{,}36\cdot10^{-6}$; $2{,}4\cdot10^{-6}$; $4{,}35\cdot10^{-6}$; $5{,}72\cdot10^{-6}$ моль/л. Исходные и композиционные пленки получали методом полива 2%-х растворов полимеров на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя до постоянной массы композита. Пленки полимеров были прозрачны и бесцветны, композиционные пленки были слабо окрашены. Толщина пленки составила 0,05 мм. Массовое содержание ZnTPyP в пленках составляло $C=4{,}5\cdot10^{-6}$моль/л.

ИК спектры отражения полимерных пленок регистрировали на спектрометре ”Avatar 360 FT-IR E.S.P.” с использованием приставки SMART MULTU-BOUNCE HATR, кристалл: ZnSe45°, детектор DTGS-KBr в интервале волновых чисел 4000-400 $см^{-1}$, разрешающая способность от 5 до 6 $см^{-1}$. УФ-спектры поглощения растворов металлопорфирина и композитов записывали на спектрофотометре U-2001 HITACHI в диапазоне длин волн 200-800 нм.

Проверку пленок на бактерицидность проводили по отношению к штаммам грамположительных *Staphylococcus aureus* и грамотрицательных *Escherichia coli* бактерий, а также грибам рода *Candida albicans*. Осуществляли посев "газоном" в чашках Петри на поверхность мясопептонного агара по 1,5-2 мл взвеси каждой тест-культуры, содержащей 500 млн микробных клеток в 1 мл. Чашки с образцами выдерживали в термостате в течение 20-24 часов, затем регистрировали отсутствие или наличие зоны задержки роста тест-культур вокруг исследуемых образцов пленок [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что важным фактором, влияющим на реакционную способность водорастворимых макрогетероциклов, является склонность этих соединений к ассоциации. Комплексы водорастворимых порфиринов катионного типа в водных слабокислых и слабощелочных растворах могут находиться в виде равновесной смеси мономерных и ассоциированных форм. Установлено также, что разбавление раствора способствует смещению равновесия в пользу мономерной формы комплекса.

Исследование ЭСП H_2TPyP и его цинкового комплексов в интервале концентраций от $5\cdot10^{-7}$ до $2\cdot10^{-4}$ моль/л как в водных, так и в водно-буферных растворах при значениях pH 3,5 – 8,0 показало отсутствие сдвига положения полос в спектрах. Величины молярных коэффициентов поглощения при этом остаются постоянными. Типичные примеры спектральных изменений при разбавлении водных растворов H_2TPyP и ZnTPyP показаны на рис. 1, 2. Представленные данные свидетельствуют в пользу мономерной формы существования этих соединений в водных растворах.

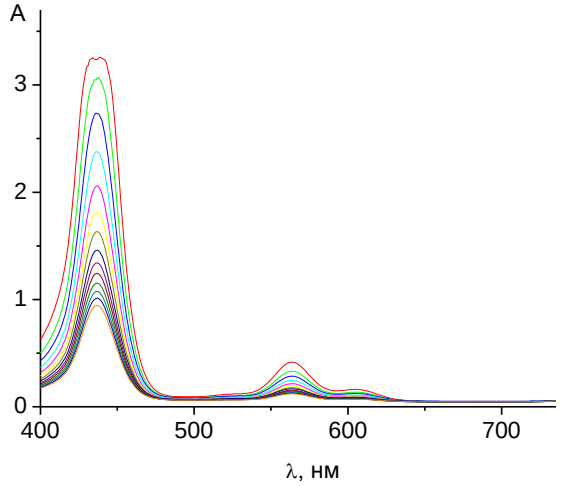


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения водных растворов ZnTPyP при разбавлении (pH 3,6)
Fig. 1. Change in electronic-absorption spectra of water solutions of ZnTPyP at dilution (pH 3,6)

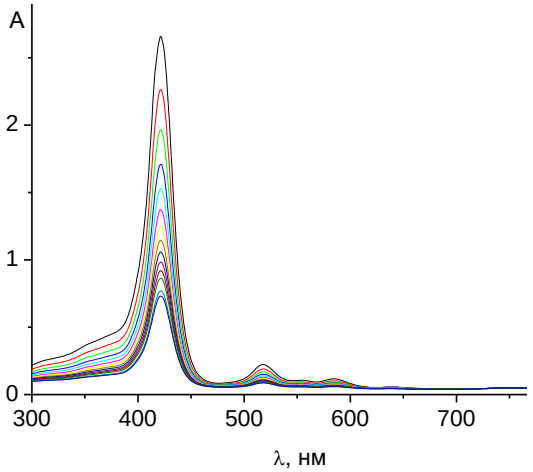


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения водных растворов H_2TPyP при разбавлении (pH 7)
Fig. 2. Change in electronic-absorption spectra of water solutions of H_2TPyP at dilution (pH 7)

Определение характера взаимодействия между цинковым комплексом порфирина и полимером в водных растворах и пленках было проведено с использованием методов УФ и ИК-спектроскопии.

Электронные спектры поглощения ZnTPyP в водных растворах и в системах, содержащих полимеры ГОЭЦ, ГОПЦ, МЦ, NaКМЦ и ПВП, обнаруживают большое сходство. Существенным отличием ЭСП ZnTPyP в полимерсодержащей системе от спектра металлокомплекса в воде является снижение интенсивности аналитических полос поглощения при сохранении положения максиму-

ма при всех концентрациях металлокомплекса (рис. 3, табл. 1). Исследуемые полимеры в этом диапазоне длин волн интенсивных полос поглощения не имеют. Однако, для системы ZnTPyP-NaКМЦ-H_2O при концентрациях металлокомплекса $2{,}4\cdot10^{-6}$ и $5{,}72\cdot10^{-6}$ моль/л наблюдается сдвиг полосы λ=436 нм на 4 нм в длинноволновую область и небольшое увеличение оптической плотности (табл.1). Следует отметить, что влияние природы полимера на оптические свойства макрогетероцикла в большей степени проявляется при малых концентрациях металлокомплекса ($1{,}36\cdot10^{-6}$ моль/л), (табл. 1). При этом эфиры целлюлозы оказывают большее влияние на интенсивность поглощения ZnTPyP комплекса по сравнению с ПВП. На основании данных электронных спектров ZnTPyP в полимерсодержащих системах, можно предположить, что в водных растворах исследуемые полимеры способны образовывать экстракомплексы с металлопорфиринами.

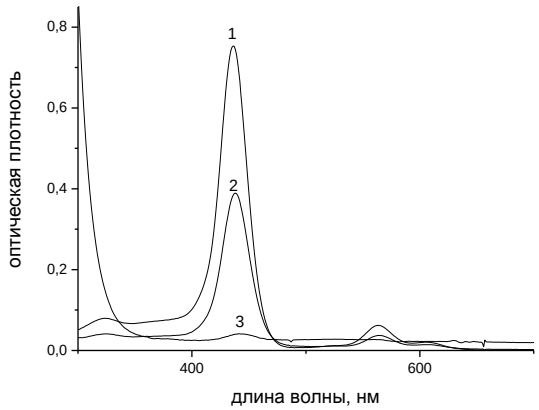


Рис. 3. Электронные спектры поглощения ZnTPyP (С = $4{,}35\cdot10^{-6}$ моль/л): *1*- в воде; *2*- в системе H_2O-ГОЭЦ; *3*- ГОЭЦ в воде

Fig. 3. Electronic-absorption spectra of ZnTPyP (C = 4.35·10-6 mol/L): *1*- in water; *2*- in system H_2O-HOEC; *3*- HOEC in water

Дополнительная информация о характере взаимодействия металлопорфирина с функциональными группами полимеров была получена из анализа колебательных спектров исходных и модифицированных пленок. В качестве примера приведен анализ ИК спектров исходной пленки NaКМЦ и пленки, модифицированной металлокомплексом. В спектре модицицированной NaКМЦ пленки наблюдается сдвиг максимума полосы, соответствующей ионизированной карбоксильной группе при 1585 $см^{-1}$ на 4 $см^{-1}$ в коротковолновую область. Изменение относительных интенсивностей ряда характеристических полос в спектре модифицированной пленки представлены в табл. 2. На основании полученных спектральных данных можно полагать, что центральный атом металлопорфирина взаимодействует с кислородсодержащими группами полимера.

Таблица 1

Влияние природы полимера на характеристики ЭСП ZnTPyP в полимерсодержащих системах при различных концентрациях металлокомплекса

***Table 1.* Influence of polymer nature on characteristics of electronic-absorption spectra of ZnTPyP in polymer-containing systems at various concentrations of metal complex**

Концентрация ZnTPyP, $С\cdot10^6$ моль/л	Полимер	λ_{max}, нм	D
1,36	-	436	0,257
	ГОЭЦ	440	0,085
	ГОПЦ	439	0,082
	МЦ	439	0,113
	NaКМЦ	440	0,195
	ПВП	437	0,125
2,4	-	436	0,408
	ГОЭЦ	438	0,355
	ГОПЦ	437	0,331
	МЦ	438	0,307
	NaКМЦ	440	0,452
	ПВП	436	0,377
4,35	-	436	0,753
	ГОЭЦ	438	0,440
	ГОПЦ	438	0,398
	МЦ	438	0,551
	NaКМЦ	440	0,729
	ПВП	437	0,557
5,72	-	436	0,958
	ГОЭЦ	437	0,770
	ГОПЦ	439	0,675
	МЦ	438	0,733
	NaКМЦ	440	1,003
	ПВП	438	0,934

Таблица 2

Относительные интенсивности полос поглощения в спектрах исходных и модифицированных пленок NaКМЦ

***Table 2.* Relative intensities of absorption bands in spectra of initial and modified films of NaCMC NaКМЦ**

Отнесение полос	Пленка NaКМЦ		Модифицированная пленка NaКМЦ+ZnTPyP	
	ν, $см^{-1}$	D/D_{908}	ν, $см^{-1}$	D/D_{908}
$\nu_{C=O}$	1727	1,42	1732	1,51
δ_{C-H}	1375	0,83	1375	0,81
ν_{C-OO}	1585	3,75	1581	3,51
δ_{C-H}	908	1.00	908	1.00

Водорастворимые катионные амфифильные порфирины, в отличие от анионных и нейтральных аналогов, обладают ярко выраженной антибактериальной активностью в отношении

грамотрицательных бактерий, а также противовирусной и противогрибковой активностью [6,7]. Установлено, что катионные порфирины способны селективно связываться с нуклеиновыми кислотами и расщеплять их, вызывая гибель бактерий [8].

В результате испытаний исходных и модифицированных пленок на бактерицидные свойства по отношению к штаммам грамположительных *Staphylococcus aureus* и грамотрицательных *Escherichia coli* и бактерий, а также грибкам рода *Candida albicans*, зафиксирована полная гибель бактерий под образцами пленок, модифицированных ZnTPyP комплексом. Следует отметить, что динамика инактивации бактерий сохраняется в течение месяца. Вероятно, одной из причин гибели бактерий является адгезия бактериальных клеток на поверхности модифицированного полимера. В результате повреждается клеточная мембрана, происходит разрушение стенки клетки, что приводит к ее гибели.

Испытания на стойкость к воздействию плесневых грибов показали, что все исследуемые образцы обладают фунгистатичной активностью.

ВЫВОДЫ

1. Проведена модификация эфиров целлюлозы и поливинилпирролидона цинковым комплексом порфирина и получены композиционные пленки.

2. Изучено влияние химической природы макромолекул полимеров на электронные спектры ZnTPyP в воднополимерных системах и на колебательные в пленочных композитах.

3. На основании данных УФ- и ИК-спектроскопии высказано предположение о взаимодействии молекул макрогетероциклов и полимеров по механизму экстракоординации.

4. Показано, что модифицированные полимерные материалы проявляют биологическую активность по отношению к штаммам грамположительных бактерий, и грибам рода *Candida albicans*.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 10-03-00305-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Голубчиков О.А. Агеева Т.А., Титов В.А.** // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 4. С. 166-172;
Golubchikov O.A., Ageeva T.A., Titov V.A. // Rossiyskiy Khim. Zhurnal. 2004. V. 48. N 4. P. 166-172 (in Russian).
2. **Вершинина И.А., Горнухина О.В., Пимков И.В., Голубчиков О.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 83-86;
Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Pimkov I.V., Golubchikov O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 83-86. (in Russian).
3. **Drain C.M., Hupp J.T., Suslick K.S., Wasielewski M.R., Chen. X.** // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2002, V. 6. P. 243-258.
4. **Водзинский С.В., Жилина З.И., Андронати С.А**. А.С. 1521211. (СССР) МКИ4 С 07 D 487/22. // Б.И. 1990. № 5.
Vodzinsky S.V., Zhilina Z.I., Andronati S.A. Patent N 1521211 (USSR) / МКИ4 С 07 D 487/22. // Bull. 1990. N 5 (in Russian).
5. **Гарасько Е.В.** // Журн. микробиологии, эпидемиологии и иммунбиологии. 1973. № 8. С. 54;
Garas`ko E.V. // Zhurnal Microbiologii, Epidemiologii i immunologii. 1973. N 8. P. 54 (in Russian).
6. **Caminos D., Durantini E.** // Bioorg. Med. Chem. 2006. V. 14. P. 4253–4259.
7. **Inada N.** // Arch. Biochem. Biophys. 2007. N 249. P. 217–224.
8. **Silva E.** // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. V. 15. P. 3333–3337.

Кафедра неорганической химии

УДК 678.762.5:541.64

В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ПЕНТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Институт экологии Волжского бассейна РАН)
e-mail: rozentsvet@mail.ru

Введение карбоновых кислот в каталитическую систему на основе тетрахлорида титана позволяет активировать процесс катионной полимеризации 1,3-пентадиена, уменьшить содержание высокомолекулярной фракции в составе полимера и исключить образование нерастворимой фракции. Варьирование природы карбоновой кислоты в каталитической системе практически не влияет на ненасыщенность и микроструктуру синтезированного поли-1,3-пентадиена.

Ключевые слова: катионная полимеризация, 1,3-пентадиен, тетрахлорид титана, карбоновые кислоты

Эффективным способом утилизации 1,3-пентадиена, представляющего собой крупнотоннажный побочный продукт нефтехимии, является его гомо- или сополимеризация с получением жидких каучуков марок СКОП и СКДП-Н [1]. Процесс промышленного производства олигопипериленового каучука марки СКОП основан на катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием каталитической системы $TiCl_4$-H_2O [2, 3]. Недостатком данной каталитической системы является высокая чувствительность процесса к содержанию воды в исходных реагентах, а также образование в составе полимера нерастворимой фракции даже при невысоких конверсиях мономера [2-4]. Известно, что некоторые карбоновые кислоты в сочетании с кислотами Льюиса образуют активные каталитические системы катионной полимеризации олефинов и 1,3-диенов [5].

Целью данной работы является установление взаимосвязи между природой карбоновой кислоты (КБК) и активностью каталитической системы на основе тетрахлорида титана в процессе полимеризации 1,3-пентадиена. Другой задачей работы является поиск способов регулирования молекулярных характеристик полимера, синтезированного под действием каталитической системы $TiCl_4$-КБК.

В качестве модифицирующих добавок исследованы следующие КБК: стеариновая (СК), валерьяновая (ВК), триметилуксусная (ТМУК), уксусная (УК), монохлоруксусная (МХУК), дихлоруксусная (ДХУК) и трихлоруксусная (ТХУК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 1,3-пентадиен производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» следующего состава, мас. %: *транс*-1,3-пентадиен – 45.8, *цис*-1,3-пентадиен – 46.4, циклопентен – 4.9, изопрен – 0.1, сумма метилбутенов – 0.1, насыщенные углеводороды – остальное. Методы очистки мономера и растворителя (хлористого метилена), а также проведения процесса полимеризации описаны в [6]. Карбоновые кислоты («Fluka») с содержанием основного вещества не менее 99.5 мас. % (содержание воды менее 0.005 мас. %) и $TiCl_4$ («Aldrich») использовали без дополнительной очистки.

Содержание нерастворимой фракции (НФ) в полимере определяли экстракцией в аппарате Сокслета в толуоле в течение 24 час. Молекулярные параметры растворимой фракции (РФ) поли-1,3-пентадиена измеряли на жидкостном хроматографе «Waters-Alliance GPCV-2000», снабженном двумя детекторами (вискозиметрическим и рефрактометрическим) и набором стирогелевых колонок с размером пор 500 (HR-2), 10^3 (HR-3), 10^4 (HR-4) и 10^6 Å (HR-6). Элюент толуол, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 30°C. Микроструктуру и ненасыщенность полимера определяли методом ЯМР спектроскопии с использованием спектрометра «Bruker AM-500» по методике, описанной в работе [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация 1,3-пентадиена в присутствии $TiCl_4$ без добавок КБК в каталитическую систему протекает с низкой скоростью (рис. 1, кр. 1).

Выход полимера за 1 час процесса не превышает 7 мас. %. Модификация каталитической системы добавками КБК позволяет повысить выход полимера (рис.1, кр. 2-8). Использование в качестве модификаторов СК, ТМУК, ВК, УК и МХУК позволяет увеличить выход поли-1,3-пентадиена в 2-3 раза за 1 час процесса (рис.1, кр. 2-6), в то время как введение ДХУК и ТХУК в каталитическую систему более заметно активирует процесс полимеризации 1,3-пентадиена (рис.1, кр. 7, 8).

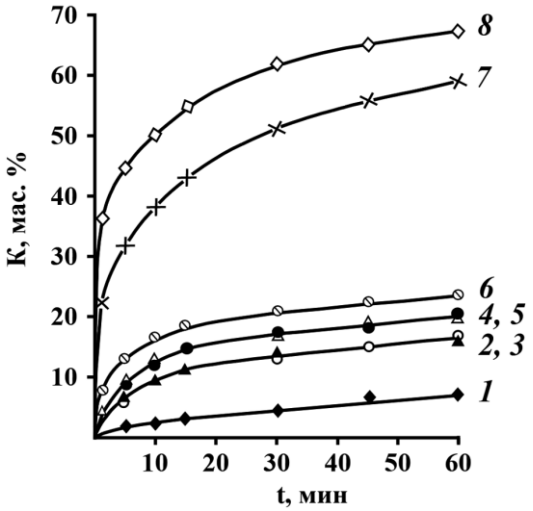


Рис. 1. Зависимость конверсии 1,3-пентадиена (К) от времени полимеризации (t) в присутствии каталитических систем $TiCl_4$-КБК: без добавок модификатора (1), при добавках СК (2), ТМУК (3), ВК (4), УК (5), МХУК (6), ДХУК (7) и ТХУК (8). $[C_5H_8]$=4.0, $[TiCl_4]$=1.5·10^{-2} моль/л, КБК/$TiCl_4$=1.0 (моль), 20°С, хлористый метилен

Fig. 1. Conversion of 1,3-pentadiene (K) as a function of polymerization time in the presence of catalitic systems $TiCl_4$-CBA: without modifier (1), at additions of SA (2), TMAC (3), VA (4), AA (5), MCAA (6), DCAA (7) and TCAA (8). $[C_5H_8]$=4.0, $[TiCl_4]$=1.5·10^{-2} mol/L, CBA/$TiCl_4$=1.0 (mol), 20°C, methylene chloride

Оптимальное соотношение модификатора к $TiCl_4$ в каталитической системе практически не зависит от природы КБК и находится в интервале от 1 до 2 (рис. 2).

Несмотря на низкие скорости полимеризации 1,3-пентадиена под действием $TiCl_4$, синтезированный полимер характеризуется наиболее высоким уровнем среднемассовой молекулярной массы (M_w) и полидисперсности (M_w/M_n), а также наличием в составе полимера НФ (табл. 1).

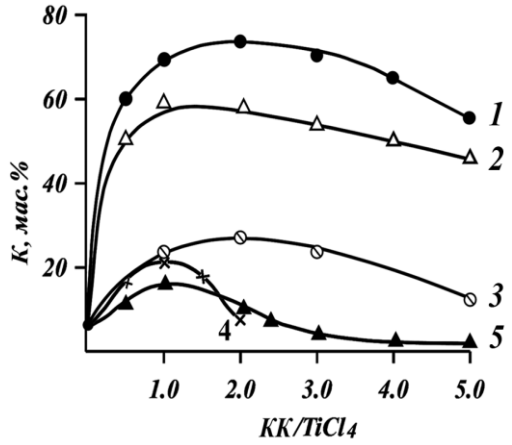


Рис. 2. Зависимость конверсии 1,3-пентадиена (К) за 1 час процесса от мольного соотношения карбоновой кислоты (КБК) к $TiCl_4$ в каталитической системе. Условия на рис. 1.

Fig. 2. Conversion of 1,3-pentadiene (K) for 1 hour of process as function of the molar ratio of carbonic acid (КБК) to $TiCl_4$ in catalytic system. Condition are the same as in Fig. 1.

Таблица 1

Зависимость содержания нерастворимой фракции (НФ) и молекулярных параметров растворимой фракции (РФ) полимера от конверсии 1,3-пентадиена (К) при различном мольном соотношении ДХУК к $TiCl_4$. Условия на рис. 1

***Table. 1*. Content of insoluble fraction (НФ), and polymer molecular parameters of soluble fraction (РФ) as a function of 1,3-pentadiene conversion (K) at different molar ratios of DCAA to $TiCl_4$. Conditions are the same as in Fig. 1**

ДХУК $TiCl_4$	К, мас. %	НФ, мас. %	Параметры РФ	
			$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$
0	6.9	0	4.7	24.7
	10.2	8.1	5.2	227.1
	45.5	14.2	4.8	496.8
	64.1	19.8	4.1	1488.9
0.5	10.2	0	4.5	9.2
	19.1	0	4.9	11.6
	50.8	0	6.4	25.4
	87.5	0	5.6	778.3
1.0	20.7	0	4.4	9.9
	36.5	0	4.6	11.4
	59.1	0	6.5	23.7
	89.6	0	5.5	272.7
5.0	25.2	0	2.4	6.0
	46.3	0	2.5	6.5
	58.1	0	2.7	7.2
	83.4	0	2.9	9.4

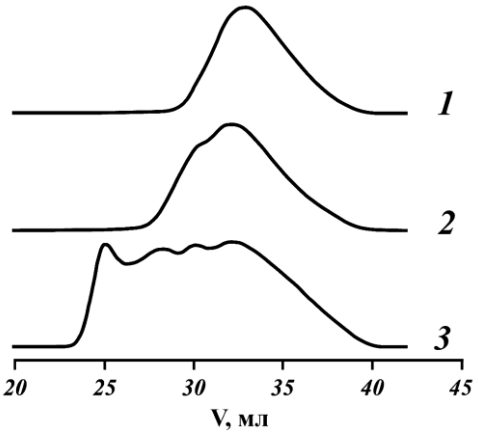


Рис. 3. Хроматограммы поли-1,3-пентадиена, полученного при конверсии мономера 19.1 (1), 50.8 (2) и 87.5 (3) мас. % V – объем элюента. ДХУК/$TiCl_4$=0.5 (моль)

Fig. 3. SEC chromatograms of poly-1,3-pentadiene produced at monomer conversion: 19.1 (1), 50.8 (2) and 87.5 (3) wt. %. V – eluent volume. DCAA/$TiCl_4$= 0.5 (mol)

С ростом конверсии мономера содержание НФ увеличивается, а значения M_w и M_w/M_n РФ полимера повышаются. При этом значения среднечисленной молекулярной массы (M_n) практически не изменяются и остаются на относительно низком уровне. При введении в состав каталитической системы модификатора (ДХУК/$TiCl_4$=0.5) НФ в составе полимера не обнаружена во всем

исследованном интервале конверсий мономера (табл. 1). С ростом конверсии мономера значения M_w и M_w/M_n полимера увеличиваются, однако они заметно ниже аналогичных, наблюдаемых при отсутствии модификатора в системе (табл. 1).

Как следует из рис. 3, при низких конверсиях мономера (кр. 1), полимер характеризуется мономодальным молекулярно-массовым распределением (ММР).

С повышением конверсии мономера в составе полимера появляется высокомолекулярная фракция, доля которой возрастает (рис.3, кр. 2 и 3). Это и вызывает заметный рост значений M_w и M_w/M_n поли-1,3-пентадиена (табл.1). При дальнейшем повышении соотношения ДХУК к $TiCl_4$ в каталитической системе конверсионные изменения молекулярных характеристик носят сходный характер, однако, уровень значений M_w и M_w/M_n существенно уменьшается. Так, при конверсиях мономера в интервале 83-89 мас. % значения M_w снижаются с $778.3\cdot10^3$ до $9.4\cdot10^3$ г/моль в случае увеличения соотношения ДХУК к $TiCl_4$ с 0.5 до 5.0 (табл.1). При соотношении ДХУК к $TiCl_4$, равном 5.0, мономодальный характер ММР поли-1,3-пентадиена сохраняется во всем исследованном интервале конверсий мономера (рис.4, кр. 1-3).

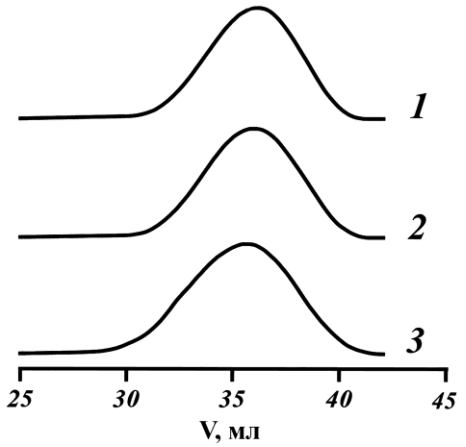


Рис. 4. Хроматограммы поли-1,3-пентадиена, полученного при конверсии мономера 25.2 (1), 46.3 (2) and 83.4 (3) мас. %. V – объем элюента. ДХУК/$TiCl_4$=5.0 (моль)

Fig. 4. SEC chromatograms of poly-1,3-pentadiene produced at monomer conversion: 25.2 (1), 46.3 (2) and 83.4 (3) wt. %. V–eluent volume. DCAA/$TiCl_4$=5.0 (mol)

В случае использования в качестве модификатора ТХУК закономерности изменения молекулярных характеристик полимера в ходе процесса сохраняются (табл. 2). С ростом глубины превращения мономера наблюдается увеличение значений M_w и M_w/M_n при сохранении M_n полимера на относительно неизменном уровне. При модификации каталитической системы другими КБК значения средних молекулярных масс полимера существенно не изменяются с учетом достигнутых конверсий мономера (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость молекулярных параметров полимера от природы карбоновой кислоты (КБК) и конверсии 1,3-пентадиена (К). Условия на рис. 1. НФ в полимере отсутствует

***Table. 2*. Polymer molecular parameters as a function of carbonic acid (КБК) structure and 1,3-pentadiene conversion (К). Conditions are the same as in Fig. 1. Insoluble fraction in polymer is absent**

КБК	К, мас. %	Параметры полимера		
		$M_n\cdot10^{-3}$	$M_w\cdot10^{-3}$	M_w/M_n
ТХУК	25.4	3.6	10.0	2.8
	42.8	3.7	11.2	3.0
	71.0	5.9	51.5	8.7
	89.3	5.2	198.1	38.1
МХУК	65.1	6.1	26.1	4.3
УК	61.3	4.7	12.8	2.7
ВК	53.7	4.2	9.1	2.2
ТМУК	44.6	4.0	8.8	2.2
СК	35.2	3.1	6.3	2.0

Независимо от присутствия и природы КБК, в каталитической системе синтезированный поли-1,3-пентадиен характеризуется пониженной ненасыщенностью (77-83 мол. %) и практически одинаковой микроструктурой ненасыщенной части полимерной цепи. Во всех синтезированных полимерах доминирующей структурой является 1,4-*транс*-звено регулярного присоединения «голова-хвост» (50-53 мол. %). Кроме того, в структуре поли-1,3-пентадиена обнаружены 1,4-*транс*-звенья с инверсным присоединением мономерных звеньев (8-10 мол. %), 1,4-*транс*-звенья, связанные с 1,2-структурами (8-10 мол. %), 1,2-*транс*-звенья (23-26 мол. %) и 1,2-*цис*-звенья (5-6 мол. %). Во всех полимерах отсутствуют 1,4-*цис*- и 3,4-звенья.

Единообразный характер формирования молекулярных характеристик поли-1,3-пентадиена и его одинаковая микроструктура позволяет предположить, что полимеризация 1,3-пентадиена протекает на активном центре одинаковой структуры. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что изученные КБК по способности активировать процесс катионной полимеризации располагаются в следующий ряд:

кислота: ТХУК > ДХУК > МХУК > УК ≈ ≈ ВК > СК ≈ ТМУК

pK_a: 0.64 1.26 2.86 4.74 4.82 4.90 5.03

На схеме по данным работы [8] также представлены данные по кислотности КБК (показатели pK_a). Сравнительный анализ результатов

свидетельствует о том, что с ростом кислотности КБК увеличивается активность модифицированной каталитической системы. Согласно современным представлениям о механизме катионной полимеризации 1,3-диенов [5], процесс протекает на ионной паре, образующейся в результате взаимодействия кислоты Льюиса и протонодонорного соединения (например, КБК). По-видимому, повышение кислотности КБК способствует увеличению числа активных центров полимеризации в системе за счет их стабилизации.

Наблюдаемое уменьшение уровня средних молекулярных масс и полидисперсности полимера с ростом соотношения КБК к $TiCl_4$ позволяет предположить, что изученные карбоновые кислоты играют роль передатчика растущей цепи в процессе катионной полимеризации 1,3-пентадиена. Это подтверждается данными ^{13}C ЯМР спектроскопии поли-1,3-пентадиена, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4$ – ТХУК. В полимере обнаружены характеристические сигналы молекулы ТХУК, связанной с полимерной цепью (химические сдвиги атомов углерода 90-91 и 161-162 м.д.). Варьирование соотношения КБК к $TiCl_4$ является удобным способом регулирования молекулярных характеристик в процессе синтеза поли-1,3-пентадиена и позволяет получать полимер без НФ с заданным ММР.

ВЫВОДЫ

Таким образом, введение карбоновых кислот в состав каталитических систем на основе $TiCl_4$ позволяет активировать процесс катионной полимеризации 1,3-пентадиена. Активирующая способность модификатора возрастает с повышением кислотности карбоновой кислоты. Присутствие в каталитической системе КБК приводит к получению поли-1,3-пентадиена, который не содержит в своем составе НФ в широком интервале конверсий мономера. С ростом соотношения КБК к $TiCl_4$ снижается уровень средних молекулярных масс и полидисперсности полимера, что позволяет регулировать молекулярные характеристики в ходе процесса полимеризации. Ненасыщенность и микроструктура поли-1,3-пентадиена не зависят от присутствия и природы модифицирующей добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лившиц Р.М., Добровинский Л.А.** Заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности. М.: Химия. 1987. 160 с.;
   Livshits R.M., Dobrovinskiy L.A. Substitutes of vegetable oils in paint and varnish industry. M.: Khimia. 1987. 160 p. (in Russian).
2. **Егоричева С.А., Розенцвет В.А., Пантух Б.И., Лившиц Р.М.** // Промышленность СК, шин и РТИ. 1985. № 11. С.7-12;
   Egoricheva S.A., Rozentsvet V.A., Pantukh B.I., Livshits R.M. // Promyshlennost SK, shin i RTI. 1985. N 11. P. 7-12. (in Russian).
3. **Rozentsvet V.A., Kozlov V.G.** // J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp. 1992. № 51. P. 183-193.
4. **Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Хачатуров А.С.** // Журнал приклад. химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1198-1201;
   Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Khachaturov A.S. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2006. V. 79. N 7. P. 1186-1190.
5. **Kennedy J.P., Marechal E.** Carbocationic Polymerization. New York. J. Wiley & Sons. 1982. 510 p.
6. **Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Зиганшина Э.Ф., Борейко Н.П., Монаков Ю.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 53. Вып. 2. С.86-90;
   Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Ziganshina E.F., Boreiyko N.P., Monakov Yu. B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 53. N 2. P.86-90 (in Russian).
7. **Розенцвет В.А., Хачатуров А.С., Иванова В.П.** // Высокомол. соед. 2006. Т. 48 А. № 6. С. 939-944;
   Rozentsvet V.A., Khachaturov A.S., Ivanova V.P. // Polymer Science. 2006. V. 48 A. N 6. P. 601-605.
8. **Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.** Органическая химия. М. БИНОМ. 2004. Т. 3. 544 с.;
   Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P. Organic Chemistry.. M.: BINOM. 2004. V. 3. 544 p. (in Russian).

УДК 547.22:66.094.17

Нгуен Тхи Тху Ха, А.А. Меркин, О.В. Лефедова

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ АЗОКСИБЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 2-ПРОПАНОЛА С ДОБАВКАМИ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: physchem@isuct.ru

Экспериментально показано, что добавка основания приводит к росту наблюдаемой скорости реакции восстановления азоксигруппы, в то время как присутствие уксусной кислоты вызывает ее снижение. Установлено, что характер изменения скорости гидрогенизации азоксибензола под влиянием добавок качественно согласуется с изменением предельных величин адсорбции прочносвязанной атомарной адсорбированного водорода.

Ключевые слова: азоксибензол, гидрогенизация, скелетный никель

Известно, что гидрогенизация нитробензола на переходных металлах - катализаторах VIII группы периодической системы протекает по многомаршрутной схеме с образованием целого ряда побочных и промежуточных соединений, одним из которых является азоксибензол [1]. Авторами работы [2] показано, что азоксибензол обладает высокой реакционной способностью по сравнению с другими промежуточными продуктами неполного восстановления нитрогруппы и во многом определяет селективность реакции по отношению к ароматическим аминам [2, 3]. К сожалению, имеющаяся в литературе информация о кинетике гидрогенизации азоксибензола крайне недостаточна.

Цель настоящей работы – исследование кинетики реакции гидрогенизации азоксибензола (АЗОБ) в водных растворах 2-пропанола азеотропного состава с добавками уксусной кислоты или гидроксида натрия на скелетном никелевом катализаторе при 303 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора в работе использовали скелетный никель, который получали по стандартной методике [4]. В качестве растворителя использовали водные растворы 2-пропанола (x_2=0.68), в том числе с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия. При проведении кинетических опытов количество катализатора составляло 0.500±0.001 г, исходного соединения – 0.56±0.01 ммоль. Такое соотношение количеств катализатора и АЗОБ обеспечивало прямо пропорциональную зависимость между наблюдаемой скоростью реакции и количеством катализатора [4], и, соответственно, протекание реакции по гидрогенизационному направлению без накопления промежуточных продуктов в объеме раствора. Методика проведения кинетических опытов описана в работе [5].

В качестве кинетической характеристики реакционной способности АЗОБ использовали значения наблюдаемой скорости поглощения водорода. Статическая обработка результатов экспериментальных данных показала, что погрешности в определении величин скоростей были не выше 10 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены кинетические кривые, характеризующие процесс гидрогенизации АЗОБ в водных растворах 2-пропанола с добавкой уксусной кислоты и гидроксида натрия.

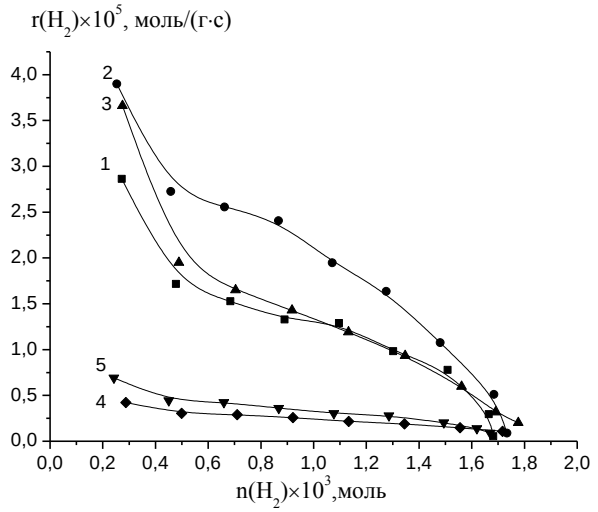


Рис. 1. Кинетические кривые реакции гидрогенизации азоксибензола на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола (x_2=0.68) при атмосферном давлении водорода: 1- без добавок; 2- с добавкой 0.01 М NaOH; 3- с добавкой 0.02 М NaOH; 4- с добавкой 0.01 М CH_3COOH; 5- с добавкой 0.02 М CH_3COOH

Fig. 1. Kinetic curves of hydrogenation reaction of azoxybenzene on skeletal nickel in aqueous solvents of 2-propanol (x_2 = 0.68) at atmospheric pressure of hydrogen: 1- no additives, 2- with 0.01 M NaOH; 3- with 0.02 M NaOH; 4- with 0.01 M CH_3COOH; 5- with 0.02 M CH_3COOH

Как следует из данных рис. 1, введение в водный раствор 2-пропанола гидроксида натрия

приводит к увеличению скорости восстановления азоксигруппы, а введение кислоты – к ее снижению. Надо подчеркнуть, что наблюдалось непропорциональное изменение скорости гидрогенизации АЗОБ от концентрации вводимых добавок. Так, наиболее существенное влияние на скорость реакции оказывали добавки с молярной концентрацией 0.01 М.

Наблюдаемый характер изменения скоростей реакций гидрогенизации АЗОБ может быть обусловлен изменением величин адсорбции исходного соединения под влиянием растворителя.

В таблице приведены значения растворимости АЗОБ в водных растворах 2-пропанола с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия при 298 К и соответствующие значения начальных скоростей гидрогенизации АЗОБ, рассчитанные по данным рис. 1.

Таблица

Значения наблюдаемых скоростей гидрогенизации и растворимости АЗОБ в водных растворителях 2-пропанола

***Table*. The values of the observed rates of hydrogenation and the solubility of azoxybenzene in aqueous solvents of 2-propanol**

Растворитель	C_S, г/100 мл	$r^0(H_2)\cdot10^5$, моль/г·с
2-пропанол – вода – CH_3COOH 0.01 М	14.9±1.2	0.42 ± 0.02
2-пропанол – вода	18.9±1.4	2.9 ± 0.2
2-пропанол – вода – NaOH 0.01 М	15.3±0.8	3.9 ± 0.2

Примечание: C_S при 298 К
Note: C_S at 298 К

Как следует из полученных данных, при введении добавок кислоты или основания растворимость АЗОБ немного уменьшается по сравнению с нейтральным растворителем, растворимости АЗОБ в присутствии кислоты и гидроксида натрия совпадают в пределах погрешности. Известно [6], что увеличение растворимости сопровождается снижением величин адсорбции гидрируемых соединений. Можно полагать, что в изученных растворителях величины адсорбции АЗОБ не должны существенно различаться. Таким образом, в присутствии добавок скорость гидрогенизации АЗОБ может быть не пропорциональной величине адсорбции исходного соединения.

Характер подобного изменения скоростей реакции может быть связан с изменением содержания и величин адсорбции различных форм водорода, связанных активными центрами поверхности катализатора.

На рис. 2 приведено соотношение предельных величин адсорбции β и α-форм водорода, адсорбированного на скелетном никеле в зависимости от pH водного раствора при 303К [7, 8].

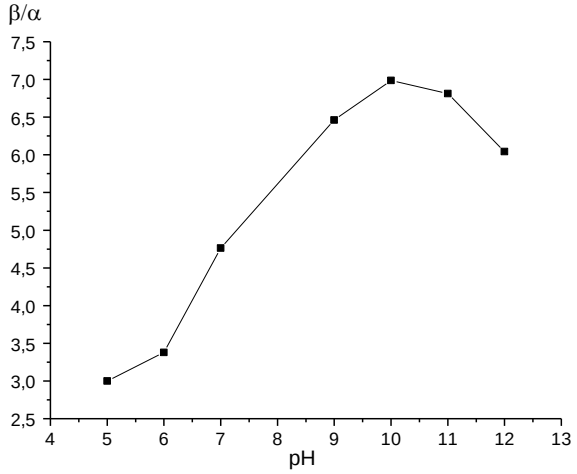


Рис. 2. Соотношение предельных величин адсорбции и форм водорода, адсорбированного на скелетном никеле в зависимости от pH при 303 К

Fig. 2. The ratio of limiting values of adsorption and forms of hydrogen on skeletal nickel in aqueous solvents at different values of pH at 303 K

Таким образом, можно полагать, что характер изменения скоростей реакции гидрогенизации АЗОБ в водных растворах 2-пропанола в присутствии добавок уксусной кислоты и гидроксида натрия, в основном, связан с изменением соотношения активных форм водорода и их реакционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **François Figueras, Bernard Coq.** // J. Mol. Catal. A. 2001. V. 173. P. 223-230.
2. **Shrikant L., Karva Rajeev**. // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. P. 21-24.
3. **Шмонина В.П., Сокольский Д.В., Ростовцева Е.В.** Сб.: Химия и хим. технология. Алма-Ата. 1972. Вып. 13. С. 64-67; **Shmonina V.P., Sokolskiy D.V., Rostovtseva E.V.** Col.: Chemistry and Chem. Technol. Alma-Ata. 1972. N 13. P. 64-67 (in Russian).
4. **Улитин М.В., Барбов А.В., Гостикин В.П.** // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497-505; **Ulitin M.V., Barbov A.V., Gostikin V.P.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. V. 66. N 3. P. 497-505 (in Russian).
5. **Кротов А.Г., Лефедова О.В**. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1048-1051; **Krotov A.G., Lefedova O.V.** // Zhurn. Phys. Khimii. 2002. V. 76. N 6. P. 1048-1051 (in Russian).
6. **Комаров С.А., Гостикин В.П., Лефедова О.В., Белоногов К.Н.** Сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1980. С. 71-73; **Komarov C.A., Gostikin V.P., Lefedova O.V., Belonogov K.N**. Col.: Problems of Kinetics and Catalysis. Ivanovo. 1980. C. 71-73 (in Russian).
7. **Барбов А.В., Шепелев М.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В.** // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 9. С. 1757-1761; **Barbov A.V., Shepelev M.V., Filippov D.V., Ulitin M.V.** // Zhurn. Phys. Khimii. 2010. V. 84. N 6. P. 1757-1761 (in Russian).

8. **Барбов А.В., Шепелев М.В., Денисов С.В., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 8. С. 25-29;

Barbov A.V., Shepelev M.V., Denisov S.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 8. P. 25-29 (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических реакций,
кафедра физической и коллоидной химии

УДК 541.128.547.313.23

А.М. Алиев, Э.А. Гасанов, А.А. Сарыджанов

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ Н-БУТЕНА В МЕТИЛЭТИЛКЕТОН НА ЦЕОЛИТЕ CaNaY, МОДИФИЦИРОВАННОМ КАТИОНАМИ МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ

(Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана)
e-mail: iradam@rambler.ru

Изучена кинетика реакций парциального окисления н-бутена на металлцеолитном катализаторе CuPdCaNaY, содержащем масс.%: Cu^{21} – 6.0, Pd^{2} – 1.5, при различных значениях температуры, времени контакта и парциального давления реагентов. На основе экспериментальных данных предложен стадийный механизм реакции и разработана кинетическая модель в области стационарной активности катализатора.

Ключевые слова: парциальное окисление, н-бутен, метилэтилкетон, катализатор, механизм реакции, кинетическая модель

Производство метилэтилкетона (МЭК) – ценного сырья, применяемого в различных отраслях промышленности (лакокрасочной, деревообрабатывающей и нефтехимической), в основном, проводится каталитическим окислением втор-бутилового спирта, жидкофазным оксилением н-бутенов в присутствии хлоридов меди и палладия (Вакер-процесс) и бесхлоридных катализаторов [1, 2].

Известно [3–5], что металлцеолитные катализаторы также проявляют активность в газофазном окислении низших олефинов в карбонильные соединения. Газофазное окисление н-бутена на этих катализаторах практически не исследовалось.

Ранее в [6] было показано, что введение катионов меди и палладия в цеолит CaNaY приводит к получению активного катализатора для газофазного окисления н-бутена в МЭК.

В настоящей работе приведены результаты изучения кинетических закономерностей этой реакции на указанном катализаторе, на их основе рассмотрен механизм образования МЭК и составлена кинетическая модель процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор готовили замещением части катионов Na^+ в NaY (SiO_2:Al_2O_3=4,2) в начале на ионы Ca^{2+} (степень обмена 45%), затем последовательно на катионы Cu^{2+} и Pd^{2+} в водных растворах $CuCl_2$ и $Pd(NH_3)_4Cl_2$ соответственно. Содержание Cu и Pd в цеолите определено на ICP MS “Agilent 7700” и составило 6,0 и 1,5 масс.%. Полученный образец сушили на воздухе при комнатной температуре (20 ч) и 120°C (5 ч), затем прокаливали при 400°C (2 ч).

В реактор загружали 3 $см^3$ катализатора с размером частиц 0,25–0,80 мм, активировали в токе воздуха при 350°C (1 ч), затем обрабатывали водяным паром (количество воды 20% от веса катализатора), после чего в токе азота снизили температуру до температуры реакции и подавали реакционную смесь. Опыты проводили на проточно-циркуляционной установке, непосредственно соединенной с аналитическим узлом при атмосферном давлении. Регенерацию катализатора проводили в токе воздуха при 400°C в течение 30 мин и объемной скорости подачи воздуха 2400 $ч^{-1}$.

Анализ проводили на газовом хроматографе ЛХМ-80М с колонкой, заполненной хромосорбом, на который нанесено 20% эластомера Е-301, со скоростью газа-носителя (He) 30–35 мл/мин.

Кинетику реакции исследовали в интервале температур 105–160°C, времени контакта (τ)

1,8–4,5 с, парциальных давлениях реагентов (Р): $P_{C_4H_8}$=0,063–0,250 атм, P_{O_2}= P_{H_2O} = 0,125–0,435 атм в условиях, обеспечивающих протекание реакции в кинетической области. Состав исходного сырья имеет (%, масс.) бутен-1–95,4, *транс*-бутен-2-2,2, цис-бутен-2-2,4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление бутена в присутствии катализатора CuPdCaNaY протекает с образованием МЭК и небольших количеств диоксида углерода. Выход этих продуктов зависит от условий проведения реакции и мольных соотношений реагентов.

В табл. 1 и на рис. 1 и 2 представлены результаты изучения кинетических закономерностей реакции.

Таблица 1

Конверсия бутена (X), выход МЭК (A) и селективность процесса (S) по МЭК и CO_2 при различных парциальных давлениях реагентов ($P_{C_4H_8}$, P_{O_2}, P_{H_2O}) при 135°C и 3 с

***Table 1.* Conversion of butene (X), yield of MEK (methylethylketone) (A) and selectivity of process (S) on MEK and CO_2 at different partial pressures of reagents ($P_{C_4H_8}$, P_{O_2}, P_{H_2O}) at 135°C and 3 s**

№	$P_{C_4H_8}$, атм	P_{O_2}, атм	P_{H_2O}, атм	X, %	$A_{МЭК}$	S, %	
						МЭК	CO_2
1	0,063	0,312	0,375	12,4	12,0	96,8	2,2
2	0,0125	0,312	0,375	16,1	15,4	95,6	3,4
3	0,185	0,312	0,375	14,2	13,5	94,8	5,2
4	0,250	0,312	0,375	11,5	10,75	93,5	6,5
5	0,125	0,125	0,250	8,5	8,03	94,5	5,5
6	0,125	0,185	0,250	10,2	9,6	93,8	6,2
7	0,125	0,250	0,250	12,5	11,7	93,6	6,4
8	0,125	0,310	0,250	14,0	13,1	93,5	6,5
9	0,125	0,375	0,250	14,5	13,2	91,1	8,9
10	0,125	0,312	0,125	9,0	8,2	91,2	8,8
11	0,125	0,312	0,185	10,8	9,9	92,0	8,0
12	0,125	0,312	0,250	13,8	12,97	94,0	6,0
13	0,125	0,312	0,310	14,6	13,9	95,3	4,7
14	0,125	0,312	0,435	14,3	13,7	96,1	3,8

Из табл. 1 видно, что при постоянном P_{O_2} и P_{H_2O} максимальный выход МЭК (15,4%) с достаточно высокой селективностью (95,6%) наблюдается при $P_{C_4H_8}$= 0,125 атм, а дальнейшее повышение $P_{C_4H_8}$ в два раза приводит к снижению как конверсии и выхода МЭК, так и селективности процесса. При постоянном $P_{C_4H_8}$ с повышением P_{O_2} конверсия бутена растет, выход МЭК носит экстремальный характер и его максимальное значение достигается при $P_{C_4H_8}$= 0,125 атм и P_{O_2}= 0,312 атм.

Надо отметить, что уменьшение выхода МЭК при высоких $P_{C_4H_8}$ связано, по видимому, с тем, что при заданном P_{O_2} относительно высокие $P_{C_4H_8}$ препятствуют координации кислорода к активным центрам металлцеолитного катализатора.

При постоянном $P_{C_4H_8}$ и P_{O_2} повышение P_{H_2O} (до 0,375 атм) приводит как к увеличению конверсии бутена, так и селективности процесса по МЭК. Дальнейшее увеличение P_{H_2O} приводит к снижению выхода МЭК, но селективность при этом продолжает расти. Это, вероятно, связано с блокированием активных центров катализатора сконденсировавшимся водяным паром, который препятствует присоединению к активным центрам молекулы олефина и кислорода.

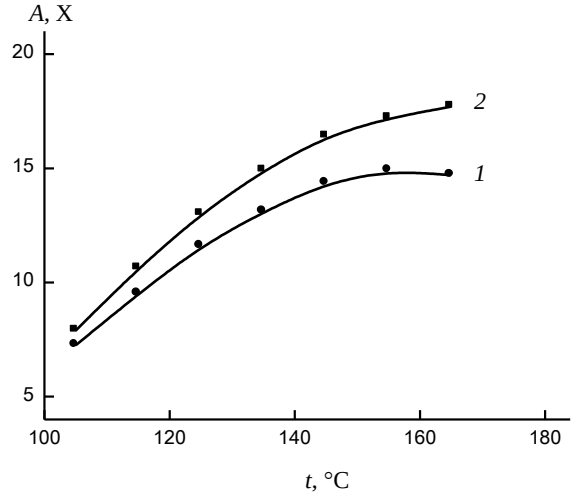


Рис. 1. Зависимость выхода МЭК (А,*1*) конверсии бутена (X, *2*) от температуры реакции, при мольном соотношении C_4H_8:O_2:H_2O:He=1:2:3:2; τ= 3,0 с

Fig. 1. Dependence of MEK yield (A, *1*) and conversion of butene (X, *2*) on temperature of reaction at molar ratio C_4H_8:O_2:H_2O:He=1:2:3:2. τ=3.0 s

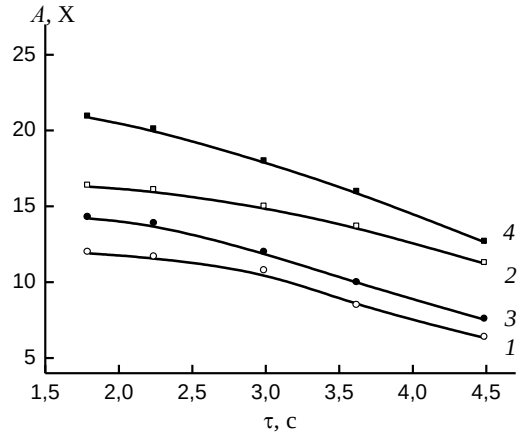


Рис. 2. Зависимость выхода МЭК (А, *1, 2*) конверсии бутена (X, *3, 4*) от времени контакта, при мольном соотношении C_4H_8:O_2:H_2O:He =1:2,5:3:1,5. 1, 3 –115°C, 2, 4 –155°C

Fig. 2. Dependence yield of MEK (A, *1, 2*) and conversion of butene (X, *3, 4*) on residence time at molar ratio C_4H_8:O_2:H_2O:He=1:2.5:3:1.5. 1, 3 –115°C, 2, 4 –155°C

При изучении влияния температуры и времени контакта на выход МЭК и конверсию бутена была найдено, что с повышением температуры от 105 до 145°С выход МЭК возрастет на 7%, дальнейшее повышение температуры до 160°С незначительно снижает выход МЭК, а с увеличением времени контакта от 1,8 до 4,5 с при температурах 115 и 155°С происходит уменьшение выхода МЭК, причем наибольшее его падение наблюдается в интервале 3,5–4,5 с (рис. 1 и 2).

Результаты, полученные при изучении кинетических закономерностей протекания реакции характеризуют стационарную область активности катализатора, продолжительность времени которой составляло 1 ч.

На основе результатов экспериментального исследования, а также известных литературных данных [7] рассмотрен стадийный механизм реакции образования МЭК на катализаторе CuPdCaNaY, с образованием и расходованием промежуточных комплексных соединений:

$$Pd^{2+}Z_2^- + H_2O \xleftrightarrow{K_1} Pd^{2+}(H_2O)Z_2^- \quad (I)$$

$$Pd^{2+}(H_2O)Z_2^- + CH_2=CHR \xleftrightarrow{K_2} Pd^{2+}(H_2O)(CH_2=CHR)Z_2^-, \quad (II)$$

$$Pd^{2+}(H_2O)(CH_2=CHR)Z_2^- + H_2O \xleftrightarrow{K_3} \xleftrightarrow{K_3} Pd^{2+}(CH_2=CHR)(OH^-)Z^- + H_3O^+Z^-, \quad (III)$$

$$Pd^{2+}(CH_2=CHR)(OH^-)Z^- + H_2O \xleftrightarrow{K_4} \xleftrightarrow{K_4} (OH^-)(CH_2=CHR)Pd^{2+}(H_2O)Z^-, \quad (IV)$$

$$(OH^-)(CH_2=CHR)Pd^{2+}(H_2O)Z^- \xleftrightarrow{K} CH_3-C(=O)-R + Pd^0 + H_3O^+Z^-, \quad (V)$$

R=C_2H_5, Z^- – анион цеолита.

В представленном механизме образующиеся комплексы в стадиях I–IV обозначим через A, B, C, D, тогда схематично механизм реакции можно представить так:

$$Pd^{+2}Z_2^- + H_2O \xleftrightarrow{K_1} [A]$$

$$[A] + CH_2=CHR \xleftrightarrow{K_2} [B]$$

$$[B] + H_2O \xleftrightarrow{K_3} [C] + [H_3O^+Z^-]$$

$$[C] + H_2O \xleftrightarrow{K_4} [D]$$

$$[D] \xleftrightarrow{K_4} CH_3-CO-C_2H_5 + Pd^0 + H_3O^+Z^-.$$

На основе данного механизма скорость образования МЭК можно представить в следующем виде:

$$w = k\theta_D, \quad (1)$$

где θ_D – степень заполнения поверхности комплексом [D]

$$\theta_D = \frac{K_p[D]}{1+\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3+\alpha_4}, \quad (2)$$

где K_p – обобщенная константа равновесия; [D] – равновесная концентрация комплекса D на поверхности катализатора; α_1, α_2, α_3, α_4 – соответственно доли комплексов A, B, C, D на поверхности катализатора, которые соответственно равны:

$$\alpha_1 = K_1P_{H_2O},\ \alpha_2 = K_2P_{C_4H_8},$$

$$\alpha_3 = \frac{K_2K_3P_{H_2O}P_{C_4H_8}}{[H_3O^+Z^-]},\ \alpha_4 = \frac{K_3K_4P_{H_2O}^2}{[H_3O^+Z^-]}.$$

Если подставить эти выражения в (2), то

$$\theta_D = \frac{K_p[D]}{1+K_1P_{H_2O}+K_2P_{C_4H_8}+\frac{K_2K_3P_{H_2O}P_{C_4H_8}}{[H_3O^+Z^-]}+\frac{K_3K_4P_{H_2O}^2}{[H_3O^+Z^-]}} \quad (3)$$

При проверке адекватности вышеприведенных кинетических уравнений учитываются результаты, достигнутые при стационарной активности катализатора в предположении о достижении условий равновесия на всех стадиях с учетом концентрации [A], [B] и [C] концентрацию [D] на поверхности катализатора можно определить следующим уравнением:

$$[D] = \frac{K_1K_2K_3K_4P_{H_2O}^3P_{C_4H_8}}{[H_3O^+Z^-]} \quad (4)$$

Если подставить (3) и (4) в (1), то для скорости образования целевого продукта получим следующее уравнение:

$$w = \frac{kK_pK_1K_2K_3K_4P_{H_2O}^3P_{C_4H_8}}{[H_3O^+Z^-](1+K_1P_{H_2O}+K_2P_{C_4H_8})+K_2K_3P_{H_2O}P_{C_4H_8}+K_3K_4P_{H_2O}^2} \quad (5)$$

Реокисление восстановленного палладия протекает через следующие элементарные стадии:

$$Pd^0 + 2Cu^{2+}Z_2^- \xrightarrow{K_5} Pd^{2+}Z_2^- + 2Cu^+Z^-, \quad (VI)$$

$$2Cu^+Z^- + 1/2O_2 \xrightarrow{K_6} Z^-Cu^{2+}-O^{2-}-Cu^{2+}Z^-, \quad (VII)$$

$$Z^-Cu^{2+}\text{-}O^{2-}\text{-}Cu^{2+}Z^- + 2H_3O^+Z^- \xrightarrow{K'} 2Cu^{2+}Z_2^- + 3H_2O. \quad (VIII)$$

При стационарных условиях протекания реакции скорость реокисления ($w_{p.o.}$) восстановленных компонентов катализатора будет равна скорости основной реакции:

$$W = (w_{p.o.}) \ (6),\ w_{p.o.} = k^*\theta_{O_2}, \quad (7)$$

где k^* – константа скорости реокисления, θ_{O_2} – степень заполнения поверхности катализатора кислородом.

$$\theta_{O_2} = \frac{K_p^*P_{O_2}}{1+\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3+\alpha_4}, \quad (8)$$

K_p^* – константа адсорбции равновесия катализатора.

Если подставить выражения для α_1, α_2, α_3, α_4 в (8), то

$$\theta_{O_2} = \frac{K_p^*P_{O_2}[H_3O^+Z^-]}{[H_3O^+Z^-](1+K_1P_{H_2O}+K_2P_{C_4H_8})+K_2K_3P_{H_2O}P_{C_4H_8}+K_3K_4P_{H_2O}^2} \quad (9)$$

Если (9) подставить в (7), то получим

$$w_{p.o.} = \frac{k^*K_p^*P_{O_2}[H_3O^+Z^-]}{[H_3O^+Z^-](1+K_1P_{H_2O}+K_2P_{C_4H_8})+K_2K_3P_{H_2O}P_{C_4H_8}+K_3K_4P_{H_2O}^2} \quad (10)$$

Учитывая равенства (6), получим

$$[H_3O^+Z^-] = \frac{k'K_p'P_{H_2O}^3P_{C_4H_8}}{P_{O_2}}, \quad (11)$$

где $\frac{k}{k^*} = k'$, $\frac{K_p K_1 K_2 K_3 K_4}{K_p^*} = K_p'$,

и подставляя (11) в (5), получим уравнение скорости образования МЭК из бутена:

$$w = \frac{kK_1' P_{H_2O}^3 P_{C_4H_8}}{\frac{k'K_p' P_{H_2O}^3 P_{C_4H_8}}{P_{O_2}}(1+K_1 P_{H_2O}+K_2 P_{C_4H_8})+K_2' P_{C_4H_8}+K_3' P_{H_2O}}, \quad (12)$$

где $K_2 K_3 = K_2'$; $K_3 K_4 = K_3'$; $K_p K_1 K_2 K_3 K_4 = K_1'$.

Для образования побочного продукта – CO_2 был предложен следуюий стадийный механизм:

$$Z + H_2O \xleftrightarrow{K_1^i} Z_1;\ Z_1 + O_2 \xleftrightarrow{K_2^i} Z_2;$$

$$Z_2 + CH_2 = CHR \xleftrightarrow{K_3^i} Z_3;\ Z_3 \xrightarrow{K_n} CO_2 + H_2O + Z.$$

Побочный продукт - диоксид углерода образуется в малых количествах при взаимодействии между адсорбированными молекулами бутена и кислорода, и уравнение скорости образования CO_2 имеет вид:

$$w_{CO_2} = \frac{K_n K_2^\bullet K_3^\bullet P_{C_4H_8} P_{O_2}}{(1+K_1^\bullet P_{H_2O} + K_2^\bullet P_{O_2} + K_3^\bullet P_{C_4H_8}} \quad (13)$$

где $K_1^\bullet K_2^\bullet K_3^\bullet$ – константы равновесия, K_n – константа скорости образования CO_2.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения скорости образования МЭК в зависимости от температуры и времени контакта при: C_4H_8:O_2:H_2O:He=1:2,5:3:1,5; P C_4H_8 =0,125 атм; Vкат=3,0 мл

***Table 2.* Calculated and experimental values of formation rate of MEC as a function of temperature and residence time at: C_4H_8:O_2:H_2O:He=1:2.5:3:1.5; P C_4H_8 =0.125 atm; Vkat = 3.0 ml**

t°C	Об.ск исх. газ.см ч$^{-1}$	τ, с	Подача C_4H_8 мл/ч	A, мол. %	X, мол. %	$S_{МЭК}$, %	$n^0_{C4H8}\bullet 10^{-1}$, мол/ч	$n_{МЭК}\bullet 10^{-2}$, мол/ч	$W^{экс}\bullet 10^{-2}$ мол/г(Pd^{2+}) ч	$W^{p}_{МЭК}\bullet 10^{-2}$ мол/г(Pd^{2+})ч
	2000	1,8	750	6,5	6,4	98,5	0,335	0,214	7,81	8,349
115	1600	2,25	600	8,0	7,8	97,4	0,268	0,209	7,63	8,281
	1200	3,0	450	11,2	10,8	96,4	0,201	0,217	7,82	8,55
	1000	3,6	375	13,8	13,0	94,2	0,167	0,216	7,88	8,66
135	800	4,5	300	15,0	13,9	93,0	0,134	0,194	7,09	7,43
	2000	1,8	750	8,6	8,3	96,2	0,335	0,278	10,14	11,06
155	1600	2,25	600	12,8	12,3	96,0	0,268	0,330	12,04	13,27
	1200	3,0	450	16,0	15,3	95,6	0,201	0,307	11,20	12,375
	1000	3,6	375	18,0	16,7	93,0	0,167	0,279	10,18	11,459
	800	4,5	300	19,0	17,5	90,0	0,134	0,234	8,54	9,496
	2000	1,8	750	12,6	11,2	88,0	0,335	0,375	13,69	15,205
	1600	2,25	600	15,6	13,6	87,0	0,268	0,364	13,28	14,813
	1200	3,0	450	19,2	16,6	86,5	0,201	0,333	12,15	13,477
	1000	3,6	375	22,3	16,0	71,5	0,167	0,267	9,74	10,955
	800	4,5	300	24,4	15,5	63,5	0,134	0,208	7,58	8,502

Уравнения (12) и (13) представляет кинетическую модель данного процесса. Результаты проведенных расчетов показали, что выведенная кинетическая модель на базе предполагаемого стадийного механизма, лимитирующей стадией которого является расщепление δ-комплекса (V стадия), достаточно хорошо описывает экспериментальные кинетические данные, полученные при стационарной активности катализатора. Относительная погрешность экспериментальных и расчетных данных при этом не превышает 10% (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гушевский А.Д., Колесов М.Л., Петров А.Н., Чернышкова Ф.А.** Современные проблемы химии и химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1987. №8. 211 с.;
Gushevskiy A.D., Kolesov M.L., Petrov A.N., Chernyshkova F.A. Modern problems of chemistry and chemical industry. M.: NIITEXIM. 1987. N 8. 211 p. (in Russian).
2. **Меликова И.Г., Ярмамедов Т.Т., Зайцева З.А., Шахтахтинский Т.Н., Эфенди А.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 54-59;
Melikova I.G., Yarmamedov T.T., Zaytseva Z.A., Shakhtakhtinskiy T.N., Efendi A.J. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. N 9. P. 54-59 (in Russian).
3. **Миначев Х.М., Усачев И.Я., Родин А.П., Исаков Я.И.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 9. 1975 с;
Minachev Kh.M., Usachev I.Ya., Rodin A.P., Isakov Ya.I. // Izv. AN SSSR. ser. Khim. 1982. N 9. 1975 p. (in Russian).
4. **Mikailov R.Z., Azizov A.O., Yariyev V.M., Aliyev A.M.** Oxidative conversion of the for olefin s and paraffins over metalzeolits catalysts. Conference Industrial Applications of Zeiolbtes proceeding. Brugge, Belgium. October 23-25. 2000. P. 2.

5. **Усачев И.Р., Исаков Р.И., Родин А.П., Миначев Х.М**. Тез. докл. 2-я Всесоюзная конференция «Применение цеолитов в катализе». М.: 1981. С. 194–198;
Usachev I.P., Isakov P.I., Rodin A.P., Minachev Kh.M. Tez. Of presentation.. 2 All Russia Conference Zeolites Application in Catalysis: M.: 1981. P. 194–198 (in Russian).
6. **Алиев А.М., Микаилов Р.З., Гасанов Э.А., Агаева Р.Ю.** // Азерб. хим. журн. 2004. № 1. С. 10–13;
Aliyev A.M., Mikailov R.Z., Gasanov E.A., Agaeva R.Yu. // Azerb. Khim. Zhurn. 2004. N 1. P. 10-13 (in Russian).
7. **Moiseev I.I.** Metal complex catalysis of oxidation reactions. Catalysis with palladium complexes. // 2-nd Session of the International continuing Education School "Chemical Engineening science for advanced technoligies" (CESAT-2). M.: 1996. P. 1–36.

УДК 678.743.22:620.3

А.О. Гаврилова*, Д.М. Васильев, В.Б. Кузнецов**, С.А. Кувшинова*, О.И. Койфман***

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЕТОТЕПЛОВОГО СТАРЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ ПЛЕНКИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,
**Научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения)
e-mail: gav.anna@list.ru, wasilyev@inbox.ru

Получены пленки пластифицированного поливинилхлорида, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками. Рассчитан коэффициент экстинкции для пленок с разным содержанием углеродных нанотрубок. Представлены результаты физико-механических испытаний до и после проведения светотеплового старения.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, поливинилхлорид, массовый коэффициент экстинкции, светотепловое старение, физико-механические характеристики

На сегодняшний день новые аллотропные модификации углерода, фуллерены, углеродные нанотрубки, графены становятся объектом исследования многих ученых во всем мире. Среди этих форм особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ), которые при диаметре 1-50 нм и длине до нескольких мкм образуют новый класс квазиодномерных объектов [1].

Углеродные нанотрубки обладают рядом исключительных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулированию газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации [2].

Благодаря своим экстраординарным свойствам, УНТ становятся перспективным наполнителем полимерных матриц, что позволяет создавать новые классы композиционных материалов при минимальных степенях наполнения со свойствами, превосходящими традиционные высоконаполненные полимерные материалы.

Для создания нанокомпозиционных полимерных материалов (НКПМ) на основе УНТ используют различные термопластичные, реактопластичные полимеры. Получают НКПМ, в основном, тремя общими методами: растворный метод (получение водных или органических суспензий УНТ и введение в раствор полимера), метод расплава (непосредственное введение УНТ в порошкообразном виде в расплав полимера); «in situ» – полимеризация (одновременное введение УНТ с мономером и инициаторами при полимеризации) [3].

Существуют определенные трудности при получении и применении наноразмерных наполнителей в полимерных матрицах. Углеродные НТ склонны к образованию агломератов, содержащих сотни УНТ. Отдельные УНТ в агломератах довольно прочно удерживаются Ван-дерваальсовыми силами, образуя двумерную кристаллическую решетку. Эти межмолекулярные силы основаны на механизме π-π-взаимодействия (данная теория предлагается большинством авторов публикаций), вероятно также электростатическое взаимодействие [4]. Для разделения агломератов применяют физико-механическое и химическое воздействие.

С целью обеспечения более сильного взаимодействия между наполнителем и матрицей проводят функционализацию [5] с образованием ковалентных связей и без образования таковых (за счет гидрофобного взаимодействия, образования водородных связей).

Равномерное распределение УНТ в пределах матрицы полимера и сильная адгезия между структурными компонентами – необходимое условие для эффективного улучшения свойств композиции.

Целью настоящей работы является получение оптимальной однородной УНТ-полимерной системы и изучение влияния светотеплового старения на свойства модифицированных поливинилхлоридных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В качестве объекта исследования рассматривался полимерный пленочный материал на основе суспензионного поливинилхлорида (ПВХ). В качестве модифицирующей добавки были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные газофазным осаждением на катализаторе в результате пиролиза углеродсодержащих газов (г. Москва). По данным просвечивающей электронной микроскопии (представленным производителем данных углеродных нанотрубок) МУНТ являются одномерными нитевидными образованиями поликристаллического графита диаметром менее 30 нм (рис. 1). По внешнему виду МУНТ представляют собой мелкодисперсный порошок черного цвета.

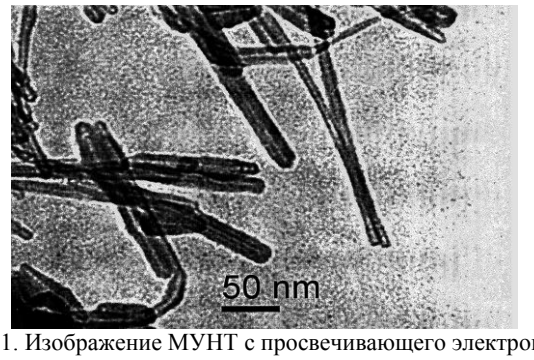


Рис. 1. Изображение МУНТ с просвечивающего электронного микроскопа

Fig. 1. Transmission electron microscope image of multi layers carbon nano tubes (MWCN)

Пленочные образцы НКПМ получали методом смешения суспензии МУНТ в органическом растворителе с пластифицированной смесью ПВХ с дальнейшей пластикацией на лабораторных вальцах.

Диспергирование МУНТ осуществляли в органическом растворителе *N,N*-диметилформамиде (ДМФА). Для разрушения агломератов МУНТ применяли ультразвуковую обработку. Приготовление суспензий МУНТ в ДМФА проводили в течение 2 – 2,5 часов при частоте 45 кГц в ультразвуковой ванне «VWR Ultrasonic cleaner». Полученные суспензии МУНТ в органическом растворителе имели черный цвет.

Готовые суспензии МУНТ в объеме 20 мл (содержание МУНТ в суспензиях составляло 0,5; 2,5; 5; 12,5 г/л) вводили в пластифицированную ПВХ-смесь при перемешивании, непосредственно перед стадией пластикации смеси. Набухание ПВХ в пластификаторе проводили в турбосмесителе «Хеншель» при Т=110ºС в течение 3 минут. Пленкообразование осуществляли на лабораторных вальцах при Т = 160±2ºС.

Светотепловое старение образцов ПВХ-пленок модифицированных МУНТ, осуществляли в соответствии с ГОСТ 8979-75 «Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения устойчивости к тепловому и светотепловому старению» на аппарате искусственной погоды АИП-1 в течение 24, 48, 72 и 100 часов. Показатели прочности при разрыве и относительное удлинение до и после светотеплового старения определяли по ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Полученные образцы ПВХ-пленок, модифицированных МУНТ, по внешнему виду представляют собой полупрозрачные от светло- до темно-серого оттенка материалы толщиной 0,27±0,02 мм.

Полученные образцы сравнивали с эталонным материалом, не содержащим углеродные нанотрубки. Результаты испытаний прочностных характеристик приведены на рис. 2.

Рис. 2. Влияние содержания МУНТ на прочностные показатели ПВХ-пленок

Fig. 2. Influence of MWCN content on breaking strength patameters of PVC-films

Наилучшие показатели прочностных свойств проявляются у ПВХ-пленок при степени модификации МУНТ в количестве 0,01...0,05% от массы полимера, при этом увеличение составляет 7-9 % по сравнению с эталонным образцом.

Механизм усиливающего действия нанонаполнителя в полимерных материалах приводится в различных литературных источниках. В работе [6] представлены следующие механизмы усиления полимерной матрицы углеродными нанотрубками: ковалентное взаимодействие атомов УНТ с макромолекулой полимера в результате химической реакции на межфазной границе; микромеханическая теория усиления (незначительна в УНТ/полимерной композиции из-за атомногладкой поверхности УНТ, только неоднородности УНТ вносят небольшой вклад в увеличение адгезии между УНТ и полимером); Ван-дерваальсовое взаимодействие, которое является общим механизмом передачи нагрузки от полимерного материала нанотрубке, что в итоге приводит к повышению прочностных свойств НКПМ. Вероятно, усиление матрицы ПВХ МУНТ осуществляется по совместному действию выше описанных механизмов.

Для образцов ПВХ-пленок, содержащих МУНТ в количестве 0,25% от массы полимера и более, выявили снижение прочностных характеристик по сравнению с пленкой-эталоном.

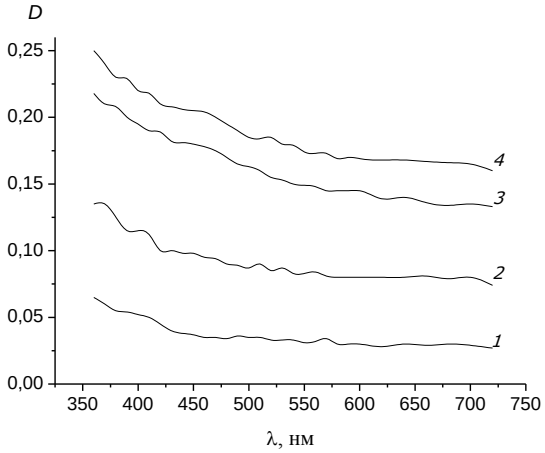


Рис. 3. Зависимость показателя оптической плотности от длины волны 1–(ПВХ-пленка с 0,01 % МУНТ от масс.пол.); 2–(0,05 % МУНТ от масс.пол.); 3–(0,1% МУНТ от масс.пол.); 4–(0,25 % МУНТ от масс.пол.)

Fig. 3. Optical density as a function of wavelength for modified PVC films: sample: 1-(PVC film with 0.01% MWCN); 2-(PVC film with 0.05% MWCN); 3-(PVC film with 0.1% MWCN); 4-(PVC film with 0.25% MWCN)

С помощью оптической микроскопии было обнаружено, что с увеличением концентрации МУНТ в растворителе увеличивается содержание мелкодисперсных черных включений и происходит снижение эффективности диспергирования углеродных частиц. Данное явление можно объяснить образованием агрегатов размером в несколько микрон, что связано с уменьшением расстояния между наночастицами в объеме растворителя и увеличением сил притяжения между ними, превышающих силы отталкивания. Многочисленными исследованиями доказано, что наличие агломератов в НКПМ приводит к снижению прочностных показателей [7].

Для оценки качества диспергируемости МУНТ в объеме ПВХ-матрицы применили фотометрический метод. Спектры поглощения модифицированных ПВХ-пленок (рис. 3) снимали на спектрофотометре СФ-26 в сравнении с пленкой-эталоном, с целью исключения действия растворителя.

На основе полученных данных спектров поглощения образцов пленок рассчитан массовый коэффициент светопоглощения (ε_M) при длине волны 560 нм из уравнения $\ln(I_0/I)=\varepsilon_M cd$ (закон Ламберта-Бера), где I_0 и I – интенсивности светового луча, соответственно, до и после прохождения исследуемого материала; c – содержание МУНТ в объеме исследуемого материала (г/см^3); d – толщина слоя исследуемого образца (см).

Для образца № 1:

$$\varepsilon_M = \frac{0{,}028}{9{,}78\cdot10^{-7}\cdot0{,}00293} = 9{,}77\cdot10^6 \text{ см}^2/\text{г};$$

Для образца № 2:

$$\varepsilon_M = \frac{0{,}08}{4{,}49\cdot10^{-6}\cdot0{,}0027} = 6{,}58\cdot10^6 \text{ см}^2/\text{г};$$

Для образца № 3:

$$\varepsilon_M = \frac{0{,}139}{8{,}38\cdot10^{-6}\cdot0{,}00252} = 6{,}57\cdot10^6 \text{ см}^2/\text{г};$$

Для образца № 4:

$$\varepsilon_M = \frac{0{,}164}{2{,}4\cdot10^{-5}\cdot0{,}0028} = 2{,}44\cdot10^6 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Значения ε_M при других длинах волн сопоставимы с расчетными данными указанными выше.

При данном способе диспергирования исходных углеродных нанотрубок в количестве 0,01-0,1 % от массы полимера достигается оптимальное распределение частиц наполнителя по гранулометрическому составу и степени диспергирования, что уже позволяет добиться положительного эффекта увеличения показателя прочности. Однако по результатам фотометрического анализа имеет место агломерация частиц. Работы по подбору оптимальных концентраций МУНТ и режимов диспергирования будут продолжены.

Были проведены испытания на устойчивость модифицированных ПВХ пленок к светотепловому старению (рис. 4).

Отмечено увеличение прочностных показателей у немодифицированной пленки ПВХ (рис. 4, кр. 0) после экспозиции УФ-излучением в течение 24, 48 часов. Данный эффект объясняется тем, что при фотохимическом разложении ПВХ протекают реакции сшивания [8]. За счет образо-

ванных поперечных связей между макромолекулами ПВХ происходит «мнимое» упрочнение. Дальнейшая экспозиция в УФ-свете приводит к резкому снижению прочности (на 28 % после 72 часов), что связано с потерей пластификатора и разрушением сопряженных связей в полимере [9].

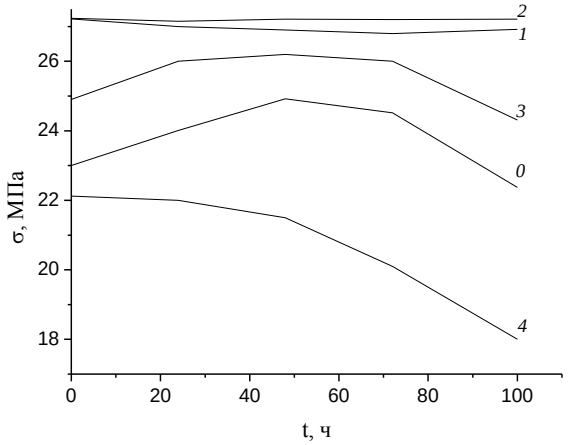


Рис. 4. Зависимость прочности при разрыве от времени экспозиции УФ-излучением (0-показатели прочности при разрыве ПВХ-с ДМФА, 0% масс. пол. МУНТ; 1–0,01% масс. пол МУНТ; 2–0,05% масс. пол МУНТ; 3–0,1% масс. пол МУНТ; 4–0,25 % масс. пол МУНТ)

Fig. 4. Dependence of breaking strength on exposition time with UV radiation: 0-(PVC film with 0% wt. MWCN); 1-(PVC film with 0.01% wt. MWCN); 2-(PVC film with 0.05% wt. MWCN); 3-(PVC film with 0.1% wt. MWCN); 4-(PVC film with 0.25% wt. MWCN)

Для модифицированных образцов ПВХ пленки с содержанием 0,01 и 0,05 % МУНТ от масс. полимера не наблюдается снижения прочности после экспозиции УФ-излучением в течение даже 100 часов.

Проведенные исследования показывают, что ПВХ-пленка, модифицированная МУНТ, имеет повышенную стойкость к светотепловому старению, углеродные нанотрубки проявляют светостабилизирующие действие и препятствуют преждевременному старению полимерной матрицы. Вероятнее всего, МУНТ действует по механизму экранирования УФ-излучения. Углеродные трубки поглощают часть УФ и видимого излучения, поэтому снижается скорость протекания фотохимических реакций в объеме полимера. Кроме того, МУНТ работают как ловушки свободных радикалов, инициирующих фотолиз и фотоокисление, действуют как тушители возбужденных состояний, и происходит замедление процесса деструкции полимерной системы.

ВЫВОДЫ

В ходе выполненной работы выбраны способы диспергирования МУНТ, введения суспензий МУНТ в полимерную матрицу и получены образцы нанокомпозиционного полимерного ПВХ-материала.

Оценены физико-механические показатели и устойчивость к светотепловому старению НКПМ.

С помощью фотометрического метода выявлено, что часть МУНТ не диспергируется, а сохраняется в агломератах, что приводит к снижению прочностных свойств ПВХ-пленки при дозировке МУНТ более 0,25% от масс. полимера.

Таким образом, показано, что использование многослойных углеродных нанотрубок в качестве модифицирующей добавки к полимерной ПВХ-матрице позволяет увеличить прочностные свойства на 7-9 % и повысить устойчивость ПВХ-пленок, модифицированных МУНТ в количестве 0,01-0,05 % от масс. полимера, к фотостарению.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ткачев А.Г.** // Альтер. энергетика и экология. 2007. Т. 53. Вып. 9. С. 56-59;
   Tkachev A.G. // Alter. Energetika i Ecologiya. 2007. V. 53. N 9. P. 56-59 (in Russian).
2. **Мищенко С.В., Ткачев А.Г.** Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение. 2008. 320 с.;
   Mischenko S.B., Tkachev A.G. Carbon nanomaterials. Production, properties, application. M.: Mashinostroenie. 2008. 320 p. (in Russian).
3. **Du1 J-H., Bai J., Cheng H-M.** // Express Polymer Letters. 2007. V. 1. N 5. P. 253–273.
4. **Раков Э.Г.** Нанотрубки и фуллерены. Учебное пособие. М.: Физматкнига: Логос. 2006. 374 с.;
   Rakov E.G. Nanotubes and fullerenes. Learning aid. M.: Fizmatkniga: Logos. 2006. 374 p. (in Russian).
5. **Шибаев Д.А., Орлов В.Ю., Базлов Д.А., Ваганов В.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 38-41;
   Shibaev D.A., Orlov V.Yu., Bazlov D.A., Vaganov V.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 38-41 (in Russian).
6. **Bal S., Samal S.S.** // Bull.Mater.Sci. 2007. V. 30. N 4. P. 379-386.
7. **Степанищев Н.** // Пластик. 2010. Т. 86. Вып. 4. С. 22-27;
   Stepanishchev N. // Plastik. 2010. V. 86. N 4. P. 22-27 (in Russian).
8. **Минскер К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е.** Старение и стабилизация полимеров на основе поливинилхлорида. М.: Наука. 1982. 272 с.;
   Minsker K.S., Kolesov S.V., Zaikov G.E. Ageing and stabalization of polymers on the base of polyvinylchloride. M.: Nauka. 1982. 272 p. (in Russian).
9. **Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч**. Поливинилхлорид / Под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия. 2007. 728 с.;
   Sammer Dj., Wilki Ch. Danials Ch. Polyvinylchloride. / Ed. by Zaikov G.E. SPb: Profession. 2007. 728 p. (in Russian).

НИИ макрогетероциклических соединений,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

УДК 665.775.4

П.И. Грязнов, Т.Р. Фосс, И.М. Зайдуллин, И.Ш. Хуснутдинов, Р.Р. Заббаров, М.Ф. Лутфуллин

МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ПРИСАДКИ К ДОРОЖНЫМ БИТУМНЫМ ВЯЖУЩИМ

(Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН, Казанский государственный технологический университет)
e-mail: pavelgr@iopc.ru, ismagil-kh@mail.ru

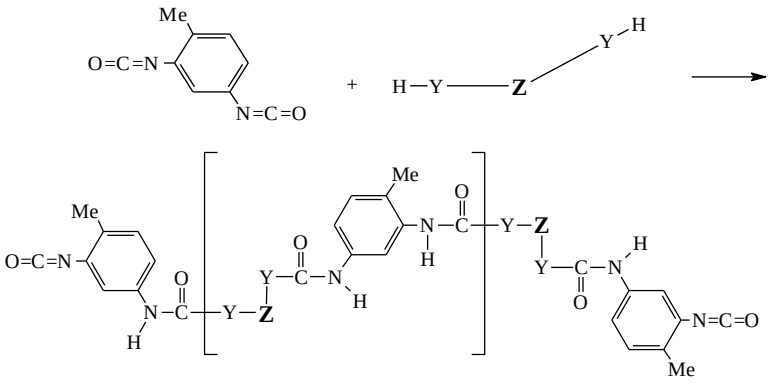
Показано, что модификация окисленного битума Кичуйского НПЗ толуолдиизоцианатом улучшает его структурно-механические свойства. С помощью метода ИК спектроскопии определены оптимальные количества модифицирующей добавки.

Ключевые слова: битум, модификация, структурно-механические свойства

Современное крупнотоннажное производство дорожных битумов основано на окислительной полимеризации нефтяных остатков. Окисленные битумы, производимые в Российской Федерации, при многих своих достоинствах обладают рядом недостатков и, в первую очередь, малой устойчивостью к старению в условиях эксплуатации и низкой деформационной стабильностью в широком интервале температур, характерных для климата России: при низких отрицательных температурах наблюдается образование трещин, при высоких положительных – колееобразование. В целом, дорожное строительство предъявляет все более жесткие требования к качеству автодорог [1], которое зависит от высоких эксплуатационных характеристик битумных вяжущих.

Для повышения качества битумных материалов используются различные варианты технологии первичной переработки природных битумов, в том числе, оптимизация режима подготовки сырья и использование оптимальной кратности растворитель : сырье [2], и модификация промышленных битумов: компаундирование битумов пластифицирующими добавками, натуральными каучуками или синтетическими полимерами. Применяемые в настоящее время технологии имеют ряд ограничений, связанных с определенными трудностями при проведении процессов. Кроме того, наличие в получаемых продуктах нескольких фаз в ряде случаев снижает их качество. Вследствие различных величин плотности и вязкости компонентов в ряде случаев после приготовления смеси полимер/битум происходит разделение фаз [3, 4]. При высоких температурах скорость разделения фаз увеличивается, поэтому хранить приготовленный модифицированный битум следует при определенном температурном режиме [5].

В настоящей работе нами для улучшения структурно-механических показателей с сохранением фазовой стабильности битума предлагается создание внутренней каркасной структуры в модифицированном битуме за счет сшивания углеводородных компонентов исходного битума, содержащих гетероатомные фрагменты, при обработке последнего толуолдиизоцианатом с образованием в продукте уретановых, карбамидных и тиокарбамидных мостиков [6].



H-Y–**Z**–Y-H – углеводородные компоненты битума, содержащие гетероатомные фрагменты (Y=O, S, N).

Для этого в расплавленный окисленный битум БНД 130/200 (Кичуйский НПЗ) добавляли при 140°С и перемешивании 0,25 – 3,0 % масс. толуолдиизоцианата и выдерживали смесь в данных условиях 4 часа.

Сравнение показателей (таблица) исходного окисленного битума и модифицированных толуолдиизоцианатом образцов, а также сопоставление их с требованиями стандартов на дорожные битумы показывает, что процесс модификации улучшает структурно-механические свойства исходного битума. Образцы модифицированного битума отвечают требованиям ГОСТа 22245-90 на дорожный битум марки БНД 90/130; причем особенно резко улучшается адгезия, с 3-х до 1-го балла. Повышение адгезии, по-видимому, связано

с увеличением содержания азотсодержащих групп в битуме, что, в конечном итоге, приводит к тому, что битум более прочно адсорбируется на поверхности каменного материала, имеющего кислый характер. Также выявлен явный рост растяжимости, что очевидно, связано с повышением когезии за счет увеличения гетероатомных компонентов и сшивания их полимочевинными мостиками.

Таблица

Структурно-механические характеристики дорожных (ГОСТ 22245-90) битумов и модифицированных толуолдиизоцианатом (ТДИЦ) образцов окисленного битума БНД 130/200 (Кичуйский НПЗ)
Table. Structural-mechanical parameters of road bitumens (RF State Standard 22245-90) and modified with the toluenediisocyanate samples of oxidized bitumen of Kichuiysk refinery

	Показатели	БНД 130/200 ГОСТ 22245-90	Исходный битум, БНД 130/200, КичНПЗ	Битум + ТДИЦ, 1,0% масс.	Битум + ТДИЦ, 1,5% масс.	Битум + ТДИЦ, 2,0% масс.	Битум + ТДИЦ, 2,5% масс	Битум + ТДИЦ, 3,0% масс.	БНД 90/130 ГОСТ 22245-90	БНД 60/90 ГОСТ 22245-90
1	Глубина проникания иглы, 0,1 мм при 25°С	131-200	153	109	109	96	85	75	91-130	61-90
	при 0 °С, не менее	35	79	61	70	61	60	60	28	20
2	Температура размягчения по КиШ, °С, не ниже	40	41,5	40,5	42,4	43,8	44,5	45,5	43	47
3	Растяжимость, см, не менее: при 25°С	70	72	>100	>100	>100	>100	>100	65	55
	при 0°С	6,0	9,2	8,6	7,4	8,7	9,0	10,4	4,0	3,5
4	Адгезия, баллы	–	3	2	2	1	1	1	–	–

Полученные битумные образцы были исследованы методом ИК спектроскопии (тонкая пленка, подложка KBr, 600 – 1900 $см^{-1}$, ИК спектрофотометр Specord M-85(80) (Карл Цейс) и были определены оптимальные количества модифицирующей добавки. Использовались величины оптической плотности в максимумах характеристичных полос поглощения [7, 8]: деформационные колебания группы N–H (амид, полоса амид II, 1544 $см^{-1}$), валентные колебания групп C-N в аминах (1205 $см^{-1}$) и амидах (полоса амид III, 1300 $см^{-1}$) и групп C=O в мочевинах (1660 $см^{-1}$) и уретанах (1708 $см^{-1}$). Измерение оптической плотности осуществлялось от базовой линии. Для получения окончательного результата и построения диаграмм были использованы относительные оптические плотности характеристичных полос (относительно суммы оптической плотности деформационных колебаний CH_2-, 720 $см^{-1}$, и CH_3-групп, 1380 $см^{-1}$, насыщенных углеводородных радикалов) как более объективные и информативные показатели [9-11].

Из рисунка видно, что при добавлении более 1,5-2,0 % толуолдиизоцианата наблюдается прекращение роста относительных оптических плотностей полос поглощения групп C-N аминных и амидных фрагментов, что свидетельствует о том, что прореагировали все гетероатомные фрагменты битума. Таким образом, для создания внутренней каркасной структуры в битуме достаточно добавления менее 1,5 % толуолдиизоцианата.

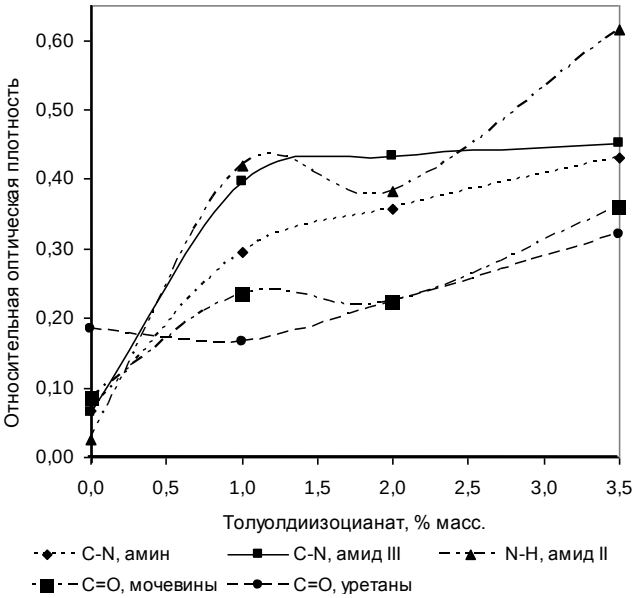


Рис. Соотношение относительной оптической плотности характеристичных полос поглощения и количества модифицирующей добавки

Fig. Ratio of relative optical density of characteristic absorption bands and amount of modifying additive

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кутьин Ю.А.** // Вестник нефтяных компаний. Мир нефтепродуктов. 2004. Вып. 3-11. 14 с.;

Kut'in Yu.A. // Vestnik nephtyanykh companiy. Mir nephteproductov. 2004. No 3-11. 14 p. (in Russian).
2. **Гаврилов В.И., Хуснутдинов И.Ш., Копылов А.Ю, Гончарова И.Н., Петрова Л.Н., Ханова А.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 10. С. 97-100;
Gavrilov V.I., Khusnutdinov I.Sh., Kopylov A.Yu. Goncharova I.N., Petrova L.N., Khanova A.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 10. P. 97-100 (in Russian).
3. **Hesp S.A., Woodhams R.T.** In book "Polymer Modified Asphalt Binders." Wardlaw, K.R., Shuler S. – Eds. ASTM: Philadelphia. 1992. ASTM STP 1108. P. 1-19.
4. **Isacsson U., Lu X.** // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. N 15. P. 3737-3745.
5. **Bahia H.U., Zhai H.** // Prep. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 1998. V. 43. P. 1041-1045.
6. **Робертс Дж., Кассерио М**. Основы органической химии. М.: Мир. 1978. Т. 2. С. 82-83;
Roberts J., **Kasserio M.** Bases of organic chemistry. M.: Mir. 1978. V.2. P. 82-83 (in Russian).
7. **Whiteoak D.** Shell Bitumen Handbook. Shell Bitumen. Riversdell Hause. Surrey. UK. 1990.
8. **Collins J H., Bouldin M.G., Gelles R., Berker A**. // Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol. 1991. V. 60. P. 43.
9. **Fawcett A.H., McNally T.** // Polymer. 2000. N 41. P. 5315.
10. **Newman J.K.** // J. Elast. Plast. 1998. N 30. P. 245.
11. **Huslolu S., Aar E.** // Mater. Lett. 2004. N 58. P. 267.

Лаборатория переработки нефти и природных битумов

УДК 662.758.2 - 661.872

А.В. Голоунин*, О.В. Захарова**

ТОПЛИВНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ

(*Институт химии и химической технологии СО РАН,
**Сибирский федеральный университет)
e-mail: Golounin@icct.ru

На примере железосодержащих присадок выявлено влияние природы металлоорганических соединений и валентного состояния железа на процесс сгорания бензина А-76 в двигателе с искровым зажиганием. Установлено, что в присутствии каталитических количеств соединений железа снижается содержание окиси углерода в выхлопных газах. Производные ферроцена могут быть успешно заменены карбоксилатами железа с жирными кислотами. Образование нагара на свечах зажигания и выхлопных клапанах двигателя возрастает с ростом концентрации железа в топливной композиции.

Ключевые слова: топливные композиции, железосодержащие присадки, окись углерода

Улучшению эксплуатационных характеристик моторного топлива посвящено множество работ, при этом значительное внимание уделено железосодержащим добавкам на основе ферроцена и его производных [1]. Чистый ферроцен ограниченно растворяется в бензине и при пониженных температурах выпадает в осадок. Так, оптимальное количество ферроцена в бензине марки А-80 составляет всего 0.5 г/л, что позволяет повысить октановое число бензина всего на 1,5 единицы [2]. Для алкилзамещенных ферроценов можно получить более концентрированные растворы. В частности, в качестве антидетонационной добавки предложено использовать (ά-гидроксиизопропил)-ферроцен, концентрация которого в бензине может достигать 20 г/л [2]. В процесс горения топлива железо в виде окислов высаживается на стенках камеры сгорания, выхлопных клапанах, свечах зажигания, что приводит к снижению срока службы двигателей.

Для того, чтобы избежать осаждения окислов предложено в топливную смесь вводить так называемые выносители – вещества содержащие галогены, в частности, 1-3% растворы ферроцена в дихлорэтане [3]. Предполагается, что в процессе горения железо образует летучие галогениды и таким образом предотвращается «зарастание» клапанов и свечей зажигания. Это легко проверить, если в топливе растворить галогенид железа, например бромное железо. Труднорастворимые производные ферроцена можно заменить на легкорастворимые соли железа с жирными кислотами. Кроме того, целесообразно выяснить влияние валентного состояния железа на каталитические свойства, если таковые будут наблюдаться. С этой целью в качестве объектов исследования выбраны

соединения: $(C_5H_5)_2Fe$, $(AlkC_5H_4)Fe(C_5H_5)$, $Fe_2(CO)_9$, $Fe(AlkCO_2)_2$, $FeBr_3$ в которых железо находится в нульвалентном состоянии и степени окисления +2 и +3. Каталитические свойства оценивали по содержанию окиси углерода в выхлопных газах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез (ά-оксиизопропил)ферроцена [4]. К навеске 18,6 г ферроцена в 12 мл ацетона при интенсивном перемешивании и охлаждении по частям приливали 22,6 мл конц. серной кислоты так, чтобы температура не поднималась выше 20°С. Образовался гомогенный раствор темно-коричневого цвета. Реакционную смесь выдержали в течение 0,5 ч, затем также по частям вылили в аммиачный раствор при перемешивании. Температуру поддерживали около 60°. Смесь оставили стоять на ночь, образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой, сушили на воздухе. Вес 21г (87%), т.пл.58-60°С.

Получение карбоксилата железа (II). 45 г ацетата железа(II)·$2H_2O$ растворили в 100 мл ВИК-1 (смесь высших жирных кислот C_6-C_{10}) и при кипячении отогнали 34 мл уксусной кислоты, образовался коричневый раствор карбоксилатов содержащий 10 г железа.

Определение СО проводили на испытательном стенде на базе автомобиля «Жигули» с помощью газоанализатора ГИАМ-29.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В выше приведенном ряду, в первых трех соединениях железо находится формально в нульвалентном состоянии, далее заряд у атома железа поднимается до +2, +3. В табл. 1 приведены результаты испытаний железосодержащих присадок. При испытаниях использовали бензин, не содержащий ТЭС, октановое число которого находится на уровне 76 единиц. Количество СО в выхлопных газах отражает эффективность катализатора.

Из табл. 1 видно, что содержание окиси углерода в выхлопных газах практически не зависит от увеличения количества ферроцена с 0.01 до 0.5 г/л, то есть в 50 раз. Поскольку в (ά-оксиизопропил)ферроцене железо формально также находится в нульвалентном состоянии, а количество СО снижается по сравнению с ферроценом почти в 7 раз, можно было бы думать, что каталитические свойства определяются валентностью железа, но на такую же величину снижается концентрация СО и при использовании карбоксилата двухвалентного железа с насыщенными жирными кислотами. В присутствии нанокарбонила железа причина увеличения содержания СО в выхлопных газах вполне понятна.

Учитывая относительно высокую стоимость производных ферроцена и сложность синтеза, использование карбоксилатов железа для указанной выше цели имеет несомненное преимущество.

Таблица 1

Действие железосодержащих присадок на сгорание бензина А-76

***Table 1.* Action of iron-containing additives on A-76 petrol burning**

Присадка	Концентрация, г/л	Содержание СО, мг/м^3
Без присадки	0.00	0.1
Ферроцен	0.01	0.1
Ферроцен	0.05	0.1
Ферроцен	0.1	0.1
Ферроцен	0.25	0.1
Ферроцен	0.5	0.1
(ά-оксиизопропил)ферроцен	0.5	0.015
$Fe_2(CO)_9$	0.05	0.15
$(C_nH_{2n+1}COO)_2Fe$	0,001-0.5	0.015

Как было сказано выше, для предотвращения зарастания поверхности свечей и выхлопных клапанов автомобильного двигателя оксидами железа в топливную композицию вводят алкилгалогениды: дибромэтан, дибромпропан, бромбутан и другие бромированные алканы. Предполагается, что в процессе горения в присутствии алкилгалогенидов образуются соединения железа с достаточно низкой температурой плавления и кипения, что будет способствовать выносу их из камеры сгорания в виде паров. Одним из таких соединений может быть бромид железа (III). Для выяснения влияния бромида железа на процесс горения бензина проведены замеры содержания СО, а также прирост нагара на свечах зажигания. Из данных, представленных в табл. 2 видно, что бромное железо в концентрациях от 0.001 до 0.5 г/л не оказывает влияния на октановое число. Вместе с тем следует отметить, что недорогой и доступный бромид железа при концентрации 0,001 г/л снижает количество окиси углерода в выхлопных газах в десять раз. Отрицательное действие бромида железа заключается в образовании нагара на свечах зажигания, которое растет по мере увеличения концентрации его в топливе.

Образование нагара на свечах при использовании каталитических добавок железа вызвано не только отложением окислов железа, но и формированием коксующихся смолистых веществ. Причиной образования смол, по-видимому, являются вторичные побочные процессы деструктивной радикальной поликонденсации и полимеризации углеводородов. Известно, что протеканию

такого типа процессов особенно благоприятствует присутствие кислот Льюиса, в частности, бромного железа [5]. Действительно, в ходе испытаний $FeBr_3$ как добавки к топливу обнаружилось интенсивное зарастание выхлопных клапанов и свечей зажигания.

Таблица 2

Влияние $FeBr_3$ на процесс горения бензина А-76
***Table 2.* Influence of $FeBr_3$ on burning process of A-76 petrol**

$C(FeBr_3)$, г/л	Октановое число	Содержание CO, мг/м^3	Прирост нагара, мг
без	76	0.1	0.015
0.001	76	0.01	0.020
0.05	76	0.01	0.076
0.01	76	0.01	0.124
0.5	76	0.01	0.268

Таким образом, показано, что валентное состояние железа в добавках к топливу не оказывает существенного влияния на глубину сгорания топлива. Альтернативой дорогостоящим и труднорастворимым ферроценам могут служить соли железа с жирными кислотами. Применение железосодержащих добавок в топливе неизбежно приводит к зарастанию свечей зажигания и выхлопных клапанов двигателя. Следует ожидать, что доступные карбоксилаты и галогениды железа могут найти применение для усиления полноты окисления углеводородов вне камер сгорания автомобильных и дизельных двигателей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Данилов А.М.** Применение присадок в топливах. М.: Мир. 2005. 288 с.;
   Danilov A.M. Application of additives in fuels. M.: Mir. 2005. 288 p. (in Russian).
2. **Демьяненко Е.А., Бирюков Ф.И., Карибов А.К.** Патент РФ № 2019559 России. Опубл. 15.09.1994. Бюл. № 17;
   Dem'yanenko E.A., Biryukov F.I. Karibov A.K. RF patent 2019559. Publ. 15.09. 1994. Bul. N 17 (in Russian).
3. **Демьяненко Е.А., Бирюков Ф.И., Карибов А.К.** Патент РФ № 2064965. Опубл. 10. 06. 1996. Бюл. № 16;
   Dem'yanenko E.A., Biryukov F.I. Karibov A.K. RF patent 2064965. Publ. 15.09. 1994. Bul. N 17 (in Russian).
4. **Демьяненко Е.А., Бирюков Ф.И., Карибов А.К.** Патент РФ № 2061736. Опубл. 15. 09. 1994. Бюл. № 17ю
   Dem'yanenko E.A., Biryukov F.I., Karibov A.K. RF pat. 2061736. Publ. 15.09. 1994. Bul. N 17 (in Russian).
5. **Темиров С.А., Демьяненко Е.А., Исаев И.Д.** Патент РФ № 2006497. Опубл. 30.01.1994. Бюл.№ 2;
   Temirov S.A., Dem'yanenko E.A., Isaev I.D. RF Pat. 2006497. Publ. 30.01. 1994. Bul. N 2 (in Russian).
6. **Ингольд К.** Теоретические основы органической химии. М.: Мир. 1973. 1055 с.;
   Ingold K. Theoretical bases of organic chemistry. M.: Mir. 1969. 1055 p. (in Russian).

Кафедра органической и аналитической химии

УДК 621.187.12

Н.Н. Елин, В.Е. Мизонов, И.И. Дриганович

ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ОБМЕНА В АППАРАТАХ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ИОНИТА

(Ивановский государственный архитектурно-строительный университет,
Ивановский государственный энергетический университет)
e-mail: mizonov46@mail.ru

Предложена ячеечная математическая модель ионного обмена в аппарате с неподвижным слоем ионита, в которой процесс ионного обмена состоит из проникновения ионов примеси в среду ионита и химической реакции ионного обмена, а продольное движение раствора описано матрицей переходных вероятностей. Приведены примеры численных экспериментов с моделью.

Ключевые слова: ионный обмен, концентрация примеси, массоотдача, кинетика реакции, вектор состояния, матрица переходных вероятностей

Процессы ионного обмена используют в химической промышленности, в процессах водоподготовки на тепловых и атомных электростанциях, в системах промышленного водоснабжения, а также в процессах очистки сточных вод и выделения из них ценных примесей (соединения мышьяка, фосфора, а также цинк, свинец, медь, ртуть и другие металлы), поверхностно-активных и радиоактивных веществ [1].

Ионный обмен это химическая реакция, в которой мобильные ионы гидратов твердого вещества (ионита) обмениваются эквивалентным

образом с ионами такого же заряда в растворе. Ионит имеет сетчатую структуру, и подвижные ионы в электрически нейтральных или потенциально заряженных группах присоединяются к твердой матрице ионита.

Реакция обмена катионами в обобщенной форме имеет вид

$$aB_w^{+b} + bA_i^{+a} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} aB_i^{+b} + bA_w^{+a}, \qquad (1)$$

где B и A – обменивающиеся ионы, a и b – их заряды (при обмене анионами они отрицательны), индексы w и i относятся к раствору и иониту.

Кинетика реакции ионного обмена описывается уравнением

$$\frac{dC_{B_i}}{dt} = -k_1 C_{B_i}^a C_{A_i}^b + k_2 C_{B_i}^a C_{A_i}^b, \qquad (2)$$

где B относится к ионам примеси, а A – к ионам ионита.

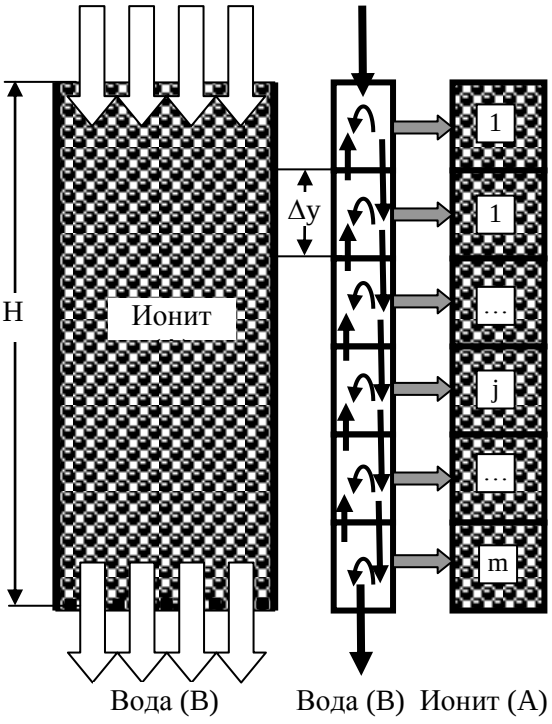


Рис. 1. Расчетная схема процесса и его ячеечная модель
Fig. 1. Computational scheme of the process and its cell model

В ионообменном аппарате раствор проходит через некоторый объем гранулированного ионита. Схематично этот процесс показан на рис. 1. Разобьем высоту аппарата на m ячеек высотой $\Delta y = H/m$ и выделим две параллельные цепи ячеек: одну – для раствора, другую – для ионита. Будем рассматривать процесс через промежутки времени $\Delta\tau$, то есть в дискретные моменты времени $\tau_k = (k-1)\Delta\tau$, где k – номер временного перехода. Для построения модели первого приближения предположим, что в течение $\Delta\tau$ происходит: проникновение ионов примеси B внутрь ионита через его поверхность путем массоотдачи; мгновенное равномерное распределение примеси по объему ионита; химическая реакция замещения ионов B ионами ионита A, а затем – продольное перемещение раствора вдоль своей цепи в соответствии с ее переходной матрицей. С целью упрощения записей при описании реакции обмена примем, что изотерма сорбции линейная с коэффициентом распределения, равным 1, a=b=1 и $k_1 \gg k_2$.

При принятых допущениях эволюция содержания ионов в растворе и ионите в паре соответственных ячеек цепей при неподвижном растворе описывается следующей системой уравнений:

- перенос количества ионов B в среду ионита

$$\Delta M_{Bt}^k = \beta F (C_{Bw}^k - C_{Bi}^k)\Delta\tau = \beta F \left(\frac{M_{Bw}^k}{V_c\,\varepsilon} - \frac{M_{Bi}^k}{V_c(1-\varepsilon)}\right)\Delta\tau = \beta f \left(\frac{M_{Bw}^k}{\varepsilon} - \frac{M_{Bi}^k}{(1-\varepsilon)}\right)\Delta\tau \qquad (3)$$

где β – коэффициент массоотдачи, F и f – полная и удельная поверхность ионита в ячейке, ε - порозность ионита, $V_c = \pi D^2 \Delta y/4$ – объем ячейки;

- перенос количества ионов B в молекулы ионита путем ионного обмена

$$\Delta M_{Br}^k = [k_1 C_{Bi}^k C_{Ai}^k \Delta\tau]\, V_c(1-\varepsilon) = k_1 \frac{(M_{Bi}^k + \Delta M_{Bi}^k) M_{Ai}^k}{V_c(1-\varepsilon)}\Delta\tau; \qquad (4)$$

- изменившееся количество ионов B в растворе

$$M_{Bw}^{k+1} = M_{Bw}^k - \Delta M_{Bt}^k; \qquad (5)$$

- изменившееся количество ионов B в среде ионита

$$M_{Bi}^{k+1} = M_{Bi}^k + \Delta M_{Bt}^k - \Delta M_{Br}^k; \qquad (6)$$

- изменившееся количество ионов A в ионите

$$M_{Ai}^{k+1} = M_{Ai}^k - \Delta M_{Br}^k. \qquad (7)$$

Рисунок 2 иллюстрирует изменение концентрации компонентов процесса при неподвижном растворе для двух случаев: а) количество ионов A больше, чем необходимо для полного обмена с наличными ионами B; б) количество ионов A меньше. При избытке ионов A все ионы B примеси связываются полностью, а в ионите сохраняется некоторый остаток способных к обмену ионов. При недостатке ионов A они расходуются полностью, не успевая обменяться со всеми ионами B, у которых устанавливается некоторая постоянная концентрация, отличная от нуля.

При переходе к описанию процесса при подвижном растворе используются векторы-столбцы состояния $\mathbf{M_{Bw}}^k$, $\mathbf{M_{Ai}}^k$ и т.д., а формулы переноса (3) и (4) записываются в векторном виде одновременно для всех ячеек сразу. Дальнейшая эволюция векторов состояния описывается следующими рекуррентными матричными равенствами [2]

$$\mathbf{M}_{\mathbf{Bw}}^{\mathbf{k+1}} = \mathbf{P}(\mathbf{M}_{\mathbf{Bw}}^{\mathbf{k}} - \text{ДМ}_{\mathbf{Bt}}^{\mathbf{k}} + \text{ДМ}_{\mathbf{Bf}}^{\mathbf{k}}), \quad (8)$$

$$\mathbf{M}_{\mathbf{Bi}}^{\mathbf{k+1}} = \mathbf{M}_{\mathbf{Bi}}^{\mathbf{k}} + \text{ДМ}_{\mathbf{Bt}}^{\mathbf{k}} - \text{ДМ}_{\mathbf{Br}}^{\mathbf{k}}, \quad (9)$$

$$\mathbf{M}_{\mathbf{Ai}}^{\mathbf{k+1}} = \mathbf{M}_{\mathbf{Ai}}^{\mathbf{k}} - \text{ДМ}_{\mathbf{Br}}^{\mathbf{k}}, \quad (10)$$

где **P** – матрица переходных вероятностей для цепи раствора, элементы которой рассчитываются по формулам: $P_{j,j+1}=d$, $P_{j+1,j}=d+v$, $P_{j,j}=1-\sum_{i=1}^{m} P_{ij}$, $d=D\Delta\tau/\Delta y^2$, $v=V\Delta\tau/\Delta y$, где D – коэффициент диффузии ионов B в растворе, V – скорость движения воды. В равенстве (8) вектор $\mathbf{M}^{\mathbf{k}}_{\mathbf{Bf}}$ – вектор источников-стоков для цепи раствора. При подводе раствора вверху и отводе внизу он имеет ненулевыми первый и последний элементы, причем $M^k_{Bf}(1)=G_B\Delta\tau$ и $M^k_{Bf}(m)=-M^k_{Bw}v$, где G_B – производительность подачи ионов вместе с раствором.

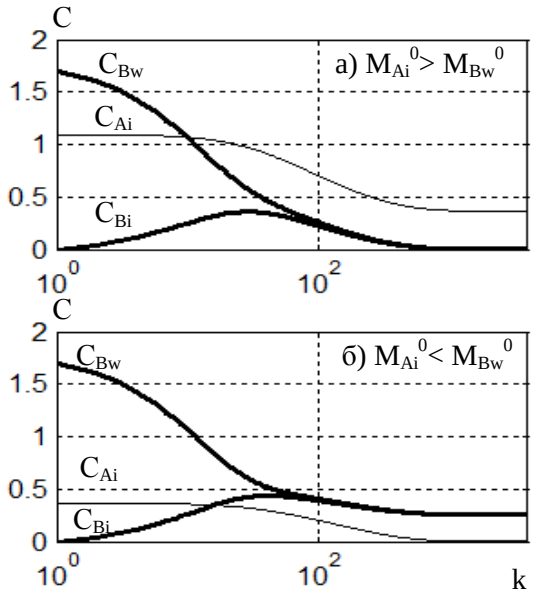


Рис. 2. Эволюция концентрации ионов в средах при различном их начальном количестве (βfΔt=0,17; $k_1\Delta t/Vc$=0,76)
Fig. 2. Ions concentration evolution in the media at their different initial amount (βfΔt=0.17; $k_1\Delta t/Vc$=0.76)

Соотношения (3), (4), (8)-(10) полностью моделируют эволюцию состояния процесса при известных кинетических коэффициентах. На рис. 3 показано изменение во времени распределения по длине аппарата концентрации ионов B в растворе. При свежем ионите снижение концентрации ионов примеси по длине аппарата довольно значительное, но по мере его выработки оно снижается, а при полной выработке изменения концентрации ионов B от входа к выходу не происходит вообще. Это соотношение еще более наглядно видно из рис.4, где показано изменение во времени концентрации ионов B и A в первой и последней ячейках соответствующих цепей. Естественно, что при входе ионит вырабатывается быстрее, но постепенно разница между входом и выходом снижается, и обе концентрации стремятся к нулю.

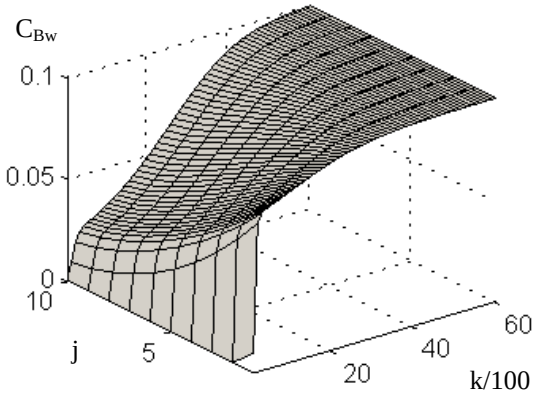


Рис. 3. Эволюция распределения содержания ионов примеси в растворе по длине аппарата (βfΔt=0,17; $k_1\Delta t/Vc$=0,76)
Fig. 3. Evolution of impurity ions concentration distribution in solution over the apparatus length (βfΔt=0.17; $k_1\Delta t/Vc$=0.76)

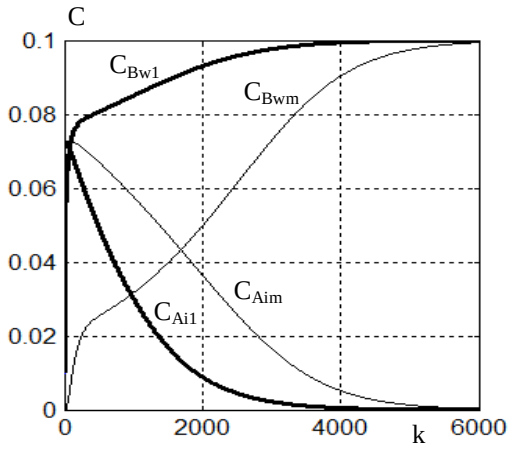


Рис. 4. Изменение концентрации компонентов при входе и выходе из аппарата
Fig. 4. Variation of components concentration at apparatus inlet and outlet

Очевидно, что разработанная модель относительно просто обобщается на случай подвижного ионита, где асимптотические распределения будут отличаться от приведенных выше. Однако решение этой задачи выходит за рамки настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.** Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1970. С 336;
Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Equilibrium and kinetics of ion exchange. L.: Khimiya. 1970. P. 336. (in Russian).
2. **Медведев В.Б., Мизонов В.Е., Елин Н.Н., Субботин В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 106-108;
Medvedev V.B., Mizonov V.E., Yelin N.N., Subbotin V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 106-108 (in Russian).

Кафедра прикладной математики

УДК 66.096.5

А.В. Митрофанов, А.В. Огурцов, В.А. Магницкий, В.Е. Мизонов, Л.Н. Овчинников

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИПЯЩЕГО СЛОЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

(Ивановский государственный энергетический университет,
Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: mizonov46@mail.ru

Предложена ячеечная математическая модель псевдоожижения частиц в непрерывном режиме. Модель построена на теории цепей Маркова для цепи с порождением и гибелью частиц. Она позволяет рассчитывать загрузку аппарата как функцию производительности и распределение времени пребывания частиц в аппарате. Приведены примеры расчета.

Ключевые слова: кипящий слой, непрерывная подача, вектор состояния, переходная матрица, распределение времени пребывания

Несмотря на то, что большинство промышленных аппаратов с кипящим слоем работает в непрерывном режиме, подавляющее большинство математических моделей посвящено описанию процесса в периодическом кипящем слое, когда псевдоожижению подвергается заранее фиксированный ансамбль частиц. Эти модели позволяют прогнозировать расширение кипящего слоя и распределение по высоте слоя содержания твердых частиц, но вопрос о распределении времени пребывания частиц и его математическом ожидании в рамках моделей периодического псевдоожижения не может даже быть поставлен. В то же время эта характеристика определяет степень завершения физико-химических процессов в перерабатываемых в непрерывном аппарате частицах и имеет принципиальное значение для их моделирования и расчета. В настоящей работе описано обобщение модели периодического псевдоожижения, построенной на основе теории цепей Маркова [1], на случай непрерывного псевдоожижения с подачей и выгрузкой сыпучего материала.

Расчетная схема и ячеечная модель процесса показаны на рис.1. Рабочая высота аппарата разбита на n ячеек, которые объединены в цепь, как это показано справа. Для моделирования непрерывного процесса рассматривается цепь с порождением и гибелью частиц, где порождение частиц соответствует их подаче в верхнюю ячейку, а гибель происходит в ячейке m, у которой расположен разгрузочный патрубок.

Для безуносного периодического кипящего слоя основное кинетическое уравнение эволюции распределения частиц имеет вид $\mathbf{S}^{k+1}=\mathbf{P}(\mathbf{S}^k)\mathbf{S}^k$, где $\mathbf{S}^k$ – вектор распределения содержания частиц в слое в k-ый и (k+1)-ый моменты времени, разделенные интервалом Δt, $\mathbf{P}(\mathbf{S}^k)$ – матрица переходных вероятностей, содержащая вероятности конвективных и диффузионных переходов частиц между ячейками. Вероятности конвективных переходов зависят от содержания частиц в ячейках через локальные скорости их обтекания, рассчитываемые с учетом загромождения объема ячеек частицами. В модели [1] на той ячейке, где вероятность конвективного перехода вверх становится равной нулю, цепь запирается – это верхняя граница расширившегося слоя. Однако в этом случае подаваемые в верхнюю ячейку частицы никогда не попадут в нижнюю рабочую часть аппарата. Поэтому в описываемой ниже модели слой запирается на уровне ячейки n_u, в которой выполняется условие $w(n_u)=0{,}85v_s$, $w(n_u)$ – скорость газа с учетом концентрации частиц в этой ячейке, v_s – скорость витания частицы. Затем для участка цепи 1 … n_u вводятся диффузионные переходные вероятности, допускающие переходы в любую ячейку, но с вероятностью, убывающей с расстоянием между ячейками по нормальному закону.

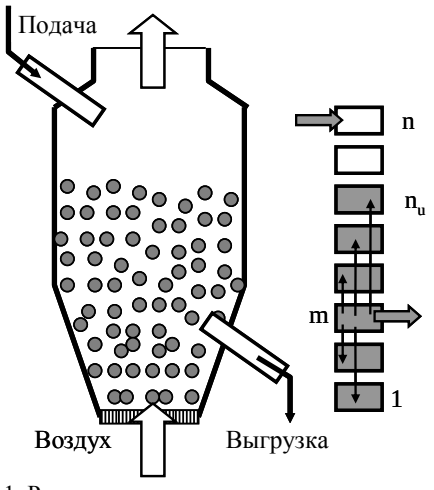


Рис. 1. Расчетная схема и ячеечная модель процесса
Fig. 1. Calculation scheme of process and its cell model

Моделью процесса в непрерывном кипящем слое является цепь с порождением (подачей) и гибелью (разгрузкой) частиц. Процесс в такой цепи рассчитывается по следующему рекуррентному матричному равенству

$$\mathbf{S}^{k+1}=\mathbf{P}(\mathbf{S}^k)\mathbf{S}^k + \mathbf{S_f} - \mathbf{S_d}^k, \qquad (1)$$

где $\mathbf{S_f}$ – вектор источников, а $\mathbf{S_d}^k$ – вектор стоков частиц.

Вектор источников $\mathbf{S_f}$ определяется позицией и производительностью подачи. Для схемы, показанной на рис.1, $S_f(n)=G_f\Delta t$, $S_f(1:n-1)=0$, где G_f – производительность подачи, которая в общем случае может быть и нестационарной, то есть зависеть от номера временного перехода k.

Вектор стоков $\mathbf{S_d}^k$ также определяется позицией и производительностью разгрузки $S_d{}^k(m)=G_d{}^k\Delta t$, но производительность разгрузки $G_d{}^k$ не известна заранее, а определяется состоянием слоя. Эта зависимость может быть достаточно сложной, но если предположить, что псевдоожиженная среда подчиняется уравнению Бернулли, то ее можно рассчитать по формуле истечения несжимаемой жидкости из отверстия

$$G_d{}^k=aS^k(m)[2g(n_u{}^k-m)\Delta y]^{0,5}A, \qquad (2)$$

где Δy – высота ячейки, A – площадь сечения выходного патрубка, a – опытный коэффициент (здесь $(n_u{}^k-m)\Delta y$ – высота слоя над уровнем разгрузочного патрубка).

Рекуррентная расчетная процедура (1) начинается с некоторых достаточно произвольных начальных распределений и повторяется до тех пор, пока для заданной производительности подачи не установится высота слоя, и производительность разгрузки не сравняется с производительностью подачи с некоторой наперед заданной точностью. При наступлении установившегося режима переходная матрица **P** и номер верхней рабочей ячейки n_u становятся постоянными и равными $\mathbf{P}^\infty$ и $n_u{}^\infty$.

Расчет распределения времени пребывания частиц в установившемся режиме выполняется следующим образом. Равенство (1) преобразуется к виду

$$\mathbf{S}^{k+1}=\mathbf{P}^\infty\mathbf{S}^k - \mathbf{S_d}^k, \qquad (3)$$

где начальный вектор состояния $\mathbf{S}^1$ имеет единственный ненулевой элемент $S^1(n)=1$, соответствующий единичной порции частиц трассера, поданной на вход аппарата. В процессе рекуррентного расчета по формуле (2) вычисляется выход трассера на каждом переходе

$$q(k)=aS^k(m)[2g(n_u{}^\infty-m)\Delta y]^{0,5}A\Delta t, \qquad (4)$$

что и дает распределение времени пребывания, выраженного через число временных переходов.

По ставшей известной зависимости q(k) рассчитывают среднее время пребывания

$$t_m=Дt\sum_{k=1}^{\infty} kq(k) \qquad (5)$$

и его дисперсию

$$\sigma^2=\sum_{k=1}^{\infty}(kДt-t_m)^2q(k)\,. \qquad (6)$$

Необходимо отметить, что среднее время пребывания t_m, вычисленное по его распределению, должно совпадать со средним временем, вычисленным по загрузке и производительности

$$t_f=\frac{\sum_{1}^{n} S_j^\infty}{G_f}, \qquad (7)$$

где в числителе стоит полная масса M материала в аппарате в установившемся режиме.

На рис. 2-4 показаны некоторые результаты расчетов для следующих параметров стендового цилиндрического аппарата и свойств ожижаемого материала: расходная скорость газа в пустом аппарате w=135 см/с; диаметр аппарата - 11,5 см; высота ячейки Δy=1 см; полное число ячеек n=30; диаметр частиц d=0,6 см, скорость витания одиночной частицы V_s=150 см/с.

Рисунок 2 иллюстрирует распределение содержания частиц по высоте слоя при двух значениях производительности (слева) и распределение времени пребывания трассера для этих случаев (справа) при разгрузке материала из пятой ячейки. С увеличением производительности значительно возрастает суммарная загрузка аппарата. Среднее время пребывания частиц в реакторе тоже возрастает, но незначительно.

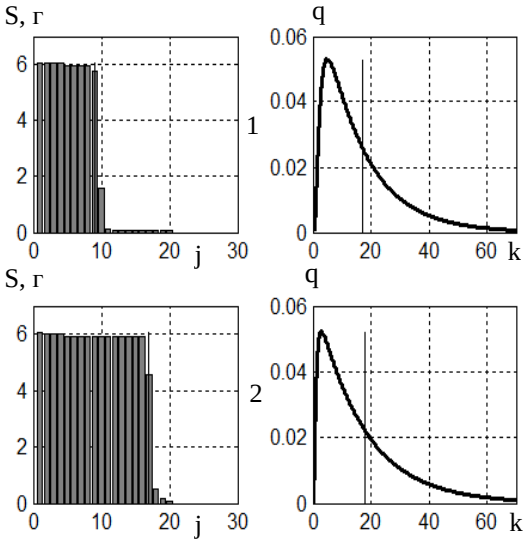


Рис. 2. Распределение частиц по высоте слоя (слева) и распределение времени пребывания частиц (справа) при разных производительностях подачи (1 – G_f = 2,75 г/с , t_m = 16 с; 2 - G_f=5,5 г/с, t_m=17,7с, m=5)

Fig. 2. Particle content distribution over the bed height (left) and residence time distribution (right) at different feed rate (1 – G_f=2.75g/s, t_m=16 s, 2 - G_f=5.5 g/s, t_m=17.7 s; m=5)

Однако изменение времени пребывания с производительностью носит немонотонный характер. Это видно на рис.3, время пребывания имеет минимум при G_f= 4 г/с, хотя масса материала в аппарате монотонно возрастает. В целом же при заложенных в расчет условиях влияние производительности на среднее время пребывания почти отсутствует. В то же время изменение положения разгрузочного патрубка позволяет эффективно управлять этим временем при прочих равных условиях. Зависимость среднего времени пребывания и высоты слоя от номера ячейки разгрузки показана на рис. 4. С подъемом разгрузочного патрубка возрастает высота слоя и время пребывания материала.

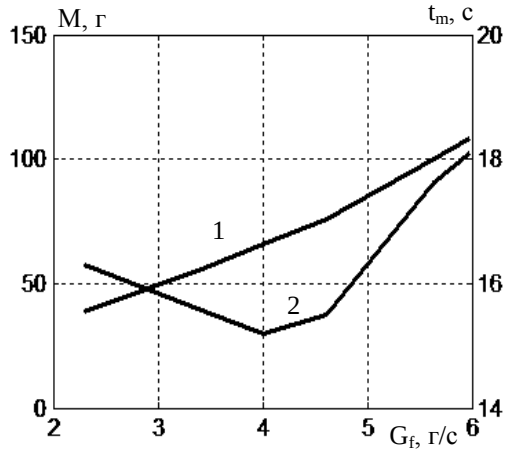


Рис. 3. Влияние производительности на массу материала и среднее время пребывания частиц: 1 – масса загрузки аппарата в установившемся режиме; 2 – среднее время пребывания частиц (m=5)

Fig. 3. Influence of the throughput on the hold-up and mean particle residence time: 1 – hold-up in steady-state regime, 2 – mean residence time (m=5)

Кафедра прикладной математики

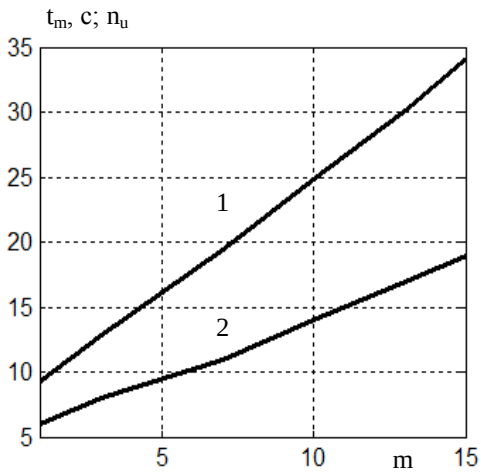


Рис. 4. Влияние положения разгрузочного патрубка на среднее время пребывания частиц (1) и высоту слоя (2) (G_f= 3,45 г/с)

Fig. 4. Influence of discharge position on the mean residence time (1) and bed height (2) (G_f= 3.45 g/s)

Таким образом, модель позволяет рассчитывать все необходимые гидромеханические параметры работающего в непрерывном режиме кипящего слоя, что является предпосылкой для расчета протекающих в нем тепловых и химических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Огурцов А.В., Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Огурцов В.А., Tannous K.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 131-134;
Ogurtzov A.V., Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Ogurtzov V.A., Tannous K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 131-134 (in Russian).

УДК 621.867.4

А.Б. Капранова, А.И. Зайцев, А.В. Ганин, А.М. Васильев

ДЕФОРМАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ВЕРТИКАЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ ПОРОШКОВ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ДЕАЭРАТОРЕ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: kap@yars.free.net, zaicevai@ystu.ru, antbanderos33@mail.ru

На основе закономерностей механики гетерогенных систем предложено описание вертикального движения дисперсной фазы в процессе деаэрации порошка в центробежном устройстве с эвольвентными лопастями. Получена трехмерная функциональная зависимость для порозности уплотняемого материала в цилиндрической системе координат. Результаты могут быть использованы при инженерном проектировании центробежного аппарата.

Ключевые слова: тонкодисперсный материал, деаэрация, несущая и дисперсная фазы, порозность, механика гетерогенных сред, центробежный аппарат, криволинейная лопасть, эвольвента, цилиндрическая система координат

Интенсификация производства в области переработки сыпучих материалов может быть достигнута при создании последовательных или совмещенных режимов осуществления различных технологических процессов в пределах одного устройства. Описание механизма механического уплотнения тонкодисперсных материалов в ячейке центробежного аппарата с криволинейными лопастями вызывает особый интерес в связи с тем, что с его помощью может быть осуществлено совмещение следующих операций: предварительного смешения твердофазных сыпучих компонентов и последующей деаэрации полученной смеси.

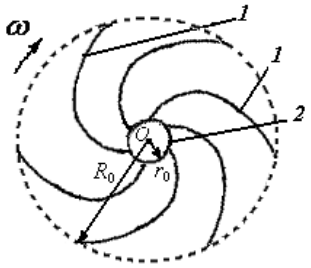


Рис. 1. Упрощенная схема рабочей зоны центробежного устройства с криволинейными лопатками: *1*–криволинейные лопасти, *2*–цилиндрическая поверхность
Fig. 1. The simplified scheme of working zone of centrifugal set-up with the curvilineart blades: *1* - curvilinear blades, *2* – cylindrical surface

Упрощенная схема рабочей зоны центробежного устройства в продольной плоскости показана на рис. 1. Криволинейные лопасти *1* эвольвентной формы [1] установлены радиально, жестко закреплены на поверхности внутреннего цилиндра *2* радиуса r_0 и ограничены окружностью радиуса R_0. Тонкодисперсный материал из вертикального загрузочного окна попадает в ячейки аппарата между указанными лопастями и при их вращении движется вдоль границ ячеек, прижимаясь к поверхностям криволинейных лопастей. В настоящей работе предлагается плоско-деформационная модель механического уплотнения тонкодисперсных сред в ее поперечной плоскости движения в ячейке центробежного устройства с эвольвентными лопастями. В том числе, проводится исследование влияния высоты слоя порошка на степень его уплотнения в указанной ячейке, которое может быть использовано для определения такого важного конструктивного параметра уплотнителя, как высота его лопаток *h*.

Используется цилиндрическая система координат, в которой ось *z* совпадает с осью вращения ячейки. Сохранены основные обозначения из механики гетерогенных сред [2] (нижние индексы для фаз: «1» - несущая и «2» - дисперсная). Система уравнений, описывающая движение порошка вдоль радиальной направляющей, включает в себя следующие:

$$\sigma_r = \alpha_2[\lambda(\varepsilon_\theta + \varepsilon_r) + 2\mu\varepsilon_r], \quad (1)$$

$$\sigma_\theta = \alpha_2[\lambda(\varepsilon_\theta + \varepsilon_r) + 2\mu\varepsilon_\theta], \quad (2)$$

$$\sigma_z = (\lambda + \mu)(\alpha_2 - \alpha_{20}), \quad (3)$$

$$\partial\alpha_2 / \partial t + v_r \partial\alpha_2 / \partial r - \alpha_2 v_r / r + \partial(\alpha_2 v_z) / \partial z = 0, \quad (4)$$

$$\alpha_2 = \alpha_{20} / (1 - \varepsilon_\theta - \varepsilon_r), \quad (5)$$

$$\partial\sigma_z / \partial z = \rho_T \alpha_2 (v_r \partial v_z / \partial r + k_f v_z), \quad (6)$$

$$\varepsilon_z = \partial u_z / \partial z. \quad (7)$$

Здесь (1), (2) – линейная связь между компонентами тензоров деформаций (ε_r и ε_θ) и напряжений (σ_r и σ_θ) соответственно; (3) – соотношение для усредненных вертикальных давле-

ний σ_z в дисперсной фазе; (4) – уравнение неразрывности твердой фазы без учета изменений порозности порошка и его окружной скорости вдоль угловой координаты при обозначении $v_r \equiv v_{2r}$ и $v_z \equiv v_{2z}$; (5) – уравнение изменения порозности; (6) – уравнение движения материала с учетом внешнего трения в пренебрежении окружными и касательными напряжениями при $k_f = fg/(\omega R_0)$. Кроме того, система дополняется выражениями, связывающими компоненты тензора деформаций с цилиндрическими смещениями из статики сыпучей среды [2], в частности, уравнением (7). Таким образом, после подстановки (3) в (6), а также учета в (4) результата дифференцирования по временному параметру выражения (5) согласно (7) можно при обозначениях $\beta_1 = \rho_T k_s (\lambda + \mu)^{-1}$ и $\beta_2 = \lambda\mu^{-1} + 2$ перейти от исходной системы уравнений (1) – (7) – к упрощенной:

$$\partial\alpha_2 / \partial z - \beta_1 \alpha_2 v_z = 0, \qquad (8)$$

$$\partial\alpha_2 / \partial z - (v_z)^{-1}[v_r \partial\alpha_2 / \partial r - \alpha_2 v_r / r - -(\alpha_2 + \beta_2)\partial v_z / \partial z] = 0. \qquad (9)$$

или при введении функций $\Phi_1(r, \alpha_2, v_r) = v_r \partial\alpha_2 / \partial r - \alpha_2 v_r / r$; $\Phi_2(r, \alpha_2, v_r) = \beta_1 \alpha_2$ и $\Phi_3(r, \alpha_2, v_r) = \alpha_2 + \beta_2$ – к системе из двух уравнений – (8) и следующего в виде

$$\Phi_1(r, \alpha_2, v_r) + \Phi_2(r, \alpha_2, v_r)\left[v_z(r, z)\right]^2 + +\Phi_3(r, \alpha_2, v_r)\partial v_z(r, z)/\partial z = 0. \qquad (10)$$

Итак, уравнения (8) и (10) могут быть использованы для получения приближенных аналитических решений $\alpha_2(r, z)$ и $v_z = v_z(r, z)$ описанной системы нелинейных уравнений в частных производных.

Как и в случае моделирования уплотнения порошка в продольной плоскости его движения [3], предлагается комбинировать известные методы приближенного решения нелинейных дифференциальных уравнений. В частности, первоначально оценить одномерные зависимости $v_z^{(0)}(z)$, $\alpha_2^{(0)}(r_0, z)$, $\alpha_2^{(0)}(R_0, z)$ с применением сочетания методов модельных уравнений и подстановок констант вместо переменных параметров. Затем можно построить двумерную зависимость $\alpha_2^{(1)}(r, z)$ с помощью метода Галеркина в виде нелинейной комбинации аппроксимирующих одномерных функций $\alpha_2^{(0)}(r_0, z)$, $\alpha_2^{(0)}(R_0, z)$ и $\alpha_2^{(0)}(r)$ из [3] согласно граничным условиям с последующим поиском соответствующих коэффициентов.

Кроме того, возможно моделирование методом Галеркина трехмерных приближенных аналитических функций $\alpha_2^{(2)}(r, \theta, z)$, $\sigma_r^{(2)}(r, \theta, z)$, $v_r^{(2)}(r, \theta, z)$, когда зависимость для порозности $\alpha_2^{(2)}(r, \theta, z)$ строится как нелинейная комбинация двумерных – $\alpha_2^{(1)}(r, \theta)$ и $\alpha_2^{(1)}(r, z)$, а остальные – вычисляются согласно функциональным соотношениям между $\sigma_r^{(1)}(r, \theta)$ и $\alpha_2^{(1)}(r, \theta)$ при соответствии вводимых коэффициентов граничным условиям задачи из [3]. Введенный угол θ представляет собой угловую координату цилиндрической системы (r, θ, z), когда Oz совпадает с осью вращения рабочего объема устройства, а положительное направление отсчета θ соответствует угловой скорости вращения ячеек аппарата. Согласно предложенному способу моделирования методом Галеркина трехмерной приближенной аналитической функции $\alpha_2^{(2)}(r, \theta, z)$, как нелинейной комбинации двумерных – $\alpha_2^{(1)}(r, \theta)$ из [3] и $\alpha_2^{(0)}(r_0, z)$ и $\alpha_2^{(0)}(R_0, z)$ из описанной системы (8), (10) имеем

$$\alpha_2^{(2)}(r, \theta, z) = d_2\{\alpha_2^{(1)}(r, \theta) + d_1[\alpha_{2n}\alpha_2^{(0)}(r_0, z) - -\alpha_{20}\alpha_2^{(0)}(R_0, z)]\}\exp(zh^{-1}), \qquad (11)$$

когда вводимые коэффициенты удовлетворяют условиям согласования нулевого порядка при выполнении равенств:

$$\alpha_2^{(2)}(r_0, \theta_{M_1}, 0) = \alpha_2^{(1)}(r_0, 0) = \alpha_{20};$$
$$\alpha_2^{(2)}(R_0, \theta_{M_3}, 0) = \alpha_2^{(1)}(R_0, 0) = \alpha_{2n};$$
$$\alpha_2^{(2)}(r_0, \theta_{G_1}, h) = \alpha_2^{(1)}(r_0, h) = \alpha_2^{(0)}(r_0, h);$$
$$\alpha_2^{(2)}(R_0, \theta_{G_2}, h) = \alpha_2^{(1)}(R_0, h) = \alpha_2^{(0)}(r_0, h).$$

В выражении (11) введены обозначения

$$d_1 = [\alpha_{2n}\alpha_2^{(0)}(r_0, h) - \alpha_2^{(0)}(r_0)\alpha_2^{(0)}(R_0, h)]\times \times\left[\alpha_{2n}\alpha_2^{(0)}(r_0, h) - \alpha_{20}\alpha_2^{(0)}(R_0, h)\right]^{-1}\times \times\left[\alpha_2^{(0)}(R_0, h) - \alpha_2^{(0)}(r_0, h)\right]^{-1}, \qquad (12)$$

$$d_2 = [\alpha_{2n} - \alpha_2^{(0)}(r_0)][\alpha_2^{(0)}(R_0, h) - \alpha_2^{(0)}(r_0, h)]^{-1}. \qquad (13)$$

Проиллюстрируем результаты на примере деаэрации каолина ГОСТ 21235 – 75 (рис. 2, *а*, *б*) при значениях физико-механических характеристик: истинной плотности вещества $\rho_T = 2{,}6\cdot10^3$ кг/м^3; коэффициентов Ламэ $\lambda = 5{,}1\cdot10^5$ Па; $\mu = 3{,}1\cdot10^5$ Па; угле внутреннего трения φ_i=27°. В расчетах используется начальное значение порозности α_{20}=2,71·10^{-2}, соответствующее опытным данным, когда содержание твердой фазы в засыпаемом объеме порошка составляет всего 2,71 %. Конструктивные параметры центробежного деаэратора с эвольвентным профилем лопастей согласно [3] равны: R_0=2,70·10^{-1} м; r_0=7,00·10^{-2} м,

ξ_1=1,45·10^{-1} м; ξ_2=1,95·10^{-1} м, r_{01}=9,00·10^{-2} м; r_{N1}=1,00·10^{-1} м; h=1,20·10^{-1} м. Заметим, что окружные координаты θ_{M1} и θ_{M2} характерных точек M_1 и M_2 (рис. 2, *а*) на эвольвентных лопастях зависят от всего набора конструктивных параметров лопатки (r_0, R_0, r_{01}, r_{N1}, ξ_1, ξ_2, N) с общим их числом N = 6.

Анализ семейств поверхностей (рис. 2, *а*, *б*) для порозности $\alpha_2^{(2)}(r, \theta, z)$ согласно (11) показал, что с уменьшением вертикальной координаты порошкового материала и возрастанием радиальной и окружной координат наблюдается увеличение данной характеристики сыпучей среды. Причем сохраняется характер изменения указанных функций по полярным координатам в зависимости от изменения угловой скорости вращения ячейки при сравнении с двумерными показателями из работы [3].

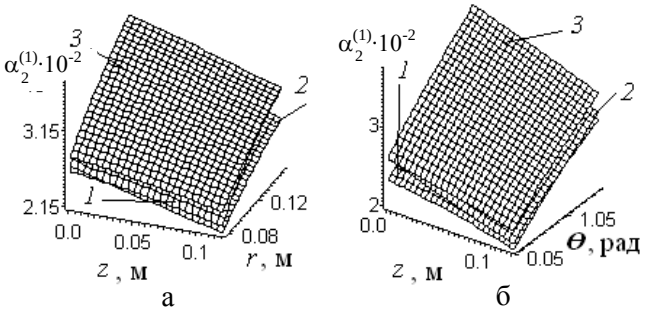


Рис. 2. Зависимость порозности $\alpha_2^{(2)}(r,\theta,z)$ для процесса механического уплотнения каолина ГОСТ 21235 – 75 в центробежном устройстве с эвольвентными лопастями с учетом проскальзывания: α_{20}=2,71·10^{-2}; 1-ω_1=20,9 рад/с; 2–ω_2=26,2 рад/с; 3–ω_3=31,4 рад/с; а) $\alpha_2^{(2)}$(r,z); $\theta=\theta_m=(\theta_{M1}+\theta_{M2})/2$; б) $\alpha_2^{(2)}$(θ,z); $r=r_v=3(R_0+r_0)/4$

Fig. 2. The dependence of porosity $\alpha_2^{(2)}(r,\theta,z)$ for the compaction mechanical process of kaolin State Standard 21235 – 75 in the centrifugal set-up with curvilinear blades taking into account the slippage: α_{20}=2.71·10^{-2}; 1-ω_1=20.9 rad/c; 2–ω_2=26.2 rad/c; 3–ω_3=31.4 rad/c; a) $\alpha_2^{(2)}$(r,z); $\theta=\theta_m=(\theta_{M1}+\theta_{M2})/2$; б) $\alpha_2^{(2)}$(θ,z); $r=r_v=3(R_0+r_0)/4$

Сопоставление теоретических и опытных [3] данных, проведенное по индексу трения I(%) тонкодисперсных материалов (по отношению плотности среды после механического уплотнения в аппарате к насыпной плотности материала до процесса деаэрации) в зависимости от частоты вращения n ячейки, показало, что применение выражения (11) для порозности порошков при их уплотнении в центробежном лопастном деаэраторе предпочтительнее, чем данные, которые получены согласно двумерным показателям для $\alpha_2^{(1)}(r, \theta)$ из [3]. Однако расчетные значения для представления данного показателя по обеим формулам удовлетворительно согласуются с опытными результатами [3] с относительной ошибкой порядка 11 %, например, вследствие пренебрежения в уравнениях движения порошка касательными напряжениями.

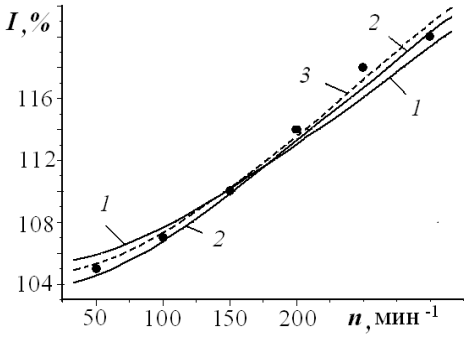


Рис. 3. Сопоставление теоретических и опытных данных при механическом уплотнении каолина ГОСТ 21235-75 в центробежном аппарате с эвольвентными лопатками для зависимости $I=I_{(n)}$:n=3,00·10^3 об/мин: *1*–результаты при $\alpha_2^{(1)}$(r,θ) из [3]; *2*–результаты расчета согласно (11); *3*–экспериментальные данные [3]

Fig. 3. The comparison of theoretical and experimental data at the mechanical compacting kaolin State Standard 21235 – 75 in the centrifugal set-up with the evolvent blades for the dependence $I=I_{(n)}$:n=3.00·10^3 min^{-1}: *1* – model results for $\alpha_2^{(1)}$(r,θ) [3]; *2* – model calculation results in according to (11); *3* – experimental data [3]

ЛИТЕРАТУРА

1. **Капранова А.Б., Лебедев А.Е., Дубровин А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 4. С. 70-71;
   Kapranova A.B., Lebedev A.A., Dubrovin A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 4. P. 70-71 (in Russian).
2. **Нигматулин Ф.И.** Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука. 1978. 336 с.;
   Nigmatulin F.I. Fundamentals of heterogeneous mediums mechanic. M.: Nauka. 1978. 336 p. (in Russian).
3. **Капранова А.Б.** // Математическое моделирование. 2009. Т. 21. № 4. С. 44-58;
   Kapranova A.B. // Mathematical Simulation. 2009. V. 21. N 4. P. 44-58 (in Russian).

Кафедра теоретической механики

УДК 621.867.4

А.Б. Капранова, А.И. Зайцев, А.В. Ганин, А.М. Васильев

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОГО ПОЛЯ СКОРОСТЕЙ ПРИ ДВИЖЕНИИ ПОРОШКОВ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ДЕАЭРАТОРЕ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: kap@yars.free.net, zaicevai@ystu.ru, ganin.alexey@gmail.com

На основе закономерностей механики гетерогенных систем получены функциональные зависимости для составляющих скорости движения дисперсной фазы тонкодисперсной среды в цилиндрической системе координат при деаэрации порошка в центробежном устройстве с эвольвентными лопастями. Результаты могут быть использованы для оценки достаточной высоты криволинейной лопасти аппарата.

Ключевые слова: тонкодисперсный материал, деаэрация, дисперсная фаза, скорость, порозность, механика гетерогенных сред, центробежный аппарат, криволинейная лопасть, эвольвента, цилиндрическая система координат

Возможность совмещения двух или нескольких процессов переработки тонкодисперсных материалов приводит к существенному сокращению энергозартат на проведение соответствующих технологических операций. Центробежное устройство с криволинейными лопастями может работать в различных режимах: как деаэратор порошков, как их смеситель или как аппарат для совмещения перечисленных процессов. Данная особенность центробежной установки достигается конструктивным оформлением его рабочих органов – криволинейных лопастей. Выбор их геометрических параметров, отвечающих за профиль ячеек в устройстве, является одной из определяющих задач при разработке инженерной методики расчета центробежного аппарата, предназначенного для указанных целей.

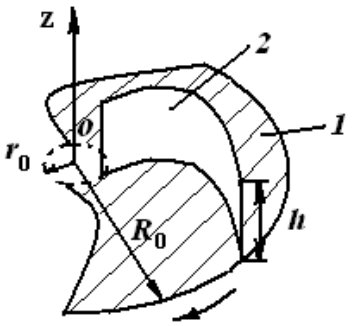


Рис. 1. Упрощенная схема криволинейной лопасти центробежного устройства: *1*–дисковое основание; *2*–криволинейная лопасть
Fig. 1. The simplified scheme of curvilinear blade of centrifugal set-up: *1* – disk base; *2* - curvilinear blade

В работах [1, 2] исследованы движения тонкодисперсного материала в рабочих объемах центробежного деаэратора с различными изгибами лопастей, при этом предпочтение рекомендуется отдать эвольвентной их форме. Лопасти являются границами ячеек, на которые разбивается камера аппарата, имеют закрепления жесткого вида на внутреннем цилиндре радиуса r_0 и вращаются вокруг оси дискового основания радиуса R_0 (рис. 1). Порошок загружается вертикально в камеру аппарата.

Данная работа посвящена исследованию в цилиндрических координатах (r, θ, z) составляющих скорости движения дисперсной фазы тонкодисперсного материала, который уплотняется в ячейке центробежного устройства. При этом используется «обращенная» система координат, движущаяся вместе с диском, в которой положительное направление отсчета угловой координаты θ соответствует угловой скорости вращения ячеек аппарата. Применяется деформационная модель вертикального движения порошка в указанном рабочем объеме в рамках механики гетерогенных сред [3], которая включает: реологические уравнения связи между компонентами тензоров деформаций (ε_r, ε_θ, ε_z) и напряжений (σ_r, σ_θ, σ_z); уравнение неразрывности твердой фазы без учета изменений порозности порошка α_2 и его окружной скорости $v_\theta \equiv v_{2\theta}$ вдоль угловой координаты θ; уравнение изменения порозности; уравнения движения материала с учетом внешнего трения в пренебрежении окружными и касательными напряжениями. Данная система уравнений относительно $\alpha_2^{(1)}(r, z)$ и $v_r^{(1)}(r, z)$, т.е. в плоскости Orz при взаимных подстановках принимает следующий вид

$$\partial\alpha_2 / \partial z - \beta_1 \alpha_2 v_z = 0 \qquad (1)$$

$$\Phi_1(r,\alpha_2,v_r) + \Phi_2(r,\alpha_2,v_r)\left[v_z(r,z)\right]^2 + \\ + \Phi_3(r,\alpha_2,v_r)\partial v_z(r,z)/\partial z = 0, \qquad (2)$$

где коэффициенты $\beta_1 = \rho_T k_s (\lambda+\mu)^{-1}$ и $\beta_2 = \lambda\mu^{-1} + 2$

учитывают связь между физико-механическими характеристиками уплотняемой тонкодисперсной среды – истинной плотности вещества ρ_t, коэффициентами Ламэ λ и μ.

В уравнениях (1) и (2) содержатся также функции, зависящие от радиальной координаты r, порозности α_2 и радиальной составляющей v_r скорости твердого скелета

$$\Phi_1(r,\alpha_2,v_r)=v_r\partial\alpha_2/\partial r-\alpha_2 v_r/r \quad (3)$$

$$\Phi_2(r,\alpha_2,v_r)=\beta_1\alpha_2 \quad (4)$$

$$\Phi_3(r,\alpha_2,v_r)=\alpha_2+\beta_2 \quad (5)$$

Кратко остановимся на получении одномерных зависимостей для вертикальной составляющей скорости $v_z^{(0)}(z)$, и порозности в начальный и конечный моменты деаэрации порошка – $\alpha_2^{(0)}(r_0, z)$, $\alpha_2^{(0)}(R_0, z)$. Базируясь на методе модельных уравнений, приведем (2) к обыкновенному дифференциальному относительно $v_z^{(0)}(z)$ при замене функциональных зависимостей (3) – (5) константами при начальных значениях – порозности α_{20}; радиальной скорости v_{r0}; координаты r_0; когда

$$\Phi_{10}\equiv\Phi_1(r_0,\alpha_{20},v_{r0});$$

$$\Phi_{20}\equiv\Phi_2(r_0,\alpha_{20},v_{r0});$$

$$\Phi_{30}\equiv\Phi_3(r_0,\alpha_{20},v_{r0}),$$

следовательно,

$$\Phi_{10}+\Phi_{20}[v_z^{(0)}(z)]^2+\Phi_{30}dv_z^{(0)}(z)/dz=0 \quad (6)$$

Тогда в пределах изменения координаты $0\le z\le h$ и при условии

$$v_z^{(0)}(h)=v_{z0} \quad (7)$$

$$v_z^{(0)}(z)=(\Phi_{10}\Phi_{20}^{-1})^{1/2}\times tg\{(\Phi_{10}\Phi_{20}\Phi_{30}^{-1})^{1/2}(z-h)-\Phi_{40}\} \quad (8)$$

$$\Phi_{40}=arctg[(\Phi_{10}\Phi_{20}^{-1})^{1/2}v_{z0}] \quad (9)$$

Согласно (2), входящая в формулу для Φ_{10} производная $(\partial\alpha_2/\partial r)\big|_{r_0,\alpha_{20}}$ рассчитывается с помощью выражений, определяющих функцию $\alpha_2^{(0)}(r)$, полученную в работе [1] при задании коэффициентов, зависящих от физико-механических характеристик материала и параметров центробежного устройства, причем выполняется следующее соотношение

$$[d\alpha_2^{(0)}(r)/dr]\big|_{r_0,\alpha_{20}}=$$
$$=\alpha_{20}[T_3r_0^{-1}+R_0^{-1}(2^{-1}T_5-T_4r_0R_0^{-1})]\times$$
$$\times\{4T_0-2^{-1}B_2[1+T_2(T_0-2)^2]\}^{-1} \quad (10)$$

С помощью формулы (8) из равенства $v_z^{(0)}(0)=0$ можно оценить параметр h криволинейной лопасти – ее достаточную высоту h_∂ (рис. 1)

$$h_\partial=\Phi_{30}\Phi_{40}(\Phi_{10}\Phi_{20})^{-1/2}. \quad (11)$$

Поиск приближенных функций для порозности $\alpha_2^{(0)}(r_0, z)$, $\alpha_2^{(0)}(R_0, z)$ осуществляется с помощью уравнения (1) согласно (8) для $v_z^{(0)}(z)$ при подчинении условиям $\alpha_2^{(0)}(r_0, h)=\alpha_{21}^{(0)}$ и $\alpha_2^{(0)}(r_0, 0)=\alpha_{22}^{(0)}$, следовательно,

$$\alpha_2^{(0)}(r_0,z)=\alpha_{20}(1+\{tg[(\Phi_{10}\Phi_{20})^{1/2}(\Phi_{30})^{-1}(z-h)-$$
$$-\Phi_{50}]\}^2[1+(tg\Phi_{50})^2]^{-1})^{\beta_1\Phi_{30}/(2\Phi_{20})}; \quad (12)$$

$$\alpha_2^{(0)}(R_0,z)=\alpha_{20}(1+tg[(\Phi_{1n}\Phi_{2n})^{1/2}(\Phi_{3n})^{-1}(z-h)-\Phi_{5n}]\}^2\times$$
$$+\Phi_{5n}\}]^2]^{-1})^{\beta_1\Phi_{3n}/(2\Phi_{2n})} \quad (13)$$

когда $\Phi_{1n}\equiv\Phi_1(R_0,\alpha_{2n},v_{r0})$, $\Phi_{2n}\equiv\Phi_2(R_0,\alpha_{2n},v_{r0})$, $\Phi_{3n}\equiv\Phi_3(R_0,\alpha_{2n},v_{r0})$, а также

$$[d\alpha_2^{(0)}(r)/dr]\big|_{R_0,\alpha_{2n}}=\alpha_{20}R_0^{-1}[T_3+$$
$$+(2^{-1}T_5-T_4)]\{4T_0-2^{-1}B_2[(\alpha_{20}/\alpha_{2n})^2+$$
$$+T_2\{T_0(\alpha_{20}/\alpha_{2n})^2-2\}^2]\}^{-1} \quad (14)$$

Дальнейшее моделирование методом Галеркина трехмерной приближенной аналитической функции $\alpha_2^{(2)}(r, \theta, z)$, проводится согласно нелинейной комбинации двумерных – $\alpha_2^{(1)}(r, \theta)$ и $\alpha_2^{(1)}(r, z)$, а зависимости $v_r^{(2)}(r, \theta, z)$, – в соответствии с аналогией для функциональной связи между $\alpha_2^{(1)}(r, \theta)$ и $v_r^{(1)}(r, \theta)$ из работы [1]. Например, в ее упрощенном варианте $v_r^{(1)}(r, \theta)=v_{r0}^{(1)}(r, \theta)\alpha_{20}/\alpha_2^{(1)}(r, \theta)$, как следствия уравнения неразрывности твердой фазы. Заметим, что функции $\alpha_2^{(1)}(r, \theta)$ и $v_r^{(1)}(r, \theta)$ из работы [1] учитывают вид эвольвенты криволинейной лопасти. Принимая во внимание значения конструктивных параметров центробежного деаэратора с эвольвентным профилем лопастей с общим их числом N=6 согласно [1]: R_0=2,70·10^{-1} м; r_0=7,00·10^{-2} м, ρ_1=1,45·10^{-1}м; ρ_2=1,95·10^{-1}м, r_{01}=9,00·10^{-2} м; r_{N1}=1,00·10^{-1} м; h=1,20·10^{-1} м, а также данные о физико-механических характеристиках каолина ГОСТ 21235 – 75: α_{20}=2,71·10^{-2}; ρ_t=2,6·10^3 кг/м^3; λ=5,1·10^5 Па; μ=3,1·10^5 Па; в том числе, угле внутреннего трения ρ_i=27°, приведем пример расчета трехмерной радиальной составляющей скорости уплотняемой твердой фазы $v_r^{(2)}(r, \theta, z)$.

Семейства поверхностей для функции $v_r^{(2)}(r, \theta, z)$ показаны на рис. 2, *а*, *б*. Видно, что возрастание радиальной и окружной координат при уменьшении вертикальной координаты тонкодисперсной среды приводит к снижению r-компоненты скорости твердого скелета. Данный результат объясняется наличием значительного изгиба лопатки и не противоречит наблюдающемуся возрастанию модуля полной скорости движения дисперсной фазы. Кроме того, можно отметить сохраняющийся характер изменения функции $v_r^{(2)}(r, \theta, z)$ в сравнении с $v_r^{(1)}(r, \theta)$ из работы [1] в условиях варьирования угловой скорости вращения лопастей. Таким образом, проведенные исследования полей составляющих скоростей твердого скелета в виде выражений (3), (8), (14) позволили получить необходимые граничные условия (12)-

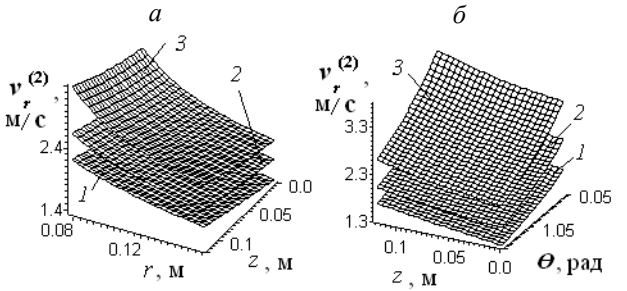


Рис. 2. Зависимость скорости $v_r^{(2)}(r,\theta,z)$ для процесса механического уплотнения каолина ГОСТ 21235–75 в центробежном устройстве с эвольвентными лопастями с учетом проскальзывания: $\alpha_{20}=2{,}71\cdot10^{-2}$; 1–$\omega_1=20{,}9$ рад/с; 2–$\omega_2=26{,}2$ рад/с; 3–$\omega_3=31{,}4$ рад/с; а) $v_r^{(2)}(r,z)$; $\theta=\theta_m=(\theta_{M1}+\theta_{M2})/2$; б) $v_r^{(2)}(r,z)$; $r=r_v=3(R_0+r_0)/4$

Fig. 2. The dependence of velocity $v_r^{(2)}(r,\theta,z)$ for the mechanic compactive process of kaolin State Standard 21235 – 75 in the centrifugal set-up with the evolvent blades taking into account the slippage: $\alpha_{20}=2.71\cdot10^{-2}$; 1–$\omega_1=20.9$ rad/c; 2–$\omega_2=26.2$ rad/c; 3–$\omega_3=31.4$ rad/c; a) $v_r^{(2)}(r,z)$; $\theta=\theta_m=(\theta_{M1}+\theta_{M2})/2$; б) $v_r^{(2)}(r,z)$; $r=r_v=3(R_0+r_0)/4$

Кафедра теоретической механики

(13) для формирования трехмерной функции порозности тонкодисперсного материала в цилиндрических координатах и оценить достаточную высоту h_∂ лопасти с помощью (11). Данные результаты могут быть использованы при инженерном проектировании центробежного устройства с криволинейными лопастями, способного работать в различных перечисленных ранее режимах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Капранова А.Б.** // Математическое моделирование. 2009. Т. 21. № 4. С. 44-58;
Kapranova A.B. // Mathematical Simulation. 2009. V. 21. N 4. P. 44-58 (in Russian).
2. **Капранова А. Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 8. С. 59-60;
Kapranova A.B. // Izv. Vyzzh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 8. P. 59-60 (in Russian).
3. **Нигматулин Ф.И.** Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука. 1978. 336 с.;
Nigmatulin F.I. Fundamentals of heterogeneous media mechanic M: Nauka. 1978. 336 p. (in Russian).

УДК 66.087.9+66.022.63

Н.В. Инюшкин, Ф.С. Югай, З.Р. Гильванова, А.Г. Титов, С.А. Ермаков

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПЕРКАРБОНАТА НАТРИЯ В ЭЛЕКТРОЦИКЛОНЕ

(Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина)
e-mail: paht@yandex.ru

Приведены результаты экспериментального исследования степени улавливания готового продукта – перкарбоната натрия (пероксокарбоната натрия, персоли) в зависимости от окружной скорости движения аэрозоля в криволинейном канале электроциклона. Показано, что степень очистки отходящего газа достигает высокой величины (вплоть до 99,9%), что позволит снизить потери продукта (степень очистки 2-ой группы циклонов 60%) в установке сухой очистки и исключить мокрую ступень на выхлопе на предприятии ОАО «Перкарбонат».

Ключевые слова: очистка газов, пылеунос, электроциклон, циклон, сушилка кипящего слоя, персоль

Перкарбонат натрия (персоль) – кристаллическое вещество с химической формулой $Na_2CO_3\cdot1{,}5H_2O_2$, плотность 2144 кг/м^3. Применяют натрия перкарбонат, в основном, в качестве отбеливателя в составе синтетических моющих средств, в текстильной и химической промышленности для окисления красителей и расшлихтовки тканей, как дезинфицирующее, бактерицидное и деконтаминирующее средство. ПДК персоли в воздухе рабочей зоны ограничивается величиной 2,0 мг/м^3.

В производстве перкарбоната натрия при сушке продукта в аппарате кипящего слоя Сш наблюдается большой пылеунос. Существующую схему трехступенчатой очистки газов от персоли иллюстрирует рис. 1. Улавливание высушенного продукта осуществляется в циклонах Ц11 и Ц12, и

Ц21, Ц22 типа СК-ЦН-34 [1] диаметром 2,4 м каждый. Циклоны имеют степень очистки до 98%, в зависимости от размера улавливаемых частиц, что отмечено авторами [2]. Степень улавливания персоли в циклонах 2-й ступени относительно низкая, составляет 60 %. Гидравлическое сопротивление циклонов составляет от 1,0 до 2,5 кПа, что вызвано особенностями монтажа подводящих газоходов. Пыль тонкодисперсная, медианный диаметр частиц из бункера 2-й ступени циклонов d_{50} = 14 мкм. Для обеспечения ПДВ установлена третья ступень мокрой очистки КОП – комбинированный очиститель пыли, после которой газы вентилятором Вн выбрасываются через выхлопную трубу Тр в атмосферу.

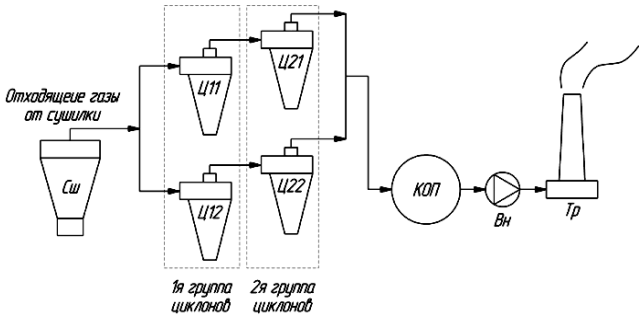


Рис. 1. Существующая принципиальная технологическая схема очистки отработанных сушильных газов
Fig. 1. The existing basic diagram of waste drying gas treatment

Целью работы являлось изучение возможности замены малоэффективных циклонов 2-й ступени очистки высокоэффективным пылеуловителем центробежно-электрического типа – электроциклоном [3].

Схема лабораторной установки изображена на рис. 2

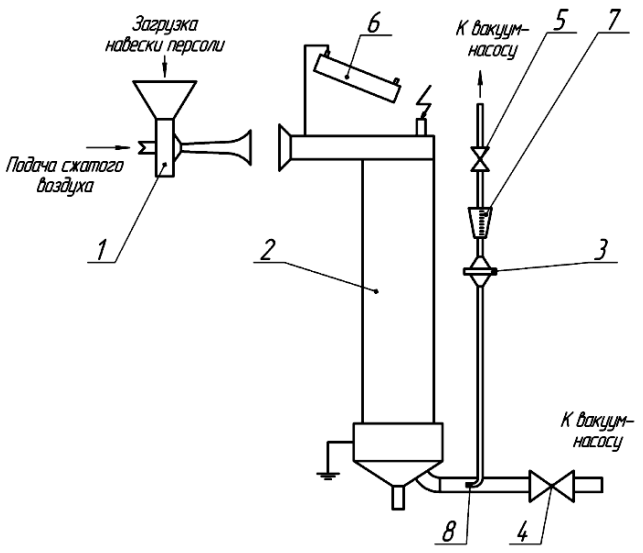


Рис. 2. Схема лабораторной установки
Fig. 2. Scheme of laboratory set up

Персоль пылеподатчиком 1 по входной трубе, снабженной измерителем расхода воздуха коллекторного типа [4] с тягонапоромером ТНЖ 6, подавалась в электроциклон 2. Уловленный продукт собирался в бункер электроциклона, а очищенный воздух поступал в вакуум-насос. Регулирование расхода воздуха через электроциклон осуществлялось вентилем 4. Отбор части очищенного газа в газозаборную трубку 8 осуществлялся с соблюдением условия изокинетичности [5]. Концентрацию пыли в воздухе на входе в аппарат определяли по массе израсходованной пыли из бункера пылеподатчика за время опыта и расходу воздуха через электроциклон. Концентрацию пыли в воздухе на выходе из электроциклона определяли методом внешней фильтрации с использованием аэрозольного фильтра АФА-ВП-18 [6], закрепленного в фильтродержателе 3, расход воздуха через фильтр настраивался по ротаметру 7 с помощью вентиля 5.

Схема электроциклона представлена на рис. 3. Аппарат состоит из цилиндрического корпуса 4 с внутренним диаметром 206 мм, центрального осадительного электрода 3 диаметром 54 мм, закручивающей поток улитки 1, в которой установлен изолятор 9, бункера 5 с пылесборником 7, и выхлопной трубы 6 с насадком 8. Система из трех коронирующих электродов 2 с фиксированными точками разряда (иглы длиной 5 мм) закреплена с помощью изоляторов 10, изготовленных из фторопласта Ф4 [7]. Запыленный воздух поступает в улитку 1 и, далее совершая вращательно-поступательные движения, проходит рабочую зону, где освобождается от пыли, и выходит через выхлопную трубу 6.

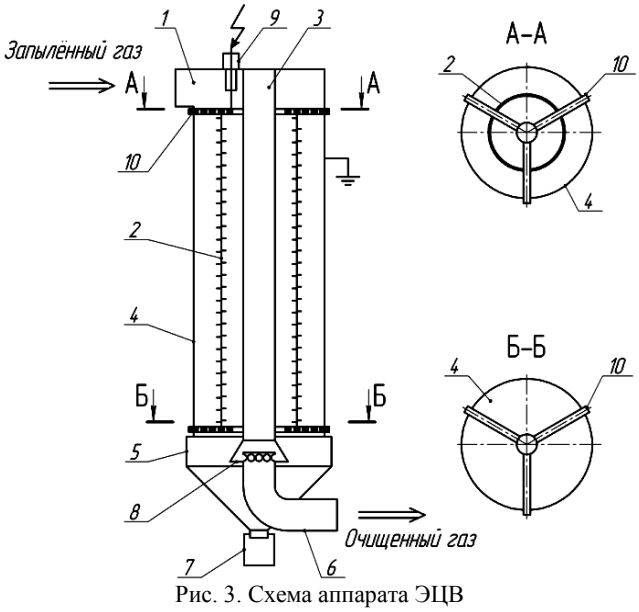


Рис. 3. Схема аппарата ЭЦВ
Fig. 3. Scheme of the ECV apparatus

Опыты проведены на продукте, уловленном в 1-й и 2-й группе циклонов с напряжением и

без напряжения при 28°С и атмосферном давлении. Результаты экспериментов представлены на рис. 4 и 5. Кривые под номером 1 – с напряжением, под номером 2 – без напряжения.

Из них видно, что достигается весьма существенное повышение степени очистки η и соответственно снижение пылеуноса (100 – η) % при совместном действии электрического и центробежного поля.

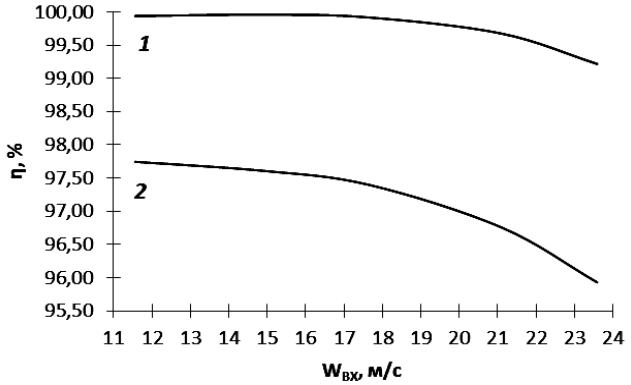


Рис. 4. Зависимость степени очистки аэрозоля от персоли из бункера 1-й группы циклонов от скорости аэрозоля $W_{ВХ}$ на входе в ЭЦВ

Fig. 4. Dependence of aerosol purification degree from persol from the bunker of the 1st cyclones step on the aerosol velosity at inlet in the ECV apparatus

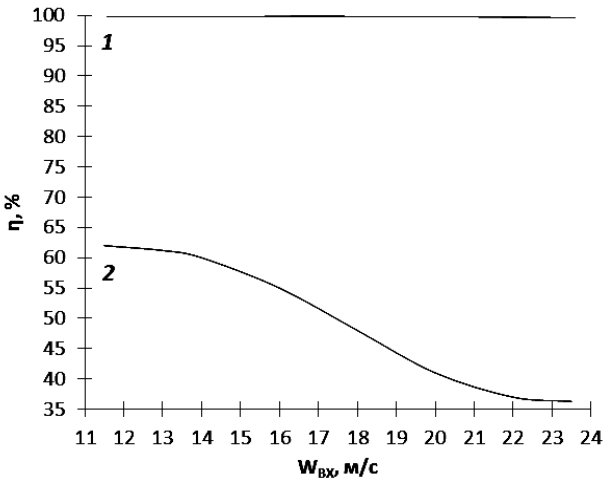


Рис. 5. Зависимость степени очистки аэрозоля от персоли из бункера 2-й группы циклонов от скорости аэрозоля $W_{ВХ}$ на входе в ЭЦВ

Fig. 5. Dependence of aerosol purification degree from persol from the bunker of the 2nd cyclones step on the aerosol velosity at inlet to the ECV apparatus

При улавливании персоли, отобранной из бункера 1-й группы циклонов (опыты под напряжением 17 кВ) достигается высокая степень очистки 99,96% при входной скорости аэрозоля вплоть до $W_{ВХ}$ = 17 м/с. При дальнейшем увеличении скорости степень очистки несколько снижается. Это связано с уменьшением времени пребывания аэрозоля в активной зоне, а также с вторичным уносом уже осажденных частиц. Эффективность центробежной очистки при $W_{ВХ}$ = 17 м/с (опыты без напряжения) составляет 97,5%, а затем снижается. Это также связано с уменьшением времени пребывания и с вторичным уносом.

Для более мелкой персоли, отобранной из бункера 2-й группы циклонов, при работе с напряжением высокая степень очистки 99,9% сохраняется во всем диапазоне входной скорости аэрозоля. В циклонном режиме (без напряжения) степень очистки резко падает от 62% при скорости 12 – 25 м/с до 35% при $W_{ВХ}$ = 23 м/с вследствие вторичного уноса персоли.

Результаты экспериментальных исследований позволяют определить размеры электроциклонов для тонкой очистки газов от персоли для каждой из ниток отдельно, а также при объединении газовых потоков после циклонов 1-й ступени очистки и установке одного электроциклона удвоенной производительности.

Размеры активной зоны электроциклона производительностью 35000 м^3/ч могут быть определены следующим образом.

Диаметр центральной трубы $d_{ЦТ}$ при скорости в выхлопной трубе равной 16 м/с составит

$$S_{ЦТ} = \frac{V}{W_{ЦТ}} = \frac{35000}{3600 \cdot 16} = 0{,}6 \text{ м}^2$$

$$d_{ЦТ} = \sqrt{\frac{0{,}608}{0{,}785}} = 0{,}9 \text{ м}$$

Площадь поперечного сечения активной зоны $S_{АЗ}$ при условной скорости газа 2,15 м/с(как в циклоне СК-ЦН-34) составит

$$S_{АЗ} = \frac{V}{W_0} = \frac{9{,}722}{2{,}15} = 4{,}5 \text{ м}^2$$

Площадь поперечного сечения корпуса аппарата S_{Σ}

$$S_{\Sigma} = S_{АЗ} + S_{ЦТ} = 4{,}5 + 0{,}6 = 5{,}1 \text{ м}^2$$

Диаметр корпуса

$$D_K = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 5{,}1}{3{,}14}} = 2{,}6 \text{ м}$$

Ширина кольцевого канала B_K между корпусом и центральной трубой

$$B_K = 0{,}5\left(2{,}6 - 0{,}9\right) = 0{,}85 \text{ м}$$

Принимаем 2 канала шириной 0,42 м

В опытной модели электроциклона с длиной активной зоны 1,23 м и межэлектродным расстоянием 0,038 м степень очистки газа 99,9% достигается при времени пребывания $\tau_{ЛАБ}$ =0,6 с. В промышленном аппарате с шириной канала 0,42 м (межэлектродное расстояние 0,21 м) время пребы-

вания должно быть увеличено в соотношении К:

$$K = \frac{0{,}21}{0{,}038} = 5{,}6$$

и должно составить

$$\tau_{ПРОМ} = \tau_{ЛАБ} \cdot K = 0{,}6 \cdot 5{,}6 = 3{,}36\,\text{с}.$$

Следовательно, длина активной зоны промышленного электроциклона должна равняться

$$H_{ПРОМ} = \frac{\tau_{ПРОМ} \cdot V}{S_{АЗ}} = \frac{3{,}36 \cdot 9{,}722}{4{,}5} = 7{,}2\ \text{м}$$

Для варианта применения одного электроциклона производительностью 70000 м^3/ч (для очистки газов от обеих ниток) аналогичные расчеты аппарата дали следующие технологические характеристики: диаметр корпуса 3,6 м, диаметр центральной трубы 1,2 м, высота активной зоны 7 м, число каналов равно 3, расстояние между осадительным и коронирующим электродом равно 0,2 м.

ПДВ персоли с очищенным газом (из регламента производства) ограничивается величиной 2 г/с или концентрацией персоли в газе 47,18 мг/м^3.

Эксперимент показал, что конечная концентрация персоли в газе на выходе из электроциклона составляет 1,03 мг/м^3. При расходе аэрозоля 70000 м^3/ч выброс продукта равен 7000·0,00103/ /3600 = 0,02 г/с. Это меньше ПДВ в 100 раз.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Как показали экспериментальные исследования, в электроциклоне достигается высокая степень очистки (до 99,9%).

Замена циклонов 2-й ступени очистки электроциклоном позволит снизить выбросы продукта до 0,02 г/с, что значительно ниже ПДВ, равному 2 г/с. Можно исключить мокрую ступень очистки.

Результаты проведенных экспериментальных исследований позволяют рекомендовать электроциклон в качестве аппарата второй ступени сухой тонкой очистки отходящих газов из сушилки КС.При этом на каждой нитке можно установить электроциклон с диаметром корпуса 2,6 м с длиной активной зоны 7,2 м, либо один аппарат для обеих ниток диаметром 3,6 м с длиной активной зоны 7 м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Циклоны НИИОГАЗ. Руководящие указания по проектированию, изготовлению, монтажу и эксплуатации. / Под ред. Т. Спирина. Ярославль: Верхне-Волжское кн. изд-во. 1971. 95 с.
   Cyclones of NIIOGAZ. Instructions on designing, production, installation and operation. / Ed. T. Spirin. Yaroslavl: Verhne-Volzhskoe kn. izd-vo. 1971. 95 p. (in Russian).
2. **Голованчиков А.Б., Сафронов Е.В., Карпова О.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 6. С. 77-80.
   Golovanchikov A.B., Safronov E.V., Karpova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol 2000. T. 43. N 6. P. 77-80 (in Russian).
3. http://www.ivdon.ru/magazine/latest/n4y2011/524/
4. **Гордон Г.М., Пейсахов И.Л.** Контроль пылеулавливающих установок. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Металлургия. 1973. 384 с.;
   Gordon G.M., Peiysakhov I.L Control of dust collecting devices. M.: Metallurgiya.1973. 384 p. (in Russian).
5. **Идельчик И.Е**. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. / Под ред. М.О. Штейнберга. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение. 1992. 672 с.;
   Idel'chik I.E. Handbook on hydravlic resistences. / Ed. M.O. Shteiynberg. M.:Mashinostroenie. 1992. 672 p. (in Russian).
6. **Бабиченко Л.Г.** Фильтры АФА. Каталог. М.: ЦНИИатоминформ. 1987;
   Babichenko L.G. Filters AFA. Catalog. M.: CNIIatominform. 1987. (in Russian).
7. **Гарбар М.И., Акутин М.С., Егорова Н.М.** Справочник по пластическим массам. Том 1. М.: Химия. 1967. 462 с.;
   Garbar M.I., Akutin M.S., Egorova N.M. Handbook on plastics. M.: Khimiya. 1967. V. 2. 462 p. (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

УДК 547.979.733

О.В. Алексеева*, Н.А. Багровская*, А.В. Носков*, В.В. Кузнецов**

СТРУКТУРНЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНОМ

(*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
**Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ova@isc-ras.ru

Получены пленки атактического полистирола, модифицированного малыми количествами фуллеренов (до 1 масс. % C_{60}). Методом дифракции рентгеновских лучей установлены размеры кристаллических областей и значения персистентной длины и сегмента Куна в исследованных композитах. Изучена кинетика сорбции ионов меди исходными и модифицированными полистирольными пленками из водных растворов электролитов. Установлено, что эффективность сорбции на модифицированном полимере значительно возрастает по сравнению с немодифицированным.

Ключевые слова: полистирол, фуллерены, рентгеновская дифракция, сорбция, кристаллиты, персистентная цепь

Композиты полимеров с фуллеренами имеют широкие перспективы практического применения в различных областях промышленности, медицине, фармакологии. Это обусловлено тем, что модифицирование полимеров наночастицами углерода существенно улучшает их физико-химические свойства – оптические, механические, каталитические и способствует приобретению новых, например, биологической активности [1]. Фуллеренсодержащие материалы можно получить в процессе синтеза полимера, при этом фуллерен ковалентно присоединяется к полимерной макромолекуле. Другой возможный способ заключается в растворении фуллерена и полимера в органическом растворителе, хорошо растворяющем оба компонента, с последующим удалением растворителя. Предполагают, что в этом случае связь макромолекул полимера с фуллеренами осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия.

Физико-химические свойства композитов, содержащих от 1 до 10 масс. % фуллерена, достаточно хорошо изучены [2]. В то же время ряд авторов [3-6] отмечает, что добавки углеродных наночастиц в малых количествах (менее 1 масс. %) также оказывают существенное влияние на структуру и свойства полимеров различной природы. Исследование свойств таких композитов имеет не только научное, но и практическое значение. Например, при разработке пленочных композиционных материалов целевого назначения, в частности сорбентов, экономически целесообразно использование именно небольших количеств дорогостоящего модификатора – фуллерена. При этом необходимо отметить, что сорбционные свойства фуллеренсодержащих полимерных материалов изучены недостаточно.

Среди большого числа высокомолекулярных соединений можно выделить полистирол (ПС), способный связывать значительное количество фуллерена за счет нековалентного взаимодействия. Кроме того, сополимеры стирола и дивинилбензола являются сырьем для промышленного производства катионитов. Поэтому композиты на основе полистирола, модифицированного сорбционно-активными наночастицами углерода, могут существенно расширить ассортимент сорбентов.

Цель настоящей работы – изучение влияния малых добавок фуллеренов (до 1 масс. %) на структуру и сорбционные свойства композитов на основе полистирола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследовании были выбраны атактический полистирол (“Aldrich”, Germany) со среднечисловой молекулярной массой $M_n=1{,}4\cdot10^5$ и полидисперсностью $M_w/M_n=1.64$ и фуллерен (C_{60}) – продукт фирмы «Фуллереновые технологии» (Санкт-Петербург, Россия). Растворы фуллеренов в *о*-ксилоле (концентрация C_{60} в диапазоне 0÷0.18 г/л) готовили гравиметрически. В полученные растворы помещали навески полистирола (17 масс. % ПС) и образовавшиеся смеси перемешивали. Пленки получали методом полива приготовленных растворов, содержащих ПС и C_{60}, на стеклянную подложку с последующим выдерживанием на воздухе при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Содержание фуллеренов в композитах варьировали от 0 до 1 масс. %.

Рентгеноструктурные исследования пленок проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 (из-

лучение МоК$_\alpha$, λ=0.071 нм, монохроматизированное Zr-фильтром), модернизированном для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состояниях, по методу Дебая-Шеррера [7] в диапазоне углов (2θ) от 1° до 30°. Обработку экспериментальных результатов проводили после нормировки интенсивности на фоновое рассеяние; образец немодифицированной полистирольной пленки был выбран в качестве стандартного. Для количественного анализа полученных данных использовали формулу Шерера [8], связывающую размер кристаллита с уширением рефлекса:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \qquad (1)$$

где L – размер кристаллита; λ – длина волны излучения; θ – брегговский угол; K=0.9 – коэффициент формы; β – величина уширения, определяемая на половине высоты пика.

Малоугловую область рентгенограмм анализировали с использованием координат Кратки (S, $S^2I(S)$), где $S = 4\pi \sin\theta / \lambda$ – модуль волнового вектора излучения, λ – длина волны рентгеновского излучения; 2θ – угол рассеяния; $I(S)$ – интенсивность рассеяния.

Кинетику сорбции ионов Cu(II) из водных растворов $CuSO_4$ изучали методом обмена ионов между сорбентом и раствором ограниченного объема в статическом режиме при 293 К [9]. В пробирки вносили навески полимера (m) по 0,05 г, затем приливали равные объемы (V) по 5 мл водного раствора сульфата меди с одинаковой концентрацией и выдерживали от 10 мин до 1 суток при перемешивании. Исходная концентрация (C_o) ионов металла в растворе составляла $7\cdot10^{-5}$моль/л. Через определенные промежутки времени (τ) раствор отфильтровывали и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов Cu(II) (C_τ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре “Сатурн”. Количество сорбированных ионов металла A_τ за период времени τ рассчитывали по формуле:

$$A_\tau = \frac{C_0 - C_\tau}{m} \cdot V. \qquad (2)$$

Относительная погрешность при определении величины A_τ не превышала 7 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные полистирольные и композиционные пленки толщиной 60÷80 мкм были прозрачны, с достаточной механической прочностью. Образцы модифицированного полимера имели светло-фиолетовую окраску, интенсивность которой зависела от концентрации углеродных наночастиц. Немодифицированные пленки были бесцветные.

Результаты исследования рассеяния рентгеновских лучей полистирольными и композиционными пленками с различным содержанием фуллеренов представлены на рис. 1. На дифрактограммах всех полученных образцов имеется рефлекс с максимумом при 5.2 град (2θ), что соответствует наличию кристаллических областей в аморфном материале. Уширение рентгеновских рефлексов может быть обусловлено малыми размерами кристаллитов и их дефектностью [8].

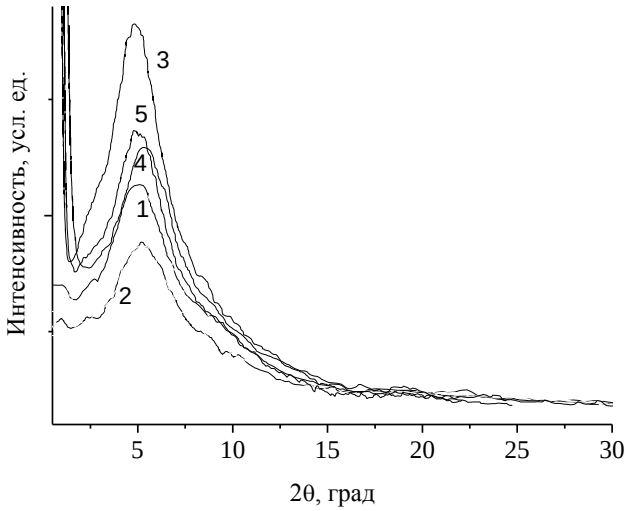


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для композиционных пленок с различным содержанием фуллеренов, масс. %: 0 (*1*); 0.03(*2*); 0.1(*3*); 0.5(*4*); 1(*5*)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the composition films with different content of C60, wt. %: 0 (1); 0.03 (2); 0.1(3); 0.5(4); 1(5)

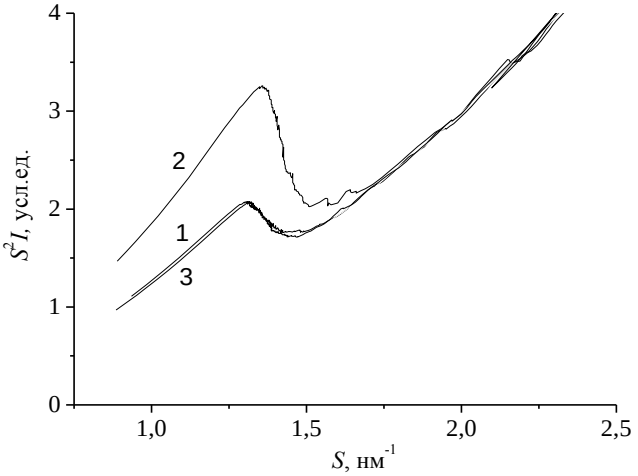


Рис. 2. Рентгенограммы малоуглового рассеяния в координатах Кратки для композиционных пленок с различной концентрацией C_{60}, масс. %: 0 (*1*); 0.0004 (*2*); 0.03 (*3*)

Fig. 2. Small-angle diffraction patterns in Kratky’s coordinates for the composition films with different concentrations of C60, wt. %: 0 (*1*); 0.0004 (*2*); 0.03 (*3*)

Сходный характер кривых рассеяния разными по составу композитами (рис. 1) не отражает возможных изменений структуры ПС пленки при допировании фуллеренами. Поэтому для выявления этих изменений были определены разме-

ры кристаллических областей (L) в зависимости от содержания C_{60}. Результаты расчетов, проведенных с использованием формулы (1), приведены в таблице. Как видно, если концентрация фуллеренов в пленке не превышает 0.03 масс. %, то величина L составляет 0.70÷0.76 нм. Существенно больший размер кристаллитов (1.21÷1.29 нм) имеет место при концентрации C_{60} 0.1÷1 масс. %. Такое увеличение L вполне согласуется с тем фактом, что при содержании фуллеренов больше 0.1 масс. % доминируют эффекты межмолекулярного взаимодействия фуллерена с полистиролом, что приводит к сшивке полимерных цепей [6] и отражается в росте температуры стеклования композита [10].

Анализ малоугловой области рентгенограмм был проведен на основе модели Кратки-Порода, предложенной для описания конформационных движений в персистентных (червеобразных) полимерных цепях [11]. Для математической обработки экспериментальных данных использовались координаты Кратки (S, $S^2I(S)$) (рис. 2).

Таблица

Размеры кристаллитов в зависимости от состава композита

***Table.* Sizes of the crystallites in films with different composition**

Концентрация C_{60}, масс. %	β, град	L, нм
0	5.03	0.728
0.0004	4.85	0.756
0.001	5.15	0.712
0.003	5.20	0.705
0.01	5.16	0.710
0.03	5.22	0.702
0.1	2.85	1.286
0.5	3.01	1.218
1	2.91	1.259

Необходимо отметить, что в соответствии с [11], для идеальной персистентной цепи зависимость в координатах (S, $S^2I(S)$) должна характеризоваться плавным переходом от гауссовской аппроксимации (при малых значениях S) к приближению «жесткого стержня» (при больших значениях S). Однако, как видно из рис. 2, для изученных композиционных пленок этого не наблюдается: приведенные кривые имеют максимумы и минимумы. По-видимому, немонотонный характер этих зависимостей обусловлен ограничениями на внутренние углы вращения звеньев в полимере [11, 12].

В области относительно больших значений S (S>1.75 нм$^{-1}$) кривые, отвечающие различным концентрациям фуллерена в композите, имеют линейный вид и практически совпадают (рис. 2). Такой вид зависимости S-S^2I соответствует рассеянию жестким стержнем [11]. Точка перехода к линейной асимптотике наблюдается при S^*=1.50÷1.65 нм$^{-1}$ в зависимости от состава пленки. Значение S^* позволяет оценить персистентную длину цепи a и сегмент Куна l по формулам [11]:

$$a = \frac{1.91}{S^*}, \quad (3)$$

$$l = 2a. \quad (4)$$

Для изученных полимерных композитов величины персистентной длины цепи и сегмента Куна составили a=1.16÷1.27 нм и l=2.32÷2.54 нм соответственно. Полученные данные хорошо согласуются с литературными. В частности, согласно [13, 14], для немодифицированного полистирола персистентная длина цепи равна 1.0÷1.4 нм (в зависимости от условий). Таким образом, малые добавки C_{60} не изменяют существенно термодинамическую гибкость полистирольных цепей.

Влияние фуллерена на локальные деформации структуры полистирола, выявленное в ходе рентгеноструктурных исследований, вероятно, может проявляться в изменении физико-химических свойств полимера. В настоящей работе для количественной оценки таких изменений были использованы сорбционные характеристики исходной и модифицированных фуллереном ПС пленок по отношению к ионам меди.

На рис. 3 представлены кинетические кривые процесса сорбции меди на ПС и композиционных пленках с различным содержанием C_{60}. Видно, что сорбционное равновесие при распределении ионов Cu(II) между раствором и немодифицированной ПС достигается примерно за 35 мин после начала сорбции, о чем свидетельствует постоянство концентрации ионов меди ($A_\tau \rightarrow A$= =const) в фазе сорбента при контакте фаз в течение 24 часов (рис. 3, кр. 1). При переходе от немодифицированной пленки к композиционным образцам наблюдается сокращение времени установления равновесия до 20 мин (рис. 3, кр. 5) для композита, содержащего 0.1 масс. % фуллерена.

Количество поглощенного металла (A) в значительной степени зависит от содержания наночастиц в пленке (рис. 4). Немодифицированная ПС пленка и композит с концентрацией C_{60} 0.01 масс. % поглощают примерно одинаковое количество ионов Cu(II). С ростом доли наночастиц до 0.03 масс. % эффективность сорбции возрастает примерно в 4.5 раза по сравнению с ПС пленкой. Улучшение сорбционно-кинетических характеристик фуллеренсодержащего полистирола, по сравнению с исходным полимером, по-видимому, связано с ростом концентрации активных сорбцион-

ных центров и увеличением удельной поверхности в результате модифицирования.

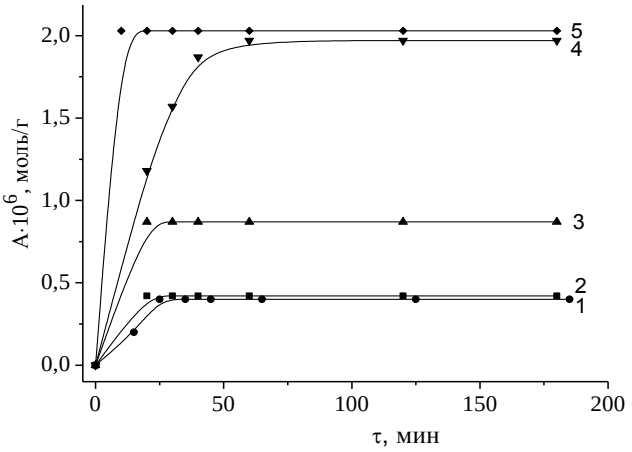


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов меди композиционными пленками с различным содержанием фуллеренов, масс. %: 0 (*1*); 0.01 (*2*); 0.02 (*3*); 0.03 (*4*); 0.1 (*5*)
Fig.3. Kinetic curves of copper ions sorption for the composition films with different content of C_{60}, wt. %: 0 (*1*); 0.01 (*2*); 0.02 (*3*); 0.03 (*4*); 0.1 (*5*)

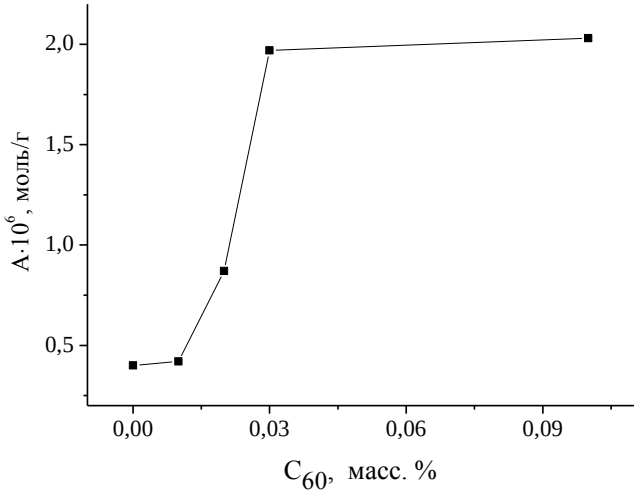


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости от состава композиционной пленки
Fig. 4. Dependence of the sorption capacity on the composition of film

Дальнейшее увеличение содержания фуллерена в композите до 0.1 % существенно не влияет на эффективность сорбционного процесса (рис. 4). Вероятно, это можно объяснить тем, что при более высоком содержании C_{60} в композите происходит агрегация наночастиц с потерей специфических свойств нанообъектов [4].

ВЫВОДЫ

1. При допировании атактического полистирола фуллеренами (0.1÷1 масс. % C_{60}) увеличиваются размеры кристаллических областей по сравнению с образцами немодифицированного полимера.

2. Эффективность сорбции ионов меди и сорбционная емкость существенно возрастают при модифицировании полистирола малыми (до 0.1 масс. %) добавками фуллеренов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Караулова Е.Н., Багрий Е.И.** // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979-998;
   Karaulova E.N., Bagriy E.I. // Uspekhi Khimii. 1999. V. 68. N 11. P. 979-998 (in Russian).
2. **Евлампиева Н.П., Дмитриева Т.С., Меленевская Е.Ю., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И**. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 447-455;
   Evlampieva N.P, Dmitrieva T.S., Melenevskaya E.Yu., Zaitseva I.I., Ryumtsev E.I. // Vysokomolek. Soed. A. 2007. V. 49. N 3. P. 447-455 (in Russian).
3. **Окатова Г.П., Свидунович Н.А.** // Рос. хим. ж. 2006. Т. 50. № 1. С. 68-70;
   Okatova G.P., Svidunovich N.A. // Ross. Khim. Zh. 2006. V. 50. N 1. P. 68-70 (in Russian).
4. **Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П.** // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 8. С. 1572-1584;
   Badamshina E.R., Gafurova M.P. // Vysokomolek. Soed. B. 2008. V. 50. N 8. P. 1572-1584 (in Russian).
5. **Алексеева О.В., Багровская Н.А., Кузнецов В.В., Кузьмин С.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С.12-16;
   Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Kuznetsov V.V., Kuzmin S.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 12. P. 12-16 (in Russian).
6. **Гладченко С.В., Полоцкая Г.А., Грибанов А.В., Згонник В.Н.** // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72. Вып. 1. С. 105-109;
   Gladchenko S.V., Polotskaya G.A., Gribanov A.V., Zgonnik V.N. // Zhurn. Tekhn. Fiziki. 2002. V. 72. N 1. P. 105-109 (in Russian).
7. **Guinier A.** X-ray diffraction: In crystal, imperfect crystal, and amorphous bodies. N.Y.: Dover Publication. 1994. 378 p.
8. **Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 96 с.;
   Martynov M.M., Vylegzhanina K.A. Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 96 p. (in Russian).
9. **Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.** Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия. 1980. 336 с.;
   Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Complexing ion exchangers. M.: Khimiya. 1980. 336 p. (in Russian).
10. **Alekseeva O.V., Barannikov V.P., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V.** DSC investigation of the polystyrene films filled with fullerene. // J. Therm. Anal. Calor. 2012. in press.
11. **Svergun D.I., Feigin L.A.** Structure analysis by small angle X-ray and neutron scattering. N.Y.: Plenum Press. 1987. 335 p.
12. **Kirste V.R.G.** // Die Makromolekulare Chemie. 1967. B. 101. N 1. S. 91-103.
13. **Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.** Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1989. 344 с.;
   Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. Statistical physics of macromolecules. M.: Nauka.Gl. red. fiz.-mat. lit. 1989. 344 p. (in Russian).
14. **Тугов И.И, Кострыкина Г.И.** Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989. 432 с.;
   Tugov I.I., Kostrykina G.I. Chemistry and physics of polymers. M.: Khimiya. 1989. 432 p. (in Russian).

УДК 677.027.4.047.42:677.042.2

И.А. Муравьев, М.Н. Кротова, А.А. Васильев, В.А. Фирсова, О.И. Одинцова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СОСТОЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В КРАСИЛЬНОЙ ВАННЕ

(Ивановский государственный химико-технологический угиверситет)
e-mail: odolga@yandex.ru

Исследовано влияние неионогенных, псевдокатионных и катионных ПАВ на состояние дисперсных красителей в красильной ванне. Установлена эффективность применения для увеличения растворимости дисперсных красителей производных третичных аминов – оксипав А и оксамин-оксида КМ- 7.

Ключевые слова: дисперсные красители, солюбилизация, поверхностно-активные вещества, спектры поглощения

Изменять состояние дисперсных красителей в красильном составе способны поверхностно-активные вещества различной природы посредством солюбилизации малорастворимого красящего вещества за счет предварительного образования коллоидной системы, частицы которой способны поглощать данный краситель. Солюбилизационная способность поверхностно-активных веществ является одним из решающих факторов перевода дисперсных красителей в коллоидно-растворимое состояние, обеспечивающее более глубокое и равномерное окрашивание химических волокон [1-4].

В настоящей работе исследовано влияние новых биоразлагаемых поверхностно-активных веществ, являющихся новейшими разработками ОАО Волгодонского научно-исследовательского института ПАВ и производственного объединения ТОС г. Долгопрудный, на состояние дисперсных красителей в красильном составе.

С целью оценки характера взаимодействия поверхностно-активных веществ с дисперсными красителями были изучены спектры поглощения дисперсного фиолетового К в водных растворах ПАВ различной природы с концентрацией 1-5 г/л, а также в 50 %-ом водном растворе ацетона, взятого в качестве эталона молекулярно-дисперсного состояния красителя в растворе.

Так как техническая форма дисперсных красителей содержит в своем составе до 50% диспергаторов, которые мешают выявить влияние концентрации и природы исследуемого ПАВ на солюбилизацию дисперсных красителей вследствие образования смешанных мицелл, для достоверности проводимого эксперимента использовался краситель, предварительно очищенный многократной перекристаллизацией из ацетона.

Как правило, между химической природой, структурой ПАВ и их солюбилизирующей способностью не существует простой зависимости (таблица).

Для дисперсного фиолетового К появляется батохромный сдвиг характерных полос поглощения в водных растворах ПАВ по сравнению со спектрами в воде (таблица). Величина этого сдвига составляет 3-14 нм, что свидетельствует о взаимодействии компонентов в системе и увеличении количества красителя в мономолекулярной форме. Максимальная величина батохромного сдвига наблюдается при введении в систему производных третичных аминов – оксипав А и оксамин-оксида КМ-7, четвертичных аминов – катамина АБ, и взятого в качестве образца сравнения производного оксиэтилированного жирного спирта – синтанола БВ.

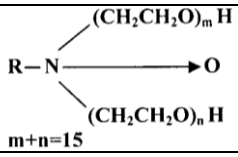
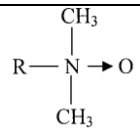
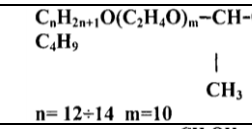
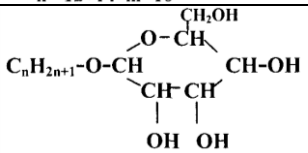
С увеличением концентрации поверхностно-активных веществ происходит рост оптической плотности растворов при максимуме поглощения, что связано с увеличением содержания мономолекулярной фракции красителя в системе. Это можно с достаточной степенью убедительности объяснить возникновением в растворе более сложных мицеллярных образований, например, типа «стопка монет – столбик» наиболее характерных для неионогенных поверхностно-активных веществ. Растворяющая емкость таких систем значительно повышается и краситель в водном растворе поверхностно-активного вещества, при таких концентрациях, в значительной степени переходит в мономолекулярное состояние. Наиболее эффективно солюбилизируют дисперсный фиолетовый К оксамин-оксид КМ-7 и оксипав А (таблица).

Результаты выполненных исследований показывают, что увеличению содержания красителя в мономолекулярной форме в большей степени способствуют аминоксиды (оксамин-оксид КМ-7 и оксипав А), ранее не использовавшиеся в текстильных процессах, что позволяет их рекомендовать в качестве ТВВ для интенсификации термозольных способов крашения целлюлозно-полиэфирных тканей.

Таблица

Спектрофотометрические характеристики солюбилизации дисперсного фиолетового К поверхностно-активными веществами

***Table.* Spectrophotometric characteristics of dispersible violet K solubilization with surfactants**

Наименование ПАВ	Особенности структуры	Структурная химическая формула	Концентрация ПАВ, г/л	Величина батохромного сдвига максимума поглощения хромофора, $\Delta\lambda$, нм	Прирост оптической плотности, %
Оксамин-оксид КМ-7	Разветвленная	 m+n=15	2	10,5	485
			5	13,5	902
Алкапав 16.30	Линейная	C_nH_{2n+1}–$N^+(CH_3)_3$–Cl^- n =10–16	2	8,5	265
			5	11,5	1160,8
Оксипав А	Разветвленная		2	10,5	486,6
			5	12,5	741
Синтанол БВ	Линейная	 n= 12÷14 m=10	2	10	490,7
			5	12,5	741
Глюкопон 215	Линейная с бензольным кольцом		2	5	118,6
			5	10	248,5
Катамин АБ	Линейная	$[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$ n=10–18	2	13	468
			5	14	601
Ацетон	-	-	500	5,5	2383,5

ЛИТЕРАТУРА

1. **Одинцова О.И., Кротова М.Н., Куваева Е.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 65;
2. **Odintsova O.I., Krotova M.N., Kuvaeva E.Yu.** // Izv. Vyssh.Uchebn.Zaved.Khim.Khim.Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 65 (in Russian).
3. **Догадкина Н.А., Одинцова О.И.** // Сб. тр. 8-й междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново. 2001. С. 232;
4. **Dogadkina N.A., Odintsova O.I.** // Proceedings of the 8th International Conf. «Problems of solvatation and complexation in solutions». Ivanovo. 2001. P. 232 (in Russian).
5. **Догадкин Н.А., Одинцова О.И., Мельников Б.Н.** // Сб. тр. МНТК «Прогресс - 2001». Иваново. 2001. С. 132;
6. **Dogadkin N.A., Odintsova O.I., Melnikov B.N.** // Proceedings of ISTC «Progress – 2001». Ivanovo. 2001. P. 132 (in Russian).
7. **Миттел К.** Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии М.: Мир. 1980. 598 с.;
8. **Mittel K.** Micellization, solubilization and microemulsions. M.: Mir. 1980. 598 p. (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра химической технологии волокнистых материалов

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 628. 543+668. 545

Л.В. Минаевская, Н.А. Щеголихина

ЛИГНИН В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ПРИ ОЧИСТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

(Дальневосточный федеральный университет)
e-mail:minaevskaylv@mail.ru, shegolihinana@mail.ru

Представлены результаты исследования процессов статической и динамической сорбции нефтепродуктов и фенолов на лигнине, который является побочным продуктом гидролизного производства. Показана возможность использования лигнина, как недорого сорбента, в процессах очистки сточных вод с достаточно высокими значениями степени очистки.

Ключевые слова: лигнин, сорбция, нефтепродукты, фенолы, очистка, сточные воды

Вопросы экологии и охраны окружающей среды предполагают использование в современной технологии малоотходного производства. Особую актуальность имеет утилизация побочных продуктов химической промышленности и удаление из промышленных и сточных вод нефтепродуктов и фенолов. Отходы переработки древесины используются с целью получения новых сорбентов [1]. Одним из побочных продуктов целлюлозного и гидролизного производства является лигнин − полимер древесины ароматической природы с фенилпропановой структурной единицей. Природная полимерная структура в сочетании с широким спектром ионогенных группировок обусловливает наличие сорбционной способности лигнина к различного рода загрязнителям, в том числе органическим.

СОРБЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Лигнин как сорбент можно применять для предварительной очистки сточных и льяльных вод с высоким содержанием нефтепродуктов [2]. При исследовании статической и одноступенчатой динамической сорбции содержание нефтепродуктов оставалось гораздо выше предельно допустимой концентрации (ПДК=0,2 мг/л) для природных вод открытых пресных и соленых водоемов. Для увеличения глубины очистки воды с целью достижения указанной ПДК была использована установка с 2-х и 3-х стадийной фильтрацией. В качестве фильтра использовался предварительно отмытый и высушенный лигнин гидролизного биохимического завода г. Лесозаводска Приморского края. Модельные системы, из которых проводилась сорбция нефтепродуктов, готовились на основе дистиллированной воды и дизельного топлива, с концентрацией нефтепродукта − C_0, мг/л. Для исследования использовалась установка, представленная на рис. 1.

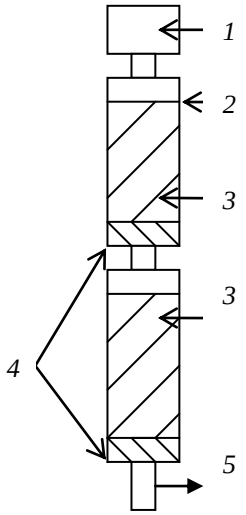


Рис. 1. Схема фильтрационной установки; *1*– сосуд с модельной системой; *2* –стеклянная колонка диаметром 50 мм; *3* – лигнинные фильтры, массой 5 и 10 г; *4* – слой стекловаты; *5* – вакуумный насос

Fig. 1. Scheme of filter device; *1* - vessel with model system; *2* - glass column, the diameter is 50 mm; *3* - lignin filters, mass is 5g and 10 g; *4* - layer of glass-wool; *5* - vacuum pump

Для поддержания постоянной скорости фильтрации создавалось разрежение 2 кПа. Скорость фильтрации была равна 3 л/ч или $3{,}17\cdot10^{-2}$ $м^3/(м^2\cdot с)$.

Объем фильтрата составлял 2 л. Определялась концентрация нефтепродуктов на выходе из установки (C, мг/л) по известной методике гравиметрического анализа [3]. По количеству сорбированных нефтепродуктов (ΔC, мг/л) была рассчитана степень очистки воды (η, %) и средняя сорбционная емкость лигнина по нефтепродуктам (E, мг/г) в мг нефтепродукта на 1 г сухого лигнина. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сорбция нефтепродуктов при многоступенчатой фильтрации: I – две стадии; II – три стадии
***Table 1.* Sorption of petrochemicals at multistage filtering: I - two steps; II - three steps**

	C_0, мг/л	C, мг/л	ΔC, мг/л	η, %	E, мг/г
I	15,0	0,45	14,55	97,0	14,5
	7,5	0,30	7,20	96,0	0,48
	3,7	0,20	3,50	94,6	0,23
II	15,0	0,35	14,65	97,7	-
	7,5	0,20	7,30	97,3	-
	3,7	0,20	3,50	94,6	-

Как показали исследования, многостадийной фильтрацией можно достичь верхнего предела ПДК по нефтепродуктам. Применение лигнина для более глубокой очистки сточных и природных вод не эффективно. Использование 3-х стадийной фильтрации дает наилучший результат с остаточной концентрацией нефтепродуктов 0,2 мг/л или степенью очистки воды 97 – 94 % для растворов с концентрацией нефтепродуктов более 3,70 мг/л.

СОРБЦИЯ ФЕНОЛОВ

Склонность лигнина к процессам конденсации [4] была положена в основу исследования удаления фенолов из сточных вод с помощью лигнина как сорбента. Из многих методов обесфеноливания вод [5] самым эффективным является адсорбционный. Но использование высокоэффективных синтетических ионитов весьма дорого и требует последующей регенерации сорбента. Лигнин является недорогим сорбентом и после сорбции на нем фенолов может быть использован как сырье в процессах получения лигнофенолформальдегидных смол [4].

В данной работе был исследован процесс сорбции в статических и динамических условиях. Модельные системы, из которых проводилась сорбция фенолов представляли собой водные растворы: а) одноатомного фенола C_6H_5OH; б) двухатомного фенола (резорцина, 1,3 диоксибензола) $C_6H_5(OH)_2$. Марка реактивов – «ч.д.а.», концентрация модельной системы – C_0, мг/л.

Статическая сорбция фенолов. В объем модельной системы (200 мл) вносилось 5 г промытого и высушенного лигнина. Время экспонирования при периодическом перемешивании составляло 2 часа при 293 К. Равновесная концентрация фенола и резорцина (C, мг/л) в системе определялась методом прямой фотометрии [3]. Была рассчитана величина адсорбции (a, мг сорбтива на 1 г сорбента) по формуле: $a = (C_0 - C)V/m$; V – объем системы; m – масса адсорбента (лигнина). Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Статическая сорбция фенола и резорцина на лигнине
***Table 2.* Static sorption of phenol and resorcin on lignin**

Сорбция фенола				
C_0, мг/л	30	25	20	15
C, мг/л	13,9	9,3	6,2	4,4
a, мг/г	0,64	0,63	0,55	0,42
η, %	53,7	62,8	69,0	70,7
Сорбция резорцина				
C_0, мг/л	30	25	20	15
C, мг/л	8,8	5,6	3,9	2,3
a, мг/г	0,85	0,78	0,65	0,51
η, %	70,7	77,6	80,5	84,7

По величине адсорбции была рассчитана средняя сорбционная емкость лигнина по фенолу (E = 640 мг/кг) и по резорцину (E = 840 мг/кг), что сравнимо с адсорбционной емкостью торфяного шлака [5].

Динамическая сорбция фенолов. Так как исследование статической сорбции фенолов выявило высокую сорбционную емкость лигнина по фенолам, то представляло интерес изучение сорбции фенолов в динамике. Для этого использовалась установка приведенная на рис. 1, с той лишь разницей, что сорбция была одностадийной и без наложения вакуума. В качестве модельных систем были использованы растворы фенола с концентрациями: C_0= 0,45 мг/л (система A), C_0= 0,96 мг/л (система B) и водный раствор резорцина с концентрацией C_0= 16 мг/л (система D). Скорость фильтрации была постоянной и составляла $0{,}53 \cdot 10^{-3}$ м^3/(м^2·с). При такой скорости фильтрации, очевидно, величина сорбционной емкости лигнина будет иметь тот же порядок, что и в статических условиях. Объем пропущенного фильтрата (V, л) в сумме составил 1,2 л. При фильтровании последовательно отбирались пробы по 0,2 л и анализировались на содержание фенола. В результате были получены данные, характеризующие степень поглощения фенолов (η, %) (рис. 2) и кинетику сорбции (табл. 3).

Как показывают результаты при использовании мало концентрированных модельных систем (менее 0,5 мг/л) степень поглощения фенола и

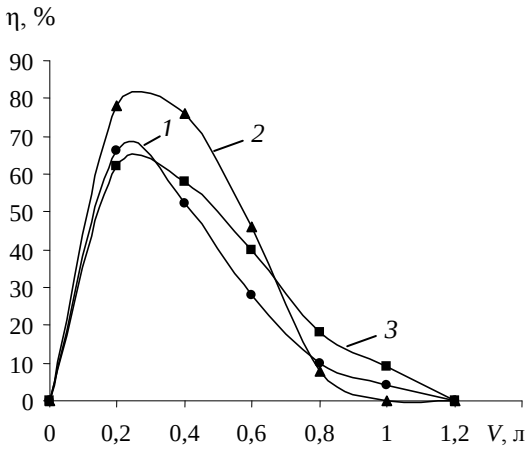


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения фенолов лигнином: *1* – система A; *2* – система B; *3* – система D

Fig. 2. Kinetic curves of phenol absorption with lignin: *1*- system A; *2*- system B; *3* - system D

Таблица 3

Динамическая сорбция фенола и резорцина на лигнине
***Table 3.* Dynamic sorption of phenol and resorcin on lignin**

Система	A	B	D
V, л	*C*, мг/л	*C*, мг/л	*C*, мг/л
0,2	0,15	0,21	6,08
0,4	0,23	0,23	6,72
0,6	0,32	0,52	9,60
0,8	0,40	0,88	13,12
1,0	0,43	095	14,56
1,2	0,45	0,96	16,0

Кафедра общей и неорганической химии

резорцина весьма велика (до 70%). Это указывает на высокое химическое сродство сорбтива и сорбента, и свидетельствует о возможности и перспективности использования лигнина как весьма недорого сорбента в процессах обесфеноливания промышленных и сточных вод. Применение лигнина в качестве сорбента это один из способов утилизации лигнина как отхода целлюлозной и гидролизной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Комарова Л.Ф., Сомин В.А., Фогель А.А**. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 116-119;
Komarova L.F., Somin V.A., Fogel A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 12. P. 116-119 (in Russian).
2. **Минаевская Л.В., Калинина Т.А.** // Проблемы естествозн. и производства. Владивосток. 1995. Вып. 15. Сер. 5. С. 76-77;
Minaevskaya L.V., Kalinina T.A. // Problemy estestvoznaniya i proizvodstva. Vladivostok. 1995. N 15. Ser. 5. P. 76-77 (in Russian).
3. **Лурье Ю.Ю., Рыбников А.И.** Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия. 1974. 336 с.;
Lurie Yu.Yu., Rybnikov A.I. Chemical analysis of industrial sewage. M.: Khimiya. 1974. 336 p. (in Russian).
4. **Чудаков М.И**. Промышленное использование лигнина. М.: Лесн. пром-ть. 1983. 200 с.;
Chudakov M.I. Industrial use of lignin. M.: Lesn. promyshlennost. 1983. 200 p. (in Russian).
5. **Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы.** М.: Химия. 1974. 376 с.;
Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. Phenols. M.: Khimiya. 1974. 376 p. (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 372.854

А.Н. Григорьев, Е.А. Еремина, П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков

СИСТЕМА КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НА ХИМИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)
e-mail: grigoriev@inorg.chem.msu.ru; eremina@inorg.chem.msu.ru; kazin@inorg.chem.msu.ru; yudt@inorg.chem.msu.ru.

Статья посвящена разработке системы рейтинговой оценки успеваемости студентов, действующей на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова с 1989 г. Эта система помогает студентам более рационально распределять свои силы в течение учебного года, стимулирует их к более глубокому усвоению материала. Рейтинговая оценка успеваемости студентов складывается из следующих основных пунктов: работа в практикуме, теоретическая подготовка, контрольные работы, зачет, экзамен. Итоговые оценки выводятся из общей суммы баллов (5 – не менее 80%, 4 – не менее 67%, 3 – не менее 47%).

Ключевые слова: неорганическая химия, рейтинг, итоговая оценка, экзамен

Ежегодно на химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова поступают 240 человек. Неорганическая химия – это первая химическая дисциплина, с которой знакомятся студенты – первокурсники. Поэтому преподаватели кафедры неорганической химии должны научить студентов приемам экспериментальной работы в лаборатории, показать, как осваивать большие объемы нового теоретического материала, как работать с научными статьями, как выполнять и защищать свои первые исследования - курсовые работы по неорганической химии.

Работа с таким большим количеством студентов требует оптимальной системы оценки и контроля знаний учащихся. Традиционно на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова основной формой промежуточной аттестации студентов была сдача коллоквиумов по основным разделам. Однако с конца 80-х годов появились новые элементы системы контроля знаний студентов: обязательными стали регулярные общекурсовые контрольные работы, а с весны 1989 года – еще и письменные экзамены, включающие по 4 - 6 заданий. Каждый преподаватель проводит проверку только одного задания во всех вариантах работ, что исключает субъективизм в оценке знаний.

Такая проверка способствует постоянному и своевременному теоретическому освоению нового материала. Например, в первом учебном семестре студент сдает коллоквиумы по шести темам:

Первый закон термодинамики, второй закон термодинамики, химическое равновесие.

Правило фаз, растворы, коллигативные свойства растворов, гидролиз.

Окислительно-восстановительные процессы, химическая связь, водород, кислород, пероксид водорода, кинетика.

Химия элементов 17-й и 16-й групп.

Химия элементов 15-й группы.

Химия элементов 14-й группы и бора.

Наряду со сдачей коллоквиумов в первом семестре, студент пишет четыре контрольные работы. Первая – посвящена основным законам термодинамики и химическому равновесию. Вторая – содержит вопросы, касающиеся окислительно-восстановительных процессов, физико-химических свойств растворов, химической связи и периодического закона. Третья включает задания, связанные с химией элементов 17-й и 16-й групп. Четвертая - посвящена химии элементов 15-й и 14-й групп, а также бора. Задания, представленные в контрольных работах, содержат по нескольку вопросов, что дает возможность студентам с разной степенью готовности проявить себя.

В качестве примеров приведем образцы некоторых заданий:

Задание 1. Для реакции $KMnO_4 + HBr \rightarrow Br_2 + MnBr_2 + KBr + H_2O$

а) расставьте коэффициенты методом электронно-ионного баланса;

б) укажите окислитель и восстановитель;

в) используя нижеприведенные данные, рассчитайте (T=298 K):

- $\Delta_r G^0_{298}$;

- константу равновесия (ответ можно дать в виде $K_p = e^x$);

- E^0 реакции;

- E^0 (MnO_4^-/Mn^{2+}), если E^0 (Br_2/Br^-) = 1.065 В.

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)
MnO_4^- (р-р)	-543	191
H^+ (р-р)	0	0
Br^- (р-р)	-131	83
Mn^{2+} (р-р)	-223	-75
Br_2 (ж)	0	152
H_2O (ж)	-286	70

Задание 2.

1) Сопоставьте свойства следующих соединений в ряду: H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te.

а) Как и почему изменяется $t_{кип.}$ соединений в этом ряду?

б) Расположите эти соединения в порядке уменьшения их степени диссоциации в 0.1 М водном растворе. Объясните такое изменение свойств.

в) Какое соединение, H_2O или H_2S, является более сильным восстановителем? Подтвердите Ваш вывод, используя реакцию с одним и тем же окислителем.

г) Какие из соединений приведенного ряда и почему могут быть получены из простых веществ? Напишите уравнения реакций.

2) Используя в качестве единственных источников кислорода и серы H_2O и H_2S, предложите схему синтеза $Na_2S_2O_3$.

Особо важным представляется практика введения рейтинговой оценки успеваемости студентов, созданная в 1989 г. сотрудниками кафедры неорганической химии В.А. Сипачевым и Ю.М. Кореневым и затем переработанная в 1992 г. А.В. Давыдовым и А.В. Шевельковым. В последние годы она корректируется, но основы ее сохраняются. Эта система помогает студентам более рационально распределять свои силы в течение учебного года и стимулирует их к более глубокому усвоению материала. Рейтинговая оценка успеваемости студентов складывается из следующих основных пунктов:

1. Работа в практикуме. Оценивается выполнение опытов, 5 синтезов, оформление рабочего журнала, ответы на вопросы, приведенные в Руководстве к практикуму (20% от семестрового рейтинга). Например, в первом семестре преподаватели оценивают 6 тем, выполненных в практикуме:

1) очистка веществ, равновесие – 3 балла;

2) растворы – 3 балла;

3) водород, кислород, пероксид водорода, кинетика – 4 балла;

4) химия элементов 17-й и 16-й групп – **7** баллов;

5) химия элементов 15-й группы – 7 баллов;

6) химия элементов 14-й группы и бора – 6 баллов.

Кроме этого, каждый из пяти синтезов оценивается в 4 балла.

2. Теоретическая подготовка. В рамках данного раздела преподаватели оценивают коллоквиумы, содержащие вопросы по теоретическим темам, изучаемым в семестре (темы представлены выше). На кафедре считается, что коллоквиум может быть принятым, если студент уже сдал практикум по этой теме (п. 1) и усвоил не менее 50 % теоретического материала (40 % от семестрового рейтинга). В случае несдачи коллоквиума два раза подряд, третий раз студент сдает его комиссии из трех преподавателей.

3. Контрольные работы. В семестрах выполняются общие контрольные работы (4 – в первом и 3 – во втором семестре), содержащие теоретические вопросы, задачи, цепочки химических превращений, упражнения на распознавание или разделение веществ (40 % от семестрового рейтинга). Контрольные работы являются независимым средством, которое позволяет объективно оценить успеваемость всего курса, проранжировать всех студентов, поскольку все остальные формы отчетности оцениваются только тем преподавателем, который ведет занятия в соответствующей группе студентов.

Наряду с большими контрольными работами, которые студенты всего курса одновременно пишут в течение полутора часов, на кафедре неорганической химии практикуются лекционные контрольные, на выполнение которых требуется не более 10 минут. Их проводят в конце лекции, они содержат вопросы по теме, которая рассматривалась на предыдущей лекции. Основное их назначение – осуществление обратной связи лектора с аудиторией. Проанализировав ответы студентов, профессор понимает степень усвоения лекционного материала студентами и, в случае необходимости, может повторно рассмотреть некоторые вопросы.

4. Зачет. После завершения работы в семестре студенты, выполнившие все темы практикума и сдавшие все коллоквиумы, получают зачет.

5. Экзамен. На кафедре неорганической химии много лет используется практика выставления оценки по результатам работы в семестре: оценка «5» выставляется, если студент в течение семестра набрал 86% общей суммы, в том числе 80% баллов за общекурсовые контрольные, «4» – если студент набрал 76% и 65%, соответственно. Для остальных студентов баллы, полученные в семестре, прибавляются к экзаменационным (30% от общей суммы). Студенты, считающие, что они усвоили курс на «5», а не на «4», как это получается по итогам работы в семестре, могут сдавать экзамен на общих основаниях. Итоговые оценки за семестр выводятся из общей суммы баллов («5» – не менее 80%, «4» – не менее 67%, «3» – не менее 47%). Получившие за экзамен меньше 36% от максимально возможного количества баллов, получают неудовлетворительную оценку.

Важной составляющей учебного процесса является выполнение и защита курсовой работы по неорганической химии (входит в учебный план второго семестра). Это первое научное исследование, которое проводит студент под руководством своего руководителя (в лаборатории или практикуме). Как правило, в ходе выполнения работы студент осуществляет поиск литературы по заданной теме, на основании полученных сведений вместе с руководителем выбирает и использует оптимальную методику синтеза исследуемого вещества, одним или несколькими методами подтверждает состав полученного соединения и, если это необходимо, изучает его физико-химические свойства. Учитывая большое количество студентов-первокурсников, не все из них выполняют курсовые работы на кафедре неорганической химии, однако методическая комиссия кафедры строго следит за тем, чтобы независимо от места выполнения исследования, оно было посвящено проблемам неорганической химии. Защита проходит в присутствии всех студентов группы, комиссии из трех преподавателей и руководителей курсовых работ. Суммарная отметка складывается из 4 позиций: доклад, ответы на вопросы, оформление и оценка руководителя.

Сотрудники кафедры, конечно же, совершенствуют не только формы контроля усвоения студентами изучаемого материала, но и методику преподавания, помогают молодым преподавателям вобрать все лучшее из опыта предшественников и приветствуют их инициативу вносить что-то новое в учебный процесс.

Кафедра неорганической химии

УДК 378.147.88:54

Т.В. Мартынова

ОБ ОПЫТЕ ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В МГТУ «МАМИ»

(Московский государственный технический университет «МАМИ»)
e-mail: TVMartinova@rambler.ru

Предлагается методика организации самостоятельной работы студентов в процессе изучения общей химии в техническом вузе.

Ключевые слова: подготовка бакалавров по химии, задания для самоподготовки

Образовательные стандарты третьего поколения предусматривают увеличение времени на самостоятельную работу студентов. Студенты должны научиться самостоятельно овладевать знаниями. Какой объем материала отвести на самостоятельную работу? Какую форму отчетности требовать? Что сделать, чтобы заинтересовать студента этой работой? Какой уровень сложности должны иметь задания для самостоятельной работы? Это лишь некоторые из большого круга непростых вопросов, ответы на которые предстоит найти. Для решения этих задач, прежде всего, необходимо организовать самостоятельную работу студента по форме и по содержанию. Сделать это отчасти можно с помощью пособия, содержащего задания для самостоятельной работы, примеры их

выполнения, алгоритмы решения расчетных задач. Опыт создания такого пособия в МГТУ МАМИ предлагается вашему вниманию.

Пособие Мартыновой Т.В. «Задания для самостоятельной работы. Учебное пособие по разделу «Общая химия» для студентов, обучающихся по всем специальностям и направлениям» издано в МГТУ «МАМИ». В 11 разделах пособия содержатся задания по темам:

1. Основные химические понятия и законы.
2. Строение атома и периодический закон.
3. Химическая связь.
4. Химическая термодинамика.
5. Химическая кинетика.
6. Растворы. Дисперсные системы.
7. Окислительно-восстановительные реакции.
8. Электрохимия.
9. Металлы.
10. Органические полимерные материалы.
11. Химическая идентификация. Качественный и количественный анализ.

К каждой теме предлагаются контрольные вопросы для подготовки к занятиям. Вопросы поставлены как к материалу, излагаемому в лекциях, так и к материалу, которым студент должен овладевать самостоятельно по учебнику, найти ответ в дополнительной литературе или Интернете. Логическая последовательность вопросов может рассматриваться и как план семинара, и как план письменной работы для студентов, пропустивших занятие по данной теме, и как вопросы для подготовки к экзамену.

Например, в предложенных к первой теме контрольных вопросах требуется дать формулировки стехиометрических законов, определения основным химическим понятиям (атом, молекула, атомная и молекулярная масса, элемент, эквивалент, простое и сложное вещество, моль, молярная масса, молярный объем, относительная плотность газа); привести определения, основные принципы номенклатуры и характеристику свойств основных классов неорганических соединений. Обозначенный круг вопросов химической атомистики представляет собой материал школьной программы. Написание письменной работы по плану, предложенному в контрольных вопросах, позволит студенту самостоятельно ликвидировать пробелы, систематизировать имеющиеся знания по химии. А преподавателю позволит получить представление об уровне подготовки каждого из студентов.

Для усвоения новой информации и актуализации полученных знаний в каждом разделе пособия предлагаются задания и задачи для самостоятельного решения. Предварительно разбираются примеры решения и оформления типовых заданий. 15 вариантов индивидуальных заданий по каждой теме призваны сделать работу студентов более самостоятельной. В каждом варианте предлагается от 5 до 10 заданий в зависимости от объема изучаемого материала. Задачи в вариантах располагаются в порядке последовательного повышения сложности.

Приведу пример: в первом задании по теме «Строение атома и периодический закон» предлагается составить полные электронные формулы атомов двух элементов. В каждом варианте предложены элементы s- или p-семейств и d-элемент. Кроме того, студент должен указать электронное семейство и привести графическую формулу валентного слоя. В примерах выполнения упражнений к этой теме предлагается табличная форма выполнения задания, позволяющая студенту закрепить знания о физическом смысле порядкового номера элемента и его положения в системе.

Положение элемента в системе		Строение атома	
Порядковый номер	33	Заряд ядра	+33
		Общее число электронов	33
Период	IV	Число энергетических уровней	4
Группа	V	Число валентных электронов	5
Подгруппа	Гл.,А	Число электронов на внешнем уровне	5
		Из них на подуровне s	2
		На подуровне p	3

$_{33}As\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$, p – семейство

4s	4 p		
↑↓	↑	↑	↑

Валентный уровень атома мышьяка

Тут же рассматриваются исключения из правил: электронное строение элементов побочных подгрупп I, II и, частично, VIII группы, для которых число *d*-электронов предвнешнего слоя нельзя рассчитать по формуле (№ группы – 2).

В следующем задании предлагается обратная задача: по строению валентных электронных уровней определить элементы и указать их аналоги. Это задание несет в себе некоторый интригующий момент и всегда воспринимается студентами с интересом. Выполнять его предлагается также с помощью таблицы, но с обратной последовательностью строк.

Третье задание несет в себе еще одно усложнение: предлагается по строению валентного электронного уровня иона определить элемент.

Студент должен решить, на какой подуровень необходимо добавить электроны или с какого подуровня и сколько снять лишних. Получив, таким образом, электронную формулу валентного уровня атома, по ранее рассмотренной схеме надо определить элемент. В дополнение к этому вопросу предлагается рассчитать количество нейтронов в атоме этого элемента. Необходимо чтобы студенты обязательно отвечали на такие дополнительные вопросы, которые не требуют много времени для ответа, но существенны для усвоения данной темы.

Следующее задание предполагает развитие у студента навыков анализа свойств элемента и его соединений, исходя из его положения в системе. Предлагается сравнить элемент с двумя соседними элементами в периоде и электронными аналогами в подгруппе по следующим характеристикам: радиусу атома (r), энергии ионизации (ЭИ), энергии сродства к электрону (ЭСЭ), относительной электроотрицательности (ОЭО), металличности, окислительным и восстановительным свойствам, характеру высшего оксида и гидроксида. Для выполнения этого задания студент должен овладеть знаниями закономерностей изменения свойств атомов в периодах и группах. В пособии дается пример выполнения этого задания в виде таблицы.

Последнее задание в этой теме вызывает у студентов наибольшее затруднение: «Напишите значения всех квантовых чисел формирующего электрона атома элемента №...». Необходимо написать электронную формулу атома предложенного элемента, привести графическую формулу валентной структуры. Найти формирующий электрон. Т.е. выполнить задание, аналогичное первому, и дополнительно продемонстрировать знание квантовых чисел, их обозначений и числовых значений. Пример выполнения такого задания также подробно разбирается.

Решение задач по любой теме имеет две стороны: диагностическую и познавательную. Во втором случае задачи призваны совершенствовать прочность, глубину, осознанность знаний. При использовании задач следует требовать обоснования решения. Это относится и к тренировочным задачам, рассчитанным на выработку навыка решения типовых задач «по шаблону». В пособии предлагаются рекомендации к решению расчетных задач, в которых указывается необходимость составления краткого условия задачи, написания уравнения с коэффициентами, написания формул для нахождения искомых величин и составления плана решений, использования справочных данных, внимательного отношения к единицам измерения.

Например, при решении задачи в теме «Электрохимия»:

«Вычислите электродный потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе $PbSO_4$, содержащего 0,001 моль/л ионов SO_4^{2-}». Студент должен для расчета потенциала по уравнению Нернста найти концентрацию ионов свинца. Опираясь на знания, полученные в теме «Растворы», использовать справочное значение произведения растворимости $PbSO_4$. В пособии даны таблицы с необходимым справочным материалом. И далее соответствующим образом оформить задачу, сформулировать условие и привести решение.

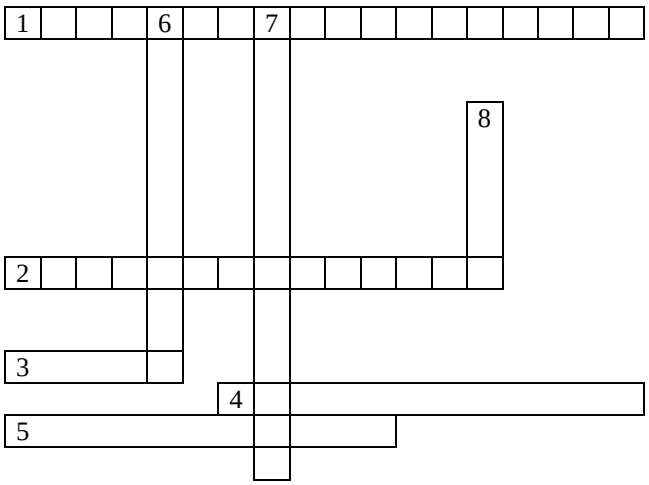
Дано: E^0=–0,126 В $[SO_4^{2-}]=10^{-3}$ моль/л ПР($PbSO_4$)=$2\cdot10^{-8}$.	Решение: Из выражения ПР=$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$ найдем $[Pb^{2+}]$; $[Pb^{2+}]=\frac{2\cdot10^{-8}}{10^{-3}}=2\cdot10^{-5}$ (моль/л), Подставим полученное значение в уравнение Нернста:
Найти: E(Pb^{2+}/Pb)	$E=E^0+\frac{0,059}{n}\lg[Me^{n+}]$, $E=-0,126+\frac{0,059}{2}\cdot\lg 2\cdot10^{-5}=-0,126+0,03\cdot(-4,7)=-0,266$ (В) Ответ: E(Pb^{2+}/Pb)=-0,266 В.

Для повышения интереса студентов к выполнению работы в пособии была использована нетрадиционная форма заданий. В теме: «Химическая идентификация. Качественный и количественный анализ» задания даны в форме кроссворда. Надо отметить, что эта форма работы оказалась чрезвычайно привлекательной для студентов. Показательно, что это задание сдается студентами на проверку почти сразу же после прохождения темы.

Приведу пример. По горизонтали: 1 – метод очистки веществ, опирающийся на различную растворимость веществ при разных температурах в воде или других растворителях; 2 – метод измерения потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор с целью установления зависимости между потенциалом погруженного в раствор электрода и концентрацией потенциалопределяющего компонента (сущ.); 3 – элемент, ионы которого окрашивают пламя в фиолетовый цвет; 4 – измерение интенсивности потока рассеянного света, проходящего через дисперсную систему; 5 – метод, заключающийся в получении содержащего определяемый компонент труднорастворимого соединения, которое после фильтрования, высушивания и прокаливания взвешивают (сущ.).

По вертикали. 6 – анализ с целью установ-

ления химического состава тел; 7 – прибор, предназначенный для измерения светопоглощения в пределах ультрафиолетовой и видимой области спектра при строго определенной длине волны, соответствующей максимуму поглощения вещества аналитической пробы; 8 – аналитическая группа катионов, гидроксиды которых растворяются в избытке 25%-ного раствора гидроксида аммония.



Систематическая проверка знаний, умений и навыков является одним из важных условий успешного обучения, позволяющая устранять пробелы в подготовке студентов. Тестирование, как система контроля знаний находит все более широкое применение в технологии подготовки бакалавров. Возможность быстрой и оперативной проверки знаний широкого круга студентов в условиях дефицита аудиторного времени делает тестирование весьма эффективным методом контроля. Поэтому в каждом разделе пособия даются тесты для самоконтроля с ключами ответов. Использование тестов повышает эффективность подготовки студентов к текущему и итоговому контролю уровня их знаний. В качестве примера приводятся тестовые задания к теме «Химическая кинетика»:

1. Как изменится скорость простой химической реакции $A + 2B = AB_2$, если концентрацию вещества В увеличить в 2 раза?

1) увеличится в 2 раза; 2) уменьшится в 2 раза; 3) увеличится в 4 раза.

2. Как называется реакция, которая идет на границе раздела фаз?

1) гомогенная; 2) гетерогенная; 3) экзотермическая.

3. Как изменится скорость реакции при повышении температуры на 20°, если температурный коэффициент реакции равен 3?

1) увеличится в 3 раза; 2) уменьшится в 9 раз; 3) увеличится в 9 раз.

4. В какую сторону сместится равновесие реакции: $2CO_{(г)} + O_{2(г)} = 2CO_{2(г)}$; - ΔH, при а) повышении давления, б) понижении температуры?

1) а) →, б) →; 2) а)←, б)←; 3) а) →, б) ←.

5. Скорость реакции увеличивается в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10° - это:

1) закон действия масс; 2) принцип Ле-Шателье; 3) правило Вант-Гоффа.

6. Скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов – это:

1) закон действия масс; 2) принцип Ле-Шателье; 3) правило Вант-Гоффа.

7. Константа скорости химической реакции не зависит от…

1) природы реагирующих веществ;

2) концентрации реагирующих веществ;

3) температуры.

8. Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, которое ослабляет внешнее воздействие –

1) закон действия масс; 2) принцип Ле-Шателье; 3) правило Вант-Гоффа.

9. Смещение химического равновесия не зависит от:

1) концентрации реагирующих веществ;

2) присутствия катализатора;

3) температуры.

10. Механизм действия катализатора объясняется …

1) увеличением доли активных молекул;

2) увеличением скорости движения молекул;

3) понижением энергии активации реакции за счет образования промежуточного комплекса катализатора с реагирующим веществом.

Ключи к тестовым заданиям

№ вопроса	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
№ ответа	3	2	3	1	3	1	2	2	2	3

Пособие «Задания для самостоятельной работы» прошло апробацию на нескольких потоках МГТУ «МАМИ». Примеры решения задач и выполнения заданий значительно облегчают работу преподавателя и позволяют сэкономить время на лекциях и семинарах. Студенты, работавшие по этому пособию, демонстрируют хороший уровень знаний на экзамене.

Работа выполнена при поддержке государственных контрактов № П 205, №14.740.11.1095, 16.740.11.0679 Программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013годы» и аналитической ведомственной

целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2011−2012 гг.» – контракты № 5.3., 5.6.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Супоницкая И.И., Мартынова Т.В., Гоголевская Н.И.** Задания для индивидуальной работы по общей химии с методическими указаниями к их выполнению. М. 2002. 105 с.;
Suponitskaya I.I., Martynova T.V., Gogolevskaya N.I. Tasks for individual work on general chemistry with the methodological guidelines for their implementation. M.: 2002. 105 p. (in Russian).

УДК 001.895:54

Е.О. Забенькина, И.В. Артамонова

ИННОВАЦИОННЫЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ ПО ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ

(Московский государственный технический университет «МАМИ»)
e-mail: zabenkinno@list.ru

К инновационным технологиям обучения относят интерактивные технологии обучения. Рассмотрено использование информационных технологий обучения в среде MathCad для компьютерного моделирования химических процессов, протекающих при растворении оксидов металлов на основе принципов формальной кинетики гетерогенных реакций.

Ключевые слова: инновационная деятельность, компьютерное моделирование

В настоящее время на эффективность учебного процесса в высшей школе существенно влияют технологии обучения, ориентированные на развитие личности, ее способности к научно-технической и инновационной деятельности. Переход на инновационную инженерную деятельность достигается за счет, прежде всего, содержания, методов обучения и наукоемких технологий образования. Как показывает опыт ведущих отечественных и зарубежных вузов, в ряду приоритетных выделяются технологии обучения, базирующиеся на использовании персональных компьютеров, телекоммуникационных систем, программных продуктов для моделирования различных процессов. Преимущества информационной технологии заключаются в: возможности организации процесса познания, поддерживающего деятельностный подход к учебному процессу; индивидуализации учебного процесса; коренном изменении организации процесса познания путем смещения ее в сторону системного мышления; возможности построения открытой системы образования, обеспечивающей каждому индивиду собственную траекторию обучения и самообучения.

Выполнение профессиональных обязанностей кадрами инженерно-технического профиля в высокотехнологичных, наукоемких передовых отраслях промышленности в настоящее время невозможно без использования современных информационных технологий (ИТ). Подготовленный выпускник технического профиля должен уметь грамотно построить математическую модель задачи, выбрать оптимальный метод решения с учетом оценки рисков, суметь решить задачу с минимальными временными затратами и правильно интерпретировать результаты. При этом преимуществом на рынке труда будет обладать выпускник, владеющий навыками использования прикладных математических программ.

Одним из эффективных инструментов проведения научных исследований в области математического моделирования является современный многофункциональный интегрированный пакет MathCad, в котором представлены современные методы и алгоритмы решения задач. Они позволяют не только решать широкий класс задач (от простых арифметических вычислений до решения уравнений с частными производными; решения задач оптимизации; проверки статистических гипотез), но и изящно описывать свой вычислительный алгоритм решения задачи и оформлять результаты на современном уровне. Программа имеет хорошие графические средства, позволяющие наглядно отображать результаты как на плоскости, так и в пространстве.

В современной научно-методической литературе достаточно подробно рассмотрены достоинства, области применения и технические воз-

можности использования информационных систем в учебном процессе. Значительно в меньшей степени освещены в периодических изданиях вопросы теории и практики моделирования. В то же время влияние моделирования (как метода изучения реальных объектов на моделях той же или иной химической природы) на содержательную часть обучения неизмеримо выше. Это относится, прежде всего, к методам математического моделирования (аналоговому, компьютерному), которые в сочетании с современными техническими средствами дают возможность решать достаточно сложные научно-технические задачи с использованием строгих теоретических моделей.

В МГТУ «МАМИ» накоплен опыт использования математической системы MathCad при изучении различных разделов курса химии, например, таких как физико-химические основы процессов в металлургии. Сокращение и отсутствие стратегически важных месторождений оксидов и их соединений (железа, марганца, молибдена, меди, никеля, кобальта, хрома) широко используемых в металлургических процессах требуют разработки рациональных технологий переработки обедненных руд с целью извлечения необходимых соединений. Основой технологии служат реакции растворения и выщелачивания, заключающиеся в установлении природы лимитирующих стадий, что позволяет предложить новые эффективные технологии переработки сырья. Большинство технологических процессов получения соединений металлов из различного техногенного оксидного сырья в металлургии до сих пор не оптимизированы, т.к. не проводилось теоретическое и экспериментальное моделирование процессов растворения оксидов и солей металлов.

Так, например, в лабораторных условиях проводится исследование кинетики выщелачивания оксидов марганца различных степеней окисления в растворах серной кислоты из обедненных руд. Найдено, что уменьшение скорости растворения Mn_2O_3, Mn_3O_4 в серной кислоте происходит вследствие неполного растворения оксидов марганца, что связано с реакциями диспропорционирования: $Mn_2O_{3,\,s} + 2H^+_{aq} \leftrightarrow Mn^{2+}_{aq} + MnO_{2,\,s} + H_2O$.

С целью подавления реакций диспропорционирования изучено влияние щавелевой кислоты при различных концентрациях, pH и температурах [1].

На рис. 1 представлены экспериментальные кинетические кривые зависимости доли растворенного диоксида марганца (α) от времени (t) при растворении в щавелевой кислоте различных концентраций с использованием редактора MathCad. Найдено, что оптимальное соотношение концентраций оксалат-ионов и ионов марганца при 80°C составляет 1:10. С целью поиска оптимальных режимов выщелачивания оксидов марганца из техногенного сырья исследовано влияние pH. Математический редактор MathCad позволяет быстро и эффективно воспроизводить системный анализ кинетических кривых $(\alpha - t)$ с целью определения удельной скорости растворения (W), что необходимо при создании рациональных технологий и их оптимизации.

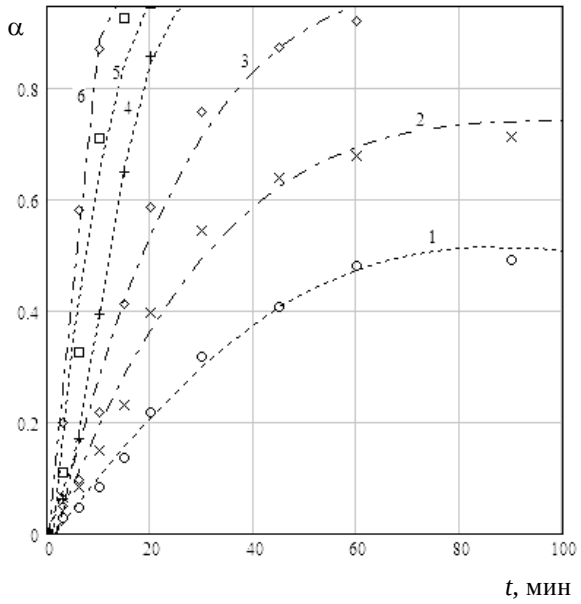


Рис. 1. Зависимость доли растворенного оксида (α) от времени (t, мин) при растворении диоксида марганца в щавелевой кислоте различных концентраций (моль/л): 1 – 0,005; 2 – 0,0075; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,03; 6 – 0,04. (T=353K)
Fig. 1. Dependence of fraction of dissolved oxide (α) on the time (t, min) at dissolution of manganese dioxide in the oxalic acid of different concentrations (mol/l): 1 – 0.005; 2 –0.0075; 3 – 0.01; 4 – 0.02; 5 – 0.03; 6 – 0.04 (T = 353 K)

При изучении химии основным методом анализа химических процессов являются теория и химический эксперимент. При этом возможности теоретического решения задач, например, по разделу кинетики, как правило, ограничено громоздким решением последовательных уравнений, а реализация тонкого химического эксперимента обычно сопряжена с большими затратами на материальное оснащение современной лаборатории. По нашему мнению, применение моделирования в учебном процессе рационально, прежде всего, для совершенствования лабораторного химического практикума. При экспериментальном изучении закономерностей скорости растворения окисных пленок, являющихся вторичным продуктом отложений, образующихся на конструкционных материалах, приводящих к его быстрому износу, вследствие происходящих коррозионных разру-

шений, на существующем лабораторном оборудовании определятся, как правило, доля растворенного вещества при различных условиях эксперимента (температура, концентрация, pH среды, вводимые добавки различной природы), но не осуществима визуализация течения и изменения скоростных закономерностей, в зависимости от заданных параметров, с целью понимания физико-химической сущности происходящих явлений и возможности управления процессами. К примеру, выполняя лабораторную работу с использованием кинетического реактора, студенты имеют возможность визуально наблюдать изменение окраски растворяющейся навески вещества при непрерывном перемешивании раствора различными мешалками, с заданными оборотами вращений, для устранения возможных диффузионных затруднений во взвешенном состоянии частиц, получить данные для определения скоростных характеристик процесса расчетным путем. Вместе с тем, на имеющейся установке невозможно более детальное изучение структуры растворения, которое может проходить во всем объеме вещества или только по активным центрам растворения, учет зародышеобразования активных центров, распределение скоростей растворения в центрах зародышеобразования и, как следствие, получение данных для сопоставления результатов опыта с известными теоретическими положениями. Ярчайшим примером сложности растворения твердых тел, к которым принадлежат оксиды, является их представление фракталами. Это показывает интегрированную взаимосвязь с такой дисциплиной, как геометрия, которая необходима инженеру для развития пространственного воображения.

Поэтому, расширить и качественно улучшить содержательную часть лабораторных работ можно путем моделирования изучаемых физико-химических параметров кинетических процессов с использованием выше упомянутого программного продукта MathCad. Моделирование позволяет расширить диапазон изучаемых режимов и кинетических параметров, выполнить анализ по эффективности использования растворяющего агента, уяснить физико-химическую сущность наблюдаемых явлений и др. По своей сути рассматриваемое нововведение представляет собой сочетание известных способов изучения кинетических процессов (натурный эксперимент и математическое моделирование), которое дает качественно новый результат в обучении, способствуя развитию профессионально-творческой деятельности. В рамках такой модели обучения возможны постановка и реализация учебно-исследовательских задач, когда на фоне активизации познавательной деятельности студентов решается и важный дидактический принцип – получение новых инструментальных знаний о способах деятельности. Рассматриваемая технология обучения в большей степени соответствует целям высшего профессионального образования.

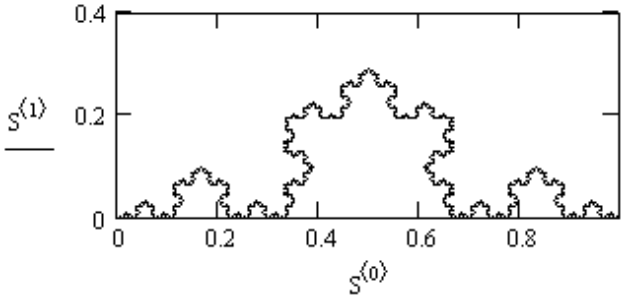


Рис. 2. Пример построения множества Коха подобием снежинок в среде MathCad, для наглядного представления геометрии формы растворяющихся частиц оксида
Fig. 2. Example of constructing a Koch set with similarity of snowflake in MathCad environment to visualize the form geometry of dissolving oxide particles

Работа выполнена при поддержке государственных контрактов № П 205, №14.740.11.1095, 16.740.11.0679 Программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» и аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2011−2012 гг.» – контракты № 5.3., 5.6.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Артамонова И.В., Горичев И.Г., Забенькина Е.О., Годунов Е.Б., Русакова С.М.** // Изв. МГТУ «МАМИ». 2010. Вып. (2) 10. С. 157–160;
Artamonova I.V., Gorichev I.G., Zaben'kina E.O., Godunov E.B., Rusakov S.M. // Izv. MSTY "MAMI". 2010. N (2) 10. P. 157–160 (in Russian).

УДК 378.126

В.А. Кузурман, И.В. Задорожный, Б.А. Кухтин

ПРИМЕНЕНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В МНОГОУРОВНЕВОЙ СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ В УНИВЕРСИТЕТЕ

(Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых)
e-mail: valentine.kuzurman@gmail.com, zadorozhny_igor@mail.ru)

Посредством включения в образовательный процесс рекомендаций Болонской декларации, с учетом методологии конструктивной педагогики необходимо интенсифицировать обучение, используя инновационные образовательные технологии с элементами оптимизации учебного процесса на основе интенсификации обучения. Активизацию познавательной деятельности студентов обеспечит индуктивный и дедуктивный метод обучения, посредством внедрения в учебный процесс элементов конструктивной педагогики.

Ключевые слова: Болонская декларация, инновационные технологии, конструктивная педагогика, интенсификация и оптимизация обучения

Происходящие изменения во всех сферах жизнедеятельности современного общества обусловили смену приоритетов и ориентиров в образовании. Образование, как один из решающих факторов, определяет социокультурные и профессиональные потребности общества. Главное же заключается в том, что образование в современных условиях выступает не только как необходимое условие развития общества и государства, но и само по себе становится мощной отраслью экономики, от успешного функционирования которой во многом зависит состояние всей экономики страны.

Глобализация экономики и образования ведет к необходимости международной сопоставимости дипломов, степеней и систем образования. Это требует модернизации национальной системы образования в соответствии с европейскими стандартами в целях достижения совместимости ее с системами развитых стран. В этой связи усилия высших учебных заведений направлены на создание единых инструментов, регулирующих учебно-образовательный процесс.

Посредством включения в образовательный процесс рекомендаций Болонской декларации, с учетом методологии конструктивной педагогики необходимо интенсифицировать обучение, используя элементы оптимизации учебного процесса на основе интенсификации обучения, что предполагает повышение качества обучения будущих специалистов.

Болонская декларация определила стратегию высшего образования, сформулировав основные задачи, решение которых будет способствовать единению Европы в области образования. Это введение общепонятных, сравнимых квалификаций в области высшего образования, переход на двухступенчатую систему высшего образования (бакалавриат – магистратура), введение оценки трудоемкости (курсов, программ, нагрузки) в терминах зачетных единиц (кредитов) и отражение учебной программы в приложении к диплому, образец которого разработан в ЮНЕСКО, повышение мобильности студентов, преподавателей и административно-управленческого персонала, а также обеспечение необходимого качества высшего образования, взаимное признание квалификации соответствующих документов в области высшего образования, обеспечение автономности вузов.

Болонский процесс ведет к гармонизации национальных систем высшего образования, т.е. к расширению соответствия, совместимости и прозрачности основных характеризующих его параметров (учебные планы, степени, качество образования, кредиты и т. п.). Однако во всех документах Болонского процесса подчеркивается, что гармонизация должна обязательно сочетаться с сохранением и уважением культурных и академических традиций различных стран.

В университетском образовании многоуровневость всегда присутствует с той или иной степенью очевидности и является его неотъемлемой частью. На младших курсах сосредоточены общеобразовательные и общепрофессиональные дисциплины. До окончания четвертого курса студенты, обучающиеся по смежным специальностям, совместно продолжают изучение общепрофессиональных дисциплин и начинают изучать специальные предметы, что и соответствует, в основном, структуре системы обучения бакалавра.

Бакалавриат можно рассматривать как краткосрочную подготовку исполнителей, занятых на производстве, делая акцент в образовательном процессе на практическом использовании ими знаний в узкой профессиональной области. Но он может рассматриваться и как первая ступень университетского образования, которая готовит бакалавров наук, готовых продолжить обучение на более высоком уровне. Их образование должно отличаться фундаментальностью, широтой теоретической подготовки, обеспечивающей высокий динамизм будущей профессиональной деятельности.

Многоуровневая структура образовательной системы, включающая четырехлетний бакалавриат, должна быть ориентирована на повышение качества подготовки специалистов в разных сферах профессиональной деятельности. В связи с этим необходимо совершенствовать бакалаврские программы для расширения их целевого назначения, более полного определения образовательной ниши, которую им предстоит заполнить в структуре высшего профессионального образования.

Таким образом, обучение в бакалавриате дает только общетеоретическую базу для дальнейшего освоения выпускником конкретной выбранной им профессии в процессе трудовой деятельности либо в процессе самообразования, либо через систему переподготовки и повышения квалификации.

Выпускник с дипломом бакалавра может учиться дальше, в зависимости от того, какого рода деятельность его больше привлекает – практическая или научно-педагогическая, он должен иметь возможность продолжить обучение не только в магистратуре, но и в специалитете для получения диплома специалиста. В то же время дипломированный специалист, если он обнаружил в себе склонность к научно-исследовательской и преподавательской работе, должен иметь возможность учиться в магистратуре.

Выпускник магистратуры, освоивший шестилетнюю основную образовательную программу, должен быть широко эрудированным профессионалом с фундаментальной научной подготовкой, владеющим методологией научного и педагогического творчества, современными информационными технологиями, подготовленным к научной и педагогической работе.

Концепция и цели магистерской подготовки базируются на идее непрерывности и преемственности стадий образовательного процесса, взаимной проницаемости образовательных программ. В рамках шестилетней программы подготовки магистров четырехлетний курс бакалавриата содержит необходимый минимум фундаментальных и общепрофессиональных дисциплин, создает основу для продолжения обучения в магистратуре. Уровень бакалавриата предполагает изучение общих математических и естественнонаучных, гуманитарных и социально-экономических дисциплин, общепрофессиональных дисциплин, а также специальных учебных предметов, формирующих начало специализации и навыки выполнения научно-исследовательских работ, которые углубляются в магистратуре.

Основные цели подготовки магистров: развитие знаний и научного мышления у студентов, освоение и закрепление ими навыков ведения научной и педагогической работы; подготовка научно-исследовательских и научно-педагогических кадров для вузов и иных областей профессиональной деятельности либо к дальнейшему обучению в аспирантуре.

Особо следует отметить, что государственные требования к уровню подготовки магистров обеспечивают большую возможность индивидуализации их обучения, развития их личности, предоставляя вузам право определять около 80 % содержания двухлетней программы специализированной подготовки.

Перед магистратурой встает как бы двуединая задача, каждая часть которой может быть решена схожими средствами: подготовка высококвалифицированных специалистов профессиональной направленности, а также научно-исследовательских и научно-педагогических кадров, что требует приобретения научных знаний, методов и овладения системным подходом к решению профессиональных проблем.

В условиях образовательных реформ особое значение приобрела деятельность, направленная на разработку и использование различных педагогических технологий. Чтобы перевести учебный процесс из режима функционирования в режим развития, необходимо овладеть новым стилем педагогической деятельности, основанным на сотрудничестве преподавателя и обучающихся, освоить технологии творческой деятельности.

Конструктивная педагогика представляет собой направление, обеспечивающее интенсификацию процесса обучения, с применением активных методов и средств, а также педагогическое творчество в общении с учащимися.

Интенсификацию педагогического процесса можно разделить на следующие основные части. Первая часть заключается в достижении общей конечной цели через постановку мелких, промежуточных целей на различных участках обучения. Промежуточные цели должны стиму-

лировать обучаемых, вызывая и поддерживая у них желание их достичь. Вторая часть включает использование различных мотивировок интенсивной деятельности обучающихся. Третья часть обеспечивает оптимальность интенсификации обучения. Одним из путей совершенствования обучения, связанным с качественным новым уровнем подготовки является интенсификация. Факторы интенсификации (дидактические приемы обучения) нацеливают на достижения требуемого уровня усвоения знаний, формируя конкретные навыки, позволяя обоснованно выстроить структуру и методику занятия. Оптимизация обучения основана на важнейших психологических факторах: динамичность личности, интеллект, гибкость, оригинальность мышления.

Четвертая часть позволяет учащимся результативно усвоить материал за счет компонентов пятой части, которая включает применение активных методов обучения в учебном процессе (проблемная беседа, проблемная лекция, беседы об организации исследовательской работы, активной самостоятельной работы и т.д.). Шестая часть предусматривает внедрение компьютерных и информационных технологий, позволяющих активизировать учебный процесс, развивая учебно-познавательную деятельность обучающихся. Современные информационно-телекоммуникационные средства, включая компьютеры и компьютерные проекторы, автоматизированные экраны и звуковые колонки, цифровую фото- и видеоаппаратуру, интерактивные доски и т.д., открывают богатейшие возможности для того, чтобы принципиально изменить, по сравнению с традиционной технологией, содержание, характер и даже культуру чтения лекций.

Учебный процесс, опирающийся на активное применение компьютерной техники и информационно-телекоммуникационных технологий при обучении студентов, в их самостоятельной работе, при контроле их знаний и умений называют электронным обучением.

В стратегии развития нашего университета электронное обучение рассматривается как одно из важнейших направлений модернизации учебного процесса, повышения его качества и эффективности. В университете новые технологии используются в работе со студентами всех форм обучения.

Седьмая часть стимулирует учебную деятельность по самообразованию, с целью выявления и устранения пробелов в обучении. Огромное значение занимает игровое обучение, которое включено в восьмой блок. Важность его связана с максимальной приближенностью к реальной практической деятельности, возможностью принятия индивидуальных решений, развитием атмосферы соревновательности и установлением повышенного эмоционального настроя, для активизации и интенсификации процесса обучения.

При реализации многоуровневой системы необходимо, во-первых, найти разумный компромисс между нашей традиционной фундаментальностью знаний и западным прагматизмом. С одной стороны, нельзя сводить знания по математике, физике и химии к справочным данным, с другой стороны, надо найти время для приобретения практических навыков по общепрофессиональным дисциплинам. Сделать это возможно за счет существенного сокращения гуманитарного цикла. Однако надеяться на то, что гуманитарные дисциплины будут полностью выведены за рамки профессиональной образовательной программы, не приходится. Поэтому часть материала по фундаментальным дисциплинам должна преподаваться факультативно, и содержание программ по этим дисциплинам необходимо согласовывать с выпускающими кафедрами.

Во-вторых, необходим ряд организационных мероприятий, направленных на коренную модернизацию лабораторного оборудования вузов, подготовку и сохранении преподавательских кадров. Традиционно лабораторное оборудование создавалось либо силами самих преподавателей и студентов, либо передавалось промышленными предприятиями как устаревшее и не нужное производству. В современных условиях, когда технологии обновляются в течение 3-5 лет, а в некоторых областях и быстрее, такой подход не может удовлетворить никого. В вузы должна поступать только новая техника, которая должна появляться чуть раньше, чем на промышленных предприятиях.

Если в обновлении оборудования наметился сдвиг в форме признания некоторых вузов инновационными и выделения им некоторых средств, то в плане укрепления кадрового потенциала вузов меры на сегодняшний день явно недостаточны. Не секрет, что и сейчас желающих обучаться в аспирантуре достаточно, но после защиты диссертации большинство не задерживаются на преподавательской работе. Пока статус преподавателя вуза не станет столь же престижным, как в советское время, существенных результатов в реформировании высшего образования ожидать не стоит.

Вместе с тем следует признать, что большинство преподавателей вузов не готово к освоению новых технологий в образовании. Поэтому необходимо стимулирование повышения квалификации действующего преподавательского состава.

Следует отметить, что многоуровневое образование – это необходимость, вызванная определенным этапом развития человечества, вступившем в эпоху высокотехнологичного информационного общества.

Таким образом, предполагается, что многоуровневая система подготовки в вузе предоставит студенту возможности получить образование разного уровня и несколько государственных сертификатов, выбрать сроки и темпы обучения, его содержание, формы и методы. Перечисленные возможности непосредственно связаны с развитием индивидуальных стилей учебно-профессиональной деятельности студентов в вузе, что, в свою очередь, является важным средством реализации целей многоуровневой системы подготовки в высшей школе, а также важным аспектом реализации идеи непрерывного образования. Данная система с учетом включения России в Болонский процесс представляется очень гибкой, дающей студенту возможность выбирать уровень и темп подготовки, дисциплины, вузы, факультеты, ориентироваться в процессе обучения в спектре предлагаемых специальностей и направлений в соответствии с его интересами и желаниями, индивидуальными особенностями.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

Г.Е. Заиков, Л.А. Зимина, М.И. Арцис, Л.Л. Мадюскина

ШЕСТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ВРЕМЯ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ» (ТОР-6)

(Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН)
e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Шестая международная конференция «Время полимеров и композитов» состоялась в период с 10 по 14 июня 2012 г. на острове Иския (отель «Континентал Терме») в Неаполитанском заливе (Италия).

Эта конференция была организована Неаполитанским университетом им. Короля Федерико (Неаполь) и Вторым Неаполитанским Университетом (г. Аверса). Сопредседателями конференции выступили профессор Доминико Ачиерно из Неаполитанского университета и профессор Альберто Д'Аморе из Второго неаполитанского университета.

Более 250 ученых и инженеров из 85 исследовательских центров 17 стран (Италия, США, Германия, Чехия, Франция, Россия, Узбекистан, Иран, Египет, Алжир, Венесуэла, Нидерланды, Саудовская Аравия, Грузия, Болгария, Китай и Израиль) приняли участие в работе этой конференции.

В ходе конференции были подробно рассмотрены такие актуальные вопросы как создание нанополимеров и нанотехнологий, механические и электрические свойства полимерных материалов, деструкция и стабилизация полимеров, снижение горючести полимерных материалов, полимеры в электронике, полимерные сенсоры, реологические свойства полимеров, сверхтонкие пленки, структура и реакционная способность полимеров, применение полимеров в медицине и быту.

Участники конференции обсудили следующие темы:

- Вязкоупругость/реология
- Температура стеклования
- Адгезия
- Обработка
- Прочность/разложение
- Биоматериалы
- Прочность/неустойчивость
- Сенсоры
- Тонкие пленки
- Композиты/нанокомпозиты
- Новые технологии
- Явление переноса

Программа конференции включала 1 пленарную лекцию, 13 заказных лекций и 52 устных сообщения, а так же 62 стендовых доклада.

Обще-пленарный доклад на тему «Нанослоистые системы. Синтез, свойства и применение» был поручен главному редактору Международного журнала "Journal of Applied Polymer Science" проф. Эрику Байеру (Eric Baer, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA).

Заказные доклады были поручены ведущим ученым, работающим в области физики и химии полимеров и композитов. Проф. М. Элбари (M. Elbahri, Cristian-Albrechts-Universitat zu Kiel, Ger-many) рассказал о плазмонических наноматериалах будущего, проф. С.Л. Симон (S.L. Simon, Texas Technical University, Huston, TX, USA) остановился на вопросах кинетики и механизма полимеризационных процессов, проходящих в наномасштабных размерах, проф. Л. Амброзио (L. Ambrosio, CNR (Академия наук Италии), Pisa) посвятил свое выступление получению и изучению свойств многофункциональных полимеров, а проф. Р. Вул (R. Wool, University of Delaware, Wilmington, DE, USA) говорил о проблемах реологии в полимерах и композитах.

Следующие четыре заказные доклада были посвящены проблемам изучения динамических свойств ряда полимеров и композитов (проф. С. Капони – S. Caponi, CNR, Pisa), влиянию жидкокристаллических структур и керамических наночастиц на теплопроводность эпоксидных смол (проф. Е. Амендола – E. Amendola, CNR, Milano), нанокомпозитам на основе эластомерных полиуретанов (Р. Казалини – R. Casalini, Naval Research Laboratory, Norfolk, VI, USA) и изучению структуры и свойств электроактивных функциональных нанокомпозитов на основе гибридных нанослоев (проф. Дж. Марлетта – G. Marletta, University of Catania, Italy).

Проф. Дж.Б. МакКенна (G.B. McKenna – Texas Technical University, Houston, Texas, USA) посвятил свое выступление вопросам реологии в ультратонких полимерных пленках, проф. А. Маффеццоли (A. Maffezzoli – University of Sale-rno, Italy) рассказал о механизме пропитки волокон при производстве термопластичных матричных композитов, проф. Л. Ховалрт (L. Govalrt – Eindhoven University of Technology, The Netherlands) остановился на проблемах быстрой оценки стойкости полимеров при их долгосрочной эксплуатации.

Две последние лекции приглашенных ученых были посвящены проблемам получения и изучения свойств различных полимерных смесей (проф. К. Нгаи – K. Ngai, University of Pisa, Italy) и изучению свойств поли(пара-фениленсульфида), созданию на основе этого полимера нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками, графитом и короткими углеродными волокнами (проф. К. Фридрих – K. Friedrich, University of Kaiserslautern, Germany).

Устные сообщения на конференции были посвящены вопросам моделирования наноструктур, изучению реологических свойств ряда полимеров, полимерных смесей и полимерных композиций, изучению кинетики и механизма полимеризации и поликонденсации, получению новых полимеров, блок-сополимеров, полимерных смесей и композитов, а так же изучению их свойств.

Особое внимание было уделено проблемам старения и стабилизации полимеров, в том числе биодеструкции, и действию биоцидов. Часть докладов касалась изучения золь и гель структур, поиску новых биоцидов для прекращения процессов биодеструкции.

Значительный интерес представляли доклады по изучению диффузионных свойств многокомпонентных систем (электролиты) в полимерной матрице, созданию новых лекарственных форм при микрокапсулировании химических веществ в полимерах различной природы, изучению сорбции и десорбции газов в полимерных материалах, созданию самоорганизующихся полимерных систем.

Часть сообщений была посвящена мембранам: изучению их строения и эксплуатационных свойств. С большим вниманием были заслушаны доклады о новых эластомерных материалах, об изучении физико-механических и электрических свойств различных полимерных смесей и композитов.

Определенная часть выступлений касалась вопросов создания новых полимерных композитов (в том числе нанокомпозитов), изучению их свойств и поискам путей их применения.

Среди стендовых сообщений (большинство из них было посвящено некоторым частным вопросам в изучении свойств полимеров) следует отметить доклады, в которых были изложены проблемы горения полимеров, повышению огнестойкости полимеров, поискам новых высокоэффективных антипиренов (вещества, снижающие горючесть полимерных изделий), отвечающих требованиям охраны окружающей среды.

Работа конференции показала, что синтез, свойства и применение полимеров, полимерных смесей, наполненных полимеров, полимерных композитов и нанокомпозитов продолжают являться актуальной задачей для фундаментальной и прикладной науки, для полимерного материаловедения (прежде всего).

Материалы конференции были опубликованы издательством American International Press (USA).

Следующая Седьмая конференция будет проведена там же в июне 2014 г. Особое внимание на следующей конференции будет уделено нанокомпозитам и полимерам на основе возобновляемого сырья (в частности, на основе отходов сельскохозяйственного производства).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

С О Д Е Р Ж А Н И Е

О Б З О Р Н Ы Е С Т А Т Ь И

Разговоров П.Б.
Создание неорганических композиций на основе модифицированных водорастворимых силикатов.....3

Х И М И Я
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Юровский А.М., Тарасов А.В., Москвичев Ю.А.
Синтез и некоторые химические свойства новых 3(4)-(бромацетил)бензолсульфониламидов различного строения.....15
Васин В.С., Колдаева Т.Ю., Перевалов В.П.
Синтез производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, содержащих сульфамидную группу в фенильном фрагменте.....19
Залов А.З., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б.
Экстракционно-фотометрическое определение титана (IV) гидроксигалогенпроизводными тиофенола и аминофенолами 23
Кондратьева А.О., Краснощеков А.В., Ермаков А.И.
Квантово-химические расчеты энергии Гиббса реакций, протекающих при взаимодействии метана с хлором в интервале температур от 298 до 1300 К.....29
Кожевникова Н.С., Урицкая А.А.
Однореакторный (*one-pot*) синтез нанокристаллического сульфида ртути α-HgS в водных растворах тиосульфата натрия 33
Кочетова Л.Б., Калинина Н.В., Клюев М.В.
Квантово-химическое моделирование влияния сольватации на кинетику восстановительного ацилирования 38
Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И.
Активационные параметры одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на пероксидисульфат-ион ...42
Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И.
Активационные параметры одноэлектронного переноса с молекулы 2-метоксианилина (*o*-анизидина) на пероксидисульфат-ион.....45
Рыбина Г.В., Мешечкина А.Е., Мельник Л.В., Среднев С.С., Москвичев Ю.А.
Кинетика эпоксидирования циклопентена гидропероксидом кумола 48
Мирзоев Р.С., Лигидов М.Х., Эльмесова Р.М., Кяров А.А., Шетов Р.А.
Система $Na_2MoO_4 - Cs_2MoO_4 - H_2O$ при 25°C.....52
Улитин Н.В., Дебердеев Р.Я., Дебердеев Т.Р.
Кинетика радикальной полимеризации бутилакрилата, протекающей в условиях обратимой передачи цепи с использованием тритиокарбонатов.....57

Х И М И Ч Е С К А Я Т Е Х Н О Л О Г И Я
(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Дубова И.А., Ильин А.П.
Синтез и каталитические свойства феррита кобальта в реакции разложения оксида азота (I) 62
Солодов М.С., Солодов А.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.
Закономерности гальваностатического синтеза допированного полианилина.....64
Инасаридзе Л.Н., Балмасов А.В.
Влияние макрогетероциклических соединений на фотоэлектрохимические свойства пленок диоксида титана, сформированных в этиленгликолевых растворах.....67

Алексеева О.В., Багровская Н.А., Пуховская С.Г., Вершинина И.А.
Композиты водорастворимых полимеров с цинковым комплексом порфирина 71
Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Коровина Н.А.
Катионная полимеризация 1,3-пентадиена под действием модифицированных титановых катализаторов ...75
Нгуен Тхи Тху Ха, Меркин А.А., Лефедова О.В.
Особенности кинетики гидрогенизации азоксибензола в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты и основания 79
Алиев А.М., Гасанов Э.А., Сарыджанов А.А.
Кинетика реакции парциального окисления н-бутена в метилэтилкетон на цеолите CaNaY, модифицированном катионами меди и палладия.....81
Гаврилова А.О., Васильев Д.М., Кузнецов В.Б., Кувшинова С.А., Койфман О.И.
Изучение влияния светотеплового старения на свойства поливинилхлоридной пленки, модифицированной многослойными углеродными нанотрубками.....85
Грязнов П.И., Фосс Т.Р., Зайдуллин И.М., Хуснутдинов И.Ш., Заббаров Р.Р., Лутфуллин М.Ф.
Модифицирующие присадки к дорожным битумным вяжущим.....89
Голоунин А.В., Захарова О.В.
Топливные композиции с железосодержащими добавками.....91
Елин Н.Н., Мизонов В.Е., Дриганович И.И.
Ячеечная модель процессов ионного обмена в аппаратах с неподвижным слоем ионита.....93
Митрофанов А.В., Огурцов А.В., Магницкий В.А., Мизонов В.Е., Овчинников Л.Н.
Математическая модель кипящего слоя непрерывного действия 96
Капранова А.Б., Зайцев А.И., Ганин А.В., Васильев А.М.
Деформационная модель вертикального движения порошков в центробежном деаэраторе.....99
Капранова А.Б., Зайцев А.И., Ганин А.В., Васильев А.М.
Исследование трехмерного поля скоростей при движении порошков в центробежном деаэраторе.....102
Инюшкин Н.В., Югай Ф.С., Гильванова З.Р., Титов А.Г., Ермаков С.А.
Исследование осаждения кристаллов перкарбоната натрия в электроциклоне 104
Алексеева О.В., Багровская Н.А., Носков А.В., Кузнецов В.В.
Структурные и адсорбционные свойства полистирола, модифицированного фуллереном 108
Муравьев И.А., Кротова М.Н., Васильев А.А., Фирсова В.А., Одинцова О.И.
Исследование влияния поверхностно-активных веществ на состояние дисперсных красителей в красильной ванне.....112

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Минаевская Л.В., Щеголихина Н.А.
Лигнин в качестве сорбента при очистке промышленных сточных вод.....114

НАУЧНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Григорьев А.Н., Еремина Е.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д.
Система контроля знаний по неорганической химии на химическом факультете московского государственного университета им. М.В. Ломоносова 117
Мартынова Т.В.
Об опыте организации самостоятельной работы студентов при изучении общей и неорганической химии в МГТУ «МАМИ» 119
Забенькина Е.О., Артамонова И.В.
Инновационные образовательные технологии в учебном процессе по подготовке бакалавров инженерно-технического профиля 123
Кузурман В.А., Задорожный И.В., Кухтин Б.А.
Применение инновационных образовательных технологий в многоуровневой системе химического образования в университете 126

ХРОНИКА

Заиков Г.Е., Зимина Л.А., Арцис М.И., Мадюскина Л.Л.
Шестая международная конференция «Время полимеров и композитов» (Top-6) 130

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

C O N T E N T S

R E V I E W S

Razgovorov P.B.
Creation of inorganic compositions on base of modified water-soluble silicates 3

C H E M I S T R Y
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Yurovskiy A.M., Tarasov A.V., Moskvichev Yu.A.
Synthesis and some chemical properties of novel 3(4)(bromoacetyl)benzenesulfonylamides of different structure 15
Vasin V.S., Koldaeva T.Yu., Perevalov V.P.
Synthesis of derivatives of 2-(2-hydroxyphenyl)-2*H*-benzotriazole-4-carboxylic acid containing sulphonamide group in phenyl fragment 19
Zalov A.Z., Verdizade N.A., Abaskulieva U.B.
Extraction-photometric determination of titanium (IV) with thiophenol hydroxyhalogen derivatives and aminophenols 23
Kondratieva A.O., Krasnoshchyokov A.V., Ermakov A.I.
Quantum-chemical calculations of Gibbs energy of reactions proceeding at interaction of of methane with chlorine at temperatures range from 298 to 1300 K 29
Kozhevnikova N.S., Uritskaya A.A.
One-pot synthesis of nanocrystalline mercury sulfide-α-HgS in aqueous solutions of sodium thiosulfate 33
Kochetova L.B., Kalinina N.V., Klyuev M.V.
Quantum chemical simulation of solvation influence on kinetics of reductive acylation 38
Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Piskareva A.I.
Activation parameters of single-electron transfer from pyrrole molecule to persulfate ion 42
Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Piskareva A.I.
Activation parameters of single-electron transfer from 2-methoxyaniline (*o*-anizidine) molecule to persulfate ion 45
Rybina G.V., Meshechkina A.E., Mel'nik L.V., Srednev S.S., Moskvichev Yu.A.
Kinetics of cyclopentene epoxidation by cumene hydroperoxide 48
Mirzoev R.S., Ligidov M.Kh., El'mesova R.M., Kyarov A.A., Shetov R.A.
Na_2MoO_4–Cs_2MoO_4–H_2O system at 25°C 52
Ulitin N.V., Deberdeev R.Ya., Deberdeev T.R.
Kinetics of butyl-acrylate radical polymerization proceeding at conditions of reversible chain transfer using trithiocarbonates 57

C H E M I C A L T E C H N O L O G Y
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Ilyin A.A., Rumyantsev R.N., Dubova I.A., Ilyin A.P.
Synthesis and catalytic properties of cobalt ferrite in decomposition reaction of nitrogen(I) oxide 62
Solodov M.S., Solodov A.S., Soboleva E.S., Koshel S.G.
Regularities of galvanostatic synthesis of doped polyaniline 64
Inasaridze L.N., Balmasov A.V.
Effect of macroheterocyclic compounds on photoelectrochemical properties of titanium dioxide films fabricated in ethylene glycol solutions 67
Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Pukhovskaya S.G., Vershinina I.A.
Composites of water-soluble polymers with porphyrin zinc complex 71

Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korovina N.A.
Cationic polymerization of 1,3-pentadiene under action of modified titanium catalysts 75
Nguyen Thi Thu Ha, Merkin A.A., Lefedova O.V.
Kinetic features of azoxybenzene hydrogenation in aqueous 2-propanol solutions on skeletal nickel with additives of acid and base 79
Aliyev A.M., Gasanov E.A., Sarydzhanov A.A.
Kinetics of partial oxidation reaction of n-butene to methylethylketone on zeolite canay modified by copper and palladium cations 81
Gavrilova A.O., Vasiliev D.M., Kuznetsov V.B., Kuvshinova S.A., Koifman O.I.
Study of influence of light-thermo ageing on polyvinylchloride film properies modified with multi layers carbon nanotubes 85
Gryaznov P.I., Foss T.R., Zaiydullin I.M., Khusnutdinov I.Sh., Zabbarov R.R., Lutfullin M.F.
Modifying additives to road bitumen binders 89
Golounin A.V., Zakharova O.V.
Fuel compositions with iron-containing additives 91
Yelin N.N., Mizonov V.E., Driganovich I.I.
Cell model of processes of ion exchange in apparatus with immovable bed of ionite 93
Mitrofanov A.V., Ogurtzov A.V., Magnitskiy V.A., Mizonov V.E., Ovchinnikov L.N.
Mathematical model of continuous fluidized bed 96
Kapranova A.B., Zaitsev A.I., Ganin A.V., Vasiliev A.M.
Deformative model of powder vertical motion in centrifugal deaerator 99
Kapranova A.B., Zaitsev A.I., Ganin A.V., Vasiliev A.M.
Investigation of three-dimensional field of velocities at powder motion in centrifugal deaerator 102
Inyushkin N.V., Yugaiy F.S., Gil'vanova Z.R., Titov A.G., Ermakov S.A.
Study of sodium percarbonate crystals precipitation in electro cyclone 104
Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V., Kuznetsov V.V.
Structural and adsorption properties of polystyrene modified with fullerene 108
Muravyov I.A., Krotova M.N., Vasiliev A.A., Firsova V.A., Odintsova O.I.
Studies of influence of surfactants on state of dispersible dyes in dye bath 112

ECOLOGICAL PROBLEMS
OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Minaevskaya L.V., Shchegolikhina N.A.
Lignin as sorbent at purification of industrial sewage 114

SCIENTIFIC AND METHODOLOGICAL PROBLEMS

Grigoriev A.N., Eryomina E.A., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D.
Control system of knowledges on inorganic chemistry at chemistry department of moscow state lomonosov university 117
Martynova T.V.
Experience of independent student work during study of general and inorganic chemistry at MSTU "MAMI" 119
Zaben'kina E.O., Artamonova I.V.
Innovative educational technology in educational process for training of bachelors of engineering and technical profile 123
Kuzurman V.A., Zadorozhnyiy I.V., Kukhtin B.A.
Use of innovative educational technologies in multilevel system of chemical education at university 126

CHRONICLE

Zaikov G.E., Zimina L.A., Artsis M.I., Madyuskina L.L.
Sixth international conference "Polymer time and composites" (Top-6) 130

A B S T R A C T S

P.B. RAZGOVOROV

CREATION OF INORGANIC COMPOSITIONS ON BASE OF MODIFIED WATER-SOLUBLE SILICATES

The actuality of studies of water-soluble silicate systems modified by inorganic additives is shown. Throughout last half a century the analysis of works of the domestic and foreign scientists studying questions of creation of new composite materials on the base of liquid glasses for the chemical industry and building industry is presented.

Key words: water-soluble silicates, liquid glasses, inorganic additives

A.M. YUROVSKIY, A.V. TARASOV, YU.A. MOSKVICHEV

SYNTHESIS AND SOME CHEMICAL PROPERTIES OF NOVEL 3(4)(BROMOACETYL)BENZENESULFONYLAMIDES OF DIFFERENT STRUCTURE

This paper describes some features of interaction 3(4)(bromoacetyl)benzenesulfonyl chlorides with various amines. The general method of synthesis of the novel 3(4)(bromoacetyl)benzenesulfonylamides was proposed. Availability of utilization of 3(4)(bromoacetyl)benzenesulfonylamides for preparation the different heterocyclic compounds by example of reaction with thiourea was shown.

Key words: 2-aminothiazoles, amines, sulphobenzoic acids, sulfonylamide, thiourea, phenacyl bromide

V.S. VASIN, T.YU. KOLDAEVA, V.P. PEREVALOV

SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF 2-(2-HYDROXYPHENYL)-2*H*-BENZOTRIAZOLE-4-CARBOXYLIC ACID CONTAINING SULPHONAMIDE GROUP IN PHENYL FRAGMENT

The synthesis method of derivatives of 2-(2-hydroxyphenyl)-2*H*-benzotriazole-4-carboxylic acid containing sulphonamide group was developed on the base of 3,5-diamino-4-chlorobenzoic acid and N-phenylamide of 3-amino-4-hydroxybenzenesulphonic acid. N-phenylamide of 3-amino-4-hydroxybenzene-sulphonic acid was synthesized from o-nitrochlorobenzene-p-sulphonic acid.

Key words: 2-(2-hydroxyphenyl)-2*H*-benzotriazole-4-carboxylic acid, N-phenylamide of 3-amino-4-hydroxybenzenesulphonic acid, oxidative cyclization, organic ligands

A.Z. ZALOV, N.A. VERDIZADE, U.B. ABASKULIEVA

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF TITANIUM (IV) WITH THIOPHENOL HYDROXYHALOGEN DERIVATIVES AND AMINOPHENOLS

The interaction of titanium ions with 2-hydroxy-5-halogenderivatives of thiophenol in the presence of aminophenols was studied. The action of aminophenols on hydroxy halogen thio phenolate of titanium (pH 3.1-5.6) forms a yellow compound, which is extracted well by halogen-containing solvents. The chloroform and ethylene dichloride was the best among all tested extractants. Absorption curves of chloroform extracts were obtained in the range of 300–550 nm. The chloroform extract of hydroxyhalogenthiophenolate complex of titanium by aminophenols has absorption maximum at 450–460 nm ($\varepsilon = (2.6–3.3)\cdot 10^4$). The composition of the complexes was determined by various spectrophotometric methods.

Key words: titanium, aminophenols, different ligands complexes, functional-analytical groups, light absorption

A.O. KONDRATIEVA, A.V. KRASNOSHCHYOKOV, A.I. ERMAKOV

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF GIBBS ENERGY OF REACTIONS PROCEEDING AT INTERACTION OF OF METHANE WITH CHLORINE AT TEMPERATURES RANGE FROM 298 TO 1300 K

The Gibbs energies of 27 reactions which accompany the interaction of methane and chlorine were calculated with quantum-chemically at temperatures from 298 to 1300 K. The reliability of results was confirmed. Impossible, possible, and proceeding reactions were revealed. It was shown that the proceeding both radical and molecular reactions is the thermodynamically probable.

Key words: quantum-chemical calculations, methane, chlorine, Gibbs energy, radical and molecular reactions

N.S. KOZHEVNIKOVA, A.A. URITSKAYA

ONE-POT SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE MERCURY SULFIDE α-HgS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM THIOSULFATE

One-pot synthesis was applied for direct obtaining the mercuric sulfide α-HgS with trigonal (sp. gr. $P3_221$) structure in the nano crystalline state with an average particle size of powder less than 20 nm. The method of thermodynamic

study of reaction of HgS obtaining in the system "Hg^{2+} - $Na_2S_2O_3$ - H_2O" was proposed. The constant of hydrolysis of sodium thiosulfate $pK_C = 30.7$ was experimentally determined in this system.

Key words: nano crystalline α-HgS, one-pot synthesis, sodium thiosulfate aqueous solution

L.B. KOCHETOVA, N.V. KALININA, M.V. KLYUEV

QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF SOLVATION INFLUENCE ON KINETICS OF REDUCTIVE ACYLATION

Quantum chemical simulation of non-specific and specific solvation of reactants and semi-products of reductive acylation reaction of 2,6-dimethylnitrobenzene was carried out. Determinative influence of 2,6-dimethylaniline solvation on the total reaction rate was shown. Orbital control of amine acylation step was established. The conclusion was made that this step is rate determinative at carrying out the reaction in alcohols.

Key words: reductive acylation, solvation, quantum chemical simulation

YA.O. MEZHUEV, YU.V. KORSHAK, M.I. SHTILMAN, A.I. PISKAREVA

ACTIVATION PARAMETERS OF SINGLE-ELECTRON TRANSFER FROM PYRROLE MOLECULE TO PERSULFATE ION

The kinetics of single-electron transfer from pyrrole molecule to persulfate ion when oxidative polymerization is carried out was studied. The single-electron transfer was shown to be a second order reaction. The kinetic constants and the activation parameters of the process were calculated.

Key words: pyrrole, polypyrrole, oxidation

YA.O. MEZHUEV, YU.V. KORSHAK, M.I. SHTILMAN, A.I. PISKAREVA

ACTIVATION PARAMETERS OF SINGLE-ELECTRON TRANSFER FROM 2-METHOXYANILINE (O-ANIZIDINE) MOLECULE TO PERSULFATE ION

The kinetics of oxidative polymerization of 2-methoxyaniline with ammonium persulfate in aqueous media was examined by means of potentiometric analysis. The kinetic constants of direct single-electron transfer from o-anizidine molecule to oxidizer were calculated, and the activation parameters of this process were found. The obtained experimental data were compared with basic theoretical results.

Key words: 2-methoxyaniline, o-anizidine, oxidation

G.V. RYBINA, A.E. MESHECHKINA, L.V. MEL'NIK, S.S. SREDNEV, YU.A. MOSKVICHEV

KINETICS OF CYCLOPENTENE EPOXIDATION BY CUMENE HYDROPEROXIDE

Kinetic regularities of hydroperoxide epoxidation of cyclopentene were studied. The kinetic model of reaction was proposed. The activation energy, the dissociation constant of the intermediate complexes and the reaction rate constants were determined. This model describes adequately the experimental data on the cyclopentene oxidation by cumene hydroperoxide.

Key words: cyclopentene, cumene hydroperoxide, oxidation, kinetics, reaction rate constant, dissociation constants, inhibition, kinetic model

R.S. MIRZOEV, M.KH. LIGIDOV, R.M. EL'MESOVA, A.A. KYAROV, R.A. SHETOV

Na_2MoO_4–Cs_2MoO_4–H_2O SYSTEM AT 25°C

Phase formation in the Na_2MoO_4–Cs_2MoO_4–H_2O system was studied at 25°C. Three incongruently soluble complex phases was shown to form in this system: $3Na_2MoO_4Cs_2MoO_418H_2O$, $Na_2MoO_4Cs_2MoO_44H_2O$ and $Na_2MoO_43Cs_2MoO_412H_2O$. The densities, refractive indexes, and dynamic viscosities of saturated solutions of the system were determined. The double salts mentoned above were isolated and characterized using the chemical analysis, IR spectroscopy and complex thermal analysis.

Key words: solubility diagram, sodium molybdate, cesium molybdate, aqueous solutions, sodium-cesium double molybdates, thermal stability

N.V. ULITIN, R.YA. DEBERDEEV, T.R. DEBERDEEV

KINETICS OF BUTYL-ACRYLATE RADICAL POLYMERIZATION PROCEEDING AT CONDITIONS OF REVERSIBLE CHAIN TRANSFER USING TRITHIOCARBONATES

The kinetics of polybutyl-acrylate obtaining with radical polymerization on mechanism of addition-fragmentation in dibenzyltrithiocarbonate presence was modelled. Model correctness was proved by good correlation of calculated and experimental values of polymer average molecular mass distribution parameters.

Key words: modeling, reversible chain transfer, polybutyl acrylate, radical polymerization

A.A. ILYIN, R.N. RUMYANTSEV, I.A DUBOVA., A.P. ILYIN

SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF COBALT FERRITE IN DECOMPOSITION REACTION OF NITROGEN(I) OXIDE

For the first time the mechanochemical synthesis of cobalt ferrite was studied. The physical-chemical parameters of the $CoFe_2O_4$ samples were established with the X-ray analysis. The data on the decomposition of nitrogen (I) oxide were obtained on the set-up of flow type in the temperature range of 200-500°C.

Key words: mechanochemical synthesis, cobalt ferrite, nitrogen (I) oxide decomposition

M.S. SOLODOV, A.S. SOLODOV, E.S. SOBOLEVA, S.G. KOSHEL

REGULARITIES OF GALVANOSTATIC SYNTHESIS OF DOPED POLYANILINE

The study of galvanostatic synthesis of polyaniline doping at various modes was carried out. The effect of current density both on regularities of polymerization of aniline and on the shape of the potential curves was established. It allows determining the optimal conditions for galvanostatic synthesis of polyaniline.

Key words: polyaniline, galvanostatic synthesis, voltammograms, induction period, the synthesis mode, current density

L.N. INASARIDZE, A.V. BALMASOV

EFFECT OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS ON PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE FILMS FABRICATED IN ETHYLENE GLYCOL SOLUTIONS

The effect of macroheterocyclic compounds on photoelectrochemical properties of oxide layers fabricated by anodic oxidation of metal titanium was studied. The introduction of cobalt phthalocyanine (PcCo) to ethylene glycol solution was show to provide the formation on the titanium surface the oxide layers with high photo-EMF. The surface layer of titanium dioxide has a nano porous structure and can be used in photo catalysis.

Key words: titanium dioxide, anodic oxidation, photo-EMF, phthalocyanine, porphyrin

O.V. ALEKSEEVA, N.A. BAGROVSKAYA, S.G .PUKHOVSKAYA, I.A. VERSHININA

COMPOSITES OF WATER-SOLUBLE POLYMERS WITH PORPHYRIN ZINC COMPLEX

Modification of water-soluble ethers of cellulose by zinc complex of 5,10,15,20-tetrakis(4-methylpyridil)porphyrin tetratosylate (ZnTPyP) by immobilization of metal complex into polymer mass in a common solvent was carried out and film materials were obtained. Under transition from water solution of zinc complex of porphyrin to polymeric systems was established to occur the decrease in intensity of analytical absorption band in electronic spectra of ZnTPyP. All modified materials were established to manifest the antibacterial activity.

Key words: porphyrins, polymers, extra complexes

V.A. ROZENTSVET, V.G. KOZLOV, N.A. KOROVINA

CATIONIC POLYMERIZATION OF 1,3-PENTADIENE UNDER ACTION OF MODIFIED TITANIUM CATALYSTS

The introduction of carboxylic acids into catalytic system based on titanium tetrachloride allows to activate the 1,3-pentadiene cationic polymerization process, to decrease the high molecular weight fraction content in polymer and to exclude the insoluble fraction formation. The carboxylic acid nature variation in catalytic system is not practically influence on unsaturation and microstructure of synthesized polymer.

Key words: cationic polymerization, 1,3-pentadiene, titanium tetrachloride, carboxylic acids

NGUYEN THI THU HA, A.A. MERKIN, O.V. LEFEDOVA

KINETIC FEATURES OF AZOXYBENZENE HYDROGENATION IN AQUEOUS 2-PROPANOL SOLUTIONS ON SKELETAL NICKEL WITH ADDITIVES OF ACID AND BASE

It was experimentally shown that the addition of sodium hydroxide to aqueous 2-propanol solutions lead to the increase in observed rate of azoxy-group reduction, whereas ddition of acetic acid cause its decrease. The change in the reaction rate of azoxybenzen hydrogenation on skeletal nickel in aqueous 2-propanol solutions in the presence of additives was established to agree with the change in limiting adsorption values of atomic adsorbed hydrogen.

Key words: azoxybenzene, hydrogenation, skeletal nickel

A.M. ALIYEV, E.A. GASANOV, A.A. SARYDZHANOV

KINETICS OF PARTIAL OXIDATION REACTION OF N-BUTENE TO METHYLETHYLKETONE ON ZEOLITE CANAY MODIFIED BY COPPER AND PALLADIUM CATIONS

The kinetics of partial oxidation of n-butene on metal-zeolite catalyst CuPdCaNaY was studied at different temperatures, residence time and partial pressures of reagents. On the base of experimental data the step reaction mechanism was proposed and the kinetic model was developed in the range of stationary activity of catalyst

Key words: partial oxidation, n-butene, methylethylketone, mechanism, catalyst, kinetic model

A.O. GAVRILOVA, D.M. VASILIEV, V.B. KUZNETSOV, S.A. KUVSHINOVA, O.I. KOIFMAN

STUDY OF INFLUENCE OF LIGHT-THERMO AGEING ON POLYVINYLCHLORIDE FILM PROPERIES MODIFIED WITH MULTI LAYERS CARBON NANOTUBES

The PVC films modified with multi layers carbon nanotubes were prepared. The extinction coefficient was calculated for films with the different content of carbon nano tubes. The results of physical-mechanical tests before and after light - thermo ageing were presented.

Key words: multi layers carbon nano tubes, polyvinylchloride, mass extinction coefficient, light - thermo ageing, physical-mechanical characteristics

P.I. GRYAZNOV, T.R. FOSS, I.M. ZAIYDULLIN, I.SH. KHUSNUTDINOV, R.R. ZABBAROV, M.F. LUTFULLIN
MODIFYING ADDITIVES TO ROAD BITUMEN BINDERS

The oxidized bitumen modification of Kichuiysk refinery bitumen by toluenediisocyanate was shown to improve its structural and mechanical properties. The optimal amount of modifying additives was determined with the IR spectroscopy method.

Key words: bitumen, modification, structural-mechanical properties

A.V. GOLOUNIN, O.V. ZAKHAROVA
FUEL COMPOSITIONS WITH IRON-CONTAINING ADDITIVES

The influence of metal-organic compounds and iron valency state on the process of A-76 petrol burning in engine with spark ignition was revealed using the iron-containing additives, as an example. In the presence of catalytic amounts of iron compounds was established to decrease the carbon oxide content in engine exhaust fumes. Ferrocene derivatives can be successfully changed by the iron carboxylates with the fat acids. The snuff formation on ignition candells and in exhaust valves of engine is increased with the increase in iron concentration in fuel composition.

Key words: fuel compositions, iron-containing additives, carbon oxide

N.N. YELIN, V.E. MIZONOV, I.I. DRIGANOVICH
CELL MODEL OF PROCESSES OF ION EXCHANGE IN APPARATUS WITH IMMOVABLE BED OF IONITE

A cell mathematical model of ion exchange in an apparatus with immovable bed of ionite was proposed. In the model, the ion exchange process consists of penetration of ions into ionite medium and of chemical reaction of ion exchange. The longitudinal movement of solution is described with a matrix of transition probabilities. Some of examples of numerical experiments with the model are presented.

Key words: ion exchange, impurity concentration, mass transfer, reaction kinetics, state vector, transition probabilities matrix

A.V. MITROFANOV, A.V. OGURTZOV, V.A. MAGNITSKIY, V.E. MIZONOV, L.N. OVCHINNIKOV
MATHEMATICAL MODEL OF CONTINUOUS FLUIDIZED BED

A cell mathematical model of fluidization particles in continuous operating regime is proposed. The model is based on the theory of Markov chains for the chain with formation and decay of particles. It allows calculating the hold-up versus feed flow rate and particle residence time distribution in the apparatus. Some examples of calculation are presented.

Key words: fluidized bed, continuous feed, state vector, transition matrix, residence time distribution

A.B. KAPRANOVA, A.I. ZAITSEV, A.V. GANIN, A.M. VASILIEV
DEFORMATIVE MODEL OF POWDER VERTICAL MOTION IN CENTRIFUGAL DEAERATOR

The description of vertical motion of disperse phase in powder deaeration process in the centrifugal set-up with the curvilinear blades is proposed on the base of heterogeneous system mechanics. The three-dimensional functional dependence for the porosity of the packed material was obtained in the cylindric coordinate system. The results may be used under the engineering design of centrifugal set-up.

Key words: fine material, deaeration, gas and dispersion phases, porosity, heterogeneous system mechanics, centrifugal set-up, curvilinear blade, evolvent, cylindrical coordinates

A.B. KAPRANOVA, A.I. ZAITSEV, A.V. GANIN, A.M. VASILIEV
INVESTIGATION OF THREE-DIMENSIONAL FIELD OF VELOCITIES AT POWDER MOTION IN CENTRIFUGAL DEAERATOR

On the base of mechanics of heterogeneous systems the functional dependences for components of motion velocity of disperse phase of fine material were obtained in cylindrical co-ordinates at the powder deaeration process in centrifugal deaerator with the evolvent blades. The results may be used under the estimation of sufficient height of the set-up curvilinear blade.

Key words: fine material, deaeration, dispersion media, velocity, porosity, heterogeneous system mechanics, centrifugal set-up, curvilinear blade, evolvent, cylindrical coordinates

N.V. INYUSHKIN, F.S. YUGAIY, Z.R. GIL'VANOVA, A.G. TITOV, S.A. ERMAKOV
STUDY OF SODIUM PERCARBONATE CRYSTALS PRECIPITATION IN ELECTRO CYCLONE

The paper presents results of experimental study on collect degree of finishing product – sodium peroxycarbonate as a function of circular velosity of aerosol movement in curvelinear channel of electro cyclone. The purification degree of exhaust gase was shown to reash the high value (up to 99.9%) in unit of dry purification and exclude the wet step at outlet for plant OAO Perkarbonat.

Key words: gas purification, dust entrainment, electrocyclone, cyclone, fluidized bed dryer, persol

O.V. ALEKSEEVA, N.A. BAGROVSKAYA, A.V. NOSKOV, V.V. KUZNETSOV
STRUCTURAL AND ADSORPTION PROPERTIES OF POLYSTYRENE MODIFIED WITH FULLERENE

Atactic polystyrene films modified with small amounts of fullerenes (up to 1 wt. % of C60) were obtained. The size of crystalline regions and the persistent length and the Kuhn's segment values for the studied composites were determined by the X-ray diffraction technique. Kinetics of copper ion sorption for the original and modified polystyrene films from aqueous solutions of electrolytes was researched. The efficiency of adsorption for modified polymer was established to increases significantly comparing with the unmodified one.
Key words: polystyrene, fullerenes, X-ray diffraction, sorption, crystallites, persistent chain

I.A. MURAVYOV, M.N. KROTOVA, A.A. VASILIEV, V.A. FIRSOVA, O.I. ODINTSOVA
STUDIES OF INFLUENCE OF SURFACTANTS ON STATE OF DISPERSIBLE DYES IN DYE BATH

The influence of nonionic, pseudocationic and cationic surfactants on the sate of dispersible dyes in dye bath was investigated. The efficiency of application for the solubility increase of dispersible dyes as derivatives of tertiary amines – oxipav A and oxamine-oxide KM-7 was established.
Key words: dispersible dyes, solubility, surfactants, adsorption spectra

L.V. MINAEVSKAYA., N.A. SHCHEGOLIKHINA
LIGNIN AS SORBENT AT PURIFICATION OF INDUSTRIAL SEWAGE

The article represents researches of static and dynamical sorption processes of petrochemicals and phenols on lignin, which is a by-product of hydrolytic production. The potential possibility of lignin usage as not expensive sorbent was shown for the process of sewage purification with sufficiently high values of purification efficiency.
Key words: lignin, sorption, petrochemicals, phenols, purification, sewage

A.N. GRIGORIEV, E.A. ERYOMINA, P.E. KAZIN, Yu.D. TRETYAKOV
CONTROL SYSTEM OF KNOWLEDGES ON INORGANIC CHEMISTRY AT CHEMISTRY DEPARTMENT OF MOSCOW STATE LOMONOSOV UNIVERSITY

The article deals with the development of rating system of student results acting at the Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty of Moscow State University from 1989 This system helps students to more efficiently distribute their forces during the school year, encourage them to a deeper assimilation of the material. Rating system of students consists of the following main points: working in a workshop, theoretical training, tests, and exams. The resulting grades are derived from the total score (5 - at least 80%, 4 - at least 67%, 3 - not less than 47%).
Key words: inorganic chemistry, rating, final grade, exam

T.V. MARTYNOVA
EXPERIENCE OF INDEPENDENT STUDENT WORK DURING STUDY OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY AT MSTU "MAMI"

A method of organizing the independent work of students in the study of general chemistry at a technical college is proposed.
Key words: bachelor training on chemistry, self-training tasks

E.O. ZABEN'KINA, I.V. ARTAMONOVA
INNOVATIVE EDUCATIONAL TECHNOLOGY IN EDUCATIONAL PROCESS FOR TRAINING OF BACHELORS OF ENGINEERING AND TECHNICAL PROFILE

The innovative learning technologies include interactive learning technologies. We consider the use of information technology training in MathCad environment for computer modeling chemical processes occurring at the dissolution of metal oxides on the base of formal kinetics of heterogeneous reactions.
Key words: innovation, computer simulation

V.A. KUZURMAN, I.V. ZADOROZHNYIY, B.A. KUKHTIN
USE OF INNOVATIVE EDUCATIONAL TECHNOLOGIES IN MULTILEVEL SYSTEM OF CHEMICAL EDUCATION AT UNIVERSITY

Through inclusion in the educational process the recommendations of the Bologna Declaration, taking into account the methodology of constructive pedagogy it is nescessary to intensify the training using innovative learning technologies to optimize the elements of the educational process on the base of the intensification of training. The enhance of students' cognitive activity is provided with inductive and deductive method of teaching through the introduction of elements in the learning process of constructive pedagogy.
Key words: Bologna Declaration, innovative technologies, constructive pedagogy, intensification and optimization of training

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1.Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5.** Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы **(не более 4, ширина - 8,4 см)** и рисунки **(ширина – 8 см)**, число которых - не более 4**,** включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).
(см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М. //** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. … д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см,** при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту** MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин (**а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**