ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (12) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 544.77.022.823:546.62-31

В.В. Виноградов, Г.А. Дышина, А.В. Виноградов, А.В. Агафонов

БЫЧИЙ СЫВОРОТОЧНЫЙ АЛЬБУМИН, ЭНТРАПИРОВАННЫЙ В МАТРИЦУ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ*

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

Данная статья впервые описывает эффект термической стабилизации энтрапированных биомолекул в керамическую матрицу, отличную от кремнезема. Данное исследование посвящено изучению структуры золь-гель матрицы на основе оксида алюминия в присутствии модельного белка – бычьего сывороточного альбумина (БСА). Золь-гель матрицы были получены с помощью гидролиза изопропоксида алюминия при различных значениях pH для получения матриц с различными текстурными свойствами. Для пептизации были использованы азотная кислота, уксусная кислота и ультразвуковая (УЗ) обработка. Развитие структуры матрицы с энтрапированным белком исследовано с помощью комплекса методов, включая рентгеноструктурный анализ, метод ИК-спектроскопии, метод динамического светорассеяния, метод атомно-силовой микроскопии и метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. В итоге, были синтезированы образцы с различными текстурными характеристиками и размером частиц. По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии показано смещение температуры денатурации свободного белка по сравнению с энтрапированным в матрицу оксида алюминия на 26°С в сторону более высоких температур.

Виноградов
Владимир Валентинович –
к.х.н., младший научный сотрудник лаборатории химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем ИХР РАН.
Область научных интересов: золь - гель синтез, гетерогенный катализ, биоматериалы
Тел.: +7(4932)20-33-31,
e-mail: vvv@isc-ras.ru

Дышина
Галина Александровна –
к.х.н., младший научный сотрудник лаборатории химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем ИХР РАН.
Область научных интересов: золь-гель синтез биоактивных препаратов, микроэлектромеханические системы.
Тел.: +7(4932)33-62-64,
e-mail: gak@isc-ras.ru

Виноградов
Александр Валентинович –
к.х.н., младший научный сотрудник лаборатории химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем ИХР РАН, старший преподаватель кафедры «Технология керамики и наноматериалов» ИГХТУ.
Область научных интересов: золь-гель синтез, фотоактивные и магнитные наноматериалы.
Тел.: +7(4932)33-62-64,
e-mail:vav@isc-ras.ru

Агафонов
Александр Викторович –
д.х.н., зав. лабораторией химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем ИХР РАН, профессор кафедры «Технология керамики и наноматериалов» ИГХТУ.
Область научных интересов: химия функциональных наноматериалов.
Тел.: +7(4932)33-62-64,
e-mail: ava@isc-ras.ru

Ключевые слова: золь-гель, оксид алюминия, биомолекулы, энтрапирование, термическая стабильность

* Обзорная статья

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 1990-х годов золь-гель метод был успешно использован для капсулирования различных объектов: от красителей [1] или масел [2] до более сложных биомолекул, таких как ферменты [3,4], бактерии [5] и клетки [6]. Капсулирование происходит при непосредственном введении биомолекул в золь в процессе образования неорганического полимерного каркаса при температуре окружающей среды. При этом образуется гель с активной фазой, равномерно распределенной по внутренней поверхности геля (или ксерогеля). Физические характеристики (такие как плотность, размер пор и наноструктура) таких оксигидроксидов, полученных в процессе золь – гель синтеза могут варьироваться за счет регулирования кинетики протекания реакций гидролиза и дальнейшей конденсации [7-9]. Возможность тщательного контролирования микроструктуры ксерогелей крайне важна при создании систем с контролируемым высвобождением биообъектов в процессе практического использования. Например, при переходе от щелочного к кислотному гидролизу структура геля SiO_2 может измениться от мезопористой к микропористой, при этом подвижность закапсулированных биомолекул резко снижается и скорость высвобождения уменьшается [10]. Аналогичным образом влияют другие исходные параметры (соотношение вода/алкоксид, спирт/алкоксид, время старения, время и температура сушки и т.д.), которые также могут быть использованы для регулирования скорости высвобождения из пористой структуры гелей.

Широкий спектр различных параметров золь - гель процесса, которые могут быть использованы для регулирования скорости высвобождения лекарственных препаратов, привели к появлению новых видов продукций, биосовместимых с организмом, включающих в своем составе закапсулированные: антибиотики [11], антикоагулянты [12], анальгетики [13], гипотоники [14], белки [15], гормоны [16], антиэстрогены [17], антипротивосудорожные [18] и противоопухолевые средства [19] и даже аденовирус [20].

Несмотря на то, что большинство исследований связано с использованием силикатных прекурсоров, существует огромное число других прекурсоров на основе переходных металлов (Ti, V, Zr) или металлов III группы периодической таблицы (B и Al), которые также могут быть использованы для эффективной иммобилизации биообъектов. Данные несиликатные прекурсоры отличаются более высокой реакционной способностью в водной среде из-за низкой электроотрицательности металла и его способности находиться в различных координационных состояниях [21]. Например, глюкозооксидаза была успешно закапсулирована в псевдобемитовый гель [22]. Оксигидроксиды алюминия были также применены для иммобилизации полифенолоксидазы [23]. Но наиболее распространенным является использование гидроксоформ алюмооксидных систем в качестве адъювантов.

Алюминиевые адъюванты используются в практической вакцинации уже более полувека для выработки защитного иммунитета у организма. Миллиарды доз вакцин на основе гидроксоформ алюминия вводились на протяжении многих лет, и они в настоящее время являются наиболее широко используемыми для вакцинации животных и человека.

Алюминиевые адъюванты считаются безопасными при использовании в соответствии с действующими нормами вакцинации [24, 25]. В отличие от традиционных вакцин, в которых антиген адсорбируется на поверхности гидроксоформ алюминия, в данной работе рассмотрены подходы по получению вакцин нового поколения – композитов, в которых белок закапсулирован в матрицу геля оксигидроксида алюминия. Необходимо рассмотреть аспекты золь-гель синтеза при различных условиях приготовления и оценить термическую стабильность белков в закапсулированном состоянии. Бычий сывороточный альбумин будет использован в качестве модельного белка для капсулирования.

В данной работе золь-гель методом был синтезирован оксигидроксид алюминия, полученный при различных условиях с целью его применения в качестве матрицы для иммобилизации бычьего сывороточного альбумина (БСА) для улучшения его термической стабильности. А также предложены подходы, позволяющие регулировать размер и структуру формирующихся композитов для использования их в качестве потенциальных вакцин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Изопропоксид алюминия ($Al(C_3H_7O)_3$), азотная кислота (HNO_3), уксусная кислота (CH_3COOH) и бычий сывороточный альбумин (БСА) были использованы фирмы Sigma Aldrich.

Синтез псевдобемитовых золей. Псевдобемитовые золи были получены, используя метод Йолдаса, посредством пептизации осадка гидроксида алюминия азотной кислотой (образец 1) и уксусной кислотой (образец 2). Более подробно, 3.28 г $Al(C_3H_7O)_3$ было добавлено в 50 мл дистиллированной воды, что привело к образованию белого осадка. Осадок был пептизирован 0.2 (2 мл уксусной кислоты) мл концентрированной азотной (уксусной) кислоты при 90°С при интенсивном перемешивании в течение 2 часов для получения стабильного и прозрачного бемитового золя и для испарения изопропанола, образующегося при гидролизе. Конечные значения pH растворов были 2.8 (4.8 в среде уксусной кислоты). В другом случае (образец 3), для того чтобы избежать кислой среды, белый осадок обрабатывался ультразвуком (37 кГц, 0063 кВт) в течение 4 часов без добавления кислоты (pH 7.3). Через 4 ч образовался гель.

Синтез с энтрапированными молекулами БСА. Полученные бемитовые золи были охлаждены до 4°С. Далее 0.03 г бычьего сывороточного альбумина было растворено при комнатной температуре в среде бемитовых золей и оставлено на 3 часа. Полученные растворы были высушены при 20°С в течение недели для получения образцов 4,5,6, приготовленных с использованием азотной кислоты, уксусной кислоты и при УЗ обработке соответственно.

Характеристика методов. Удельная площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам были определены методом адсорбции-десорбции азота при 77 K (Quantachrome Nova 1200). Площадь поверхности была рассчитана, используя уравнение BET, объем пор и распределение пор по размерам были определены используя метод BJH. Перед анализом образцы были дегазированы в течение 4 часов при комнатной температуре. Распределение размеров гидродинамического радиуса было измерено методом динамического светорассеяния (DLS, Malvern, Zeta-sizer nano ZS). ДСК кривые были получены с использованием DSC 204 F1 Phoenix NETZSCH со скоростью нагрева 10 K/мин. Кристаллическая фаза и кристалличность образцов были измерены методом рентгеновской дифракции (РФА) (Bruker D8 Advance) с помощью Cu-K_α излучения (λ = 1,54 Å), образцы были сканированы по 2θ в диапазоне 4-60°С со скоростью 2 градуса в минуту. Твердые образцы были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии с помощью спектрометра «Avatar 360 FTTIR ESP» и с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) SPM Solver P47H-PRO. Образцы для сканирования наносились на стеклянную подложку с идеально чистой поверхностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения методом динамического светорассеяния. Рис. 1 показывает средний гидродинамический размер частиц гидрозоля оксида алюминия и продуктов взаимодействия между частицами гидрозоля оксида алюминия и бычьим сывороточным альбумином. Высокое мольное соотношение [H^+/Al^{3+}] и высокий заряд на поверхности частиц приводят к предотвращению коагуляции и осаждению агрегированных частиц оксида алюминия в присутствии БСА за счет электростатического отталкивания. Избыток кислоты может сжимать двойной электрический слой таким образом, что сила взаимодействия частиц на расстоянии уменьшается во время столкновения, в результате чего образуются агломераты.

Таким образом, мы выбрали оптимальные концентрации азотной и уксусной кислоты, необходимой, с одной стороны, для разделения частиц на более мелкие во время пептизации и для предотвращения коагуляции частиц оксида алюминия. Образец 1 имеет средний гидродинамический радиус 26.2 нм. В случае использования уксусной кислоты средний гидродинамический радиус увеличивается и соответствует 31.2 нм, что связано с меньшим значением ионной силы раствора. Использование физических методов пептизации может приводить к образованию устойчивых золей и гелей без введения дополнительных ионов. При этом интенсивность и скорость их образования зависит от частоты и мощности ультразвука. При облучении осадка, полученного в результате гидролиза изопропоксида алюминия, образуется золь с достаточно широким распределением частиц по размерам (рис. 1).

Согласно [26], необходимо отметить, что для многих вакцин на основе белков лучший эффект достигается в интервале значений pH между изоэлектрической точкой белка антигена и точкой нулевого заряда адъюванта оксида алюминия. В этом интервале адъювант и антиген будут иметь противоположные электрические заряды, способствующие электростатическому притяжению и адсорбции. В нашем случае наибольшее взаимодействие достигается в интервале pH от 4,7 до 8, поскольку именно в этом интервале молекулы бычьего сывороточного альбумина и частицы золя оксида алюминия заряжены разноименно. Использование азотной кислоты в качестве пептизатора способствует понижению значения pH до уровня 2.8, что вызывает отталкивание частиц между собой и, как следствие, взаимодействия наночастиц оксида алюминия (НОА) и молекул бычьего сывороточного альбумина (БСА) не происходит. Данный факт подтверждается присутствием нескольких пиков 16.3, 95, 553.2; 2400 нм на кривой распределения частиц по размерам (рис.1.). Использование уксусной кислоты и ультразвуковой обработки создает значение pH в растворе равное 4.8 и 7.3 соответственно, что соответствует оптимальному диапазону, в котором молекулы БСА и частицы НОА заряжены разноименно, обеспечивая электростатическое взаимодействие. При использовании уксусной кислоты значение среднего гидродинамического радиуса по сравнению с НОА увеличилось на 11.3 нм (табл. 1). Взаимодействие наночастиц золя оксида алюминия, полученного при помощи ультразвуковой обработки, и молекул БСА происходит с образованием более крупных агрегатов размером 2 мкм, что соответствует оптимальному значению при производстве современных вакцин на основе гидроксида алюминия [27].

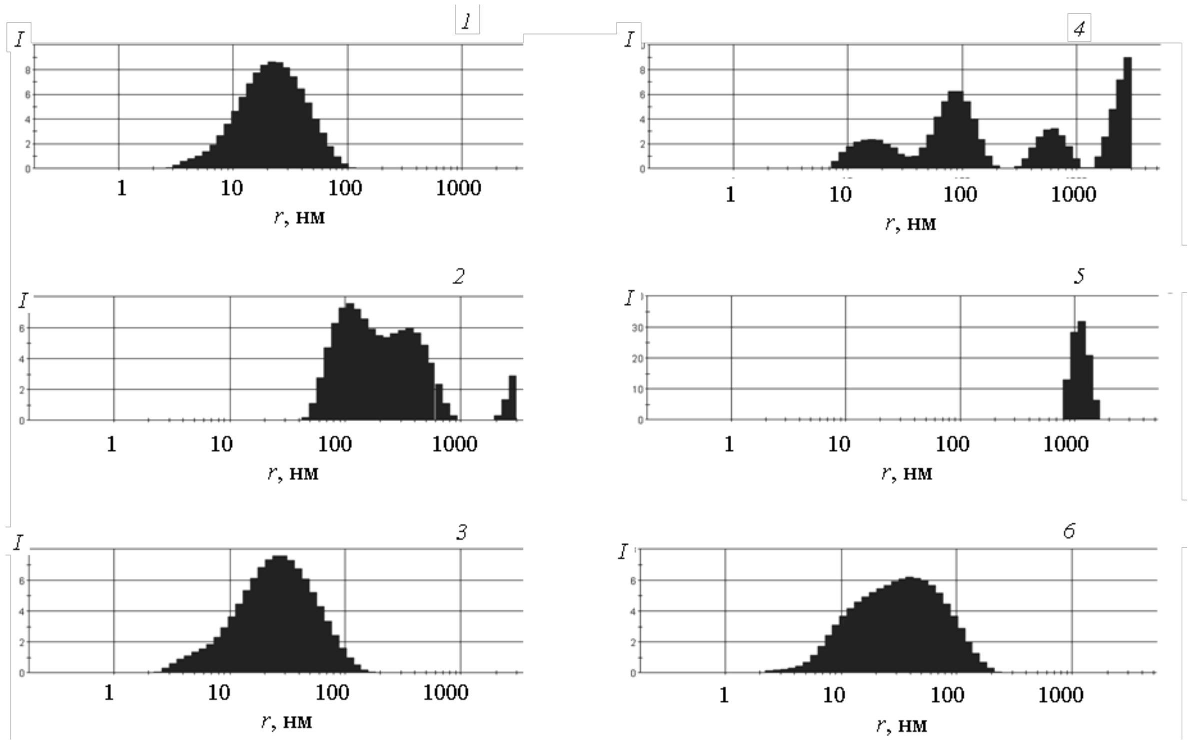


Рис. 1. Средний гидродинамический радиус синтезированных образцов: *1* – образец 1, *2* – образец 2, *3* – образец 3, *4* – образец 4, *5* – образец 5, *6* – образец 6

Fig. 1. Average hydrodynamic radius of synthesized samples: *1*- sample 1, *2* - sample 2, *3* - sample 3, *4* - sample 4, *5* - sample 5, *6* - sample 6

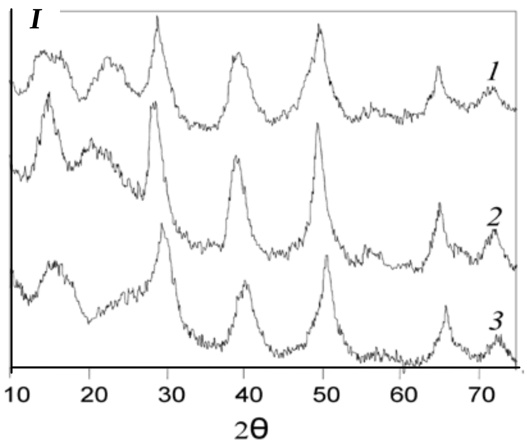


Рис. 2. РФА образцов композитов оксида алюминия с БСА: *1* – образец 4, *2* – образец 5, *3* – образец 6

Fig. 2. XRD spectra of sol-gel BSA alumina samples. *1* – sample 4, *2* – sample 5, *3* – sample 6

Рентгеноструктурный анализ. Используя рентгеновскую кристаллографию и инфракрасную спектроскопию, ученые продемонстрировали, что основной фазой алюмооксидного адъюванта является псевдобемит [27].

На рис. 2 представлены данные РФА синтезированных образцов с БСА. Расчет с использованием уравнения Шеррера показывает наличие псевдобемита (JCPDS file № 21-1307) с размером кристаллитов 4, 8, 6 нм для образцов 4, 5, 6 соответственно. Эти результаты хорошо согласуются с данными РФА наиболее часто используемых адъювантов на основе гидроксида алюминия, которые также содержат в качестве основной кристаллической фазы псевдобемит со средним размером кристаллитов 4.5×2.2×10 нм [26].

Влияние значения pH на текстурные свойства. На рис. 3 изображены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам синтезированных образцов.

БСА был капсулирован в псевдобемитовый гель, полученный при различных значениях pH и условиях пептизаций для того, чтобы определить роль условий синтеза на текстурные характеристики получаемых материалов. Как известно [28], введение кислот и оснований может изменить удельную площадь поверхности получаемых материалов, средний размер пор и их объем и, тем самым, влиять на скорость высвобождения белка. Данный факт может быть использован для контроля размера и формы неорганического полимера, присутствующего в растворе в процессе золь-гель синтеза. При низких значениях pH, как правило, образуются линейные полимеры в результа-

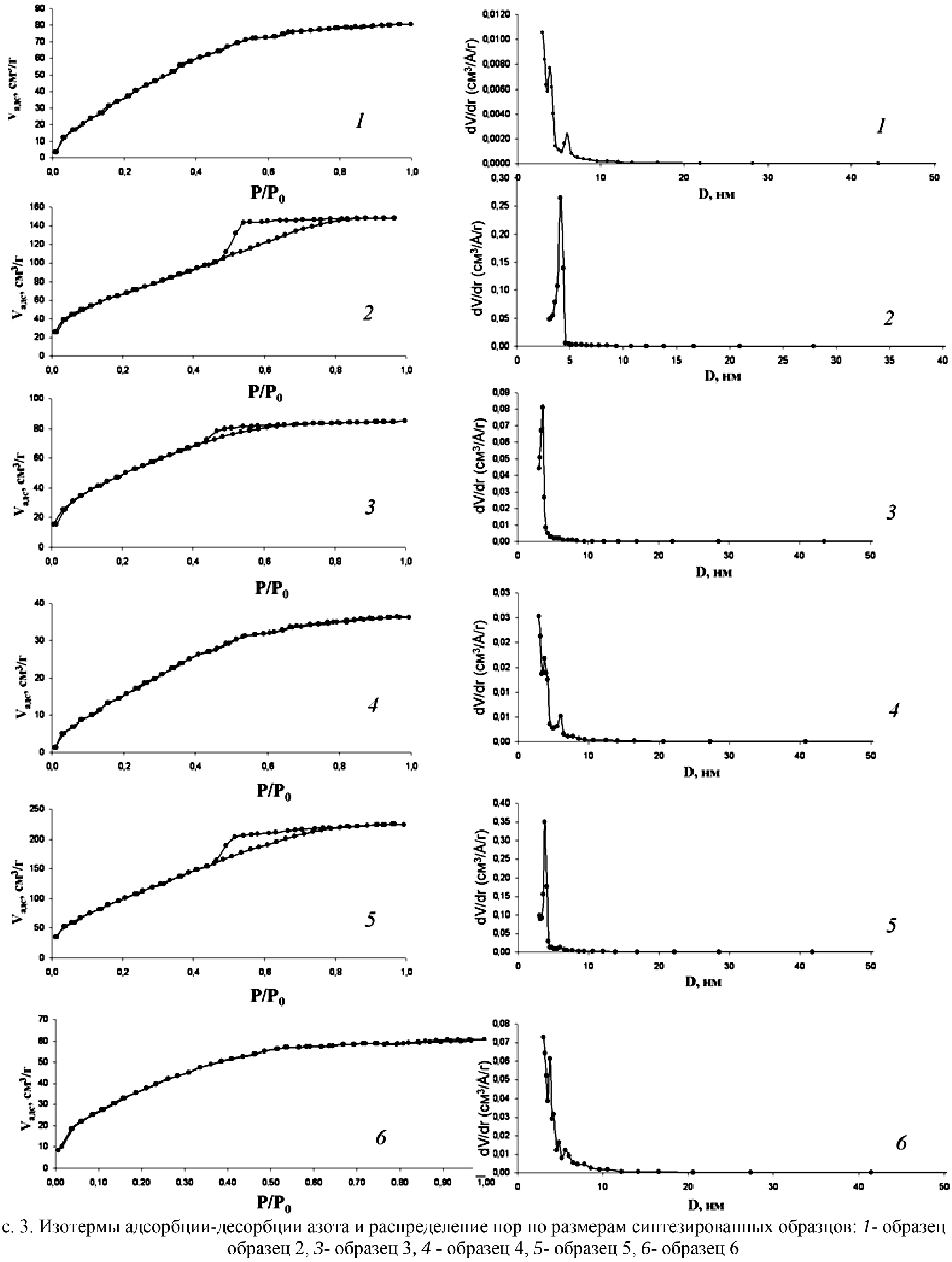


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам синтезированных образцов: *1*- образец 1, *2*- образец 2, *3*- образец 3, *4* - образец 4, *5*- образец 5, *6*- образец 6

Fig. 3. N_2 adsorption–desorption isotherms and pore size distribution of synthesized samples: *1*- sample 1, *2*- sample 2, *3*- sample 3, *4* - sample 4, *5*- sample 5, *6*- sample 6

те реакций конденсации. С другой стороны, при высоких значениях pH конденсация преимущественно происходит между оксополимерами, при этом наблюдается интенсивное сшивание и образование разветвленного трехмерного неорганического плотного каркаса [29].

С возрастанием pH и увеличением плотности на молекулярном уровне увеличения плотности конечных ксерогелей не происходит. Как мы можем наблюдать из данных по сорбции азота (рис. 3), увеличение значения pH синтеза приводит к образованию существенно более пористых ксерогелей (табл. 1). Данный факт может быть объяснен процессами сжатия неорганической сетки геля во время сушки. Капиллярное давление, возникающее в процессе удаления растворителя из «влажных» лиогелей достигает критических значений (несколько МПа [28]), что приводит к усадке (а иногда и к разрушению) монолита. Гидролиз и конденсация при низких значениях pH (образцы 1, 4) ведет к образованию неоднородного каркаса, который разрушается в процессе сушки с образованием микропористых гелей со средним значением пор 2.3 нм (рис. 3).

При более высоких значениях pH (образцы 2, 5 и 3, 6), наблюдается более сильное сшивание неорганического полимера оксигидроксида алюминия и образование более однородной структуры, что обеспечивает сопротивление возникающему капиллярному давлению. При этом образуются более пористые, но менее плотные ксерогели (рис. 3). Прочность сетки оксигидроксида алюминия может быть также связана со степенью конденсации.

Анализ BJH, проведенной по десорбционной ветви изотермы (рис.3) показывает, что средний размер пор образцов увеличивается с возрастанием pH. Ксерогели, полученные при pH 2.8 (образцы 1, 4) являются микропористыми, что также подтверждается характерной изотермой и соответствующим распределением пор по размерам, центрированным около 2.3 нм. Использование уксусной кислоты (образцы 2, 5) приводит к росту pH до 4.8, при этом удельная площадь поверхности, средний размер пор и объем пор увеличивается (табл. 1). При синтезе геля в условиях ультразвуковой обработки (образцы 3, 6) pH раствора составил о 7.3, при этом размер пор все больше сдвигается к мезообласти (Dp=3.7 нм), и изотерма имеет вид, характерный для мезопористых образцов. При увеличении pH распределение пор по размерам также становится уже.

Таблица 1

Характеристики синтезированных образцов
***Table 1.* The characteristics of synthesized samples**

Образец	Условия пептизации	S_{BET}, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Средний размер пор, нм	Средний гидродинамический радиус, нм
1	Азотная кислота	156	0.114	2.34	26.2
2	УЗ обработка	246	0.229	3.72	129.7; 390.3; 2623
3	Уксусная кислота	183	0.128	2.79	31.16
4	Азотная кислота +БСА	67	0.053	2.31	16.34; 95.07; 553.2; 2400
5	УЗ обработка +БСА	370	0.341	3.69	1133
6	Уксусная кислота +БСА	141	0.088	2.49	42.55

Таким образом, регулируя pH, можно изменять микроструктуру гелей на основе гидроксоформ оксида алюминия от микро- к мезопористой. Можно предположить, что скорость высвобождения белка из матрицы оксида алюминия будет увеличиваться с возрастанием значения pH среды, в процессе золь-гель синтеза. Данный факт будет подтвержден в наших дальнейших исследованиях.

В данной работе был также проведен анализ влияния значения pH среды на средний размер формирующихся частиц. Морфология поверхности образцов была исследована методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме на сухих образцах. Результаты измерений, полученные с помощью зондового микроскопа, представляют собой геометрические образцы (режим «топографии») в виде двумерных цифровых изображений поверхности (рис. 4). На АСМ изображениях также приведены результаты распределения частиц по размерам. Микрорельеф поверхности оценивали сравнением поверхности образца свободного белка с поверхностью капсулированного белка в матрицу Al_2O_3. Наблюдается различие в структуре поверхности некапсулированного белка и в матрице оксида алюминия, полученной при различных значениях pH. Поверхность свободного белка изначально имеет сложное строение, характеризующееся несколькими уровнями архитектурной организации. Средний размер частиц белка (рис. 4а) составляет 8.5 нм, что свидетельствует о его различной ориентации на поверхности подложки. Рис. 4а показывает две возможные ориентации БСА, боковыми сторонами молекул к поверхности (“side-on”) или их концами к поверхности (“end-on”), о чем также сообщалось авторами [29]. Сравнительное изучение топографии поверхностей образцов с закапсулированным белком (рис. 4б,в,г) демонстрирует отсутствие нанофазного разделения компонентов композитов БСА@Al_2O_3, что подтверждает иммобилизацию белка в каркас матрицы Al_2O_3. Причем, структура поверхности образцов 4,5,6 представляет собой скопление большого количества агрегатов. Размер агрегатов в образце 4 составляет в среднем 15 нм, в образце 5 – 200-300 нм, в образце 6 - 25 нм. Для описания оптимального размера частиц адъювантов, используемых при производстве вакцин, используют термины «наночастицы» и «микрочастицы» [30,31]. Теоретически, наночастицы –

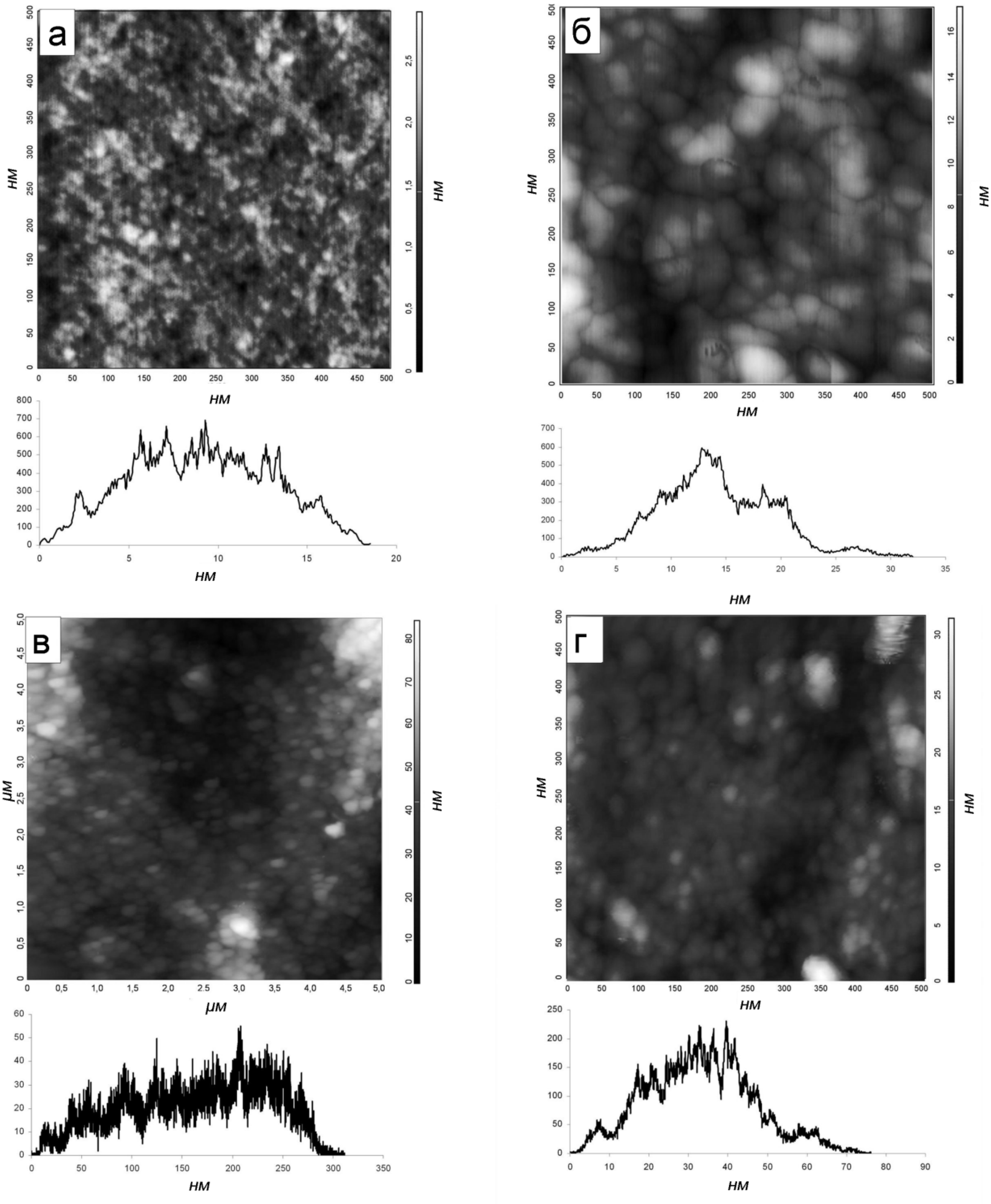


Рис. 4. Двухмерное АСМ-изображение поверхности БСА и распределение частиц по размерам для образцов: БСА (а), образец 4(б), образец 5(в), образец 6(г)
Fig. 4. Two-dimensional AFM image of the BSA surface and particles size distribution for samples: BSA (а), sample 4 (б), sample 5 (в), sample 6 (г)

это частицы с размером от 1 - 1000 нм (1μм), в то время как микрочастицы – 1-1000μм [32]. С практической точки зрения, частицы с более мелким размером предпочтительней [33], так как по сравнению с большими, мелкие частицы более эффективно преодолевают различные биологические барьеры, проходят по капиллярам после инъекции и обладают высокой стабильностью при циркуляции в крови [34]. Таким образом, при целевой доставке лекарств наночастицы с размером менее 100 нм являются более предпочтительными [33, 35, 36]. Однако, при изготовлении вакцин, вопрос об оптимальном размере частиц адъюванта до сих пор является актуальным [37]. Например, при использовании бычьего сывороточного альбумина, закапсулированного в частицы с различными размерами (200, 500 и 1000 нм) наиболее эффективными оказались частицы с размером 1000 нм [38]. Вместе с тем, традиционно применяемые адъюванты на основе оксида алюминия имеют размер 2 мкм [27].

ИК-спектроскопический анализ. Отнесение полос поглощения в спектрах Al_2O_3 (образцы 1- 3) проведено в соответствии с литературными данными [39-45]. Основные полосы поглощения образца Al_2O_3 соответствуют следующим колебаниям: пики 444 см$^{-1}$, 460 см$^{-1}$ и 467 см$^{-1}$ – деформационным колебаниям связи Al-O в гексакоординированном состоянии атома Al (AlO_6), пики 628 см$^{-1}$, 631 см$^{-1}$ и 625 см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связи Al-O также в гексакоординированном состоянии атома Al. Пики 821 см$^{-1}$, 803 см$^{-1}$ и 812 см$^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связи Al-O в тетракоординированном состоянии атома Al (AlO_4). Пики 1071 см$^{-1}$, 1049 см$^{-1}$ и 1067 см$^{-1}$ относятся к симметричным валентным колебаниям связи Al-O-H. Во всех спектрах наблюдаются пики деформационных колебаний молекул H_2O, к ним относятся: 1638 см$^{-1}$, 1637 см$^{-1}$ и 1635 см$^{-1}$. Широкая полоса в области 3000-3600 см$^{-1}$, свидетельствует о наличии неэквивалентных молекул воды, гидроксогрупп и водородных связей. Наличие пика при 1384 см$^{-1}$ соответствует валентному колебанию связи C-H в CH_3 группе. Все эти же полосы можно наблюдать в спектрах Al_2O_3-БСА (образцы 4, 5, 6). Это подтверждает наличие в исследуемых образцах соединения Al_2O_3, однако главным отличием является появление I и II амидных полос, доказывающих присутствие белка – бычьего сывороточного альбумина. I амидная полоса проявляется в области 1700-1600 см$^{-1}$ и обусловлена валентными колебаниями связи C=O пептидных групп, плоскостными деформационными колебаниями связи N-H и валентными колебаниями связи C-N. Частота этих колебаний зависит от природы водородной связи, в которой участвуют группы C=O [46,47]. II амидная полоса, связанная с деформационными колебаниями связей N-H/C-N, проявляется в области 1570-1510 см$^{-1}$ [47].

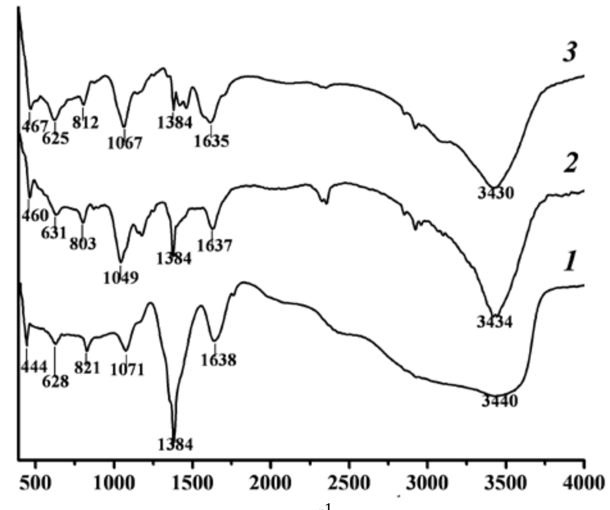


Рис. 5. ИК спектры образцов Al_2O_3: *1*- с добавлением HNO_3, *2* - под действием УЗ, *3* - с добавлением CH_3COOH
Fig. 5. FTIR spectra of the undoped alumina samples: *1* - with addition of HNO_3; *2* - upon US treatment; *3*- with addition of CH_3COOH

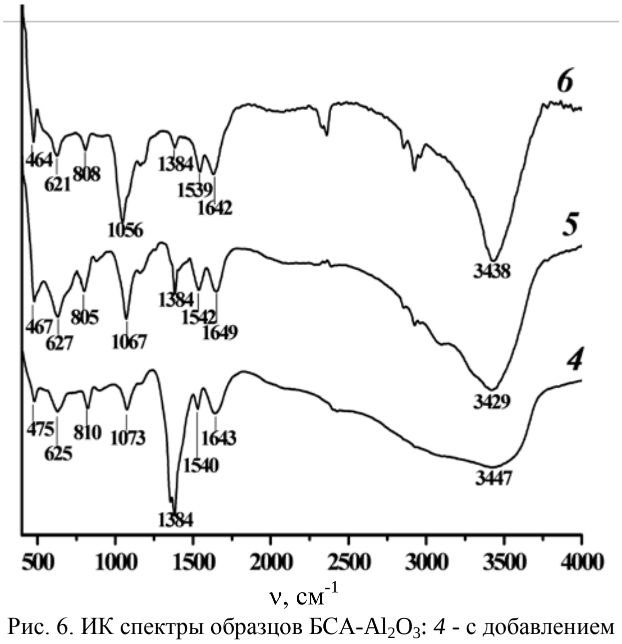


Рис. 6. ИК спектры образцов БСА-Al_2O_3: *4* - с добавлением HNO_3, *5* - под действием УЗ, *6* - с добавлением CH_3COOH
Fig. 6. FTIR spectra of the BSA-Al_2O_3 samples: *4* - with addition of HNO_3; *5* - upon US treatment; *6* - with addition of CH_3COOH

На рис. 6 представлены ИК спектры композитов Al_2O_3-БСА. Сравнение спектров, представленных на рис. 1 и 2, показывает, что в спектрах композитов Al_2O_3-БСА (рис. 6) появляются новые полосы: при 1643 см$^{-1}$ и 1540 см$^{-1}$ (образец 4), 1649 см$^{-1}$ и 1542 см$^{-1}$ (образец 5) и 1642 см$^{-1}$ и 1539 см$^{-1}$ (образец 6). Эти новые полосы можно отнести к I и II амидным полосам белка в составе композита. Таким образом, приведенные на рис. 6 ИК спектры качественно доказывают наличие белка в образцах.

Термическая стабильность белка. Повышение температуры приводит к увеличению теплового движения молекул белка. Это разрушает ковалентные связи, которые удерживают структуру белка целостной, что приводит к его денатурации. Термическая стабильность инкапсулированных белков определяется различными факторами, например, такими как условия синтеза, размер пор, которыми белок ограничен, размер частиц белка, характер и сила взаимодействия между белком и порами и т.д. Многочисленные публикации свидетельствуют об увеличении термической стабильности белков при использовании в качестве матрицы диоксида кремния [48-51]. Вместе с тем, практически отсутствуют данные о термической стабильности белков в матрице оксида алюминия. Поскольку оксид алюминия используется в качестве адъюванта при производстве вакцин, то изучение термических и химических свойств энтрапированных в его структуру белков крайне важно. Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) обычно используется для контроля фазовых переходов, которые в случае белков связывают с денатурационным переходом от нативной формы белка и обычно наблюдающийся в диапазоне 30-100°С.

Кривые ДСК приведены на рис. 7, в табл. 2. представлены результаты анализа энтрапированного и свободного БСА.

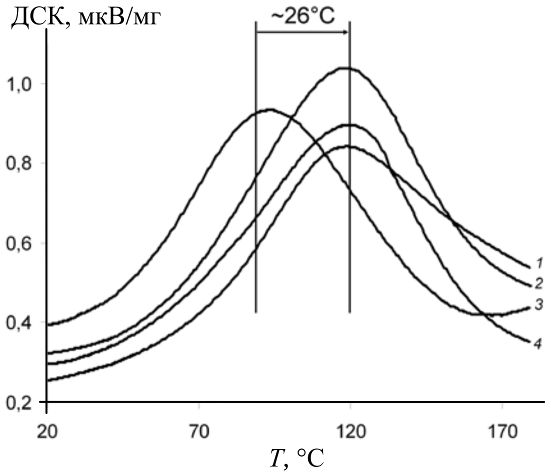


Рис. 7. Смещение ДСК кривых свободного (3) и энтрапированного БСА: образцы 4(*4*),5(*1*),6(*2*)
Fig. 7. The shift in DSC curves of free BSA (3) and entrapped BSA: samples 4(*4*), 5(*1*), 6(*2*)

По ДСК-кривым видно, что процесс денатурации БСА начинается при 46.49°С, достигая своего максимума при 93.33°С. Совершенно другая картина наблюдается в случае энтрапированного белка. Начало процесса денатурации сдвигается в среднем на 13°С для образцов 4 и 5, и на 23.6°С – для образца 6, полученного с добавлением уксусной кислоты. При сравнении температуры денатурации для всех энтрапированных систем наблюдается смещение в сторону высоких температур максимума в среднем на 26°С, по сравнению со свободным БСА. Данный факт свидетельствует о высокой стабильности материалов. В данной работе был использован модельный белок – бычий сывороточный альбумин. Аналогичным образом могут быть получены системы, применяющиеся в вакцинации. Открытие данного эффекта на системах оксида алюминия позволит существенно повысить термическую стабильность применяемых вакцин и, тем самым, существенно улучшить их эксплуатационные характеристики.

Таблица 2

Результаты ДСК анализа
***Table 2.* Results of DSC analysis**

Образец	Начало денатурации, °С	Температура денатурации, °С
БСА	46,49	93,33
Образец 4	59,63	119,13
Образец 5	59,52	118,60
Образец 6	70,18	118,97

ВЫВОДЫ

Золь-гель методом синтезированы материалы на основе оксида алюминия с энтрапированным БСА. Белок был введен непосредственно в золь оксида алюминия, полученный при различных значениях pH. Для регулирования pH среды и процессов пептизации псевдобемитового золя были использованы азотная кислота, уксусная кислота и ультразвуковая обработка. В зависимости от условий синтеза были получены биоматериалы, характеризующиеся различной удельной площадью поверхности (от 67 до 370 м^2/г), размером пор (от 2.3 до 3.7 нм) и объемом пор (от 0.053 до 0.341 см^3/г). По результатам рентгенофазового анализа показано, что основной кристаллической фазой в составе биокомпозитов является псевдобемит со средним размером кристаллитов 4, 8, 6 нм. По данным атомно-силовой микроскопии установлено, что образцы имеют размер частиц от 15 до 300 нм. Впервые показана высокая термическая стабильность материалов с белком в матрице оксида алюминия. По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии смещение температуры денатурации свободного белка, по сравнению с энтрапированным в матрицу оксида алюминия, составило в среднем 26°С в сторону более высоких температур. Открытие данного эффекта на системах оксида алюминия позволит существенно повысить термическую стабильность применяемых вакцин и, тем самым, существенно улучшить их эксплуатационные характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для молодых кандидатов наук МК-2229.2012.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zink J.I., Dunn B.S.** // J. Mater. Chem. 1991. V. 1. N 6. P. 903-913.
2. **Boettcher H., Kallies K-H., Haufe H., Seidel J.** // Adv. Mater. 1999. V. 11. N 2. P. 138-141.
3. **Braun S., Rappoport S., Zusman R., Avnir D., Ottolenghi M. //** Mater. Let. 1990. V. 10. P. 1-5.
4. **Долуда В.Ю., Лакина Н.В., Матвеева В.Г., Матвеева О.В., Сульман Э.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 78-81;
   Doluda V.Yu., Lakina N.D., Matveeva V.G., Matveeva O.V., Sulman E.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 78-81 (in Russian).
5. **Gill I., Ballesteros A. //** J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 8587-8598.
6. **Boninsegna S., Bosetti P., Carturan G., Dellagiacoma G., Dal Monte R., Rossi M. //** J. Biotechnol. 2003. V. 100. N 3. P. 277-286.
7. **Brinker C.J., Scherer G.W.** Sol-gel science: the physics and chemistry of sol–gel processing. San Diego: Academic Press. 1990. P. 21-91.
8. **Вольхин В.В., Жарныльская А.Л., Казаков Д.А., Леонтьева Г.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 3-7;
   Volkhin V.V., Zharnylskaya A.L., Kazakov D.A., Leonteva G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 7. P. 3-7 (in Russian).
9. **Агафонов А.В. Виноградов В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 11. С. 26-29;
   Agafonov A.V., Vinogradov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 11. P. 26-29 (in Russian).
10. **Barbe´ C., Bartlett J., Kong L., Finnie K., Lin H.Q., Larkin M., Calleja S., Bush A., Calleja G.** // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 1959-1966.
11. **Radin S., Ducheyne P., Kamplain T., Tan B.H.** // J. Biomedical. Res. 2001. V. 57. P. 313-320.
12. **Ahola M., Sailynoja E.S., Raitavuo M.H., Vaahtio M.M., Salonen J.I., Yili-Urpo A.U.O.** // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 2163-2170.
13. **Kortesuo P., Ahola M., Kangas M., Yli-Urpo T.A., Kiesvaara J., Marvola M.** // Int. J. Pharm. 2001. V. 221. P. 107-114.
14. **Bottcher H., Slowik P., Suss W. //** J. Sol-gel Sci. Technol. 1998. V. 13. P. 277-281.
15. **Santos E.M., Radin S., Ducheyne P.** // Biomaterials. 1999. V. 20. P. 1695-1700.
16. **Siemenska L., Ferguson M., Zerda T.W., Couch E.** // J. Sol– Gel Sci. Technol. 1997. V. 8. P. 1105-1109.
17. **Ahola M., Kortesuo P., Kangasniemi I., Kiesvaara T.J., Yli-Urpo A. //** Int. J. Pharm. 2000. V. 195. P. 219-227.
18. **Lopez T., Manjarrez J., Rembao D., Vinogradova E., Moreno A., Gonzalez R.D. //** Mater Lett. 2006. V. 60. P. 2903-2908.
19. **Lopez T., Sotelo J., Navarrete J., Ascencio J.A.** // Opt. Mater. 2006. V. 29. P. 88-94.
20. **Sailaja G., Hogen-Esch H., North A., Hays J., Mittal S.K.** // Gene Therapy. 2002. V. 9. P. 1722–1729.
21. **Brinker C.J., Scherer G.W.** Sol–gel science: the physics and chemistry of sol–gel processing. San Diego: Academic Press. 1990. P.235-297.
22. **Liu Z., Liu B., Zhang M., Kong J., Deng J.** // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 392. P. 135-141.
23. **Yağar H., Sağiroğlu A. //** Acta Chim. Slov. 2002. V. 49. P. 893−902.
24. World Health Organization. Immunological Adjuvants. Technical Report Series 595. Geneva: World Health Organization. 1976.
25. **Edelman R.** // Rev. Infect. Dis.1980. V. 2. P. 370–383.
26. **Lindbland E.B.** // Immunology and Cell Biology. 2004. V. 82. P. 497–505.
27. **Gregg S.J., Sing K.S.W.** Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press. 1982.
28. **Brinker C.J., Scherer G.W.** Sol-gel science: the physics and chemistry of sol–gel processing. San Diego: Academic Press. 1990. P. 212–213.
29. **Yoon J-Y., Park H-Y., Kim J-H., Kim W-S.** // J. Colloid. Inter. Sci. 1996. V. 177. P. 613-620.
30. **Jung T., Kamm W., Breitenbach A., Hungerer K-D., Hundt E., Kissel T.** // Pharm. Res. 2001. V. 18. N 3. P. 352–360.
31. **Sharp F., Ruane D., Claas B., Creagh E., Harris J., Malyala P., Singh M., O'Hagan D.T., Pétrilli V., Tschopp J., O'Neill L.A.J., Lavelle E.C.** // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2009. V. 106. P. 870–875.
32. **Kreuter J.** // J. Anat. 1996. V. 189. P. 503–505.
33. **Mumper R.J., Cui Z., Oyewumi M.O**. // J. Dispers. Sci. Technol. 2003. V. 24. N 3. P. 569–588.
34. **Monfardini C., Veronese M.** // Bioconjug. Chem. 1998. V. 9. P. 418– 450.
35. **Kim G.J., Nie S.** // Mater. Today. 2005. V. 8. P. 28–33.
36. **Wu N.Z., Da D., Rudoll T.L., Needham D., Whorton A.R., Dewhirst M.W.** // Cancer Res. 1993. V. 53. N 16. P. 3765–3770.
37. **Xiang S.D., Scholzen A., Minigo G., David C., Apostolopoulos V., Mottram P.L., Plebanski M.** // Methods. 2006. V. 40. N 1. P. 1–9.
38. **Gutierro I., Hernández R.M., Igartua M., Gascón A.R., Pedraz J.L.** // Vaccine. 2002. V. 21. N 1–2. P. 67–77.
39. **Zaki T., Khalid I.K., Hassan H.** // Ceramics International. 2012. V. 38. P. 2021-2026.
40. **Sasani Ghamsari M., Ashor Said Mahzar Z., Radiman S., Abdul Hamid A.M., Rahmani Khalilabad S.** // Materials Letters. 2012. V. 72. P. 32-35.
41. **Huaming Y., Mingzhu L., Jing O.** // Applied Clay Sci. 2010. V. 47. P. 438-443.
42. **Boumaza A., Favaro L., Lédion J., Sattonnay G., Brubach J.B., Berthet P., Huntz A.M., Roy P., Tétot R.** // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 1171-1176.
43. **Ibrahima D.M., Abu-Ayana Y.M.** // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 111. P. 326-330.
44. **Li X., King T.A.** // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 204. P. 235-242.
45. **Yang H., Liu M., Ouyang J.** // Appl. Clay Sci. 2010. V. 47. P. 438-443.
46. **Steiner G., Tunc S., Maitz M., Salze R.** // Anal. Chem. 2007. V. 79. N 4. P. 1311-1316.
47. **Lee D.C., Haris P.I., Chapman D., Mitchell R.C.** // Biochem. 1990. V. 29. N 39. P. 9185-9193.
48. **Lan E.H., Dave B.C., Fukuto J.M., Dunn B., Zink J.I., Valentine J.S.** // J. Mater Chem. 1999. V. 9. P. 45-53.
49. **Cho Y.W., Han S.** // Bull. Korean. Chem. Soc. 1999. V. 20. P. 1363-1364.
50. **Flora K., Brennan J.D. //** Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 4505-4513.
51. **Lan E.H., Dunn B., Zink J.I.** // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1874-1878.

УДК: 547.979.057:661.7.091

Знойко С.А.*, Майзлиш В.Е.*, Шапошников Г.П.*, Абрамов И.Г.**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННОЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С ФРАГМЕНТАМИ БЕНЗОТРИАЗОЛА

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,
**Ярославский государственный технический университет)

В статье обобщены результаты работы по синтезу и исследованию физико-химических свойств смешаннозамещенных фталоцианинов, содержащих фрагменты бензотриазола.

Знойко Серафима Андреевна-
к.х.н., научный сотрудник ИГХТУ.
Область научных интересов: синтез замещенных фталоцианинов, исследование влияния строения полученных соединений на их спектральные, мезоморфные свойства, устойчивость к термоокислительной деструкции.
e-mail: znoykosa@yandex.ru

Майзиш Владимир Ефимович -
д.х.н., профессор кафедры технологии тонкого органического синтеза ИГХТУ.
Область научных интересов: синтез новых фталоцианиновых и родственных соединений, исследование влияния их строения на физико-химические свойства (спектральные, каталитические, мезоморфные и пр.).
Тел.: +7(4932)30-73-46 доб. 2-90,
e-mail: ttoc@isuct.ru

Шапошников Геннадий Павлович-
д.х.н., профессор, зав. кафедрой технологии тонкого органического синтеза ИГХТУ.
Область научных интересов: химия и физико-химия фталоцианинов и родственных соединений, синтез и исследование влияния молекулярной структуры на оптические, электрофизические, каталитические и другие свойства.
тел.: +7(4932)30-73-46,
e-mail: ttoc@isuct.ru

Абрамов Игорь Геннадьевич-
д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и физической химии ЯГТУ.
Область научных интересов: системные исследования в области S_N-Ar-реакций; синтез ароматических и гетероциклических *орто*-дикарбонитрилов, перспективных для получения фталоцианинов, нелинейно-оптических и флуоресцирующих материалов, мономеров для полиэфиримидов.
тел.: +7(4852)44-35-47,
e-mail: abramovig@ystu.ru

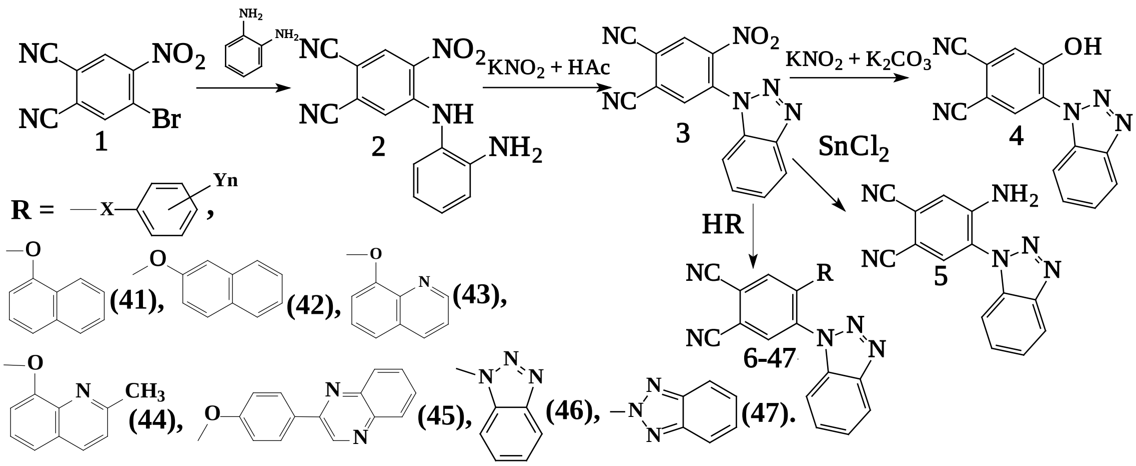
Ключевые слова: фталоцианины, синтез, электронные спектры поглощения, мезоморфизм, термоокислительная деструкция

Пирролсодержащие макрогетероциклы давно привлекают внимание ученых и практиков [1-11]. Благодаря своей уникальной химической структуре, высокой степени ароматичности и многообразности подходов к синтезу, синтетические тетрапиррольные соединения, такие как фталоцианин (H_2Pc) и его металлокомплексы (MPc) широко используются во многих областях науки и техники. Среди фталоцианинов (Pc) несомненный научный и практический интерес представляют соединения, замещенные по периферии [12-23]. Однако, несмотря на то, что они изучаются в течение длительного времени, сведений о гетерилсодержащих соединениях фталоцианинового ряда, на наш взгляд, недостаточно, хотя они и представляют определенный интерес. В данной работе предпринята попытка обобщить результаты авторов по синтезу и исследованию физико-химических свойств смешаннозамещенных фталоцианинов, содержащих фрагменты бензотриазола.

На первом этапе синтезированы исходные фталонитрилы (схема 1), на основе которых в дальнейшем получали бензотриазолилзамещенные Pc.

Нуклеофильным замещением атома брома в 4-бром-5-нитрофталонитриле (**1**) пр и его взаимодействии с *о*-фенилендиамином был синтезирован 4-(2-аминоанилин)-5-нитрофталонитрил (**2**), который, вступая в реакцию с нитритом натрия в присутствии уксусной кислоты, образует 4-(1-бензотриазолил)-5-нитрофталонитрил (**3**) [24]. Затем нуклеофильным замещением нитрогруппы в присутствии различных нуклеофилов (**6-47**), а также другими реакциями (**4,5**) получены целевые фталоцианогены [25-28]. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена данными элементного анализа, хромато-масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ^{1}H-спектроскопии.

Методом хромато-масс-спектроскопии показано, что в ходе синтеза и очистки фталонитрилов получены индивидуальные соединения. Так, например, на хроматограмме 4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)фталонитрила (**41**) обнаружен единичный пик, соответствующий целевому продукту (рис.1). В масс-спектре (ионизация электронным ударом) этого соединения отмечен сигнал молекулярного иона с m/z 387, соответствующий целевому продукту, а также сигналы продуктов его фрагментации.



где X = H (6,7), Hal (8-16), Alk (17-32), $NHCOCH_3$ (33), NO_2 (34), Ar (35-40),

Схема 1
Scheme 1

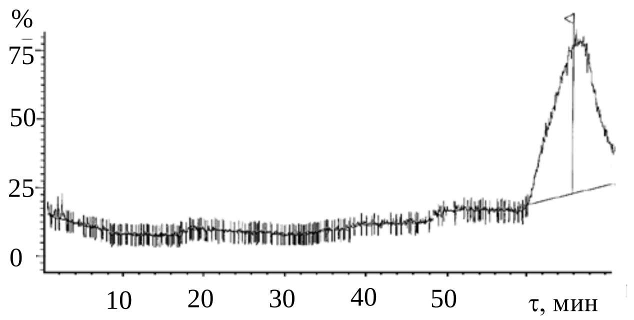
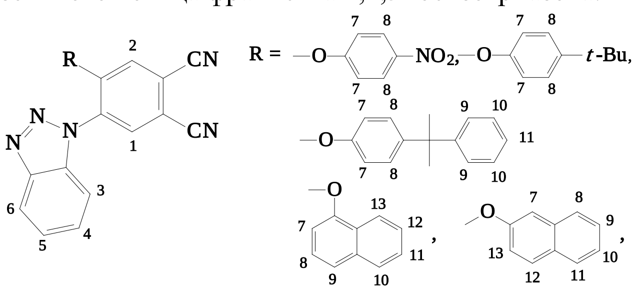


Рис. 1. Хроматограмма 4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)-фталонитрила (**41**)
Fig. 1. Chromatogram of 4-(1-benzotryazolyl)-5-(1-naphthoxy)-phthalonitrile (**41**)

В ЯМР ^{1}Н спектрах бензотриазолилсодержащих нитрилов в ДМСО-d_6 в области сильного поля проявляются сигналы протонов алкильных заместителей, положение которых практически не зависит от природы углеводородного радикала. В слабом поле фиксируются сигналы протонов бензольного кольца самого замещенного фталонитрила, а в наиболее слабом - сигналы протонов бензольного кольца фрагмента 1,2,3- бензотриазола.



В случае введения в *орто*-положение к остатку 1- бензотриазола оксиарильных заместителей (нафтокси-, 4-нитро- 4-*трет*-бутил- или 4-(1-метил-1- фенилэтил)феноксигруппы) сигнал протона H^1 (8.42 м.д.) смещается в более слабое поле по сравнению со спектром 4-(1-бензотриазолил)-фталонитрила (8.5-8.75 м.д.) [28], а сигнал протона H^3 фиксируется в более слабом поле, чем сигнал H^2. Кроме того, в области 7.7 – 7.0 м.д. появляются мультиплеты, относящиеся к протонам бензольных колец арильных фрагментов.

В спектре 4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)-фталонитрила отмечены сигналы при 8.73 и 8.14 м.д., соответствующие протонам $H^{1, 2}$, в области 8.23, 7.81, 7.55 и 8.08 м. д. – H^3-H^6. Сигналы протонов фрагмента 1-нафтола зарегистрированы в виде триплета при 8.17 м.д. (H^{13}), мультиплета при 7.28 м.д. (H^7), 7.04 м. д. (H^8), 7.45 м. д. (H^9), 8.43 м.д. (H^{10}) и дублета при 7.55 м. д. ($H^{11,12}$) [27].

Положения сигналов протонов бензольных колец бензотриазола и фталонитрила в спектре 4-(1-бензотриазолил)-5-(2-нафтокси)фталонитрила не претерпевают существенных изменений по сравнению со спектром 4-(1- бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)фталонитрила. Сигналы протонов фрагмента 2-нафтола зарегистрированы в виде триплета при 7.33 м. д. (H^{13}), мультиплета при 7.16 м. д. (H^7), 7.67 м. д. (H^8), 7.68 м. д. (H^9) и 7.45 м.д. (H^{10}) и дублета при 7.87 м. д. ($H^{11,12}$).

При введении нитрогруппы в 4-ое положение оксиарильного фрагмента сигналы протонов H^8, находящиеся вблизи электроноакцепторной нитрогруппы, оказываются смещенными в область слабого поля (8.12 м.д.). Следует отметить, что замена атома водорода в *п*-положении феноксигруппы на заместители другой природы (алкильные, арильные) не приводит к заметному изменению в положении сигналов протонов бензольного кольца как самого фталонитрила, так и фрагмента бензотриазола.

Наличие в *пара*-положении феноксигруппы *трет*-бутил- или 1-метил-1-фенилэтильного фрагмента приводит к появлению в сильном поле синглета при 1.45 - 1.60 м. д., соответствующего протонам метильных групп.

Для 4-(1-бензотриазолил)-5-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталонитрила отмечены сигналы $H^{1,2}$ при 7.75 и 8.70 м. д., в области 8.16, 7.80, 7.65 и 7.5 м.д. – протонам H^3-H^6 бензотриазольного фрагмента. Протоны 4-(1- метил-1-фенилэтил)-феноксигруппы зарегистрированы в виде мультиплета при 7.20 м. д. (H^7-H^{10}, H^{15}), триплета при 7.27 м. д. (H^{13}, H^{14}) и дублета при 7.05 м. д. (H^{11}, H^{12}). В сильном поле проявляется синглет при 1.60 м. д., соответствующий 6 протонам метильных групп.

В ИК спектрах фталонитрилов **6-47** в области 2230-2340 $см^{-1}$ отмечены полосы валентных колебаний связей C≡N [29]. При 1040-1050 $см^{-1}$ и 745-747 $см^{-1}$ в спектре обнаружены полосы, относящиеся к колебаниям связей (C-N) и (N=N) остатков бензотриазола. Кроме того, в спектрах соединений, содержащих оксиарильные группировки, присутствует полоса поглощения при 1200-1210 $см^{-1}$ (Ar-O-Ar). В области 3000-2850 $см^{-1}$ обнаружено поглощение, характерное для колебаний метильных и метиленовых групп. В спектрах соединения **34**, присутствуют полосы при 1525 и 1343 $см^{-1}$ соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям связи $Ar\text{-}NO_2$ [29].

Учитывая возможность использования синтезированных фталонитрилов в синтезе фталоцианинов при повышенных температурах в присутствии кислорода воздуха, для ряда бензотриазолилфталонитрилов исследована их устойчивость к термоокислительной деструкции. При исследовании устойчивости фталонитрилов с 2,6-дихлорфенокси- (**14**), 4-йодфенокси- (**12**), 4- хлорсульфанилфенил- (**9**), 1- (**41**) и 2- нафтоксигруппами (**42**) к термоокислительной деструкции установлено [30], что они являются термически устойчивыми веществами, процесс термоокислительной деструкции которых протекает при температурах

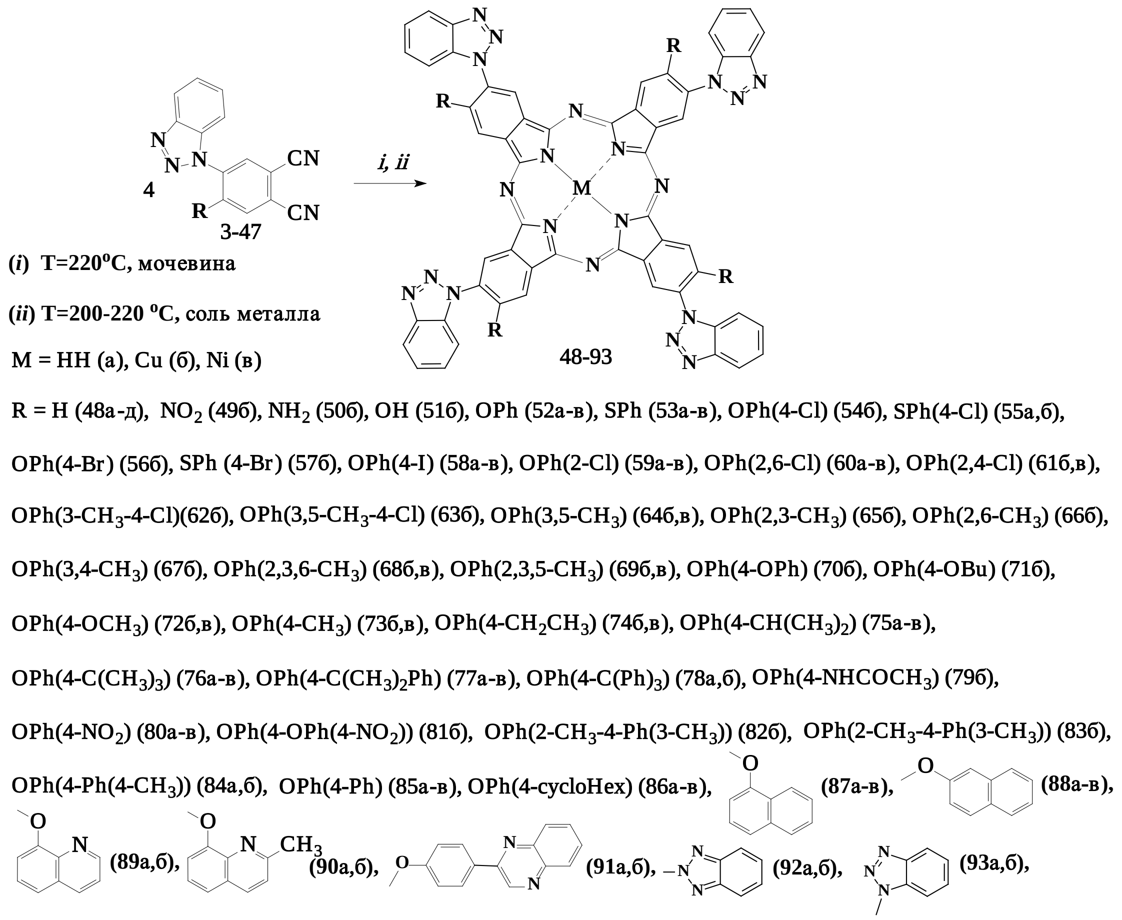


Схема 2
Scheme 2

свыше 260ºC, что заметно выше их температур плавления. Отмечено, что наибольшей устойчивостью к термоокислительной деструкции в данном ряду обладает соединение **42**, а наименьшей - **9**.

Бензотриазолилзамещенные фталоцианины и их металлокомплексы синтезировали согласно схеме 2.

В подавляющем большинстве случаев безметальный фталоцианин (PcH_2) и его замещенные получают деметаллизацией соответствующих лабильных металлокомплексов [31]. Кроме того, их синтезируют при кипячении растворов динитрилов [32] в спирте в присутствии алкоголята щелочного металла. Аналогичным образом для этой цели может быть применен 8-диазабицикло[5,4,0]-ундец-7-ен (ДБУ) [33]. Также имеются данные по электрохимическому синтезу фталоцианинов-лигандов из фталонитрилов [34].

В отличие от незамещенного фталонитрила, наши попытки подвергнуть тетрамеризации бензотриазолилзамещенные фталонитрилы оказались успешными – были получены соответствующие фталоцианины-лиганды. Фталонитрилы **25, 26, 31, 32**, температуры плавления которых не превышают 200°C, при нагревании образуют безметальные бензотриазолилзамещенные фталоцианины с выходами 35-45 % [35]. Синтез безметальных фталоцианинов, сочетающих на периферии в *орто*-положениях друг к другу остаток 1- бензотриазола и оксигетерильный фрагмент, протекает в течение 1,5-2 часов с выходами 45-65 % [36]. Однако в случае фталонитрилов **3-24, 27-30, 33-47**, ($T_{пл}$>200 ºC) происходит образование лишь следовых количеств безметальных фталоцианинов. Установлено, что в присутствии мочевины выходы большинства синтезированных H_2Pc увеличиваются до 45-90 % [37].

Положительный результат в данном случае, возможно, объясняется наличием в молекулах исходных прекурсоров бензотриазолильных групп. Косвенным подтверждением этого предположения может служить тот факт, что незамещенный фталоцианин был получен с выходом более 50 % нагреванием смеси незамещенного фталонитрила и 1- бензотриазола в присутствии мочевины в мольном соотношении (фталонитрил : 1Н-1,2,3-бензотриазол : мочевина) 1:1:3 [35]. Кроме того, данным способом удалось получить с достаточно высокими выходами некоторые арилоксизамещенные фталоцианины, но для подтверждения высказанного предположения необходимы дополнительные исследования.

Однако из фталонитрилов **3, 4, 5**, содержащих в *орто*-положении к фрагменту бензотриазола нитро-, амино- или гидроксигруппы, образование безметальных фталоцианинов не происходит [38].

Синтез металлокомплексов осуществлялся «нитрильным» методом путем взаимодействия полученных фталонитрилов с солями металлов (схема 2, ***ii***) при температуре 170-180°C (соединения **48б,в, 71б,в, 72б,в, 77б,в, 78б**) и 200°C (**49б-70б, 73б-76б, 79б-93б**) в течение 1,5–2 часов.

MPc из фталонитрилов **43-45** образуются лишь в присутствии мочевины и молибдата аммония с чрезвычайно низкими выходами (не более 5-7 %) и при 12-14 часовом нагревании. При этом наблюдается осмоление реакционной массы [36]. Вероятно, это обусловлено тем, что азотсодержащие гетероциклы, расположенные в *орто*-положениях друг к другу, способны вступать во взаимодействие с ионами металлов, конкурируя с атомами азота нитрильных групп.

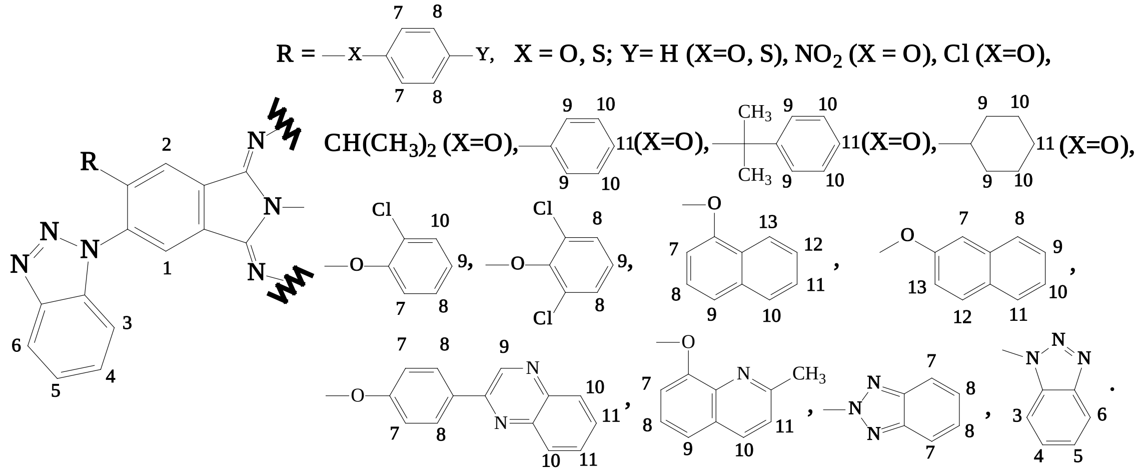
Синтез тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-нитро-, тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-амино-, тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-бензотриазолил)- и окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианинов меди вели в присутствии мочевины для снижения температуры проведения процесса, поскольку температуры плавления соответствующих нитрилов превышали 250°C [37].

Процессы, протекающие в реакционной смеси при образовании бензотриазолилзамещенных фталоцианинов меди, исследованы с привлечением метода термогравиметрического анализа, при этом определены значения тепловых эффектов реакций образования комплексов **55б, 58б, 60б, 87б, 88б** [30]. Установлено, что выход целевого продукта существенно зависит от температуры проведения реакции темплатного синтеза. Основываясь на оценке степени геометрического искажения и величин тепловых эффектов, построены ряды, из сравнения которых обнаружено, что на энтальпийный параметр реакции оказывает влияние именно электроноакцепторные свойства периферийных заместителей, наличие которых приводит к уменьшению электронной плотности на атомах азота CN-групп фталонитрилов, снижая их способность взаимодействовать с ионом Cu^{2+}. При этом оказалось, что геометрические требования не являются доминирующими [30].

Очистку бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов осуществляли экстракцией примесей органическими растворителями, переосаждением из концентрированной серной кислоты, колоночной хроматографией.

Идентификацию бензотриазолилзамещенных H_2Pc и MPc проводили с привлечением данных элементного анализа, колебательной, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии.

В ИК спектрах соединений исчезает поглощение, соответствующее колебаниям нитрильных групп, но сохраняются полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей введенных заместителей, ранее отмеченные в спектрах исходных фталонитрилов, что свидетельствует о сохранности функциональных групп в составе синтезированных Pc. Наряду с этим, в спектрах безметальных Pc наблюдается поглощение, специфичное для PcH_2 при 1010 – 1014 и 3100 – 3200 $см^{-1}$ (колебания NH-связей внутрициклических иминогрупп) [39].



ЯМР ^1H спектры безметальных бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их никелевых комплексов (нумерация протонов представлена выше) сходны со спектрами соответствующих замещенных фталонитрилов, что, как и данные ИК спектроскопии, свидетельствует о сохранности функциональных групп в составе синтезированных фталоцианинов.

В спектре ЯМР ^1H окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианина (**92а**) синглетный сигнал протонов $H^{1,2}$ бензольных колец изоиндольных фрагментов зафиксирован при 8.21 м.д.

Для смешаннозамещенных фталоцианинов, сочетающих на периферии фрагменты бензотриазола и арилоксигруппы, и их комплексов с никелем сигнал протонов в положение 1 бензольных колец изоиндольных фрагментов фталоцианинов наблюдается в интервале 8.60-8.75 м.д. Сигнал H^2 бензольного кольца изоиндольного фрагмента, как правило, расположен в области 8.10-8.28 м.д. Исключение составляет спектр тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-[4'-(1''-метил-1''-фенилэтил)фенокси]фталоцианина никеля **77в**, в котором этот сигнал в виде триплета зафиксирован при 7.90 м.д. [38]. Это, по-видимому, связано с наличием в 5-ом положении бензольного кольца изоиндольного фрагмента объемной 4'-(1''-метил-1''-фенилэтил)феноксигруппы, приводящей к повышению электронной плотности на соседнем атоме углерода, и, соответственно, сильнопольному сдвигу сигнала связанного с ним протона [40].

Сигналы протонов феноксигрупп исследуемых соединений фиксируются в области 7.0-7.7 м.д. В случае соединений **81а,в - 85а,в** происходит некоторое усложнение спектральной картины за счет включения в нее мультиплета в области 7.53-7.32 м.д., принадлежащего протонам фенильных фрагментов, введенных в 4 положение феноксигрупп.

Для тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-нитрофенокси)фталоцианина **80а**, сигналы H^8 смещаются в область слабого поля (8.12 м.д.), поскольку находятся вблизи электроноакцепторной нитрогруппы [40]. В слабом поле фиксируется сигнал H^9 в спектре тетра-4-(1-бензотриазолил)-тетра-5-(4-(хиноксалил-2)фенокси)фталоцианина (**91а**) (9.12 м.д.).

В спектре ЯМР H^1 тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(2-нафтокси)фталоцианина никеля (**88в**) присутствуют сигналы 7.28 м.д. (H^7), 7.04 м.д. (H^8), 7.45 м.д. (H^9), 8.43 м.д. (H^{10}) и при 7.55 м.д. ($H^{11,12}$) фрагмента 2-нафтола.

Для соединений **74а,в**, **75а,в, 83а,в, 84а,в** в сильном поле (1.5-1.9 м.д.) обнаружены сигналы протонов метильных групп. В области сильного поля фиксируются и сигналы протонов циклогексильных колец в виде дублета при 2.91-2.98 ($H^{9,10}$) и 1.27 (H^{11}) (соединение **86а,в**).

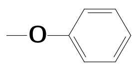
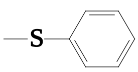
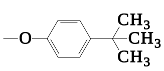
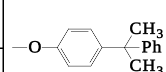
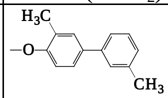
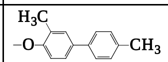
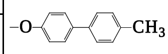
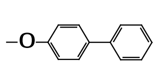
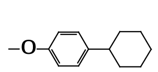
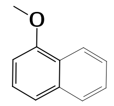
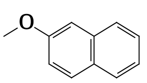
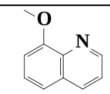
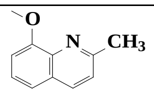
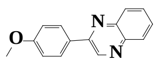
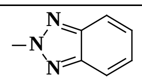
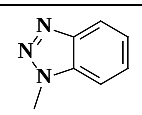
Для безметальных соединений зафиксированы сигналы протонов внутрициклических иминогрупп в области (-1.50) – (-1.75) м.д.

Введение в молекулу фталоцианина остатков бензотриазола, а в особенности их сочетание с арилоксигруппами, обеспечило наличие у синтезированных соединений хорошей растворимости в хлороформе и ДМФА, что позволило зафиксировать для этих соединений электронные спектры поглощения (ЭСП). Результаты исследования оптических свойств бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов представлены в таблице и на рис. 2-4.

Таблица

Электронные спектры поглощения бензотриазолил-замещенных фталоцианинов и их металлокомплексов

***Table.* Electronic spectra of absorption of benzotryazolyl-substituted phthalocyanines and their metal complexes**

№	R	λ_{max}, нм (lgε) ДМФА	Хлороформ	H_2SO_4
48а	-H	689 (4.82)	667 (4.88); 702 (4.90)	748; 792
48б		679 (асс.)	683 (асс.)	743 (5.03), 768 (5.07)
48в		627,680 (ушир)	676(ушир), 771 (пл)	755,767, 835 (пл)
49б	$-NO_2$	685 (асс.)	-	785 (4.93)
50б	$-NH_2$	692 (асс.)	688	694, 731.
51б	-OH	679	683 (4.98)	746, 788
52а		680	671; 707	787; 830
52б		683 (5.02),	686 (5.24),	770, 801
52в		679 (4.80)	679, 776 (пл)	791,859 (пл)
53а		695	692; 723	878
53б		692	702 (5.03)	860
53в		690,780(пл)	692 (4.99), 789 (пл)	875
53г		688 (5.00)	693 (5.01)	854
54б	X=O, Y=Cl	682	687 (4.88)	807
55а	X=S, Y=Cl	694	722; 690	878
55б		694	703 (5.16)	866
55в		691,771(пл)	693 (4.93), 790 (пл)	890
56б	X=O, Y=Br	682	687	809
57б	X=S, Y=Br	695	702 (5.03)	861
58б	X=O, Y=I	682	687 (4.84)	809 (4.78)
58в		679	686,773 (пл)	709,813
59а	X=O, Y=2-Cl, n=1	680	705; 669	821; 776
59б		681	685 (4.99)	769, 797
59в		678,746(пл)	677,774 (пл)	800, 864 (пл)
60б	X=O, Y=2,6-Cl, n=2	678	684 (4.90)	761, 788
60в		676,760(пл)	675,774 (пл)	790,856 (пл)
61б	X=O, Y=2,4-Cl, n=2	680	684 (5.15)	769, 795
63б	X=O, Y=3,5-CH_3-4-Cl	683 (4.88)	688 (5.03),	805(4.80), 813 (4.83)
67б	X=O, Y=3,4-CH_3, n=2	684 (4.87)	689 (4.95)	764 (4.81), 791 (4.83)
69б	X=O, Y=2,3,5-CH_3, n=3	685	689 (4.96)	791 (4.90)
69в		676,760(пл)	675,774 (пл)	790,856 (пл)
70б	X=O, Y=OPh	684 (4.93)	689 (5.03)	796
71а	X=O, Y=OC_4H_9	683	708; 673	823
71б		684 (4.73)	689 (4.74)	798
72а	X=O, Y=OCH_3	685	709; 673	798
72б		685 (4.80)	688 (4,80)	798
73а	X=O, Y=CH_3	684	688 (4.79)	812 (4.85)
74б	X=O, Y=CH_2CH_3	684	688 (5.02)	815 (4.90)
74в		679,766(пл)	683,772 (пл)	816,870 (пл)
75б	X=O, Y= $CH(CH_3)_2$	684	688 (4.98)	808 (4.78)
75в		680,765(пл)	680,768 (пл)	823,856 (пл)
76а		681	673; 707	791; 831
76б		684 (5.03)	688 (5.36)	802 (4.80)
76в		679,760(пл)	675,765 (пл)	807,842 (пл)
77а		682 (4.80)	673 (4.81); 708 (4.82)	793; 835
77б		684 (5.09)	688 (5.17)	Сульфируется
77в		679 (4.91), 760 (пл)	676 (4.96), 771 (4.36)	Сульфируется
78а	X=O, Y=$C(Ph)_3$	679 (4.78)	672 (4.80); 707 (4.81)	797; 830
78б		687	612,683	Сульфируется
79б	X=O, Y=$NHCOCH_3$	685	689	771, 794
80а	X=O, Y=NO_2	680	668; 704	766; 812
80б		679 (5.03)	689 (5.02)	746,786
81б	X=O, Y=OPh(4-NO_2)	683 (4.95)	685	760,783
82б		685 (4.90)	691 (4.97)	Сульфируется
83б		685 (4.87)	689 (4.89)	Сульфируется
84а		680	708; 673	837; 795
84б		684 (4.90)	689 (5.04)	Сульфируется
85а		682	708; 672	836; 796
85б		685 (4.87)	689 (4.87)	Сульфируется
85в		679 (4.80)	680 (4.85), 779 (пл)	Сульфируется
86б		685 (4.90)	689 (5.07)	сульфируется
86в		681 (4.80), 768 (пл)	680 (4.82), 779 (пл)	Сульфируется
87а		681 (4.82)	707 (4.90), 673 (4.88)	Сульфируется
87б		688 (4.93)	684 (4.86)	Сульфируется
87в		681(4.83), 766 (пл)	681 (4.80), 781(пл)	Сульфируется
88а		681 (4.89)	708 (4.92), 673 (4.90);	Сульфируется
88б		688 (4.90)	684 (4.85)	Сульфируется
88в		678(4.80), 776(пл)	682 (4.86), 760 (пл)	Сульфируется
89б		687 (асс.)	692 (асс.)	756,780
90а		683	707, 688	779
90б		683 (асс.)	688	776
91а		620,684 (асс.)	673,707	776
91б		683 (асс.)	688	777
92а		687	719; 699	740
92б		690 (асс.)	695 (4.90)	704, 747
93а		687 (4.82)	709 (4.90); 674 (4.90)	741; 688
93б		683 (4.80)	688 (4.90)	726
93в		677	-	736

ЭСП бензотриазолилзамещенных фталоцианинов меди имеют в длинноволновой области спектра интенсивное поглощение, на коротковолновом спаде которого фиксируется плечо или слабоинтенсивная полоса – спутник. Кроме того, в УФ-области спектра наблюдается полоса Соре.

Введение в молекулу фталоцианина четырех бензотриазольных заместителей вызывает небольшой батохромный сдвиг по сравнению с незамещенным фталоцианином меди длинноволновых полос поглощения в спектрах, зафиксированных в ДМФА (674 нм – PcCu [41], 681 нм – тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианин меди (**48б**) [37]).

Отмечено, что в ДМФА комплекс **48б** даже при малых концентрациях (до 10^{-7} М) [37] находится преимущественно в ассоциированной форме, в ЭСП в видимой области наблюдаются две полосы поглощения, соотношение интенсивностей которых при разбавлении изменяется в сторону увеличения длинноволновой компоненты. Аналогичная картина наблюдается и в случае комплексов **49б, 50б, 90б-92б**.

Остальные комплексы в ДМФА находятся преимущественно в форме мономеров.

Введение заместителей в *орто*-положение к имеющемуся фрагменту 1-бензотриазола существенно меняет наблюдаемую картину электронных спектров поглощения, причем характер этих изменений напрямую зависит от природы введенного заместителя и, нередко, от природы растворителя.

Так в диметилформамиде наблюдается батохромный сдвиг Q-полосы, незначительный – при введении гидроксигрупп, и заметно больший – при введении остатков окси- и сульфанилфенила, а также аминогруппы и фрагментов 1- или 2-бензотриазола.

Наличие заместителей в окси- или сульфанилфенильных фрагментах практически не оказывает влияние на положение полос поглощения в спектрах в органических растворителях. Однако как накопление атомов галогена (**59б-61б**), так и наличие сильной электроноакцепторной NO_2-группы (**80б**) приводит к гипсохромному сдвигу Q-полосы в ЭСП данных соединений на 5 нм по сравнению с тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-феноксифталоцианином меди.

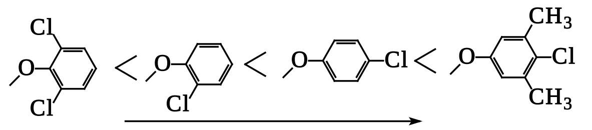
Сходные закономерности влияния заместителей на положение длинноволновых полос в ЭСП наблюдается и в хлороформе.

В концентрированной серной кислоте наблюдаются принципиально иные закономерности влияния заместителей на положение полос поглощения в ЭСП, поскольку в этом растворителе происходит процесс кислотно-основного взаимодействия фталоцианина с серной кислотой - одновременно протонодонорным растворителем и реагентом [42]. При этом наблюдается батохромное смещение длинноволновых полос поглощения при переходе от ЭСП в органических растворителях к ЭСП в концентрированной H_2SO_4.

Введение в молекулу тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианина меди сульфанилфенил- или феноксигрупп приводит к заметному батохромному сдвигу Q- полосы, введение же электроноакцепторных заместителей (например, нитрогрупп) вызывает уже гипсохромный сдвиг. Следует отметить, что наиболее сильным батохромный сдвиг оказывается в случае сульфанилфенилзамещенных бензотриазолилфталоцианинов меди. Аналогичная картина наблюдалась ранее [43] для металлокомплексов тетра-4-фенилсульфанил- и тетра-4-феноксифталоцианинов меди. Подобное явление связано с заменой «мостикового» атома кислорода на атом серы, обладающий более низкой электроотрицательностью.

Наличие фрагментов 1- и 2-бензотриазола или аминогрупп на периферии бензотриазолилфталоцианина меди, напротив, приводит к сильному гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения в спектре по сравнению с тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианином меди. Данное явление объясняется тем, что, вероятно, как аминопроизводные Pc, так и фталоцианины меди, содержащие на периферии восемь бензотриазольных заместителей в H_2SO_4 протонируются, в первую очередь, по атомам азота функциональных групп [13], что приводит к гипсохромному сдвигу Q- полосы.

Введение заместителей в феноксигруппу также оказывает влияние на положение Q-полосы. Так, наиболее сильный гипсохромный сдвиг вызывает введение нитрогруппы, а наиболее сильный батохромный сдвиг – метильной группы. Результат введения объемных заместителей алкильной природы неоднозначен, что, похоже, связано с выведением их из плоскости, задаваемой фталоцианиновым макрокольцом, и, следовательно, затруднением доступности *мезо*-атомов азота, степень протонирования которых напрямую связана с величиной батохромного сдвига Q-полосы.



Батохромный сдвиг

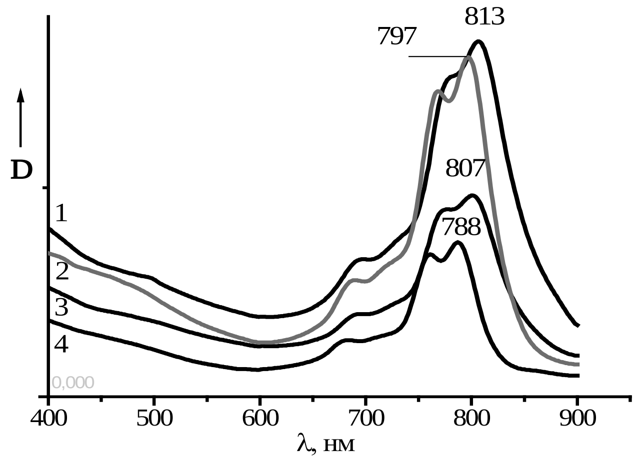


Рис. 2. Электронные спектры поглощения в H_2SO_4: 1 – **60б**; 2 – **59б**; 3 – **54б**; 4 – **63б**
Fig. 2. Electronic spectra of absorption in H_2SO_4: 1 – **60b**; 2 – **59b**; 3 – **54b**; 4 – **63b**

Увеличение числа и/или введение атома хлора в относительно стерически закрытые -положения феноксигруппы вызывает гипсохромный сдвиг Q-полосы по сравнению с ЭСП соединения, содержащего незамещенные феноксигруппы (рис. 2). Введение атома галогена в 4-ое положение феноксигруппы не вызывает никаких изменений положения полос поглощения. Вероятно, это связано со слабым электроноакцепторным влиянием атомов галогена, которое проявляется лишь при их сближении с макрокольцом, способных понижать осно́вность *мезо*-атомов азота.

Накопление метильных групп в различных положениях феноксигруппы вызывает гипсохромный сдвиг Q-полосы, который, возможно, связан с экранированием *мезо*-атомов азота объемными заместителями, пусть и электронодонорной природы. Вместе с тем, изменение положений метильных групп не приводит к изменению ЭСП.

Такая же тенденция во влиянии заместителей на положение длинноволновой полосы поглощения прослеживается и в ЭСП остальных металлокомплексов.

Влияние природы центрального атома металла на положение Q-полосы проявляется в ее батохромном сдвиге, величина которого возрастает в рядах:

Co < Ni < Cu < Er (ДМФА); Co < Ni < Cu (H_2SO_4)

Следует отметить, что наиболее высокие значения коэффициентов экстинкции удалось зафиксировать для медных, а наиболее низкие – для никелевых комплексов. Это связано, в первом случае – с отсутствием искажения фталоцианинового макрокольца, а во втором – напротив, с искажением длин связей и валентных углов, и, как следствие, с ухудшением условий сопряжения в главном хромофоре (макроциклическом остове фталоцианина), снижению ароматичности, а, следовательно, и к снижению интенсивности первой полосы поглощения [42].

В электронных спектрах поглощения никелевых комплексов в длинноволновой области спектра (760-780 нм) проявляется дополнительная полоса поглощения достаточно высокой интенсивности. Данная полоса фиксируется в растворителях различной природы и ее наличие не связано с кислотностью среды, что не позволяет приписать ей происхождение, связанное с n-π* переходами [44].

В ЭСП бензотриазолилзамещенных фталоцианинов-лигандов, зафиксированных в хлороформе, отмечено наличие двух интенсивных полос поглощения в области 667-680 нм и 702-709 нм, характерное для безметальных фталоцианинов (рис. 3).

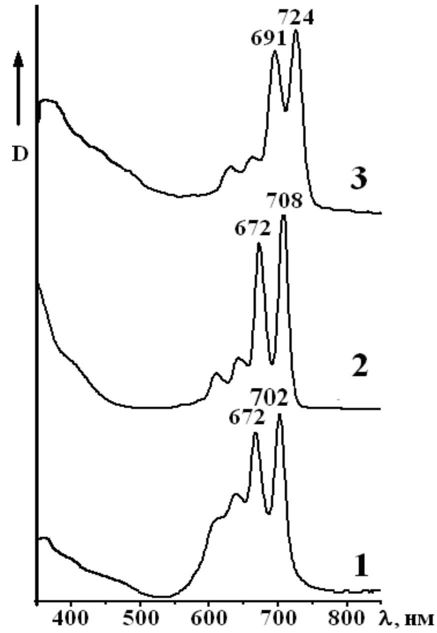


Рис. 3. Электронные спектры поглощения в хлороформе: **1 – 48а; 2 – 52а; 3 – 53а**
Fig. 3. Electronic spectra of absorption in chloroform: **1 – 48a; 2 – 52a; 3 – 53a**

Q-полосы в спектре тетра-4-(1-бензотриазолил)-фталоцианина **48а** наблюдаются при 667, 702 нм. Введение в *орто*-положение к остатку бензотриазола второго заместителя вызывает батохромный сдвиг основных полос поглощения (таблица). Так, введение фенокси- (**52а**), нафтоксигрупп (**87а, 88а**) или оксигетерильных (**89а-91а**) заместителей приводит к батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения на 5-6 нм, а 1- и 2- бензотриазольных фрагментов – на 9 и 19 нм соответственно. Природа и количество заместителей в феноксигруппах практически не влияет на положение Q-полосы.

Введение остатков сульфанилфенила (**53а, 55а**) вызывает батохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения на 20 нм (таблица), связанный с более низкой электроотрицательностью мостиковых атомов серы по сравнению с атомами кислорода.

При переходе к ДМФА наблюдается изменение характера ЭСП соединений, заключающееся в наличии единственной Q-полосы, что указывает на образование обладающей более высокой симметрией дианионной формы Pc в среде органического основания [45].

В концентрированной серной кислоте у синтезированных соединений, как и ожидалось, фиксируется значительный батохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения по сравнению с органическими растворителями, связанный с протонированием по *мезо*-атомам азота макрокольца. При этом имеет место уширение Q-полосы.

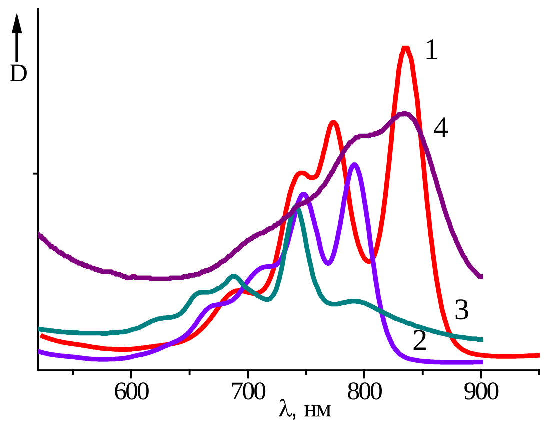


Рис. 4. Электронные спектры поглощения в H_2SO_4: 1 - H_2Pc; 2 - **48**; 3 - **93а**; 4 – **52а**
Fig. 4. Electronic spectra of absorption in H_2SO_4: 1 - H_2Pc; 2 - **48**; 3 - **93a**; 4 - **52a**

При сопоставлении спектров незамещенного фталоцианина [41] и соединения **51а** фиксируется гипсохромный сдвиг длинноволновых полос поглощения в ЭСП (рис. 4), связанный со снижением глубины протонирования по *мезо*-атомам азота. При анализе влияния заместителей на положение длинноволновой полосы поглощения прослеживается такая же тенденция, как и в ЭСП бензотриазолилзамещенных фталоцианинов меди (таблица).

В процессе данной работы были зафиксированы коэффициенты экстинкции синтезированных фталоцианинов, что позволило количественно определить растворимость ряда соединений в хлороформе и ДМФА [46].

Наличие в молекуле фталоцианина четырех фрагментов 1-бензотриазола приводит к появлению у соединения **48а** ограниченной растворимости в хлороформе (0.38 ммоль/л). Введение в *орто*-положения к имеющимся как четырех остатков 1-бензотриазола (**93а**), так и сульфанилфенильных заместителей (**53б**) несколько снижает растворимость полученных соединений в сравнении с **48а.** Замена «мостиковых» атомов серы в сульфанилфенильных группах на атомы кислорода (**52б**) вызывает повышение растворимости на порядок вследствие возникновения дополнительных центров взаимодействия молекулы хлороформа по типу водородной связи, поскольку атом кислорода, как отмечалось выше, обладает значительно более высокой электроотрицательностью в сравнении с атомом серы [47].

Введение заместителей в феноксигруппы, как правило, увеличивает растворимость соединений, за исключением атомов йода в *пара*-положениях феноксигрупп (**58б**), поскольку наличие атомов галогена в качестве заместителей приводит к снижению растворимости фталоцианиновых соединений.

При исследовании растворимости синтезированных соединений в ДМФА установлено, что в случае введения оксиарильных группировок отмечается, как и в хлороформе, увеличение растворимости на порядок, причем наибольшие значения растворимости зафиксированы для фталоцианинов, содержащих на периферии остатки 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенола (**77а,б**). Растворимость же окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианина **93а** увеличивается по сравнению с тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианином приблизительно в 5-6 раз, то есть его влияние противоположно тому, что отмечалось в хлороформе. Это факт, по-видимому, связан с дополнительной сольватацией по атомам азота бензотриазольных фрагментов. Лишь в случае введения сульфанилфенильных заместителей происходит, так же как в хлороформе, снижение растворимости тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-сульфанилфенилфталоцианина меди **53б.**

При исследовании влияния металла – комплексообразователя оказалось, что наибольшей растворимостью обладают комплексы с кобальтом, вследствие большего числа свободных координационных мест у металла – комплексообразователя (Co^{2+}) по сравнению с другими металлами.

Представляло интерес исследовать влияние введения гетероциклических заместителей, в частности, фрагментов бензотриазола, на термическую устойчивость фталоцианинов. Исследуемые в данной работе соединения обладают термотропным мезоморфизмом (фазовый переход Cr→Mes при 99–212°С) [36, 38, 48], что также обусловливает необходимость изучения их поведения при высоких температурах, чтобы удостовериться в сохранности заместителей в процессе исследования.

Обнаружено, что бензотриазолилзамещенные фталоцианины обладают высокой термической устойчивостью, которая, однако, в значительной мере зависит от природы введенного в *орто*-положение к фрагменту бензотриазола заместителя [49]. Процесс термодеструкции этих соединений протекает в несколько этапов, фиксируемых в виде двух экзопиков на кривой ДТА.

Наличие наиболее высокотемпературного (360-540°С) и интенсивного из них связано с термоокислительной деструкцией фталоцианинового макрокольца, которая в случае комплексов с медью протекает до оксида меди. В случае безметальных соединений термоокисление сопровождается образованием газообразных продуктов.

На первом этапе (первый экзопик на кривой ДТА, 300-400°С) протекают изменения с участием заместителей. При анализе кривых ТГ обнаружено, что на этом этапе происходит заметное уменьшение массы образца на 20-30 %, что приблизительно соответствует отщеплению от молекулы фталоцианина четырех бензотриазольных заместителей. Для выяснения природы этих изменений образец вещества **91а** был подвергнут нагреванию при 290 °С как в присутствии кислорода воздуха, так и в инертной атмосфере (азот), после чего подвергнут колоночной хроматографии, а затем - комплексному исследованию с привлечением данных методов элементного анализа, колебательной, ЯМР ^{1}Н и электронной спектроскопии. Обнаружено, что образец вещества сохраняет растворимость в бензоле и хлороформе, обусловленную наличием фрагментов хиноксалилфенола, ЭСП его схож по характеру и положению полос со спектром тетра-4-(4'-хиноксалил-2'-фенокси)фталоцианина), а данные элементного анализа также близки к значениям для этого соединения. Наряду с этим, происходит исчезновение полосы валентных колебаний связи N=N бензотриазола (1040-1050 см$^{-1}$) в ИК спектре и сигнала в области 8.71 м.д. в ЯМР ^{1}Н спектре, указывающее на то, что бензотриазолильные группировки подверглись отщеплению.

Среди исследованных фталоцианинов меди наименьшей термической устойчивостью обладает тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-сульфанилфенилфталоцианин меди (**53б**). Замена мостиковых атомов серы на атомы кислорода (**52б**) приводит к повышению температуры максимального экзоэффекта на 65°С. Причина этого, вероятно, лежит в различной прочности связи С-О и С-S, (что обусловлено низкой энергией связи С-S [47]) и более легком окислении тиомостика, вследствие более низкой электроотрицательности атома серы. Наибольшая термическая устойчивость у комплекса **88б** с объемными фрагментами 2-нафтола. Термоокислительная деструкция большинства изученных безметальных фталоцианинов происходит при более высоких температурах, по сравнению с соответствующими металлокомплексами.

Тетрапиррольные соединения систематически изучаются как потенциальные лиотропные и термотропные дискотические мезогены [50, 51]. В этой связи, синтезированные соединения исследовались с целью выявления среди них мезогенов и установления влияния природы заместителя и металла-комплексообразователя на их жидкокристаллические свойства [36-38, 52, 53].

Обнаружено, что как тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианин, так и его металлокомплексы не проявляют мезоморфных свойств, тогда как сочетание на периферии двух 1-бензотриазольных заместителей придает безметальному фталоцианину и его комплексу с медью жидкокристаллические свойства (монотропный мезоморфизм) [53]. Замена одного из фрагментов 1-бензотриазола на 2-бензотриазольный заместитель не способствует проявлению мезоморфизма. Введение в *орто*-положение к бензотриазольному заместителю сульфанилфенильного фрагмента приводит к монотропному мезоморфизму, а замена атома серы на атом кислорода – к формированию энантиотропной мезофазы, существующей в широком интервале температур [38].

Замещение атомов водорода в *пара*-положениях сульфанилфенил- или феноксигрупп существенным образом влияет на жидкокристаллические свойства полученных соединений. Так, введение атомов галогенов (Cl, Br, I) в окси- и сульфанилфенильные заместители, или метильных и этильных групп, оксиалкильных фрагментов в феноксигруппы не приводит к получению мезогенных соединений [52], а нитро-, изопропильных, *трет*- бутильных, 1-метил-1-фенилэтильных, триметилфенильных, фенильных, оксифенильных, циклогексильных, хиноксалильных фрагментов - позволяет сохранить мезоморфные свойства, но существенным образом влияет на температуру фазового перехода Cr→Mes и приводит к сужению или расширению интервала существования мезофазы. Например, при замещении *трет*-бутильной группой фенокси-фрагмента диапазон существования мезофазы оказывается наиболее широким, по сравнению с соединениями, содержащими в феноксигруппах заместители другой природы, которые вызывают повышение температуры фазового перехода Cr→Mes поскольку являются существенно более объемными и значительно удалены от макрокольца (известно, что введение разветвленных заместителей увеличивает температуру фазового перехода Cr→Mes [51]), и в заметной мере сужают интервал существования мезофазы. Так замена феноксигрупп на нафтокси-, 2-метил-8- оксихинолиновые фрагменты приводит к повышению температуры перехода в мезофазу приблизительно на 60-70°С**.**

Отмечено, что при переходе от медного комплекса к соответствующему безметальному соединению наблюдается небольшое снижение температуры фазового перехода в мезофазу и сужение диапазона существования мезофазы. При этом температуры фазовых переходов изменяются в указанной последовательности [52, 54]: Cu < Ni < <H_2 (Cr→Mes), H_2 < Ni < Cu (Mes→Iso).

Большинство изученных соединений проявляет способность к стеклованию с сохранением текстуры мезофазы и по этой причине такие соединения представляют интерес как материалы в оптоэлектронике.

Кроме того, в результате исследования у ряда как бензотриазолилзамещенных фталоцианинов – лигандов, так и их металлокомплексов обнаружена способность формировать, наряду с термотропными, лиотропные мезофазы, зафиксированные в бинарных системах как с неполярными и малополярными (толуол, хлороформ), так и полярными (ДМФА) растворителями [36-38, 52].

Методом количественного анализа изотерм сжатия проведено исследование структуры плавающих слоев, полученных из раствора тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-*трет*-бутилфенокси)-фталоцианина меди в хлороформе [55]. Показано, что на поверхности воды образуются стабильные монослои с edge-on расположением молекул. При этом взаимодействия типа Pc-Pc превалируют над взаимодействиями типа Pc-вода.

Традиционной областью использования соединений фталоцианинового ряда является их применение в качестве светопрочных красителей и пигментов [56]. Установлено, что бензотриазолилзамещенные фталоцианины меди за исключением **48б**, **49б**, **50б**, **79б**, **80б**, **92б**, **93б** пригодны для окрашивания парафина и полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Phthalocyanines: Properties and Applications / Ed. C.C.Leznoff, A.B.P. Lever -NY: YCU Publishers. 1989. V. 1. 436 p.; 1993. V. 2. 436 p.; 1993. V. 3. 303 p.; 1996. V. 4. 524 p.
2. The Porphyrin Handbook. Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Academic Press: Elsevier Science (USA). 2003. V. 15. 3925 p.
3. **Bottari G., Torres T**. // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 16-18.
4. **Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П., Воробьев Ю.Г., Исляйкин М.К.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 22-31;
Shaposhnikov G.P., Maiyzlish V.E., Kulinich V.P., Vorob'yov Yu.G., Islyaiykin M.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 22-31 (in Russian).
5. **Borisov A.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P.** // Russian Journal of General Chemistry. 2005. V. 75. N 7. P. 1215-1220.
6. **Семейкин А.С., Кузьмин Н.Г., Койфман О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 6. С. 39-44;
Semeiykin A.S., Kuzmina N.G., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1988. V. 31. N 6. P. 39-44 (in Russian).
7. **Галанин Н.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 8. С. 1393-1397;
Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Zhurnal Obshcheiy Khimii. 1997. V. 67. N 8. P. 1393-1397 (in Russian).
8. **Галанин Н.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 2002. Т. 72. N 7. С. 1198-1204;
Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Zhurnal Obshcheiy Khimii. 2001. V. 71. N 2. P. 271-273 (in Russian).
9. **Данилова Е.А., Исляйкин М.К., Смирнов Р.П.** // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 1882-1884;
Danilova E.A., Islyaiykin M.K., Smirnov R.P. // Zhurnal Obshcheiy Khimii. 1995. V. 65. N 11. P. 1882-1884 (in Russian).
10. **Исляйкин М.К., Данилова Е.А.** // Изв. АН. Сер. хим. 2007. N 4. С.663-679;
Islyaiykin M.K., Danilova E.A. // Izvestiya AN. Ser. Khim. 2007. N 4. P. 663-679 (in Russian).
11. **Кулинич В.П., Васильев С.М., Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е. Дорошина О.А., Смирнов Р.П.** // Коорд. химия. 1997. Т. 23. N 10. С. 785-788;
Kulinich V.P., Vasilyev S.M., Shaposhnikov G.P., Maiyzlish V.E., Doroshina O.A., Smirnov R.P. // Koordinatsionnaya Khimiya. 1997. V. 23. N 10. C. 785-788 (in Russian).
12. **Майзлиш В.Е., Мочалова Н.Л., Снегирева Ф.П., Бородкин В.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 1986. Т. 29. Вып. 1. С. 3-20;
Maiyzlish V.E., Mochalova N.V., Snegiryova F.P., Borodkin V.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 1. P. 3-20 (in Russian).
13. **Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Снегирева Ф.П., Мочалова Н.Л., Смирнов Р.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 5. С. 42-45;
Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Mochalova N.L., Snegiryova F.P., Smirnov R.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1988. V. 31. N 5. P. 42-45 (in Russian).
14. **Lebedeva N.Sh., Pavlycheva N.A., Petrova O.V., Vyugin A.I., Parfenyuk E.V., Maiyzhlish V.E., Shaposhnikov G.P.** // Mendeleev Comm. 2003. V. 13. N 5. P. 237-238.
15. **Schubert U., Lorenz A., Kundo N., Stuchinskaya T., Godina L., Salanov A., Zaiykovskiy V., Maiyzlish V., Shaposhnikov G**. // Chem. Ber. 1997. V. 130. P. 1585-1589.

16. **Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 271-273;
Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Zhurnal Obshcheiy Khimii. 2001. V. 71. N 2. P.271-273 (in Russian).
17. **Bazanov M.I., Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Petrov M.I., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P., Gzheizhdyak A.** // Russian Journal of Electrochemistry. 1998. V. 34. P. 912-916.
18. **Майзлиш В.Е., Широков А.В., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 2002. Т.72. N 10. С. 1740-1744;
Maiyzlish V.E., Shirokov A.V., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Zhurnal Obshcheiy Khimii. 2002. V. 72. N 10. P. 1740-1744 (in Russian).
19. **Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Lyubimtsev A.V., Smirnov R.P., Baran'ski A.** // Russian Journal of General Chemistry. 1997. V. 67. N 5. P. 842-845.
20. **Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Снегирева Ф.П., Колесникова Е.Е., Величко А.В., Смирнов Р.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. N2. С. 37- 43;
Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Snegiryova F.P., Kolesnikova E.E., Velichko A.V., Smirnov R.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1992. V. 35. N 2. P. 37-43 (in Russian).
21. **Быкова В.В., Усольцева Н.В., Ананьева Г.А., Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е.** // Изв. АН. Сер. физ. 1998. Т. 62. С. 1647-1651;
Bykova V.V., Usoltseva N.V., Ananieva G.A., Shaposhnikov G.P., Maiyzlish V.E. // Izvestiya AN. Ser. Phiz. 1998. V. 62. P. 1647-1651 (in Russian).
22. **Петрова О.В., Лебедева Н.Ш., Вьюгин А.Н., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.** // Журн. физич. химии. 2003. Т. 77. N 9. С. 1610-1614;
Petrova O.V., Lebedeva N. Sh., Vyugin A.I., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Zhurnal Phyzicheskoiy Khimii. 2003. V. 77. N 9. P. 1610-1614 (in Russian).
23. **Кулинич В.П., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Дорошина О.А., Смирнов Р.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. N 3. С. 34-41;
Kulinich V.P., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Doroshina O.A., Smirnov R.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 3. P. 34-41 (in Russian).
24. **Абрамов И.Г., Плахтинский В.В, Абрамова М.Б., Смирнов А.В., Красовская Г.Г.** // ХГС. 1999. N 11. С. 1537-1539;
Abramov I.G., Plakhtinskiy V.V., Abramova M.B., Smirnov A.V., Krasovskaya G.G. // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1999. N 11. P. 1537-1539 (in Russian).
25. **Abramov I.G., Dorogov M.V., Smirnov A.V., Abramova M.B.** // Mendeleev Comm. 2000. N 2. P. 78-80.
26. **Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Voron'ko M.N. //** Russian Journal of General Chemistry. 2007. V. 77. N 9. P. 1623-1627.
27. **Znoiko S.A., Kambolova A.S., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Filimonov S.N. //** Russian Journal of General Chemistry. 2009. V. 79. N 8. P. 1735-1744.
28. **Abramov I.G., Smirnov A.V., Plakhtinskiy V.V., Krasovskaya G.G.** // Mendeleev Comm. 2002. N 2. P. 72-74.
29. **Dyer J.R.** Applications of absorption Spectroscopy of organic Compounds Prentice-Hall, Inc. NY.: Enclewood Cliffs. 1970. 163 p.
30. **Pavlycheva N.A., Lebedeva N.Sh., Vyugin A.I., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Znoiko S.A., Abramov I.G., Abramova M.B.** // Russian Journal of Physical Chemistry. 2008. T. 82. N 11. P. 1847-1851.
31. **Cuellar E., Marks T.** // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 3766-3770.
32. **Tomoda H, Saito S, Ogawa S, Shirashi H.** // Chem. Lett. 1980. V. 9. N 10. P. 1277-1280.
33. **Kroon J.M., Koehorst R.B.M., Van Dijk M., Sanders G.M., Sudhölter E.J.R.** // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 615-624.
34. **Yang C.H., Lin S.F., Chen H.L., Chang C.T.** // Inorg. Chem.; 1980; V. 19. N 11. P. 3541-3543.
35. **Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Filimonov S.N., Abramov I.G.** // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2008. V. 12. N 3-6. P.469.
36. **Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Жарникова Н.В., Ананьева Г.А., Быкова В.В., Усольцева Н.В.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 3 (29). С. 36-47;
Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Zharnikova N.V., Ananieva G.A., Bykova V.V., Usoltseva N.V. // Liquid Crystals and their Application. 2009. V. 3 (29). P. 36-47 (in Russian).
37. **Знойко С.А.** Синтез и свойства бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2009. 133 с;
Znoiyko S.A. Synthesis and properties of benzotryazolylsubstituted phthalocyanines and their metalocomplexes. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2009. 133 p. (in Russian).
38. **Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Ананьева Г.А., Быкова В.В., Усольцева Н.В.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 1 (27). С. 24-32;
Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Ananieva G.A., Bykova V.V., Usoltseva N.V. // Liquid Crystals and their Application. 2009. V. 1 (27). P. 24-32 (in Russian).
39. **Сидоров А.Н., Котляр И.П.** // Опт. спектр. 1961. Т. 11. N 2. С. 175-184;
Sidorov A.N., Kotlyar I.P. //Optika i spektroskopiya. 1961. V. 11. N 2. P.175-184 (in Russian).
40. **Morrison R.T., Boyd R.N.** Organic Chemistry. 2nd Ed. Boston.: Allyn and Bacon, Inc. 1970. 1132 p.
41. Электронные спектры поглощения фталоцианинов и родственных соединений. Каталог. / Под ред. Е.А. Лукьянца. Черкассы: НИИТЭХИМ. 1989. 96с.;
Electronic Absorption Spectra of Phthalocyanines and related Compounds. Catalog. Ed. Lukyanets E.A. Cherkassy: NIITEKHIM. 1989. 96 p. (in Russian).
42. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука. 1978. 280 с;
Berezin B.D. Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
43. **Деркачева В.М., Лукьянец Е.А.** // ЖОХ. 1980. Т. 50. Вып. 10. С. 2313-2180;
Derkacheva V.M., Lukyanets E.A. // Zhurnal Obshcheiy Khimii. 1980. V. 50. N 10. P.2313-2180 (in Russian).
44. **Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Осипов Ю.М., Смирнов Р.П.** // ХГС. 1986. N 9. С. 1276-1279;
Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Osipov Yu.M., Smirnov R.P. // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy. 1986. N 9. P. 1276-1279 (in Russian).
45. **Wörle D., Kűndort U.** // Macromol. Chem. 1985. V. 186. P. 2177-2187.
46. **Березина Г.Р., Знойко С.А., Майзлиш В.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 27-30;

Berezina G.R. Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 5. P. 27-30 (in Russian).
47. **Березин Б.Д., Березин Д.Б.** Курс современной органической химии. Учебное пособие для вузов М.: Высшая школа. 1999. 768 с.
Berezin B.D., Berezin D.B. Courses of Modern Organic Chemistry. The Manual for High schools. M.: Vysshaya shkola. 1999. 768 p. (in Russian).
48. **Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Воронько М.В., Абрамов И.Г., Быкова В.В., Усольцева Н.В.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 3-4 (13-14). С. 30-40;
Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Voronko M.V., Abramov I.G., Bykova V.V., Usoltseva N.V. // Liquid Crystals and their Application. 2007. V. 3-4 (13-14). P. 30-40 (in Russian).
49. **Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Губарев Ю.А., Вьюгин А.И.** // Сборник тезисов V Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». 2010. Иваново. С. 76-77;
Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Gubarev Yu.A., Vyugin A.I. // Proceedings of V Regional conference of young scientist Theoretical and Experimental Chemistry of liquid-phase systems. 2010. Ivanovo. P. 76-77 (in Russian).
50. **Bragina N.A., Fedulova I.N., Novikov N.S., Krutikova E.S., Mironov A.F., Bykova V.V., Ananieva G.A., Usoltseva N.V. //** Macroheterocycles. 2009. 2 (3-4). P. 228-236.
51. **Усольцева Н.В., Акопова О.Б., Быкова В.В., Смирнова А.В.** Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. / Под ред. Н.В. Усольцевой. Иваново: ИвГУ. 2004. 546 с;
Usoltseva N.V., Akopova O.B., Bykova V.V., Smirnova A.V. Liquid Crystals: Discotic Mesogens. / Ed. by N.V. Usoltseva. Ivanovo. IvGU. 2004. 546p. (in Russian).
52. **Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Быкова В.В., Усольцева Н.В.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 4 (38). С. 69-79;
Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Bykova V.V., Usoltseva N.V. // Liquid Crystals and their Application. 2011. V. 4 (38). P. 69-79 (in Russian).
53. **Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Сапегин Н.В., Абрамов И.Г., Быкова В.В., Усольцева Н.В.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3-4 (13-14). С. 7-20;
Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Sapegin N.V., Abramov I.G., Bykova V.V., Usoltseva N.V. // Liquid Crystals and their Application. 2005. V. 3-4 (13-14). P. 7-20 (in Russian).
54. **Знойко С.А.** Синтез и свойства бензотриазолилзамещенных фталоцианинов и их металлокомплексов. Автореф. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2009. 16 с;
Znoiyko S.A. Synthesis and properties of benzotryazolyl-substituted phthalocyanines and their metalocomplexes. Extended abstract of candidate dissertation for chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2009. 16 p. (in Russian).
55. **Сквознякова Н.А., Знойко С.А., Валькова Л.А., Шапошников Г.П., Койфман О.И.** // Программа и тез. докладов 10 Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC). Иваново: ИГХТУ. 2009. С.161;
Skvoznyakova N.A., Znoiyko S.A., Valkova L.A., Shaposhnikov G.P., Koifman O.I. // Program and Proceedings of 10 International Conference on Physical and Coordination Chemistry of Porphirines and its analogies. Ivanovo: ISUCT. 2009. P. 161. (in Russian).
56. **Степанов Б.И.** Введение в химию и технологию органических красителей. Учебн. для вузов. Изд. 3-е.; перер. и доп. М.: Химия. 1984. 592 с.;
Stepanov B.I. Introduction in Chemistry and Technology of Organic Dyes. The Textbook for High Schools. 3rd Edition. M.: Khimiya. 1984. 592 p. (in Russian).

НИИ Макрогетероциклических соединений,
кафедра технологии тонкого органического синтеза

УДК 547. 551. 1: (678.5 + 541. 12)

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

СИНТЕЗ И ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ПОЛИАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

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

Описан метод синтеза полиантраниловой кислоты, и охарактеризовано ее строение методом ИК-спектроскопии. Методами ИК-спектроскопии и гравиметрии показано декарбоксилирование полиантраниловой кислоты в условиях термолиза уже при 200°С.

Ключевые слова: полиантраниловая кислота, декарбоксилирование, ИК-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Окислительная полимеризация ароматических аминов, содержащих электроноакцепторные заместители, и свойства образующихся полимеров изучены недостаточно. Малая активность электронодефицитных ароматических аминов в окислительной полимеризации ограничивает возможности синтеза соответствующих полианилинов [1, 2]. В настоящей работе описан синтез полиантраниловой кислоты и ее декарбоксилирование при нагревании.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В мерном стакане на 250 мл растворяют 1,25 г (0,009 моль) антраниловой кислоты «ч.д.а.» в 100 мл 0,1 М раствора водной соляной кислоты при нагревании до 50°С и интенсивном перемешивании. Полученный раствор охлаждают до 25°С. В другом мерном стакане на 250 мл растворяют 3,37 г (0,0125 моль) пероксидисульфата калия «ч.д.а.» в 100 мл дистиллированной воды. Растворы смешивают и выдерживают 24 часа, после чего фильтруют и осадок полиантраниловой кислоты трижды промывают порциями изопропанола по 20 мл. После чего промывают 10 мл диэтилового эфира и сушат при 50°С в сушильном шкафу (SPT 200). Масса полиантраниловой кислоты составляет 0,34 г (выход 27%).

Декарбоксилирование полиантраниловой кислоты проводится согласно следующей методике: навеску полиантраниловой кислоты массой 0,2072 г ($7{,}7\cdot10^{-4}$ моль в расчете на составное повторяющееся звено) помещают в стеклянную ампулу, предварительно продув ее аргоном. Далее ампулу запаивают и выдерживают в течение 3 часов при температуре 200°С. Масса продукта декарбоксилирования составляет 0,1739 г.

ИК спектры (NICOLET-380) полиантраниловой кислоты и продукта ее декарбоксилирования снимают с таблеток, полученных прессованием 10^{-3} г каждого полимера с 0,1 г бромида калия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полиантраниловая кислота была синтезирована окислительной полимеризацией антраниловой кислоты, согласно схеме 1.

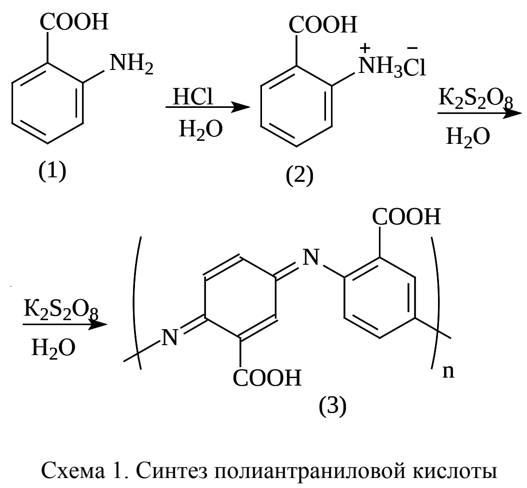


Схема 1. Синтез полиантраниловой кислоты
Scheme 1. Synthesis of (poly) anthranilic acid

Строение полиантраниловой кислоты было охарактеризовано методом ИК спектроскопии (рис. 1).

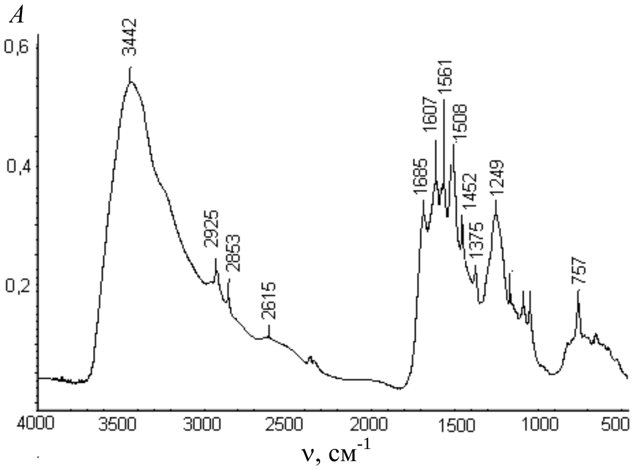


Рис. 1. ИК спектр полиантраниловой кислоты, полученный в таблетке бромида калия
Fig. 1. IR spectrum of polyanthranilic acid obtained in potassium bromide pellet

Интенсивный широкий максимум поглощения в области 3442 см$^{-1}$ связан с валентными колебаниями N-H-связей, образующихся за счет обратимого протонирования иминиевого азота полиантраниловой кислоты (схема 2). Наличие карбоксильной группы согласуется с максимумом поглощения в области 1685 см$^{-1}$, отвечающим валентным колебаниям группы C=O, а также с поглощением в области 2615 см$^{-1}$, которое соответствует валентным колебаниям связанных гидроксильных групп. Максимум поглощения при 1375 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям карбоксилат-аниона, присутствующего в некотором количестве благодаря аминокислотной природе полиантраниловой кислоты (схема 2).

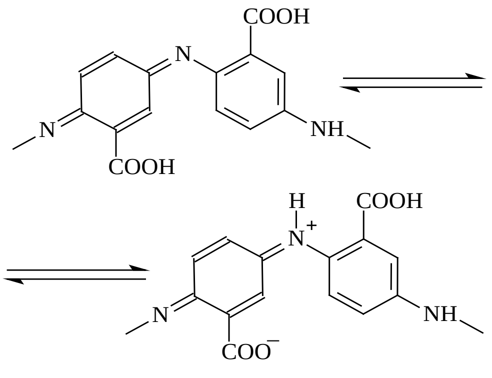


Схема 2. Автопротонирование полиантраниловой кислоты
Scheme 2. Auto-protonation of anthranilic acid

Поглощение при 1607 см$^{-1}$ и 1561 см$^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями протонированных и непротонированных по азоту иминных связей C=N-хинондииминных фрагментов. Наличие аминобензойных фрагментов полимерной цепи согласуется с интенсивным поглощением при 1508 см$^{-1}$, соответствующим пульсационным колебаниям бензольного кольца, а также с наличием поглощения при 757 см$^{-1}$, соответствующего внеплоскостным деформационным колебаниям бензольного кольца. Таким образом, ИК спектр полиантраниловой кислоты является типичным для сопряженных полиароматических аминов, а ее строение можно описать формулой (3) (схема 1).

Полиантраниловая кислота способна к частичному декарбоксилированию уже при умеренном нагреве. Декарбоксилирование полиантраниловой кислоты проводилось при температуре 200°C в течение 3 ч в атмосфере аргона. Удаление части карбоксильных групп согласуется с изменениями ИК спектра полиантраниловой кислоты в области 1350 – 1700 см$^{-1}$ после ее термолиза, как показано на рис. 2.

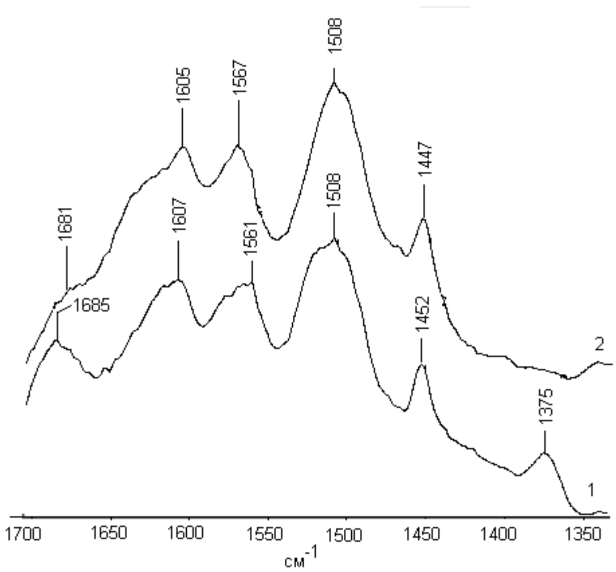
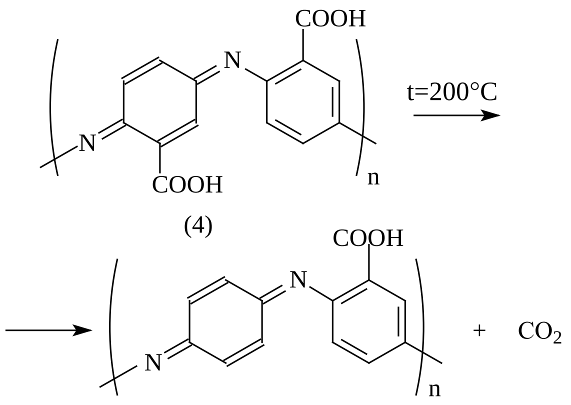


Рис. 2. ИК спектры полиантраниловой кислоты (*1*) и продукта ее декарбоксилирования (*2*)
Fig. 2. IR spectra of polyanthranilic acid (*1*) and of the product of its decarboxylation (*2*)

Предположение о частичном декарбоксилировании полиантраниловой кислоты хорошо согласуется с наблюдаемым уменьшением интенсивности максимума поглощения при 1685 см$^{-1}$ и исчезновением максимума поглощения при 1375 см$^{-1}$,, которые соответствуют валентным колебаниям кислотного карбонила и карбоксилат-аниона соответственно. Вместе с тем, поглощение в области 1681 см$^{-1}$ сохраняется, что ясно свидетельствует о сохранении части карбоксильных групп после термолиза полиантраниловой кислоты.

Удаление лишь одной из двух карбоксильных групп при термолизе полиантраниловой кислоты согласуется с данными по потере ее массы. Нагревание 0,2072 г ($7{,}7\cdot10^{-4}$ моль) в расчете на составное повторяющееся звено) полиантраниловой кислоты в течение 3 ч при 200°C приводит к образованию продукта ее декарбоксилирования массой 0,1739 г, т.е. имеет место выделение 0,0333 г ($7{,}57 \cdot 10^{-4}$ моль) диоксида углерода. Таким образом, на каждое составное повторяющееся звено полиантраниловой кислоты выделяется $7{,}57 \cdot 10^{-4}/7{,}7 \cdot 10^{-4}=0{,}98$ молекул диоксида углерода, что согласуется со структурой образующегося сополимера (5) (схема 3).



(4)

(5)

Схема 3. Декарбоксилирование полиантраниловой кислоты
Scheme 3. Decarboxylation of anthranilic acid

Известно, что карбоновые кислоты, содержащие акцепторные заместители, подвержены декарбоксилированию уже при невысокой температуре. Полиантраниловая кислота содержит в составе своей цепи акцепторные хинондииминные фрагменты, которые облегчают удаление соответствующих карбоксильных групп (схема 3), поэтому декарбоксилируются лишь карбоксильные группы хинондииминных фрагментов, что находится в соответствии с данными гравиметрии.

Учитывая невозможность синтеза сополимера (5) окислительной сополимеризацией антраниловой кислоты и анилина, декарбоксилирование полиантраниловой кислоты является удобным методом его получения.

ВЫВОДЫ

Установлено частичное декарбоксилирование полиантраниловой кислоты при температуре 200°С, показано удаление одной из двух карбоксильных групп, содержащихся в составном повторяющемся звене полиантраниловой кислоты, связанной с хинондииминными фрагментами ее цепи.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Ando R.A., Nascimento G.M., Landers R., Santos P.S.** // Spectrochimica Acta. Part A. 2008. V. 69. P. 319 – 326.
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. 2. С. 83 – 86;
Mezhuev Ya.O., Korshak Y.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).

УДК 542.913, 547.99, 542.943

И.В. Бурлова, Т.М. Киселева, И.Н. Клабукова, М.В. Гуленова, Н.Б. Мельникова

РОЛЬ КИСЛОТ ЛЬЮИСА В РЕГУЛИРОВАНИИ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ БЕТУЛИНА В КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ ВОДНО-АЦЕТОНОВОЙ СРЕДЕ

(Нижегородская государственная медицинская академия)
e-mail: melnikovanb@gmail.com, chem-pharm@yandex.ru

Изучено влияние кислот Льюиса ($CoCl_2$, $NiCl_2$, $Cr(Ac)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$) на селективность окисления бетулина в щелочной и кислой водно-ацетоновой среде при 15 – 25°С. Окисление системой $K_2Cr_2O_7 – H_2SO_4$ под действием Al^{3+} проходит со 100 % селективностью до бетулоновой кислоты. Окисление бетулина в щелочной среде «пероксидом никеля» -$xNiO_2 \cdot yNi(OH)_2$, или гипохлоритом натрия в присутствии кислот Льюиса таких как $CoCl_2$, $NiCl_2$, $Cr(Ac)_3$, приводит к продуктам окисления по изопропенильному фрагменту.

Ключевые слова: окисление, бетулин, бетулоновая кислота, кислота Льюиса

Производные бетулина (луп-20 (29)-ен-3β-28-диол) – бетулиновая и бетулоновая кислоты, а также их альдегиды, амиды, оксимы и др., обладающие ценными биологически активными свойствами, представляют исключительный интерес для фармации и медицины [1].

Важным приемом в синтезе производных бетулина является окисление бетулина на первой стадии. Ранее нами показано, что окисление бетулина в полярной водно-ацетоновой среде, стабилизирующей сильный окислитель $K_2Cr_2O_7$ – H_2SO_4, на твердой подложке - силикагеле приводит к селективному окислению вторичной и первичной спиртовой групп до бетулонового альдегида [2]. Высокая селективность окисления бетулина, вероятно, обусловлена влиянием поверхностных кислотных силанольных групп на защиту изопропенильного фрагмента.

Из литературных данных известно, что проведение окисления спиртов и алкенов соединениями хрома в среде неполярных растворителей в присутствии кислот Льюиса, таких как хлориды Al^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и другие, позволяет значительно повысить выход целевого продукта – карбонильного соединения в кислой среде [3].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния кислот Льюиса на характер окисления трех реакционных центров бетулина (первичная и вторичная спиртовые группы, изопропенильный фрагмент) соединениями хрома(VI) в полярной кислотной и щелочной водно-ацетоновой среде. Следует ожидать, что кислоты Льюиса будут образовывать π-комплексы с терминальной кратной связью бетулина, способствуя либо защите изопропенильного фрагмента, либо активации процессов с участием кратной связи изопропенильного фрагмента (эпоксидирование, изомеризация, окисление до альдегидов, гидролиз продуктов окисления и другие) [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. Бетулин (1) ($C_{30}H_{50}O_2$) получен по методике [5] Т.пл. 260 °С (пропанол-2), чистота 99.5 % (ВЭЖХ); ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3470 st (OH), 1640 st (C=C). Спектр ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 4.67 м (1H) и 4.57 м (1H), $H_{олефин}$; 3.78 м (1H) и 3.31 м (1H), 28-CH_2O; 3.17 м (1H), 3-CHO; 2.36 м (1H), 19-CH; 1.66 с (3H), 1.23 с (3H), 0.96 с (3H), 0.94 с (3H), 0.80 (3H), и 0.74 с (3H), CH_3.

Приборы. ИК спектры сняты на приборе «IR-Prestige-21» (Shimadzu), таблетки KBr. Спектры ЯМР ^{1}Н и ^{13}С продуктов реакций регистрировали на спектрометрах «Bruker Advance DPX – 200» и «Bruker DRX SF 500» в растворе ДМСО-d_6. ВЭЖХ анализы выполнены на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-10 Avp с УФ детектором. Рабочая длина волны 196 нм. Колонка из нержавеющей стали Discoveru C18 (25см × 4.6мм, 5 мкм), температура колонки 40 °С. Подвижная фаза: ацетонитрил – деионизованная вода (95:5), скорость потока 1 мл/ мин. Вводимый объем 20 мкл. Время регистрации хроматограммы 40 мин.

Окисление бетулина $K_2Cr_2O_7$ в присутствии $Al_2(SO_4)_3$. $K_2Cr_2O_7$ (1.5 г, 5 ммоль) растворяли в 10 мл воды, добавляли $Al_2(SO_4)_3$ (4,6 г, 13 ммоль) и 5 мл H_2SO_4. Бетулин (0,8 г, 2 ммоль), диспергированный ультразвуком (44 кГц) в 70 мл ацетона, приливали в окислительную смесь и выдерживали 1,5 часа. Реакцию останавливали добавлением 300 мл воды. Образующиеся белые хлопья отфильтровывали, промывали водой и сушили. Полученный продукт соответствовал бетулоновой кислоте (2), чистота > 95% (ВЭЖХ). Т.пл. 250 – 252 ºС (метанол) , ИК: ν, см$^{-1}$): 1705 st (C=O), 1641 st (C=C); 883 st (=CH_2); ЯМР ^{1}Н, ДМСО, δ, м.д.: 0.85 (3Н, с, 24 -CH_3), 0.86 (3Н, с, 23-CH_3), 0.98 (3Н, с, 27-CH_3), 0.99–1.00 (3Н, с, 25-CH_3), 1.02 (3Н, с, 26-CH_3), 1.02–1.95 (3Н, комплекс, CH_2, CH), 1.65 (3Н, с, 30-CH3), 2.23 (1Н, м, 19-Н), 4.55 (1Н, с, 29-Н), 4.68 (1Н, с, 29-Н). ЯМР ^{13}С, ДМСО,δ, м.д.: 216.52 (С -3), 109.67 (С-29), 150.33 (С-20), 177.26 (С-28).

Окисление бетулина $K_2Cr_2O_7$ в присутствии $NiCl_2$. 1 г бетулина в ацетоне обрабатывали УЗ при частоте 44 кГц в течение 1-2 минуты до образования молочно-белой однородной гетерогенной смеси. В отдельном стакане растворяли 0,37 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 2 мл воды при небольшом нагревании, затем в дисперсию добавляли 24 мл 4,7 % NaClO и 0,05 г NaOH при перемешивании. В результате осадок приобретал черную окраску, характерную для пероксида никеля [6]. К раствору бетулина прибавляли свежеприготовленную дисперсию пероксида никеля и перемешивали до изменения цвета осадка от черного до зеленого. Затем к реакционной смеси последовательно добавляли 30 мл HCl (конц.) и 150 мл H_2O. Образующийся крупный белый хлопьевидный осадок отфильтровывали, многократно промывали горячей водой до нейтральной реакции среды. После перекристаллизации из этанола получали продукт в виде белых иголок с $t_{пл.}$ 240-245°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие бетулина с серной кислотой при 35-кратном избытке кислоты в ацетоновой среде в течение 30 минут приводит к образованию осадка розовато-желтого цвета, ИК спектр которого сильно отличается от спектра исходного бетулина (табл. 1). Изменения произошли в области валентных колебаний - OH спиртовых групп (сдвиг с 3364 см$^{-1}$ до 3422 см$^{-1}$), валентных колебаний спиртовой С-О связи при С28: исчезала узкая интенсивная полоса 1028 см$^{-1}$, а появились две полосы средней интенсивности 1057 см$^{-1}$ и 1013 см$^{-1}$. Кроме того, в спектре имеется широкая интенсивная двойная полоса 1240 и 1194 см$^{-1}$ (табл. 1). Поглощение в области 1240 см$^{-1}$ характерно как для валентных колебаний S-O в сульфатах (νR-O-SO_2-OR′$_{s,as}$) в комплексах включения серной кислоты в димер бетулина, так и для валентных колебаний метиленовой группы в эпоксисоединениях.

Появление новой широкой размытой интенсивной полосы в области карбонильной группы - 1719 см$^{-1}$, сдвиг полосы кратной связи С=С с 1643 см$^{-1}$ до 1639 см$^{-1}$ и изменение полосы терминальной метиленовой группы (двукратное уменьшение интенсивности и изменение положения), свидетельствует об образовании нескольких карбонильных соединений и продуктов окисления по изопропенильному фрагменту. Полученные данные позволяют предположить, что наряду с образованием комплексов включения серной кислоты и ацетона в молекулу бетулина, происходит его окисление.

В отличие от серной кислоты, сульфат алюминия взаимодействует с бетулином в ацетоне более мягко и не образует продуктов окисления. Основные изменения произошли в области – OH групп и С-О колебаний (табл. 1).

Проведение реакции взаимодействия бетулина одновременно с двумя реагентами: сульфатом алюминия и серной кислотой существенно отличается от реакций бетулина как с серной кислотой, так и с сульфатом алюминия (пример 3, табл. 1). По данным ИК спектров в реакционной смеси отсутствуют продукты окисления, остается неизменной полоса терминальной метиленовой группы (δC=CH_2 – 881см$^{-1}$ узк. инт.), но происходит значительное изменение в области С-О колебаний (1028 см$^{-1}$ и появляются две новые широкие интенсивные полосы 1242 см$^{-1}$ и 1192 см$^{-1}$, аналогичные полосам в спектре продукта бетулина с серной кислотой.

Таблица 1

ИК-спектральные характеристики продуктов реакции взаимодействия бетулина с кислотами: H_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$ и их смеси в водно-ацетоновой среде

***Table1.* IR-spectra data of the reaction products forming at betulin oxidation by acids: H_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$ or their mixture in aqueous-acetone medium**

№ п/п	Реагенты	Волновые числа, ν, см$^{-1}$ 3500-3100 - νO-H	1720-1600 νC=C	1250-900 νC-O	900-500 δC=CH_2	Примечание
	–	3383 ш. инт.	1643 узк.ср.	1028 узк. инт, 983 узк. ср.	881 узк. инт.	бетулин
1	H_2SO_4	3422 ш. инт.	1640 узк. ср.	1057 узк. ср., 1013 узк.ср., **976 узк. инт.**	881 узк. инт, 839, 633	*появилась новая широкая двойная полоса 1240 см$^{-1}$, 1194 см$^{-1}$ ** новая полоса 1719 см$^{-1}$
2	$Al_2(SO_4)_3$	3470 ш. инт., 3424 ш. инт., 3385 ш. инт., **3242 ш. инт.**	1643 узк. ср.	1035 узк. инт, 1008 узк. инт, 983 узк. ср.	879 узк. инт.	* четко выраженное плечо 3242 см$^{-1}$ ** расщепление С-О на две полосы *** более интенсивная полоса С=С
3	$Al_2(SO_4)_3$ + H_2SO_4	3420 ш. инт.	1643 размытая	**1028 ш. ср., 980 ср. инт**	881 узк. ср.	*появилась новая широкая двойная полоса 1242 см$^{-1}$, 1192 см$^{-1}$ **изменение формы полосы С-О
4	$Cr(Ac)_3$ - Al_2O_3	3441 ш. инт., 3421 ш. инт., 3383 ш. инт.	1643 узк. ср.	1033 узк. инт, 1008 узк. инт,	879 узк. инт.	** расщепление С-О на две полосы
5	$NiCl_2$ + NaOCl (пероксид никеля)	3446 ш. инт., 3423 ш. инт., 3385 ш. инт., 3242 ш. инт.	1643 узк. ср.	1033 узк. инт, 1008 узк. инт, 983 узк. ср.	879 узк. инт.	* изменения в области О-Н групп ** расщепление С-О на две полосы
6	$CoCl_2$+ NaOCl					
7	NaOCl	3460 ш. инт., 3373 ш. инт., 3226 ш. инт.	1643 узк. ср.	1035 узк. инт, 1008 узк. инт, 983 узк. ср.	879 узк. инт	* изменения в области О-Н групп ** расщепление С-О на две полосы

Выявленная особенность связывания кислоты Льюиса с терминальной метиленовой группой бетулина для защиты изопропенильного фрагмента, может быть использована для решения принципиально другой задачи – окисления бетулина по кратной связи. Учитывая тот факт, что H_2SO_4 приводит к устойчивым комплексам включения, стабилизирующим структуру изопропенильного фрагмента, окисление бетулина проводили в щелочной среде. В качестве окислителя был использован гипохлорит натрия или пероксид никеля, полученный *in situ* из хлорида никеля и гипохлорита натрия в щелочной среде.

Неожиданным результатом окисления бетулина названными реагентами явилась практически полная идентичность ИК и ЯМР-спектров (^1H, ^{13}C) продуктов реакции окисления в щелочной среде со спектрами осадков, выделенными из реакционных смесей бетулина с кислотами Льюиса (табл.1, 2). На вид и характер спектра не влияет природа используемой кислоты Льюиса ($CoCl_2$, $NiCl_2$) при окислении гипохлоритом натрия.

Таблица 2

Данные ^{13}C ЯМР-спектров продуктов окисления бетулина с кислотами Льюиса в водно-ацетоновой щелочной среде

***Table 2.* ^{13}C NMR spectra data of the oxidation products of betulin by Lewis acids in aqueous-acetone alkaline medium**

№ примера	С-3	С-28	С-17	С-18	С-19	С-20	С-29	С-30
Бетулин	78,9 с.	57,6 с.	47,3 с.	47,2 с.	48,1 с.	150,2 с.	109,5 с.	18,7 с.
$NiCl_2$ + NaOCl	78,9 с.	60,5 с.	47,8 с.	48,7 с.		150,5 с.	109,7 с.	19,1 с.
NaOCl	78,9 с.	60,5 с.	47,8 с.	48,7 с.		150,5 с.	109,7 с.	19,1 с.
$CoCl_2$ + NaOCl	78,9 с.	60,5 с.	47,8 с.	48,7 с.		150,5 с.	109,7 с.	19,1 с.
$Cr(Ac)_3$	78,9 с.	60,5 с.	47,8 с.	48,7 с.		150,5 с.	109,7 с.	19,1 с.

Можно предположить, что в щелочной среде окисление бетулина происходит с первичным эпоксидированием кратной связи с дальнейшим образованием диольных продуктов (рис. 1).

Следует отметить, что результаты окисления черным порошкообразным пероксидом никеля, гипохлоритом натрия или пероксидом никеля, полученным *in situ*, аналогичны.

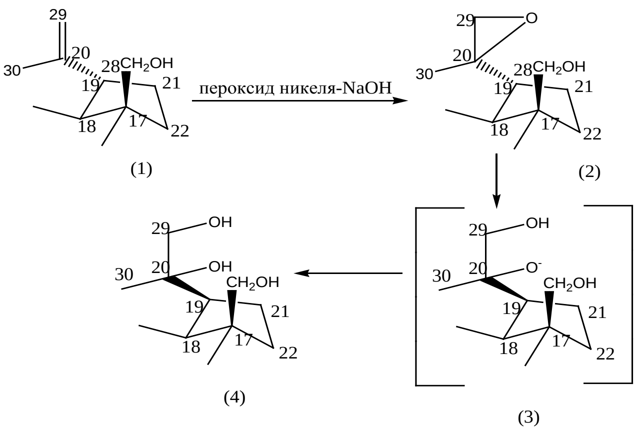


Рис. 1. Предполагаемая схема окисления бетулина пероксидом никеля в щелочной среде

Fig. 1. Probable scheme of betulin oxidation by peroxide nickel in alkaline medium

В отличие от этого, при окислении бетулина H_2SO_4 - Al^{3+}, Al^{3+} как кислота Льюиса способна оказывать протекторное действие по отношению к изопропенильной группе путем образования π-комплекса с терминальной двойной связью (рис.2). Изменения в области колебаний С-О группы при С28 можно объяснить образованием структур, схематически представленных на рис. 2.

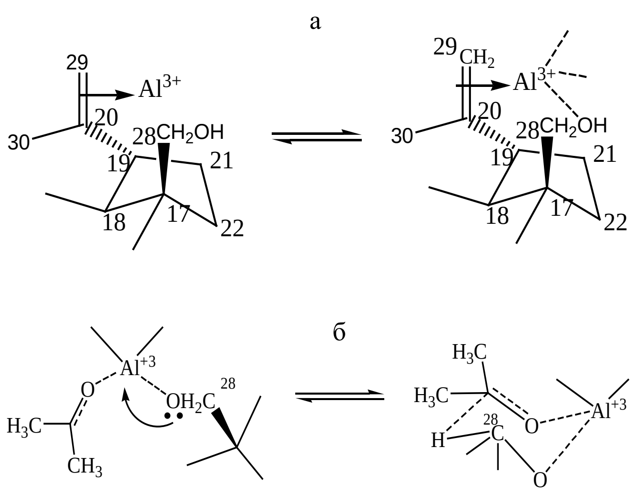


Рис. 2. Вероятная схема взаимодействия бетулина с ионами Al^{3+} в водно-ацетоновой среде

Fig. 2. Possible scheme of betulin interaction with Al^{3+}ions in aqueous-acetone medium

Полученные нами сведения о предполагаемой защите ионом Al^{3+} как кислоты Льюиса изопропенильного фрагмента в бетулине в процессе окисления в присутствии серной кислоты, в отличие от кислот Льюиса в щелочной среде, подтверждаются результатами исследования реакции окисления $K_2Cr_2O_7$.

Визуально окисление бетулина в присутствии сульфата алюминия системой $K_2Cr_2O_7$ – H_2SO_4 в водно-ацетоновой среде, протекает в гомогенной реакционной зоне с разделением реакционной смеси на две части. Верхний гомогенный водно-ацетоновый слой коричнево-оранжевого цвета можно рассматривать как раствор органических соединений и их комплексов с ионами хрома и алюминия. Нижний слой представляет собой жидкость зеленого цвета.

По окончании реакции, разделяли слои и к каждому добавляли небольшое количество воды, причем нижний слой жидкости, содержащий ионы Cr (III), становился только более прозрачным, в то время как в верхнем слое начинался процесс образования белого хлопьевидного осадка. Образованию такого осадка, вероятно, способствовало наличие в реакционной смеси ионов Al^{3+}, обладающих хорошей флокулирующей способностью. ИК, ^{1}H- и ^{13}C-ЯМР-спектры полученного осадка соответствовали одному единственному продукту – бетулоновой кислоте, при этом конверсия бетулина составляла практически 100 % (время окисления – 1,5 часа), тогда как конверсия бетулина при окислении в отсутствии ионов алюминия не превышает 50 % [7].

Таким образом, мягкое селективное окисление бетулина системой $K_2Cr_2O_7 – H_2SO_4$ в водно-ацетоновой среде в присутствии сульфата алюминия при температуре 15 – 25°C при 100 % конверсии бетулина, может быть основой практического синтеза бетулоновой кислоты с выходом 99 %.

Кафедра фармацевтической химии и фармакогнозии

ЛИТЕРАТУРА

1. **Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 1-30;
   Tolstikov G.A., Flekhter O.B., Shults E.E., Baltina L.A., Tolstikov A.G. // Khimiya v interesakh ustoiychivogo razvitiya. 2005. V. 13. P. 1-30 (in Russian).
2. **Бурлова И.В., Мельникова Н.Б., Клабукова И.Н., Кислицын А.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 46-49;
   Burlova I.V., Melnikova N.B., Klabukova I.N., Kislitsyn A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 46-49 (in Russian).
3. **Mohammadpoor-Baltorg I., Sadeghi M.M., Adibi A.** // Molecules. 2001. V. 6. P. 900.
4. **Reutov O.A., Kurtz A.L., Butin K.P.** Organic Chemistry. 3. Binom: Moskva. 2005. 455 p.
5. **Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Шилкина Т.А., Репях С.М.** Патент РФ № 2074867. Б.И. 1997. №7.;
   Kuznetsov B.N., **Levdanskiy V.A., Shilkina T.A., Repyakh S.M.** RF Patent N 2074867. Invention Bull. 1997. N 7 (in Russian).
6. **Nakagawa K., Konaka R., Nakata T.** // J. Org. Chem. 1962. V. 27. N 5. P. 1597–1601.
7. **Pichette A., Liu H., Roy C., Tanguay S., Simard F., Lavoie S**. Synthetic Comm. 2004. V. 34. P. 3925-3937.

УДК 547.626+547.757.

А.А. Баканова, С.В. Байков, В.В. Соснина, Г.Г. Красовская, А.Ф. Бетнев, Е.Р. Кофанов

СИНТЕЗ ФЕНИЛЦИКЛОАЛКИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИДНЫЙ ЦИКЛ

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

Представлена схема синтеза аминокарбоновых кислот, содержащих циклоалкильный, фенильный и имидные циклы.

Ключевые слова: аминокислоты, имиды, циклоалкилкарбоновые кислоты

Целью данной работы является получение фенилциклоалкиламинокарбоновых кислот (ФЦАКК), содержащих имидный фрагмент. Этот класс соединений находит применение в полимерной химии [1, 2] и производстве лекарственных препаратов [3], пигментов, жидких кристаллов [4], синтезе фталоцианинов, металлокомплексов [5] и других материалов.

Можно предложить несколько путей синтеза ФЦАКК (схема 1).

Исходные непредельные дикарбоновые кислоты 1(а,б) (ЦАДКК) получали из малеинового ангидрида и соответствующего диена по реакции Дильса – Альдера, с последующим разрушением ангидридного цикла нагреванием в воде [6].

Фенилциклоалкандикарбоновые кислоты 2(а,б) синтезировали по реакции алкилирования бензола ЦАДКК в присутствии хлористого алюминия, т.к. применение в качестве катализаторов серной кислоты или хлорного железа приводит к получению лактона [7]. При алкилировании бензола ЦАДКК в присутствии хлористого алюминия образование лактона не наблюдается, что, по-видимому, связано с образованием устойчивого комплекса хлористого алюминия с карбоксильными группами.

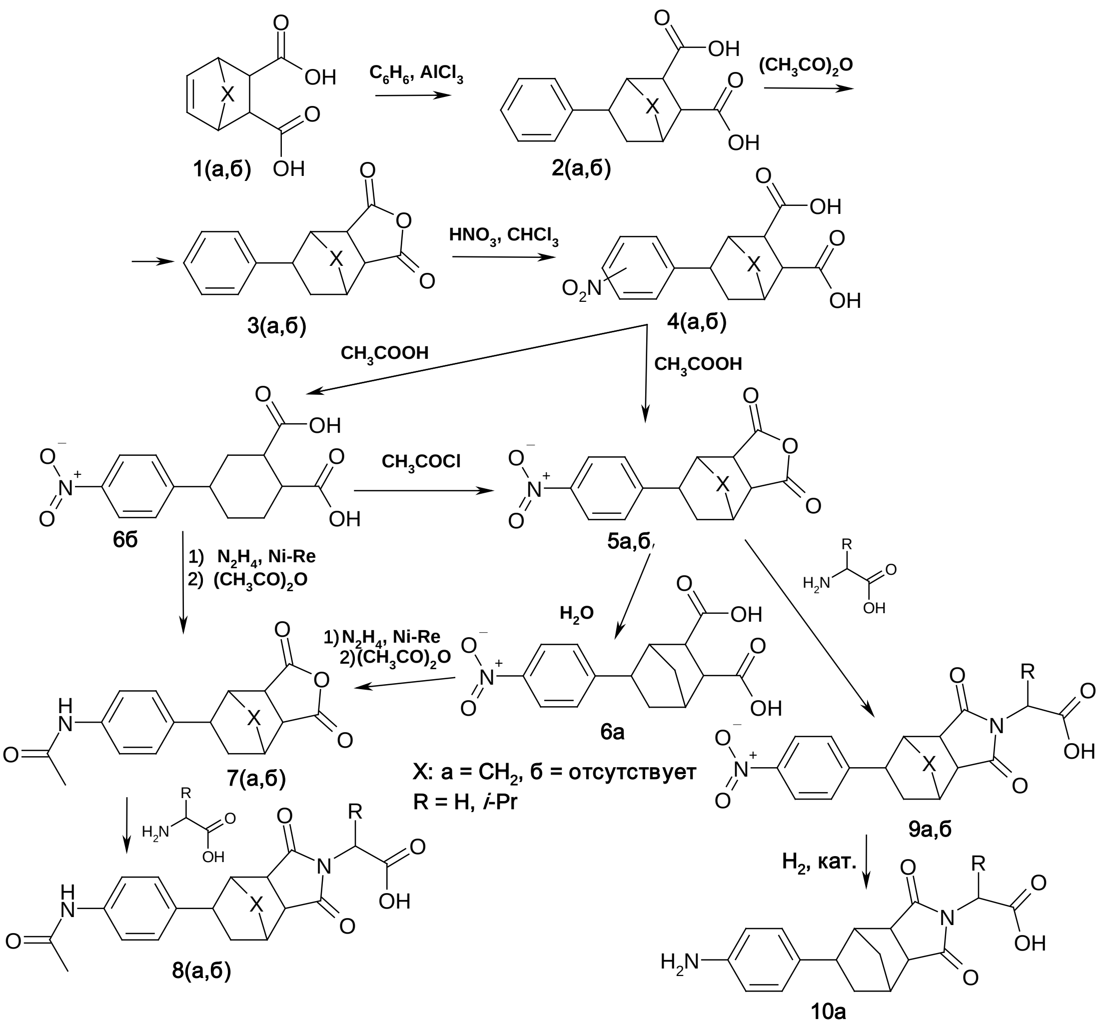


Схема 1
Scheme 1

Ангидриды 3(а,б) образовывались при нагревании дикарбоновых кислот 2(а,б) в 4-кратном избытке уксусного ангидрида или хлористого ацетила в течение 4-5 часов [7].

Нитрование ангидридов 3(а,б) проводили 100 % азотной кислотой в растворе хлороформа при комнатной температуре в течение 4 часов [8]. В результате образуется смесь изомеров 4(а,б): содержание изомеров *о:м:п* (%) для 4а=26:5:69, для 4б=24:6:72. Изомеры разделяли кристаллизацией из уксусной кислоты. При этом *п*-изомер 4а превращался в ангидрид 5а, а *п*-изомер 6б выделялся в виде дикислоты. Кислоту 6а превращали в ангидрид 5б взаимодействием с хлористым ацетилом. Ангидрид 5а обрабатывали водным раствором KOH, подкисляли соляной кислотой и получали нитродикарбоновую кислоту 6а.

Нитрокислоты 6(а,б) превращали в калиевые соли и восстанавливали гидразин гидратом и Ni – Ренея при 80°C в течение 3 часов. Получали 4'-(4-аминофенил)циклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту с выходом 91%, ИК, см $^{-1}$: 2520 (OH), 1680 (C=O), 1590 (NH_2), 1250 (C-O), 930 (OH). ^{1}H ЯМР; δ, м.д.; *J*, Гц: 1,37 (1H, кд, 12,8; 4,27); 1,69 (1H, тд, 13,4; 5,5); 1,77 (1H, д, 12,8); 1,83-1,98 (2H, м); 2,09 (1H, д, 12,8); 2,29 (1H, д, 12,2); 2,38…2,45 (1H, м); 3,14 (1H, с); 6,49 (2H, д, 7,7); 6,84 (2H, д, 7,7). При этих же условиях получали 5-(4-аминофенил)бицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоновую кислоту с выходом 91%, 81%. ИК, см $^{-1}$: 3382, 2618 (NH_3^+); 1667 (C=O), 1613, 1569(COO^-); 1514 (Ar).^{1}H ЯМР; δ, м.д.; *J*, Гц: 1.30 (1H, д, 9,6); 1,53 (2H, м); 1,99 (1H, т, 10,7); 2,35 (1H, с); 2,55 (1H, с); 2,74-2,97 (2H, д, 12,8; 4,2); 3,20 (1H, т, 7,3); 6,47 (2H, д, 8,3); 6,86 (2H, д, 8,3).

Полученные аминодикислоты ацилировали уксусным ангидридом в растворе уксусной кислоты при комнатной температуре и выделяли ангидриды 7(а,б). Имиды 8(а,б) синтезировали взаимодействием ангидридов 7(а,б) с *α*-аминокислотами в уксусной кислоте при нагревании в течение 5 часов. Использование в качестве аминокислоты *L*-лейцина приводит к образованию имидов 8(а,б), которые содержат хиральный атом углерода.

Чтобы получить аминоимиды 10 были использованы различные восстановительные системы: олово и соляная кислота, хлорид олова и соляная кислота, дитионат натрия в воде, гидразин гидрат и катализатор Ni – Ренея. При применении первых двух восстановительных систем наблюдается частичное восстановление нитрогруппы до первичного амина. По данным ИК-спектроскопии аминокислота находится в виде цвиттер-иона, наблюдаются валентные колебания $-NH^{+}$ (2725 $см^{-1}$), -NHCO- (1635, 1584 $см^{-1}$), COO^{-} (1547 $см^{-1}$). При использовании дитионата натрия восстановление не наблюдается и выделяются исходные нитрокислоты. Применение такой восстановительной системы, как гидразин гидрат и Ni – Ренея, приводит к разрушению имидного цикла и образованию соответствующих дикислот.

Вследствие малой активности неорганических восстановительных систем и возможности разрушения имидного цикла, было предпринято каталитическое восстановление нитрогруппы водородом. В качестве катализаторов были использованы 2% Pd на угле, 2% Pd/Al_2O_3 (КПГ) и Ni – Ренея в растворе ацетона или этилового спирта. При использовании этилового спирта в качестве растворителя и катализатора палладия на угле восстановление нитрогруппы наблюдается только при температуре 50 и 65 °С. Содержание аминогруппы (по результатам неводного потенциометрического титрования) составляет 34 % и 38 % соответственно. А по данным ИК-спектроскопии не наблюдается наличие сигнала COO^{-}, NH^{+}, зато присутствуют валентные колебания NH_2-группы (3448, 3358 $см^{-1}$), OH (2612 $см^{-1}$), C=O (1705 $см^{-1}$) и деформационные колебания OH (834 $см^{-1}$).

Восстановление на Ni-Ренея при 70°С, давлении водорода 65 атм в растворе этилового спирта была получена целевая [8-(4-аминофенил)-3,5-диоксо-4-аза-трицикло[5.2.1.0*2,6*]дес-4-ил]уксусная кислота (10а) с выходом 78%. $T_{пл.}$=158-160°С, ИК ($см^{-1}$): 3434, 3363 (NH_2), 2721, 2609 (OH), 1768, 1690 (C=O имида), 1690 (C=O кислоты), 1174 (C-O), 1621 (NH_2), 924 (OH).

Кафедра органической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. **Stenzenberger H.** // British Polymer Journal. 1988. V. 20. N 5. P. 383–396.
2. **Cooper K., Scopelianos A.** // Polymers for Biomedical Applications. 2008. V. 977. Chap. 5. P. 51–77.
3. **Miklós F., Csende F., Stájer G.** // Acta Chem. Scand. 1998. V. 52. P. 322-327.
4. **Shin D.-M., Song D.-M., Kim Y.B.** // Materials Sci. and Enginering. 2004. V. 24. N 1. P. 127-130.
5. **Bottari G., Towards T.** // Macroheterocycles 2010. V. 3. N 1. P. 16-18.
6. **Онищенко А.С.** Диеновый синтез. М.: Изд. А.Н. СССР. 1963. 650 с.;
   Onishchenko A.S. Diene synthesis. M.: Izd. AN USSR.1963. 650 p. (in Russian).
7. **Колобов А.В., Борисов П.В., Панфилов С.Т., Овчинников К.Л., Данилова А.С., Кофанов Е.Р.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 59-61;
   Kolobov A.V., Borisov P.V., Panfilov S.T., Ovchinnikov K.L., Danilova A.S., Kofanov E.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 4. P. 59-61 (in Russian).
8. **Колобов А.В., Борисов П.В., Панфилов С.Т., Овчинников К.Л., Красовская Г.Г., Кофанов Е.Р.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 56-58;
   Kolobov A.V., Borisov P.V., Panfilov S.T., Ovchinnikov K.L., Krasovskaya G.G., Kofanov E.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 4. P. 56-58 (in Russian).

УДК 543.42.062

О.М. Трохименко, Д.С. Бойченко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ФЕРУМ(III)-НИТРИТО-ТИОЦИАНАТНЫМ МЕТОДОМ ОБЩЕГО ИОДА В ОБРАЗЦАХ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

(Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко)
e-mail: trohimenko@univ.kiev.ua

Осуществлено сочетание сухой, с использованием гидроксида калия, высокотемпературной минерализации проб с органической матрицей и последующего определения общего иода в форме иодида по каталитическому ферум(III)-нитрито-тиоцианатному методу на примере анализа стандартного образца сухого молока и образцов свежего молока.

Ключевые слова: общий иод, иодид, пробоподготовка, каталитические методы анализа

Иод является важным микроэлементом для нормального функционирования организма человека. Суточная потребность взрослого человека в иоде составляет 150–200 мкг [1–3]. В продуктах питания иод может находиться в неорганической (иодид, иодат) форме и в составе иодорганических соединений. Пробоподготовку образцов для определения неорганического иода осуществляют обработкой проб в относительно мягких условиях водой, водными растворами тетраметиламмоний гидроксида или соляной кислоты. В ходе такой пробоподготовки состояние иода не меняется. Для определения общего иода в образцах с органической матрицей чаще осуществляют сухую щелочную высокотемпературную минерализацию проб с превращением всех форм иода в иодид. В случае минерализации в щелочном водном растворе персульфатом или в среде минеральных концентрированных кислот-окислителей происходит превращение всех форм иода в иодат. Содержание органического иода рассчитывают по разнице между содержанием общего и неорганического иода. После пробоподготовки в растворах продуктов питания иод определяют методиками с использованием ион-селективных электродов [4], рентгенфлуоресценции [5], масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [6,7], атомно-абсорбционной [8] и электронной спектрометрии [9]. Иод определяют также каталитическими спектрофотометрическими методами, не требующими сложного лабораторного оборудования и являющимися удовлетворительными по чувствительности [10–14]. Наиболее распространенными являются методы на основе протекания церий-арсенитной и ферум(III)-нитрито-тиоцианатной реакций, катализатором которых является иод в форме иодида. Метод на основе ферум(III)-нитрито-тиоцианатной реакции [12] основывается на каталитической

$$2SCN^- + 3NO_2^- + 3NO_3^- + 2H^+ \rightarrow 2CN^- + 2SO_4^{2-} + 6NO + H_2O$$

и некаталитической

$$2Fe^{3+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + NO_3^- + 2H^+$$

реакциях.

Индикаторной является реакция образования оранжевого комплекса $FeSCN^{2+}$

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow FeSCN^{2+},$$

концентрация которого со временем в ходе протекания каталитической реакции уменьшается.

Однако агрессивная среда и высокая концентрация реагентов в растворах образцов после пробоподготовки не всегда пригодны для определения аналита.

Цель работы – сочетание сухой высокотемпературной с использованием KOH минерализации проб с органической матрицей и последующего определения в водных растворах проб общего иода в форме иодида по каталитической ферум(III)-нитрито-тиоцианатной реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.». Стандартный раствор иодида (1 мг I^-/мл) готовили растворением 1,3073 г KI в колбе емкостью 1000 мл и хранили в посуде из темного стекла в затемненном месте. Рабочие растворы иодида готовили непосредственно перед использованием соответствующим разбавлением водой стандартного раствора. Растворы других реагентов (0,024 M KSCN, 0,24 M KNO_2, 2 M KOH и 0,17 M $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 2,4 M HNO_3) готовили по общепринятым методикам.

Оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-26 в кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 10 мм. В работе использовали также водяную баню с контактным термометром и муфельную печь с терморегулятором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация условий протекания реакции. Протекание ферум(III)-нитрито-тиоцианатной реакции зависит от кислотности среды, концентрации реагентов, порядка их прибавления, температуры и наличия сопутствующих компонентов. Концентрации реагентов подбирали таким образом, чтобы значение оптической плотности растворов в отсутствие катализатора (иодида) составляло около 0,8, а при его максимальном содержании – не ниже 0,1. Исходя из этого, оптимальными для протекания исследуемой реакции оказались такие условия: C_{HNO3}=0,5 М; $C_{KSCN}=2{,}4\cdot10^{-3}$ М; $C_{Fe(III)}$=0,035 М; C_{NaNO2}=0,005 М, 30°C, время наблюдения за реакцией 20 мин. Как видно из оптимальных концентрационных условий ферум(III) должен быть в избытке по сравнению с содержанием тиоцианата и нитрита. Оптимальным оказался такой порядок сливания растворов: к раствору, содержащему йодид, прибавляют тиоцианат, далее кислый раствор железа(III), одновременно создающего оптимальную кислотность среды, и последним прибавляют раствор нитрита, запускающего каталитическую реакцию.

На рисунке, в качестве примера, приведены типичные кинетические кривые протекания реакции в отсутствие и в присутствии иодида при 30°C. Видно, что в течение 20 мин наблюдается прямолинейная зависимость между значением оптической плотности растворов и концентрацией иодида. При разработке кинетической методики определения иода использовали метод фиксированного времени.

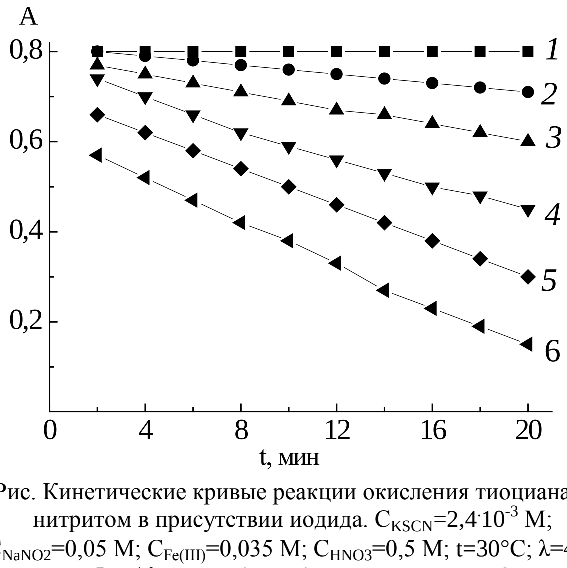


Рис. Кинетические кривые реакции окисления тиоцианата нитритом в присутствии иодида. $C_{KSCN}=2{,}4\cdot10^{-3}$ М; C_{NaNO2}=0,05 М; $C_{Fe(III)}$=0,035 М; C_{HNO3}=0,5 М; t=30°C; λ=490 нм; мкг I^- в 10 мл: *1* – 0; *2* – 0,5; *3* – 1; *4* – 2; *5* – 3; *6* – 4

Fig. Kinetic curves of oxidation reaction of thiocyanate with the nitrite in the presence of iodide. $C_{KSCN}=2.4\cdot10^{-3}$ M; C_{NaNO2}=0.05 M; $C_{Fe(III)}$=0.035 M; C_{HNO3}=0.5 M; t=30°C; λ=490 nm; μg of I^- in 10 ml: *1* – 0; *2* – 0,5; *3* – 1; *4* – 2; *5* – 3; *6* – 4

Влияние сопутствующих компонентов. Определению иода в форме иодида в модельных растворах без пробоподготовки не мешают кратные массовые избытки: 100000 Ca, Mg, Zn; 10000 – Mn(II), Cu(II), Ni, Al, PO_4^{3-}, F^-; 1000 – Cd, Br^-. Необходимо отметить, что в процессе пробоподготовки легко гидролизирующие катионы металлов в виде их гидроксидов или основных солей собираются на малорастворимых соединениях цинка, как коллекторе, и отделяются от раствора аналита центрифугированием.

Пробоподготовка образцов с органической матрицей. В случае сухой высокотемпературной пробоподготовки образцов с органической матрицей, в качестве озолирующих реагентов, обычно используют гидроксиды [12] или карбонаты щелочных металлов [15] в присутствии сульфата цинка. Поскольку иодид калия менее летуч при высоких температурах по сравнению с иодидом натрия, предпочтение отдают гидроксиду или карбонату калия. Сравнение при анализе стандартного образца сухого молока гидроксида калия и карбоната калия, как озолирующих реагентов, показало, что использование обоих реагентов приводит к воспроизводимым результатам анализа, т.е. происходит количественное превращение всех форм иода в иодид. В случае использования K_2CO_3, как озолирующего реагента, при переведении сухого остатка в раствор на стенках кювет наблюдается выделение CO_2, что создает некоторые помехи при измерении оптической плотности растворов. Поэтому выбрали KOH.

Для оптимизации условий разложения органической матрицы, которые сочетались бы с последующим определением иодида по ферум(III)-нитрито-тиоцианатной реакции, исследовано озоление с использованием KOH, что включало модификацию известных оригинальных методик [12–14].

При использовании KOH, как озолирующего реагента, к навеске стандартного образца сухого молока или к 10 мл образца свежего молока в фарфоровом тигле прибавляли 2 мл 2 М раствора KOH и 1 мл 10%-ного раствора $ZnSO_4$. Смесь высушивали, тигель накрывали крышкой и в муфельной печи постепенно в течение 90 мин нагревали до 450°C и выдерживали образец при этой температуре еще 1 час. После охлаждения сухой остаток смачивали несколькими каплями дистиллированной воды и процедуру озоления повторяли. Охлажденный остаток смачивали водой, растирали стеклянной палочкой и переносили в пробирку. Тигель ополаскивали водой, промывную воду вносили в ту же пробирку и объем суспензии разбавляли водой до 10 мл. Смесь перемешивали 15 мин и центрифугировали. Осадок отбрасывали, а раствор анализировали. Титрование аликвотной части полученного раствора серной кислотой с фенолфталеином показало, что среднее содержание щелочи в растворах образцов после пробоподготовки составляло 0,06 М. Раствор без введения пробы был 0,40 М по щелочи. Для поддержания одинаковой кислотности среды при построении градуировочного графика и при определении аналита, в случае градуировочного графика в каждый раствор вводили такое количество KOH, которое содержится в максимальной аликвотной части раствора пробы. При определении иода в каждый раствор вводили такое количество воды, которое соответствует максимальному объему стандартного раствора иодида, вводимого при построении градуировочного графика.

Построение градуировочного графика. В пробирки вносят от 0 до 1,2 мл рабочего раствора иодида (3 мкг I^-/мл) и воду до общего объема 1,2 мл. Далее в каждую пробирку вносят 3,8 мл 1 М KOH, 1 мл 0,024 М KSCN, 2 мл 0,17 М $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 2,4 М HNO_3 и 2 мл 0,0024 М $NaNO_2$. Общий объем каждого раствора составлял 10 мл. Растворы перемешивают и пробирки опускают в водяную баню при температуре 30°С. Через 20 мин для остановки реакции пробирки охлаждают 10 мин в водно-ледяной бане и измеряют оптическую плотность растворов при λ=460 нм.

Определение общего иода. В пробирки вносят от 0 до 3,8 мл раствора пробы после пробоподготовки и, при необходимости, 2 М раствор KOH до общего объема 3,8 мл. Затем в каждую пробирку вносят по 1,2 мл воды и далее действуют как при построении градуировочного графика после прибавления 1 М KOH.

Таблица

Результаты определения иода в образцах свежего молока, произведенного в зимне-весенний период, и в стандартном образце сухого молока (n=5, P=0,95)

***Table.* Results of iodine determination in samples of fresh milk produced in winter-spring season (n=5, P=0,95)**

Проба	Введено, мкг I^-/л	Найдено	S_R, %
“Лукавиця” (г. Обухов Киевской обл., Украина)	0	99 мкг I^-/л	0,13
	10	107 мкг I^-/л	0,15
“Кагма” (г. Кагарлык Киевской обл., Украина)	0	85 мкг I^-/л	0,15
	10	94 мкг I^-/л	0,14
Стандартный образец сухого молока (Бельгия), содержащий (5,00±0,14) мкг I/г	0	5,00 мкг I/г	0,15

Методику использовали для определения содержания общего иода в стандартном образце сухого молока и в образцах свежего молока (таблица). Метрологические характеристики методики проверены методом добавок. Из данных таблицы видно, что во всех случаях при анализе указанных объектов относительное стандартное отклонение не превышало 0,15, следовательно методика не содержит значимой систематической погрешности.

Таким образом, подбор оптимальных концентрационных условий, температуры и времени протекания реакции, а также введение в растворы при построении градуировочного графика определенного количества щелочи, а при определении иода – определенного количества воды, позволяет сочетать щелочную высокотемпературную пробоподготовку с последующим определением общего иода по каталитической ферум(III)-нитрито-тиоцианатной реакции в образцах с органической матрицей, например, в свежем и сухом молоке.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сухинина С.Ю., Бондарев Г.И., Позняковский В.М.** // Вопросы питания. 1995. № 3. С. 12–15;
   Sukhinina S.Yu., Bondarev G.I., Poznyakovskyi V.M. // Voprosy Pitaniya. 1995. № 3. С. 12–15 (in Russian).
2. **Тимербаева Г.Р., Бондарева И.А., Борисов И.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 53–55;
   Timerbaeva G.R., Bondareva I.A., Borisov I.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. T. 52. N 5. P. 53–55 (in Russian).
3. **Болгов А.А., Лапенко В.Л., Сливкин А.И., Сливкин Д.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 78–80;
   Bolgov A.A., Lapenko V.L., Slivkin A.I., Slivkin D.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 4. P. 78–80 (in Russian).
4. **Alegret S., Florido A., Lima J.L.F.C., Machado A.A.S.C.** // Talanta. 1989. V. 36. N 8. P. 825–829.
5. **Crecelius E.A.** // Anal. Chem. 1975. V. 47. N 12. P. 2034–2035.
6. **Allemeersch F., Versieck J., Dams R.** // Analyst. 1993. V. 118. P. 1015–1019.
7. **Schramel P., Hasse S.** // Mikrochim. Acta. 1994. V. 116. N 4. P. 205–209.
8. **Сухан В.В., Трохименко О.М., Зайцев В.Н.** // Химия и технология воды. 2010. Т. 32. № 2. С. 144–163;
   Sukhan V.V., Trokhimenko O.M., Zaiytsev V.N. // Journal of Water Chemistry and Technology. 2010. V. 32. P. 78–97.
9. **Дрозд А.В., Лобойченко В.М., Тишакова Т.С.** // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 2. С. 135–138;
   Drozd A.V., Loboiychenko V.M., Tishakova T.S. // Zhurn. Anal. Khimii. 2011. V. 66. N 2. P. 131–135 (in Russian).
10. **Tanaka A., Obata K., Deguchi T.** // Anal. Sci. 1986. V. 2. N 2. P. 197–198.
11. **Трохименко О.М., Зайцев В.М.** // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 5. С. 491–494;
    Trokhimenko O. M., Zaiytsev V. N. // Zhurn. Anal. Khimii. 2004. V. 59. N 5. P. 491–494 (in Russian).
12. **Nogueira A.A.R., Mockiuti F., Souza G. B., Primavesi O.** // Anal. Sci. 1998. V. 14. P. 559–564.

13. **Moxon R.E.** // Analyst. 1984. V. 109. P. 425–430.
14. **Moxon R.E., Dixon E.J.** // Analyst. 1980. V. 105. P. 344–352.
15. **Шкадаускене О.П., Шкадаускас Ю.С.** //Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. N 2. С.192–194; **Skadauskiene O.P., Skadauskas J.S.** // Journal of Analitical Chemistry. 2001. V. 56. N 2. P. 170–173.

Кафедра аналитической химии

УДК 541.49: 546.04: 546.562

В.Ю. Гусев, В.Н. Ваулина, А.В. Радушев

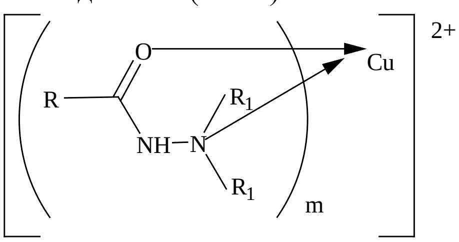
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) С 2′,2′-ДИГЕКСИЛБЕНЗОГИДРАЗИДОМ

(Институт технической химии УрО РАН)
e-mail : info@itch.perm.ru

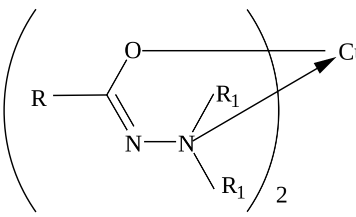
Исследовано комплексообразование ионов меди(II) с 2′,2′-дигексилбензогидразидом. Определены состав и строение образующихся комплексных соединений, области значений рН их существования и константы устойчивости. Полученные результаты сопоставлены с данными для комплексов меди(II) с 2′,2′-диэтилбензогидразидом.

Ключевые слова: 2′,2′-дигексилбензогидразид, медь(II), комплексообразование

2′,2′-Диалкилгидразиды карбоновых кислот эффективно экстрагируют медь(II) из аммиачных растворов [1]. Ее экстракция основана на процессе комплексообразования с этими реагентами. Прочность образующихся комплексных соединений влияет на эффективность извлечения ионов этого металла. Изучение зависимости устойчивости комплексов от строения 2′,2′-диалкилгидразидов может помочь в выборе наиболее эффективных экстракционных реагентов. Для определения влияния типа ацильного радикала на комплексообразующие свойства 2′,2′-диалкилгидразидов было исследовано взаимодействие ионов меди(II) с 2′,2′-диэтилбензогидразидом (ДЭБГ) и 2′,2′-диэтилгептаногидразидом [2, 3]. Установлено, что эти реагенты, так же, как и незамещенные гидразиды, образуют два типа комплексов – катионные (тип I) и нейтральные или внутрикомплексные соединения (тип II):



Тип I



Тип II

Представляло интерес выяснить влияние увеличения длины 2′,2′-алкильных радикалов на комплексообразование ионов меди(II) с этими реагентами. С этой целью было исследовано ее взаимодействие с 2′,2′-дигексилбензогидразидом – $PhCONHN(C_6H_{13})_2$ (ДГБГ).

УФ спектры изопропанольно-водных растворов смеси хлорида меди(II) с ДГБГ, снятые в слабокислой и аммиачной средах, различаются между собой. В них имеются два максимума поглощения (λ_{max}= 825 нм при рН ~ 4 и λ_{max}= 460 нм при рН 8-9), что свидетельствует об образовании, в зависимости от рН среды, двух типов комплексов. По аналогии с изученными ранее соединениями [2, 3] можно считать, что в слабокислой среде образуются катионные комплексы общей формулы $[Cu(HL)_n^{2+}]Cl_2$, где HL – молекула ДГБГ в нейтральной форме, а в щелочной нейтральный комплекс формулы CuL_2, где L – молекула ДГБГ в депротонированной форме.

Для определения областей существования комплексов была изучена зависимость светопоглощения изопропанольно-водных растворов смесей меди(II) с ДГБГ от рН среды (рис. 1) (кислотность регулировалась растворами HCl и KOH). Комплексообразование в системе начинается в кислой среде (рН ~ 1). На кривых 1-3 имеются по два горизонтальных участка, соответствующих областям существования двух комплексов: катионного в области значений рН 3,1-4 и нейтрального – при рН > 6. Соотношение компонентов в них устанавливали методом молярных отношений. Так как полученные кривые не имели четких перегибов в точках эквивалентности, они были обработаны методом сдвига равновесия. Из полученных результатов видно, что как в кислой, так и в аммиачной средах образуются комплексы с соотношениями [Cu(II)]:[HL] = 1:1 и 1:2 (рис. 2, 3).

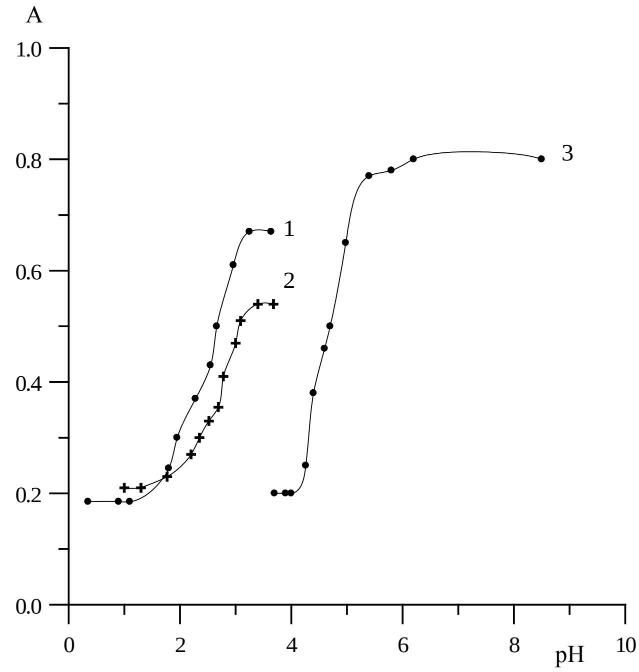


Рис. 1. Зависимости оптической плотности растворов комплексов меди(II) с дигексилбензогидразидом (ДГБГ) от pH. Среда i-PrOH : вода = 3:1, l = 5 см; *1, 2* – λ = 825 нм, *3* – λ = 470 нм. Концентрации (ммоль/л): *1* – 2,8 Cu(II) и 8,4 ДГБГ; *2* – 2,8 Cu(II) и 2,8 ДГБГ, *3* – 1,6 Cu(II) и 4,8 ДГБГ

Fig. 1. Dependence of adsorption of solutions of copper(II)-complex with DHBH on pH-values. Medium – i-PrOH:H_2O = =3:1, l = 5 cm; *1, 2* – λ = 825 nm, *3* – λ = 470 nm. Concentrations (mmol/L): *1* – 2.8 Cu(II) and 8.4 DHBH; *2* – 2.8 Cu(II) and 2.8 DHBH, *3* – 1.6 Cu(II) and 4.8 DHBH

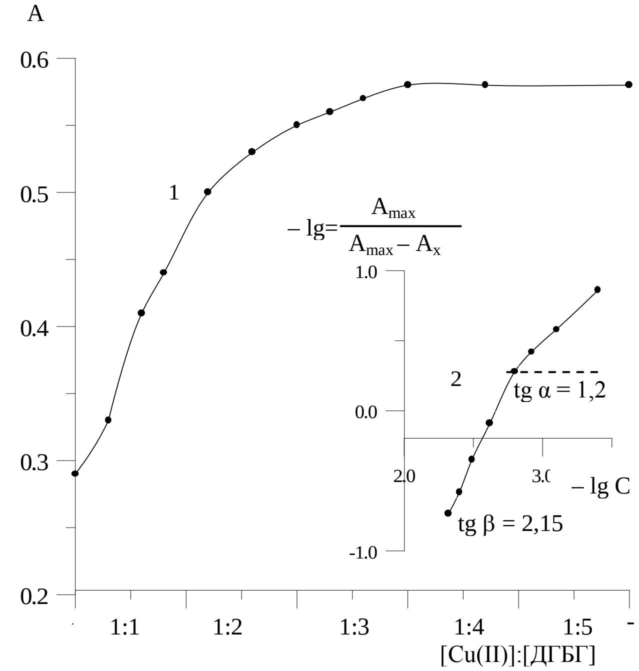


Рис. 2**.** Кривая насыщения (1) и график метода сдвига равновесия (2). Среда – i-PrOH : вода = 3:1, pH 3,8, λ = 825 нм, l = 5 см, $C_{Cu(II)}$ = 2,8 ммоль/л

Fig. 2. Saturation curve (1) and curve of equilibrium shift method (2). Medium – i-PrOH:H_2O = 3:1, pH 3.8, λ = 825 nm, l = 5 cm, $C_{Cu(II)}$ = 2,8 mmol/L

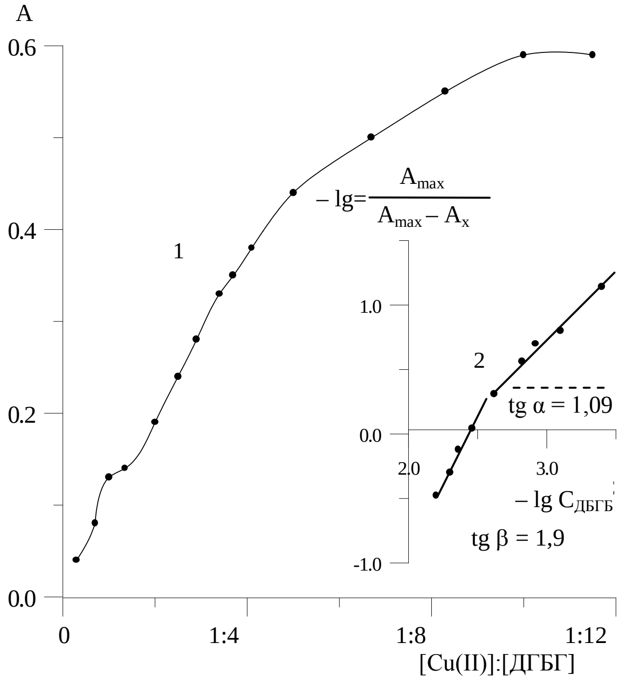


Рис. 3. Кривая насыщения (1) и график метода сдвига равновесия (2). Среда – i-PrOH : вода = 3:1, pH 10 (аммиачный буфер), λ = 470 нм, l = 5 см, $C_{Cu(II)}$ = 2,8 ммоль/л

Fig. 3. Saturation curve (1) and curve of equilibrium shift method (2). Medium – i-PrOH:H_2O = 3:1, pH 10 (ammonia buffer solution), λ = 470 nm, l = 5 cm, $C_{Cu(II)}$ = 2,8 mmol/L

Процесс комплексообразования ионов меди(II) с ДГБГ в кислой среде можно представить в виде системы равновесий (1, 2):

$$H_2L^+ \leftrightarrow HL + H^+ \qquad (1)$$

$$Cu^{2+} + nHL \leftrightarrow Cu(HL)_n^{2+}\ . \qquad (2)$$

Суммарное уравнение будет иметь вид:

$$Cu^{2+} + nH_2L^+ \leftrightarrow Cu(HL)_n^{2+} + nH^+, \qquad (3)$$

где HL – молекула ДГБГ, n = 1, 2. Константа равновесия реакции (3) выражается уравнением (4):

$$K_p = \frac{\left[Cu(HL)_n^{2+}\right]\cdot\left[H^+\right]^n}{[Cu^{2+}]\,.\left[H_2L^+\right]^n}\,. \qquad (4)$$

Это уравнение можно записать в логарифмической форме (5):

$$\lg K_p = \lg Q - n\,pH, \qquad (5)$$

где $Q=[Cu(HL)_n^{2+}]/([Cu^{2+}]\cdot[H_2L^+]^n)$.

Число выделившихся при комплексообразовании ионов водорода можно определить как тангенс угла наклона прямой зависимости lgQ от pH [4]. Данные для определения числа образовавшихся при комплексообразовании ионов водорода приведены в табл. 1 и 2. Результаты, полученные для заряженных комплексов, показаны на рис. 4. Число протонов, выделившихся при образовании комплексов составов [Cu(II)]:[HL] = 1:1 и [Cu(II)]:[HL] = 1:2, равно 1 и 2 соответственно, что совпадает с числом взаимодействующих с медью(II) молекул лиганда. Таким образом, молекулы лиганда входят в состав катионных комплексов в нейтральной форме.

Таблица 1

Исходные данные и полученные значения $lgK_{уст.I}$ комплекса $[Cu(PhCONHN(C_6H_{13})_2)]Cl_2$

***Table 1.* Initial data and obtained values of $lg K_{stab.I}$ for complex $[Cu(PhCONHN(C_6H_{13})_2)]Cl_2$**

A_x	pH	$[H^+]\cdot10^2$, моль/л	$[Cu(HL)^{2+}]\cdot10^4$, моль/л	$[Cu^{2+}]\cdot10^3$, моль/л	$[H_2L^+]\cdot10^3$, моль/л	lgQ	$lgK_р$	$lgK_{уст.I}$
0,25	1,7	1,99	3,39	2,46	2,29	1,78	0,08	2,91
0,27	2,0	1,00	5,10	2,29	1,99	2,05	0,02	2,85
0,30	2,3	0,50	7,60	2,04	1,57	2,37	0,05	2,88
0,34	2,7	0,20	11,00	1,70	0,97	2,82	0,07	2,90
0,37	2,9	0,13	13,60	1,44	0,66	3,16	0,12	2,95

Примечание: λ = 825 нм, $[Cu^{2+}] = 2{,}8\cdot10^{-3}$ моль/л, $[HL] = 2{,}8\cdot10^{-3}$ моль/л, $A_{Cu^{2+}} = 0{,}21$, $A_{Cu(HL)^{2+}} = 0{,}54$, $pK_{a_1} = 2{,}83$

Note: λ = 825 nm, $[Cu^{2+}] = 2.8\cdot10^{-3}$ mol/L, $[HL] = 2.8\cdot10^{-3}$ mol/L, $A_{Cu^{2+}} = 0.21$, $A_{Cu(HL)^{2+}} = 0.54$, $pK_{a_1} = 2.83$

Таблица 2

Исходные данные и полученные значения $lgK_{уст.II}$ комплекса $[Cu(PhCONHN(C_6H_{13})_2)_2]Cl_2$

***Table 2.* Initial data and obtained values of $lg K_{stab.II}$ for complex $[Cu(PhCONHN(C_6H_{13})_2)_2]Cl_2$**

A_x	pH	$[H^+]\cdot10^2$, моль/л	$[Cu(HL)_2^{2+}]\cdot10^4$, моль/л	$[Cu^{2+}]\cdot10^3$, моль/л	$[H_2L^+]\cdot10^3$, моль/л	lgQ	$lgK_р$	$lgK_{уст.II}$
0,22	1,7	1,99	2,02	2,60	7,63	3,12	-0,27	5,38
0,28	2,0	1,00	5,48	2,25	6,84	3,72	-0,28	5,38
0,32	2,2	0,63	7,80	2,02	6,17	4,01	-0,39	5,27
0,41	2,5	0,32	13,00	1,50	4,84	4,57	-0,43	5,23
0,44	2,6	0,25	14,70	1,33	4,40	4,76	-0,44	5,22
0,47	2,7	0,20	16,40	1,15	3,88	4,98	-0,42	5,24
0,55	3,0	0,10	21,10	0,63	2,54	5,71	-0,28	5,38

Примечание: λ = 825 нм, $[Cu^{2+}] = 2{,}8\cdot10^{-3}$ моль/л, $[HL] = 8{,}4\cdot10^{-3}$ моль/л, $A_{Cu^{2+}} = 0{,}185$, $A_{Cu(HL)^{2+}} = 0{,}67$, $pK_{a_1} = 2{,}83$

Note: λ = 825 nm, $[Cu^{2+}] = 2.8\cdot10^{-3}$ mol/L, $[HL] = 8.4\cdot10^{-3}$ mol/L, $A_{Cu^{2+}} = 0.185$, $A_{Cu(HL)^{2+}} = 0.67$, $pK_{a_1} = 2.83$

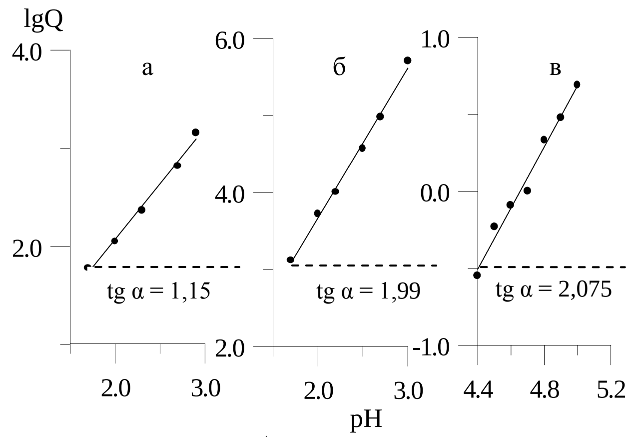


Рис. 4. Число протонов H^+, выделяющихся при образовании комплексов ионов Cu(II) с ДГБГ (HL). а – $[Cu(HL)^{2+}]$; б – $[Cu(HL)_2^{2+}]$; в – CuL_2.

Fig. 4. A number of protons eliminating at formation of Cu(II)-complexes with DHBH (HL). а – $[Cu(HL)^{2+}]$; б – $[Cu(HL)_2^{2+}]$; в – CuL_2.

Расчет констант устойчивости комплексов проводился, согласно [4], по формулам (6) и (7) [2, 3]:

$lgK_{уст.I} = lg K'_р + pK_{a_1}$(для комплекса $[Cu(HL)^{2+}]$) (6)

$lgK_{уст.II} = lg K''_р + 2\, pK_{a_1}$(для комплекса $[Cu(HL)_2^{2+}]$). (7)

Здесь $lg K_{уст.I}$ и $lg K_{уст.II}$ – константы устойчивости комплексов с n = 1 и 2 соответственно; $lg K'_р$ и $lg K''_р$ − константы равновесия реакции комплексообразования (4) при n = 1 и 2 соответственно; pK_{a_1} – отрицательный логарифм константы кислотной диссоциации протонированной формы лиганда, равный 2,83 [1]. Расчеты $lgK_{уст.I}$ и $lg K_{уст.II}$ сделаны с использованием данных рис. 2 (кривые 2 и 1 соответственно) и приведены в табл. 1 и 2.

Для комплексов $[Cu(HL)]Cl_2$ и $[Cu(HL)_2]Cl_2$ с ДГБГ получены значения: $lg K_{уст.I} = 2{,}89 \pm 0{,}05$ (P=0,95; n = 5) и $lg K_{уст.II} = 5{,}29 \pm 0{,}05$ (P=0,95; n = 7).

У комплексов меди(II) с ДЭБГ такого же состава эти величины равны: $lg K_{уст.I} = 3{,}3 \pm 0{,}2$; $lg K_{уст.II} = 6{,}3 \pm 0{,}2$ [2]. Таким образом, увеличение длины алкильных заместителей у аминного атома N понижает прочность катионных комплексных соединений, что, очевидно, обусловливается ростом стерических препятствий.

Изменение характера поглощения раствора комплекса в щелочной области связано с процессом депротонирования лигандов и возникновением нейтрального внутрикомплексного соединения. Данные для расчета количества протонов, выделяющихся при образовании такого комплекса состава [Cu(II)]:[лиганд] = 1:2, приведены в табл. 3. Полученный результат показан на рис. 4в. Видно, что его образование сопровождается выделением двух протонов. Таким образом, обе молекулы лиганда входят в состав комплекса в депротонированной форме. Процесс комплексообразования в этом случае можно представить уравнением (8):

$$[Cu(HL)_2]^{2+} \leftrightarrow CuL_2 + 2H^+ . \qquad (8)$$

Константа равновесия этой реакции имеет вид:

$$K_p=[CuL_2]\cdot[H^+]^2/[Cu(HL)_2^{2+}] . \qquad (9)$$

Константа устойчивости комплекса выражается, по аналогии с ранее исследованными соединениями [2, 3], уравнением (10):

$$\lg K_{уст.III} = \lg K_p + \lg K_{уст.II} + 2\, pK_{a_2} , \qquad (10)$$

где $K_{уст.\ III}$ – константа устойчивости незаряженного комплекса; K_p – константа равновесия (9); pK_{a_2} – отрицательный логарифм константы кислотной диссоциации ДГБГ, равный 14,6 [5].

Расчет $\lg K_{уст.\ III}$ выполнен с использованием экспериментальных точек рис. 1 (кр. 3). Исходные данные и полученные значения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Исходные данные и полученные значения $\lg K_{уст.III}$ комплекса $Cu(PhCONN(C_6H_{13})_2)_2$

***Table 3.* Initial data and obtained values of $\lg K_{stab.III}$ of complex $[Cu(PhCONN(C_6H_{13})_2)_2$**

A_x	pH	$[H^+]\cdot10^5$, моль/л	$[Cu(HL)_2^{2+}]\cdot10^4$, моль/л	$[CuL_2]\cdot10^4$, моль/л	lgQ	$\lg K_p$	$\lg K_{уст.III}$
0,33	4,4	4,0	12,5	3,5	-0,55	-9,35	25,14
0,42	4,5	3,2	10,1	6,0	-0,23	-9,22	25,27
0,47	4,6	2,5	8,8	7,2	-0,09	-9,29	25,20
0,50	4,7	2,0	8,0	8.0	0,00	-9.40	25,09
0,61	4,8	1,6	5,1	10,9	0,33	-9,26	25,23
0,65	4,9	1,3	4.0	12,0	0,48	-9,29	25,19
0,70	5,0	1,0	2,7	13,0	0,69	-9,32	25,17

Примечание: λ = 470 нм, $[Cu^{2+}] = 1{,}6\cdot10^{-3}$ моль/л, $[HL] = 4{,}8\cdot10^{-3}$ моль/л, $A_{CuL_2} = 0{,}8$, $A_{Cu(HL)_2^{2+}} = 0{,}2$, $pK_{a_2} = 14{,}6$, $pK_{уст.II} = 5{,}29$

Note: λ = 470 nm, $[Cu^{2+}] = 1.6\cdot10^{-3}$ mol/L, $[HL] = 4.8\cdot10^{-3}$ mol/L, $A_{CuL_2} = 0.8$, $A_{Cu(HL)_2^{2+}} = 0.2$, $pK_{a_2} = 14.6$, $pK_{уст.II} = 5.29$

Получено значение $\lg K_{уст.III} = 25{,}1\pm0{,}1$ (P = =0,95, n = 7).

Для нейтрального комплекса меди(II) с ДЭБГ значение $\lg K_{уст.III} = 24{,}6 \pm 0{,}5$ [2]. Увеличение длины 2′,2′-алкильных радикалов практически не сказывается на устойчивости внутрикомплексных соединений меди(II).

Различие во влиянии длины 2′,2′-алкильных радикалов на устойчивость катионных и нейтральных комплексов объясняется различием в их структуре. Во внутрикомплексном соединении центральный атом и оба металлоцикла, в отличие от катионных координационных соединений, лежат в одной плоскости, а 2′,2′-алкильные радикалы расположены симметрично по обе стороны этой плоскости [6]. Можно предположить, что и в растворах этот комплекс будет иметь структуру, близкую к плоской. При таком расположении алкильных заместителей увеличение их длины не создает дополнительных стерических препятствий и, следовательно, практически не влияет на устойчивость хелатов.

Из данных рис. 3, кр. 1 методом сдвига равновесия установлено, что в щелочной среде образуется также комплекс с соотношением $[Cu^{2+}]$:[ДГБГ] = 1:1(рис. 3, кр. 2). Его образование можно представить уравнением (11):

$$[Cu(HL)]Cl_2 \rightarrow [CuL]Cl + HCl . \qquad (11)$$

При попытке построения кривой зависимости А от pH для определения его константы устойчивости добавление раствора щелочи вызывало образование осадка гидроксида меди(II), что свидетельствует о наличии в растворе не связанных в комплекс ионов меди(II). При пропускании щелочного раствора, содержащего $CuCl_2$ и ДГБГ в соотношении 1:1, через катионит КУ-2-8гС в Na^+-форме красная окраска раствора сохраняется, что говорит об отсутствии у комплекса положительного заряда. Это позволяет предположить, что при своем образовании он сразу переходит в нейтральный комплекс CuL_2 по реакции (12):

$$2[CuL]Cl \rightarrow CuL_2 + CuCl_2 . \qquad (12)$$

Поэтому константу его устойчивости определить не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss, Германия) и фотометре КФК-3-01. Значения pH измеряли на иономере И-160М (АНТЕХ, Беларусь) со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Кондуктометрическое титрование выполняли на кондуктометре ОК-102/1 (Radelkis, Венгрия) с колоколообразным электродом ОК-9023. Использовали реактивы $CuCl_2\cdot2H_2O$, $CuSO_4\cdot5H_2O$ марки “ч.”, KOH марки “ч.д.а.”, H_2SO_4 и изопропиловый спирт марки “х.ч.”, раствор HCl готовили из фиксанала. Титры стандартных растворов меди(II) устанавливали комплексонометрически [7]. Реагент получали по методике [8]. Содержание основного вещества, определенное кондуктометрическим титрованием [9], составило не менее 98 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гусев В.Ю., Радушев А.В., Богомазова Г.С., Батуева Т.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 21-24;
Gusev V.Yu., Radushev A.V., Bogomazova G.S., Batueva T.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 21-24 (in Russian).
2. **Гусев В.Ю., Байгачёва Е.В., Радушев А.В.** // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1089-1093;
Gusev V.Yu., Baiygacheva E.V., Radushev A.V. // Rus. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. N 7. P. 1013-1017.
3. **Гусев В.Ю., Радушев А.В., Шабалина Л.С., Карманов В.И.** // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 684-688;
Gusev V.Yu., Radushev A.V., Shabalina L.S., Karmanov V.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2011. V. 66. N 4. P. 684-688 (in Russian).
4. **Терешин Г.С., Астахов К.В., Вдовенко Н.И.** // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 12. С. 3237-3242;
Tereshin G.S., Astakhov K.V., Vdovenko N.I. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1971. V. 16. N 12. C. 3237-3242 (in Russian).
5. **Гусев В.Ю., Радушев А.В., Ваулина Т.А., Батуева Т.Д.** // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 768-771;
Gusev V.Yu., Radushev A.V., Vaulina V., Batueva T.D. // Rus. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 5. P. 940-943.
6. **Гусев В.Ю., Радушев А.В., Слепухин П.А., Внутских Ж.А.** // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 1. С. 83-90;
Gusev V.Yu., Radushev A.V., Slepukhin P.A., Vnutskikh Zh.A. // Rus. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. N 1. P. 78-85.
7. **Подчайнова В.Н., Симонова П.Н**. Аналитическая химия меди. М.: Наука. 1990. 279 с.;
Podchaiynova V.N., Simonova P.N. Analytical chemistry of copper. M.: Nauka. 1990. 279 p. (in Russian).
8. **Гусев В.Ю., Радушев А.В., Верхоланцева Т.А., Батуева Т.Д.** // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 2. С. 380-384;
Gusev V.Yu., Radushev A.V., Verkholantseva T.A., Batueva T.D. // Rus. Chem. Bull. 2008. N 2. P. 389-393.
9. **Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю., Сазонова Е.А.** // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 5. С. 496-499;
Radushev A.V., Chekanova L.G., Gusev V.Yu., Sazonova. E.A. // Rus. J. Anal. Chem. 2000. V. 55. N 5. P. 445-448.

УДК 541.8:541.13

И.Н. Межевой, В.Г. Баделин

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БОКОВЫХ РАДИКАЛОВ L-АЛАНИНА, L-СЕРИНА И L-АСПАРАГИНА НА ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: inm@isc-ras.ru

Методом калориметрии растворения измерены интегральные энтальпии растворения $\Delta_{sol}H^m$ L-аланина, L-серина и L-аспарагина в смесях воды с глицерином, этиленгликолем и 1,2-пропиленгликолем при концентрации органических растворителей до 0,42 м.д. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{sol}H^0$) и переноса ($\Delta_{tr}H^0$) аминокислот из воды в смешанный растворитель. Полученные данные интерпретированы с точки зрения преобладания различных типов взаимодействий в растворах и влияния природы сорастворителей на термохимические характеристики растворения аминокислоты.

Ключевые слова: аминокислоты, многоатомные спирты, энтальпии растворения, растворы

Известно, что многоатомные спирты помогают в стабилизации природных конформаций шаровидных белков и находят широкое применение как безопасные добавки в пищевой и фармацевтической промышленностях [1, 2]. Изучению физико-химических свойств аминокислот, влиянию структуры растворителя на химические реакции посвящено много работ и лишь некоторые исследуют процессы сольватации биомолекул [3-6]. Комплексное изучение физико-химических и термодинамических параметров взаимодействия биологически важных молекул необходимо для более глубокого понимания механизмов стабилизации белков в растворах и количественной оценки параметров энергии взаимодействия в трехкомпонентной системе. Кроме того, многоатомные спирты интересны для изучения гидрофобно-гидрофильного поведения в растворах в зависимости от концентрационных пределов сорастворителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения интегральных энтальпий растворения проводили на сконструированном нами герметичном четырехампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой [7]. Реакционная часть калориметра и все внутренние детали, соприкасающиеся с раствором, выполнены из титанового сплава ВТ-1. Объем калориметрической ячейки составил ~110 мл. Стабильность системы термостатирования в ходе калориметрических измерений поддерживалась с точностью 10^{-3} К. Для оценки точности и надежности работы калориметрической установки были измерены тепловые эффекты растворения KCl в воде при 298,15 К. Из десяти независимых измерений энтальпий растворения KCl в H_2O и данных по энтальпиям разведения [8] получено значение стандартной $\Delta_{sol}H^0$=17,23±0,06 кДж/моль, которое хорошо согласуется с рекомендуемой в литературе величиной (17,22±0,04 кДж/моль) [9,10].

Концентрация аминокислот варьировалась в интервале 0,006÷0,009 моль/кг. Величины энтальпий растворения $\Delta_{sol}H^m$ аминокислот в исследованной концентрационной области (до 0,009 моль/кг) не зависят от концентрации биомолекулы, поэтому за стандартные значения $\Delta_{sol}H^0$ приняты средние арифметические значения тепловых эффектов растворения $\Delta_{sol}H^m$ из 3-4 измерений. L-аланин (Aldrich, 99%), L-серин (Aldrich, 99%) и L-аспарагин (Aldrich, 98%) перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода-этанол, сушили под вакуумом при 343 К в течение 48 часов. Воду после деионизации дважды дистиллировали (удельная электропроводность 10^{-5} $Ом^{-1}.см^{-1}$). Органические растворители (все Aldrich) глицерин (99,5%), этиленгликоль (99%) и 1,2-пропиленгликоль (99%) использовали без дополнительной очистки. Водно-смешанные растворители готовили весовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость энтальпий переноса $\Delta_{tr}H^0$ L-аланина (Ala) и L-серина (Ser) из воды в водные растворы глицерина (G-ol), этиленгликоля (1,2-EtD) и 1,2-пропиленгликоля (1,2-PrD) от мольной доли сорастворителя (X_2) представлены на рис. 1, а для L-аспарагина (Asn) – на рис. 2.

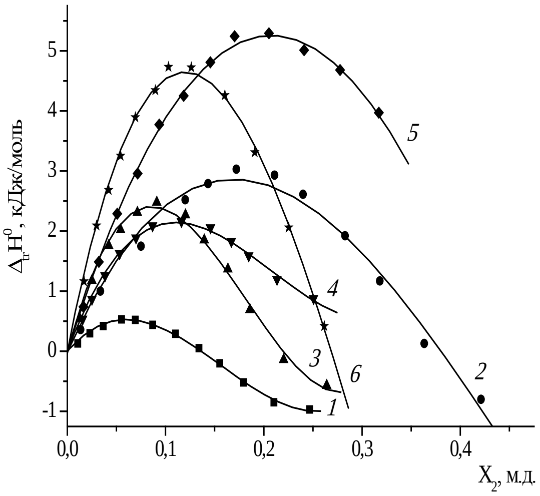


Рис. 1. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H^0$) L-аланина и L-серина из воды в ее смеси с глицерином (*1, 4*), этиленгликолем (*2, 5*) и 1,2-пропиленгликолем (*3, 6*) от мольной доли (X_2) органического сорастворителя при 298.15 К

Fig. 1. Dependences of transfer enthalpies ($\Delta_{tr}H^0$) of L-alanine and L-serine from water into its mixture with (*1, 4*) glycerol, (*2, 5*) ethylene glycol and (*3, 6*) 1,2-propylene glycol on the molar fraction of organic cosolvent (X_2) at 298.15 K

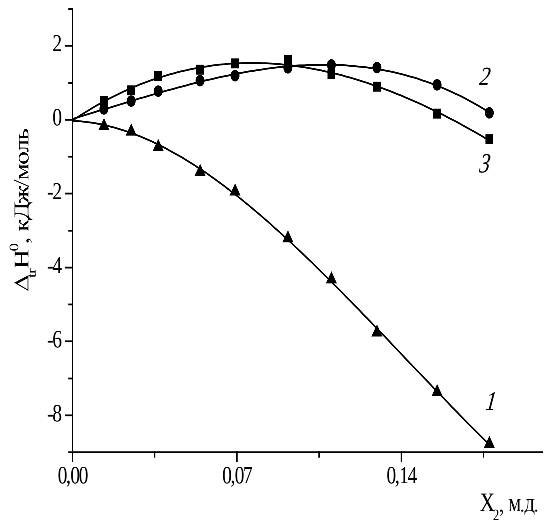


Рис. 2. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H^0$) L-аспарагина из воды в ее смеси с глицерином (*1*), этиленгликолем (*2*) и 1,2-пропиленгликолем (*3*) от мольной доли (X_2) органического сорастворителя при 298.15 К

Fig. 2. Dependences of transfer enthalpies ($\Delta_{tr}H^0$) of L-asparagine from water into its mixture with (*1*) glycerol, (*2*) ethylene glycol and (*3*) 1,2-propylene glycol on the molar fraction of organic cosolvent (X_2) at 298.15 K

Как видно из рис. 1 и 2, характер изменения термохимических характеристик от природы аминокислот и концентрации различных сорастворителей для изученных систем сильно отличается. Для интерпретации наблюдаемых зависимостей использован модельный подход на основе взаимодействий растворенного вещества и сорастворителя [11]. В трехкомпонентных системах амиинокислота – органический сорастворитель – вода молекулы гидратированных растворенных веществ находятся на достаточно близком расстоянии, чтобы их гидратные оболочки перекрывались. Получаемые $\Delta_{tr}H^0$ для аминокислот будут определяться суммой вкладов с различными знаками:

$$\Delta_{tr}H^0=-\Delta H_1-\Delta H_2+\Delta H_3+\Delta H_4, \quad (1)$$

где ΔH_1 – ион-биполярные взаимодействия, происходящие между цвиттерионными центрами аминокислот и OH-группами многоатомных спиртов; ΔH_2 – гидрофильно-гидрофильные групповые взаимодействия между OH и O=C-NH_2-группами аминокислот и группой –OH полиспиртов, происходящие через образование водородной связи (ΔH_2); ΔH_3 – гидрофобно-гидрофильные взаимодействия между неполярными частями аминокислоты или органических сорастворителей и OH-группами сорастворителей или цвиттерионных центров аминокислот; ΔH_4 – гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между неполярными частями аминокислот и многоатомных спиртов. Согласно этой модели, первый и второй из этих типов взаимодействий вносят отрицательные, а третий и четвертый типы – положительные вклады в $\Delta_{tr}H^0$ аминокислоты из воды в водно-органические растворители. Положительные значения $\Delta_{tr}H^0$ для биомолекул в растворах спиртов (рис. 1 и 2) указывают на преобладание третьего (ΔH_3) и четвертого (ΔH_4) типов взаимодействий. После прохождения максимума $\Delta_{tr}H^0$ начинают уменьшаться и для некоторых растворителей переходят в отрицательные значения, что означает возрастание экзотермичности растворения и доминирование ион-биполярных и гидрофильно-гидрофильных групповых взаимодействий между гидратированными аминокислотой и многоатомным спиртом. По-видимому, при увеличении концентраций сорастворителя взаимодействия между полярными группами многоатомных спиртов и цвиттерионными центрами аминокислот становятся более интенсивными, что приводит к увеличению доли экзо-эффектов в трехкомпонентном растворе. Интересно, что зависимость для системы L-аспарагин – глицерин – вода (рис. 2) не является экстремальной и энтальпии переноса сразу начинают плавно уменьшаться. Это связано с наличием дополнительной OH-группы в молекуле глицерина по сравнению с этиленгликолем и 1,2-пропиленгликолем и присутствием в аспарагине O=C-NH_2 бокового радикала, что существенно увеличивает долю ион-биполярных и гидрофильно-гидрофильных групповых взаимодействий в растворах. Максимумы при различных мольных долях исследованных сорастворителей показывают, что вклады от гидрофобно-гидрофильных и гидрофобно-гидрофобных групповых взаимодействий максимальны при соответствующих концентрациях спиртов.

Межчастичные взаимодействия в трехкомпонентных водных системах охарактеризованы в рамках теории МакМиллана-Майера [12] путем расчета энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) аминокислоты с молекулами органических растворителей. Для их расчета концентрационная зависимость $\Delta_{sol}H^0=f(m_y)$ аминокислоты в водно-органических растворах была аппроксимирована полиномом третьей степени:

$$\Delta_{sol}H^0 = a_0 + a_1 m_y + a_2 m_y^2 + a_3 m_y^3, \qquad (2)$$

где m_y – моляльная концентрация органического сорастворителя, a_0, a_1, a_2 – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

Для расчета энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий h_{xy} использован коэффициент a_1, который связан с ним соотношением $h_{xy}=a_1/2$ [13]. В результате были получены следующие значения для аминокислот в растворах многоатомных спиртов, которые представлены в таблице.

Все коэффициенты h_{xy} имеют положительные значения в водно-органических растворителях, за исключением системы L-аспарагин – глицерин – вода. Это означает, что эндотермические процессы, связанные со структурной перестройкой трехкомпонентного раствора и высвобождением молекул воды из гидратных оболочек L-аспарагина и органических растворителей, преобладают над прямыми взаимодействиями сольватированных полярных групп взаимодействующих молекул. Энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия увеличиваются в ряду: G-ol < 1,2-EtD < 1,2-PrD. Более высокий h_{xy} для 1,2-пропиленгликоля по сравнению с этиленгликолем связан с наличием в молекуле дополнительной метильной группы, что содействует гидрофобной гидратации, проявляющейся в упрочнении водородных связей воды вокруг CH_3-групп [14]. Это способствует увеличению структурной перестройки раствора при взаимодействии сольватированных молекул, увеличению эндо-эффектов и росту h_{xy}. Менее положительный h_{xy} для G-ol по сравнению с 1,2-PrD связан с замещением в молекуле 1,2-пропиленгликоля атома водорода метильной группы на полярную OH-группу, способную образовывать донорно-акцепторные связи. В результате экзотермичность растворения аминокислот увеличивается и энтальпийный параметр взаимодействия h_{xy} для системы L-аспарагин – глицерин уменьшается и становится отрицательным.

Как видно из таблицы, все коэффициенты h_{xy} для аминокислот уменьшаются в ряду Ala > > Ser > Asn. Коэффициент для Ala с неполярной группой –CH_3 больше по сравнению с аминокислотами с полярными боковыми заместителями, что связано с эффектами гидрофобной гидратации. Более отрицательный коэффициент для Asn определяется наличием в нем дополнительного центра специфической сольватации O=C-NH_2, вызывающего увеличение экзотермичности растворения.

Таблица

Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{xy} (Дж·кг·моль$^{-2}$) аминокислот с многоатомными спиртами в водных растворах при 298.15 К

Table. Enthalpic coefficients of pair interactions h_{xy} (J·kg/mol^2) of amino acids with polyalcohols in aqueous solutions at 298.15 K

Вещество	Глицерин	Этиленгликоль	1,2-Пропиленгликоль
L-аспарагин	-62 ± 34	141 ± 8	357 ± 16
L-серин	135 ± 7	264 ± 77	471 ± 16
L-аланин	355 ± 7	444 ± 13	694 ± 19

Таким образом, на термохимические характеристики взаимодействия исследованных аминокислот с компонентами раствора оказывают влияние структурные особенности молекул многоатомных спиртов, дегидратация взаимодействующих веществ и гидрофобные эффекты.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Barone G, Castronuovo G, Elia V, Srassinopoulou K.** // J. Chem. Soc. Farady Trans. 1984. V. 80. P. 3095-3102.
2. **Dill K.A.** // Biochemistry. 1990. V. 29. P. 7133-7155.
3. **Гридчин С.Н., Дмитриева Н.Г., Ромодановский П.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 127-128;
   Gridchin S.N., Dmitrieva N.G., Romodanovskiy P.A. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 127-128 (in Russian).
4. **Кочергина Л.А., Крутова О.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 32-36;
   Kochergina L.A., Krutova O.N. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 32-36 (in Russian).
5. **Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 12. С. 12-16;
   Smirnov V.I., Mezhevoiy I.N., Badelin V.G. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2005. V. 48. N 12. P. 12-16 (in Russian).
6. **Кочергина Л.А., Дробилова О.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 26-30;
   Kochergina L.A., Drobilova O.M. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 26-30 (in Russian).
7. **Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н.** // Журн. прикладн. химии. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 732-736;
   Badelin V.G., Tyunina E. Yu., Mezhevoiy I.N. // Russian journal of applied chemistry. 2007. N 5. P. 711-715.
8. **Parker V.B.** // Washington. Ed. NSRDS-NBS 2. 1965. P.66.
9. **Wadsö I, Goldberg R.N.** // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 1625-1639.
10. **Archer D.G.** // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1-17.
11. **Friedman H.L., Krishnan C.V.** Water, a Comprehensive Treatise. Ed. F. Franks, Plenum Press. New York. 1973. V. 3. Chapter 1.
12. **McMillan W.G., Mayer J.E.** // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276-305.
13. **Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.-P.** // J. Solution Chem. 1976. V. 5. P. 631-634.
14. **Ide M., Maeda Y., Kitano H.** // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7022-7026.

УДК 544.653.2/.3

Д.А. Филимонов, И.В. Турчанинова, М.И. Базанов, С.В. Ефимова, О.И. Койфман

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-2,3-ПИРИДИНОПОРФИРАЗИНА И ЕГО АЦЕТАМИДОЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

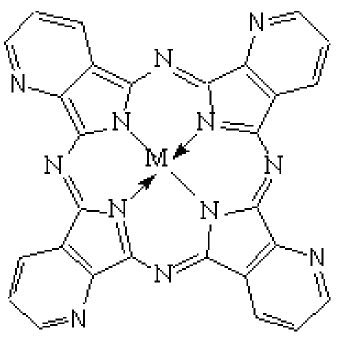
(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: bazanov@isuct.ru

Методом циклической вольтамперометрии проведено исследование электрохимических и электрокаталитических свойств производных пиридинопорфиразина. Получены значения редокс-потенциалов, связанных с процессом превращения центрального иона металла и органического лиганда, проведен расчет эффективного числа электронов. Проведена оценка электрокаталитической активности соединений в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе.

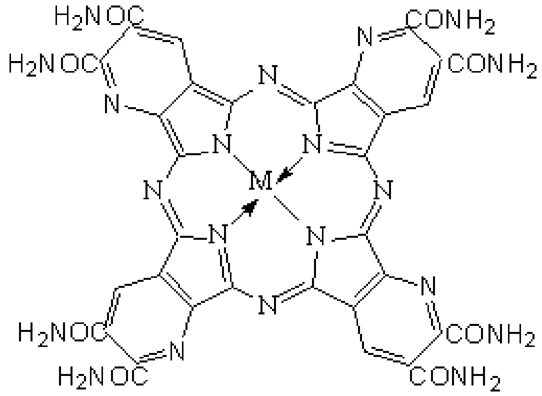
Ключевые слова: вольтамперометрия, порфирины, электровосстановление, молекулярный кислород

Изучение пиридинопорфиразиновых комплексов является актуальной задачей в связи с решением одной из фундаментальных проблем химии – установлении взаимосвязи между химическим строением, электрохимическими и электрокаталитическими свойствами порфиринов и родственных соединений. В последнее время этому вопросу посвящено значительное количество работ [1-14]. Исследование электрохимических и электрокаталитических свойств порфиринов и родственных соединений проводится с использованием широкого круга электрохимических методов исследования, таких как полярография, циклическая вольтамперометрия, вращающийся дисковый электрод с кольцом и др. [1-4, 6-15].

В настоящей работе впервые приведены результаты исследования, полученные с использованием метода циклической вольтамперометрии, электрохимических свойств тетра-2,3-пиридинопорфиразина ($PycH_2$) и ряда его производных. Структурные формулы соединений представлены на рис 1.



2,3-PycM, M = H_2, Cu



2,3-Pyc$(CONH_2)_8$M, M=Co, Cu

Рис. 1. Структурные формулы исследованных соединений
Fig. 1. The structure formulas of investigated compounds

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тетра-2,3-пиридинопорфиразин меди был синтезирован темплатной тетрамеризацией пиридинодикарбонитрила с ацетатом меди. Безметальное соединение получено известным методом [16, 17] – непосредственным сплавлением 2,3-дицианопиридина. Металлокомплексы октакарбоксамидозамещенного тетра(2,3-пиридино)порфиразина получены «мочевинным способом» - сплавлением тетракарбоксамидопиридина тетракарбоновой кислоты в присутствии мочевины, молибдата аммония и ацетата металла соответственно [18]. Все пиридинопорфиразины очищены традиционными методами и идентифицировали по спектральным характеристикам и данным элементного анализа [19, 20].

Электрохимические исследования выполнены в 0.1 М водном растворе едкого кали квалификации "х.ч.". Циклические *I,E*-кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1. Регистрацию данных производили с использованием персонального компьютера с предварительной обработкой сигнала на интерфейсном устройстве. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. В тексте и на рисунках потенциалы приведены относительно этого электрода. Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышает 3%. Фиксация потенциалов максимумов для наблюдаемых процессов осуществлялась с точностью ±0,005 В с использованием компьютера.

Рабочий электрод состоял из углеграфитового стержня, боковая поверхность которого изолирована фторопластовой оболочкой. На торцевую часть электрода наносили тонкий слой активной массы, включающей углеродный носитель (УТЭ – углерод технический элементный ТУ-14-7-24-80), фторопласт (марки ФП-4Д) и исследуемое вещество в весовом соотношении 7:2:1. Катализаторы наносили на углеродный носитель путем механического смешения компонентов. После завершения эксперимента слой активной массы легко удалялся, и операция нанесения нового слоя могла повторяться многократно.

Циклические *I,E*-кривые были измерены в интервале 0.5 ÷ -1.5 В последовательно в атмосфере аргона (99,99%) и кислорода при скорости изменения потенциала (V) от 10 до 100 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена *I,E*-кривая, полученная для электродов, содержащих в активной массе PycH_2 в атмосфере аргона. Наблюдается ряд катодных и анодных максимумов, связанных с восстановлением (окислением) органического лиганда.

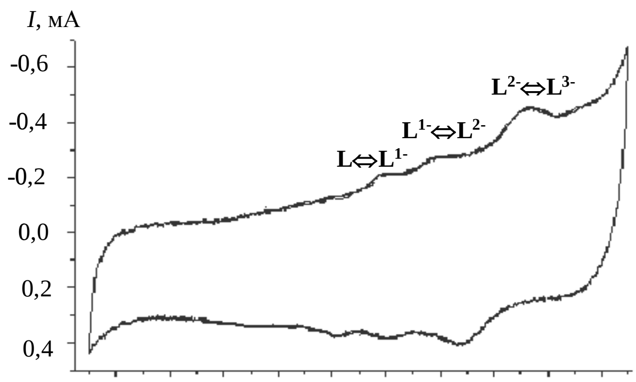


Рис. 2. *I,E*-кривая для электрода, содержащего в активной массе 2,3-PycH_2, в полное насыщение Ar. V=20 мВ/с
Fig. 2. I,E-curve for the electrode containing in the active mass 2,3-PycH_2, at complete saturation with Ar. V = 20 mV/s

Отнесение наблюдаемых на *I,E*-кривых катодных и анодных максимумов к строго определенным электрохимическим процессам проведено на основании данных, приведенных в литературе для комплексов, близких по химическому строению [4-15].

Значения $E_{red/ox}$, полученные в ходе работы (рис. 2 и 3), позволяют дать оценку окислительной и восстановительной способности соединений как по иону комплексообразователя (для исследованных металлокомплексов), так и по лиганду. Расчет эффективного числа электронов осуществлялся по формуле (1) [21]:

$$n = 4RT\,\mathrm{tg}\alpha\, /\, FQ\,, \qquad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К, tgα – тангенс угла наклона кривой, построенной в координатах I^* (мА) – V (мВ/с), I^* – ток в области максимума наблюдаемого процесса, F – число Фарадея, 96500, Q – количество электричества в области максимума, Кл.

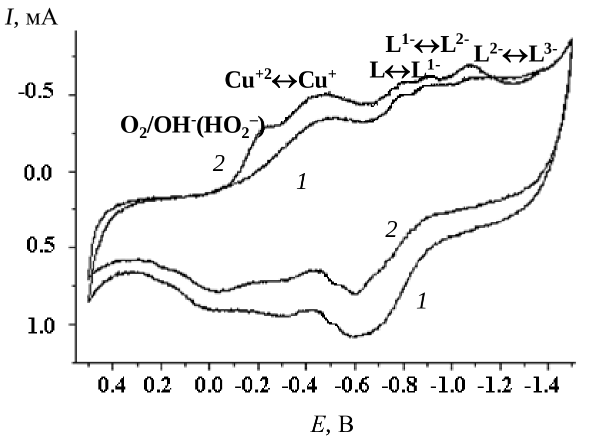


Рис. 3. I-E-кривые для электрода, содержащего в активной массе соединение 2,3-Рус$(CONH_2)_8$Cu. V=20 мВ/с: *1*-отдувка аргоном; *2*-насыщение дикислородом

Fig. 3. I-E-curves for the electrodes containing in the active mass the compound 2,3-Pyc$(CONH_2)_8$Cu. V=20 mV/s: *1* – blow with argon; *2* - saturation with dioxygen

Расчет показал, что первая и вторая стадии электровосстановления органического лиганда являются одноэлектронными процессами, а для процесса $L^{2-}\leftrightarrow L^{3-}$ величина n для производных пиридинопорфиразина в среднем составляет 3,91±0,10. Это может свидетельствовать о том, что в процессе электровосстановления одновременно участвуют четыре пиридильных фрагмента. Указанное объяснение находится в хорошем соответствии с литературными данными по исследованию электрохимических свойств соединений близкого строения [22-27].

Введение в центральную полость лиганда иона Cu^{2+} или Co^{2+} приводит к изменению хода *I*-*E*-кривых. Так для медного комплекса в области потенциалов от 0,0 до -0,6 В наблюдается образование максимумов (на катодном и анодном ходе *I*-*E*-кривой), связанных с электровосстановлением (электроокислением) центрального иона металла (Cu^{2+}) (рис. 2. кр. 1). Для кобальтового комплекса область потенциалов, связанная с электрохимическим превращением иона кобальта, находится в диапазоне от 0,0 до +0,4 В и величина $E_{Red/Ox}$ составляет величину +0,200 В (табл. 1).

На рис. 3 представлено изменение *I*-*E*-кривых при введении в раствор молекулярного кислорода. Как видно из полученных данных, общий характер кривой не меняется, т.е. на ней сохраняются катодные и анодные максимумы, отвечающие процессам восстановления (окисления) центрального иона металла и органического лиганда. Характерной особенностью зависимостей тока от потенциала при введении кислорода в электролит является значительное увеличение тока в области потенциалов -0,1÷-0,5 В. Это обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода.

Анализ данных по влиянию строения макрогетероциклических соединений на потенциал полуволны процесса электровосстановления дикислорода ($E_{1/2}^{O_2}$) показывает (табл. 1), что усложнение структуры органического лиганда приводит к сдвигу потенциала $E_{1/2}^{O_2}$ в область положительных значений, что может быть связано с электронодонорным действием заместителей по отношению к органическому лиганду и центральному иону металла. Введение всех исследованных соединений в состав активной массы модельного гидрофобизированного электрода приводит к увеличению электрокаталитической активности в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе по сравнению с системой без катализатора (УТЭ).

С целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода (2-х или 4-х электронный), с использованием уравнения Рэндлса – Шевчика (2) [28] выполнен расчет количества электронов (n) для

Таблица 1

Электрохимические и электрокаталитические свойства комплексных макрогетероциклических соединений

***Table 1.* Electrochemical and electrocatalytic properties of macroheterocyclic complex compounds**

Соединение	$E_{Red/Ox}$, В					$E^{O_2}_{1/2}$, В
	$Co^{3+}\leftrightarrow Co^{2+}$	$Cu^{2+}\leftrightarrow Cu^{+}$	$L\leftrightarrow L^{1-}$	$L^{1-}\leftrightarrow L^{2-}$	$L^{2-}\leftrightarrow L^{3-}$	
2,3-Pyc$(CONH_2)_8$Co	0.200	-	-0.540	-0.831	-1.053	-0.137
2,3-Pyc$(CONH_2)_8$Cu	-	-0.263	-0.603	-0.761	-0.906	-0.143
2,3-PycH_2	-	-	-0.523	-0.723	-1.018	-0.280
2,3-Pyc Cu	-	-0.338	-0.601	-0.785	-1.088	-0.248
UTE	-	-	-	-	-	-0.300

вольтамперных кривых, полученных при различных скоростях сканирования и введении в раствор электролита молекулярного кислорода.

$$I_p = 272n^{3/2}SC_AD_A^{1/2}V^{1/2}, \qquad (2)$$

где I_p – максимальный ток (ток пика), (A); S – поверхность электрода, ($см^2$);C_A – растворимость вещества A, (моль/л); D_A –коэффициент диффузии, ($см^2$/с); V – скорость сканирования, (В/с).

В расчетах были использованы следующие значения параметров, входящих в уравнение: S=0,64 $см^2$; $C(O_2)$ = $1,34{\cdot}10^{-3}$ $моль{\cdot}л^{-1}$; $D(O_2)$ = $=2,601{\cdot}10^{-5}$ $см^2{\cdot}с^{-1}$.

Рассчитанные значения n приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения потенциалов полуволн и эффективного числа электронов для процесса электровосстановления молекулярного кислорода,V=20 мВ/с

***Table 2.* The values of half-wave potentials and the effective number of electrons for the process of electroreduction of molecular oxygen, V = 20 mV/s**

Соединение	$E^{O_2}_{1/2}$, B	n
2,3-Pyc$(CONH_2)_8$Co	-0.137±0.005	3.9±0.1
2,3-Pyc$(CONH_2)_8$Cu	-0.143±0.005	3.7±0.1
2,3-Pyc H_2	-0.280±0.005	3.3±0.1
2,3-Pyc Cu	-0.248±0.005	3.6±0.1
UTE	-0.300±0.005	2.0±0.1

Анализ данных свидетельствует о том, что процесс электровосстановления молекулярного кислорода протекает параллельно по 2-х и 4-х-электронному механизмам. Рост электрокаталитической активности для изученных соединений, особенно для комплексов с кобальтом и медью, связан с изменением механизма процесса по пути направления его преимущественно по 4-х электронному механизму с разрывом связи в молекуле O_2.

Работа выполнена в рамках при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт №02.740.11.0253) и АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011 годы» (код проекта 2.1./14169).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П.** Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука. 1985. 333 с.;
Askarov K.A., Berezin B.D, Evstigneeva R.P. Porphyrines: Structure, properties and synthesis. M.: Nauka. 1985. 333 p. (in Russian).
2. **Аскаров К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В.** Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука. 1987.384с.;
Askarov K.A., Berezin B.D., Bystritskaya E.V. Porphyrines: Spectroscopy, electrochemistry, application. M: Nauka. 1987. 384 p. (in Russian).
3. **Kadish K.M., Van Caemelbecke E., Royal G.** // The Porphyrin Hand Book. Ed. by K.M. Kadish , Royal G., Van Caemelbecke E., Gueletti E. Academic Press. San Diego. CA. 2000. Chapter 59. P. 59-219.
4. **Kadish K.M., Van Caemelbecke E., Royal G.** The Porphyrin Hand Book. Ed.by K.M. Kadish. Academic Press. San Diego. CA. 2000. Chapter 55. P. 1-114.
5. Успехи химии порфиринов. / Под ред. Голубчикова О.А. С.-Пб: Изд. НИИ Химии СпбГУ. 1997, 1999, 2001, 2004, 2007. Т. 1-5.;
Advances of chemistry of porphyrins.Ed.by Golubchikov O.A. St. Petersburg: Izd. Institute of Chemistry. St. Petersburg State University. 1997, 1999, 2001, 2004, 2007. T. 1-5 (in Russian).
6. **Койфман О.И., Агеева Т.А.** Порфиринполимеры. М.: Изд-во физ.-математ. лит-ры. 2006. 194 с.;
Koifman O.I, Ageeva T. A. Porphyrinepolymers. M: Publishing House of Physics and Mathematics. Literature. 2006. 194 p. (in Russian).
7. **Базанов М.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 6. С. 62-67;
Bazanov M.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1988. V. 31. N 6. P. 62-67 (in Russian).
8. **Базанов М.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 31-40;
Bazanov M.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 31-40 (in Russian).
9. **Базанов М.И., Петров А.В., Жутаева Г.В., Турчанинова И.В., Andrijewski G., Евсеев А.А.** // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 11. С.1396-1404;
Bazanov M.I., Petrov A.V., Zhutaeva G.V., Turchaninova I.V., Andrijewski G., Evseev A.A. // Electrokhimiya. 2004. V. 40. N 11. P.1396-1404 (in Russian).
10. **Zagal J., Sen R.K. , Yeager E. J.** // Elektroanal.Chem. 1977. V. 83. P.207-213.
11. **Bazanov M.I., Girichev E.G., Mamardashvili N.Zh.** // Molecules. 2000. V .5. P. 767-774.
12. **Филимонов Д.А., Юрина Е.С., Базанов М.И., Семейкин А.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 12. С. 45-48;
Filimonov D.A., Yurina E.S., Bazanov M.I., Semeiykin A.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 12. P. 45-48 (in Russian).
13. **Базанов М.И., Осипов Ю.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 8. С. 53-55.;
Bazanov M.I., Osipov Yu.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1989. V. 32. N 8. P. 53-55 (in Russian).
14. **Филимонов Д.А., Базанов М.И., Семейкин А.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С.61-64;
Filimonov D.A., Bazanov M.I., Semeiykin A.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 2. P. 61-64 (in Russian).
15. **Турчанинова И.В., Филимонов Д.А., Базанов М.И., Ефимова С.В., Койфман О.И., Корженевский А.Б. //** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 36-39;
Turchaninova I.V., Filimonov D.A., Bazanov M.I., Efimova S.V., Koifman O.I., Korzhenevskiy A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 7. P. 36-39 (in Russian).
16. **Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Глазунов А.В.** // Электрохимия. 2011. Т. 4. № 1. С. 46-51;
Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeiykin A.S., Glazunov A.V. // Electrokhimiya. 2011. V. 4. N 1. P. 46-51 (in Russian).

17. **Ефимова С.В., Корженевский А.Б., Койфман О.И.** Патент РФ № 2 269 530. 2006 г.;
Efimova S.V., Korzhenevskiy A.B., Koifman O.I. RF patent N 2 269 530. 2006. (in Russian).
18. **Ефимова С.В., Корженевский А.Б., Койфман О.И.** Патент РФ № 2 69 535. 2006 г.;
Efimova S.V., Korzhenevskiy A.B., Koifman O.I. RF patent N 2 269 535. 2006. (in Russian).
19. **Корженевский А.Б., Ефимова С.В., Койфман О.И.** // Макрогетероциклы. 2009. Т. 2. Вып. 2. С. 103-113;
Korzhenevskiy A.B., Efimova S.V., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P.103-113 (in Russian).
20. **Гальперн М.Г., Лукьянец Е.А.** // Журн. Общей химии. 1969. Т. 39. Вып. 11. С. 2536-2541;
Galpern M.G., Lukyanets E.A. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1969. V. 39. N 11. P. 2536-2541 (in Russian).
21. Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений. / Под ред. Лукьянца Е.А. Черкассы. 1989. 95 с.; Electronic spectra of phthalocyanines and related compounds. / Ed. by. Lukyanets E.A. Cherkassy. 1989. 95 p. (in Russian).
22. **Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Богдановская В.А.** Электрохимия порфиринов. М.: Наука. 1991. 312 с.;
Tarasevich M.R., Radyushkin K.A., Bogdanovskaya V.A. Electrochemistry of porphyrines. M.: Nauka. 1991. 312 p. (in Russian).
23. **Kadish, K.M.** // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2528-2533.
24. **Williams R.F.X.** // Bioinorg. Chem. 1978. V. 9. N 6. P. 537-544.
25. **Araullo-McAdams C.** // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 2749-2757.
26. **Kadish K.M.** // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 686.
27. **Chen F.-C.** // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 474. N 1. P. 52-59.
28. **Van Caemelbecke E.** // Inorg.Chem. 2005. V. 44. N 11. P. 3789-3798.
29. **Майрановский В.Г.** Электрохимия порфиринов. / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1987. С. 127-181.;
Maiyranovskiy V.G. Electrochemistry of porphyrines. Ed.by. N.S Enikolopyan. M.: Nauka. 1987. P. 127-181. (in Russian)

НИИ Макрогетероциклических соединений,
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра аналитической химии

УДК 541.128.7

У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, Н.Х. Магомедбеков

ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ГОМОГЕННОМ ОКИСЛЕНИИ ГЛУТАТИОНА В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ РЕЖИМЕ, МЕТОДОМ ФЛИККЕР-ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(Дагестанский государственный университет)
e-mail: ukhgmag@mail.ru

Приведены результаты по описанию методами фликкер-шумовой спектроскопии динамики процесса окисления глутатиона в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) с диметилглиоксимом и цитозином, протекающего в колебательном режиме. Получено, что временной ряд представляется своим набором параметров, что указывает на возможность параметризации измеряемых сигналов.

Ключевые слова: глутатион, окисление, фликкер-шумовая спектроскопия, параметризация

В настоящее время для анализа динамики процессов различного характера широкое применение получил метод фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) [1], который позволяет придать информационную значимость нерегулярностям анализируемых сигналов. Нами ранее показано [2], что метод ФШС можно с успехом применять для определения динамических характеристик колебательных химических реакций.

В сообщении представлены результаты по описанию динамики процесса гомогенного окисления глутатиона (Glu) в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) с диметилглиоксимом (ДМГ) и цитозином (Cyt) на основе использования подходов ФШС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами получено [3], что жидкофазное окисление глутатиона в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) с ДМГ и Cyt при определенных условиях (C_{Glu} = 7,5010 $^{-3}$ моль/л, $C_{кат}$ = $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/л, t = 50 °C, pH 8,85; C_{Glu} и $C_{кат}$ – концентрации реагента и катализатора соответственно) протекает в колебательном режиме. Выявление особенностей динамики на основе анализа временных рядов зависимости позволило сделать заключение о том, что в исследуемой системе возникают диссипативные структуры в виде реализации динамического хаоса пространственно-временного характера [3].

В основе метода ФШС лежат общие феноменологические представления о пространственно-временной эволюции динамических систем, путем придания информационной значимости корреляционным взаимосвязям, реализующимся в последовательностях нерегулярностей регистрируемого сигнала (всплесках, скачках, изломах производных различных порядков). Применение принципов ФШС к анализу хаотических сигналов, помогает извлечь информацию, содержащуюся в совокупности "резонансных" и "хаотических" составляющих исследуемых сигналов [1].

При описании свойств каждого из указанных типов нерегулярностей анализируют спектры мощности *S*(*f*) (*f* – частота) временных рядов *V(t)* (<*V(t)*> =0) в виде:

$$S(f) = 2\int_{-T/2}^{T/2}\langle V(t)V(t+t_1)\rangle\cos(2\pi f t_1)dt_1,$$

$$\langle Q(t,t_1)\rangle = \frac{1}{T}\int_{-T/2}^{T/2}Q(t,t_1)dt,$$

и вычисляют переходные разностные моменты $\Phi^{(p)}(\tau)$:

$$\Phi^{(2)}(\tau) = \langle [V(t)-V(t+\tau)^2]\rangle,$$

где τ – параметр временной задержки (*p* = 2).

При формировании зависимостей $\Phi^{(2)}(\tau)$ вносят вклад только нерегулярности типа скачков динамической переменной $\Delta E(t)$, а в формирование *S*(*f*) – и скачки, и всплески (выбросы) хаотических серий $\Delta E(t)$.

Для анализа использованы временные ряды зависимости изменения потенциала $\Delta E(t)$, одновременно зарегистрированные тремя точечными платиновыми электродами (Pt1, Pt2 и Pt2) относительно хлорсеребряного (экспериментальные данные приведены в [3]). Анализируемая флуктуационная область зависимости $\Delta E(t)$, а также результаты расчетов спектра мощности *S*(*f*) и переходных разностных моментов $\Phi^{(p)}(\tau)$ (*p* = 2) для случая электрода Pt1 приведены на рисунке (для остальных случаев зависимости близки).

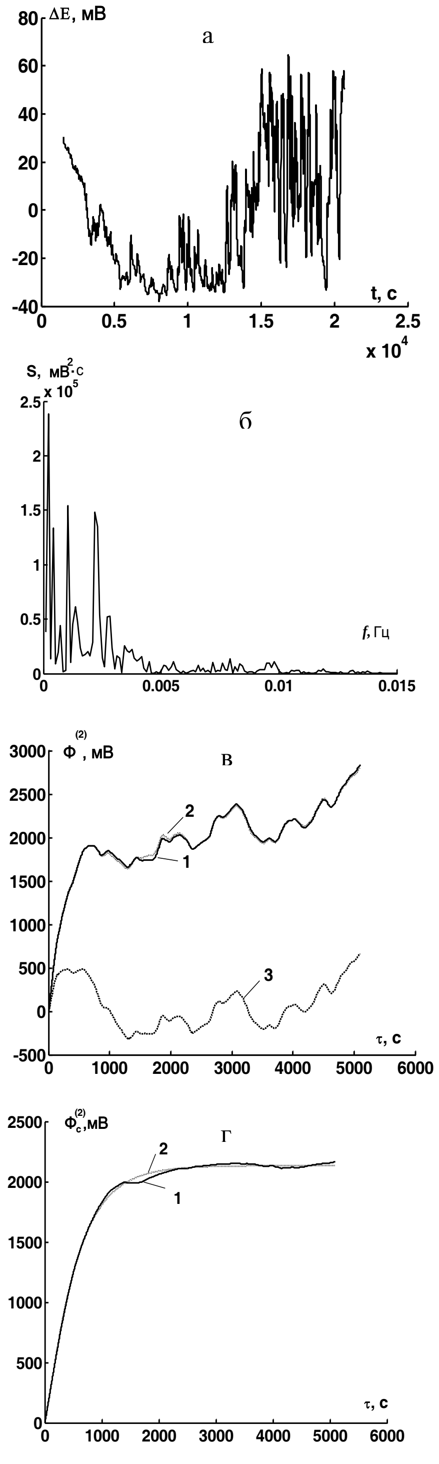


Рис. ФШС анализ зависимости ΔE(t):(а) анализируемая флуктуационная область зависимости ΔE(t); (б) спектр S(f) в области низких частот; (в) «экспериментальная» зависимость (1) - $\Phi^{(2)}(\tau)$, расчетная зависимость (2) - - - $\Phi^{(2)}(\tau)$, резонансная составляющая (3) – $\Phi_r^{(2)}(\tau)$; (г) «экспериментальная» (1) - $\Phi^{(2)}(\tau)$ получаемая за вычетом резонансной составляющей $\Phi_r^{(2)}(\tau)$, расчетная хаотическая составляющая (2) - - - $\Phi_c^{(2)}(\tau)$
Fig. The flicker-noise spectroscopy analysis of ΔE(t): dependence: fluctuation area under analysis on ΔE(t) dependence; (б) – S(f) spectrum in the range of low freqiences; (в) – experimental dependence (1)- $\Phi^{(2)}(\tau)$, calculated dependence (2) - - - $\Phi^{(2)}(\tau)$, resonance component(3) – $\Phi_r^{(2)}(\tau)$; (г) experimental (1) - $\Phi^{(2)}(\tau)$ obtaining after substraction of resonance component $\Phi_r^{(2)}(\tau)$, calculated stochastic component (2) - - - $\Phi_c^{(2)}(\tau)$

Таблица

«Паспортные» параметры флуктуационной динамики процесса окисления глутатиона

***Table.* Passport parameters of fluctiation dynamics of glutathione oxidation process**

Электроды	$S(0)\cdot10^{-5}$, мВ$^2\cdot$с	T_0, с	n_0	σ, мВ	H_1	T_1, с
Pt1	1742776	509	2,29	28,15	0,63	678,51
Pt2	754482	946	2,18	12,22	0,48	1062,46
Pt3	2325268	482	2,22	32,70	0,63	550,98

Примечание: $S(0)$ - параметр, характеризующий низкочастотный предел спектра мощности, формируемой нерегулярностями-всплесками, n_0 – параметр, характеризующий скорость потери корреляционных связей в последовательности нерегулярностей-всплесков, происходящих на временных интервалах T_0, H_1 – константа Херста, характеризующая скорость, с которой динамическая переменная теряет «память» о своей величине на временных интервалах, меньших времени T_1, σ – среднеквадратичное отклонение измеряемой динамической переменной

Note: $S(0)$-parameter characterizing low frequeincy limit of powder spectrum forming with the non-regularities, n_0- parameter characrerizing the loss rate of correlation linkages in series of non-regularities in the time range of T_0, H_1- Herst constant characterizinig the rate of memory loss of dynamic variable on own value in time range les than T_1, σ - mean square deviation of measuring dynamic variable

Описание «экспериментальных» зависимостей $\Phi^{(2)}(\tau)$ проводят при использовании свободных параметров σ, H_1 и T_1, а $S(f)$ – параметров S(о), T_0 и n_0 (обозначения этих параметров приведены под таблицей). Следует отметить, что извлекаемые из анализа зависимостей $S(f)$ и $\Phi^{(2)}(\tau)$ параметры σ, H_1, T_1, $S(0)$, T_0 и n_0 имеют смысл времен корреляций или параметров, характеризующих потерю "памяти" (корреляционных связей) для нерегулярностей типа всплесков и скачков. Значения указанных параметров, вычисленных на основе зависимостей, представленных на рисунке, приведены в таблице.

Полученные результаты показывают, что каждый временной ряд представляется своим набором параметров σ, H_1, T_1, S(о), T_0 и n_0, характеризующим особенности внутренней структуры исследуемой динамической системы, что, в свою очередь, указывает на возможность однозначной параметризации измеряемых сигналов и определения «паспортных» данных исследуемых временных рядов.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность д.ф.-м.н, профессору Тимашеву С.Ф. за консультации и помощь при подготовке данной статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-96526 р_юг_а) и ЦКП «Аналитическая спектроскопия», ГК №16.552.11.7051 по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 – 2012 годы».

Кафедра общей и неорганической химии

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Тимашев С.Ф**. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007. 248 с.;
   Timashev S.F. Flicker-noise spectroscopy: Information in Chaotic Signals. M.: FIZMATLIT. 2007. 248 p. (in Russian).
2. **Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х.** // Рос. хим. ж. 2009. Т. 53. № 6. С. 74 – 83;
   Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh. // Ross. Khim.Zhurn. 2009. V. 53. N 6. P. 74-83 (in Russian).
3. **Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 74 -78;
   Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 74-78 (in Russian).

УДК 66.01.11;66.094.35

Е.А. Курганова, Ю.Б. Румянцева, А.А. Иванова, В.В. Плахтинский, Г.Н. Кошель

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА И ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ДО ГИДРОПЕРОКСИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ФТАЛИМИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

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

Квантово-химическим методом PM6 рассчитана разность энергий однократно-занятой молекулярной орбитали субстрата и радикала катализатора – $\Delta E_{озмо}$. Установлена корреляционная зависимость $\Delta E_{озмо}$ со значениями начальной скорости окисления (W_0) этилбензола и изопропилбензола и значениями константы скорости отрыва атома водорода пероксирадикалом от молекулы N-гидроксифталимида (k_f).

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, жидкофазное окисление, изопропилбензол, этилбензол, *N*-гидроксифталимид

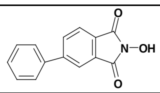
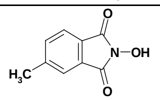
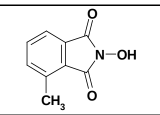
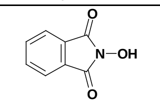
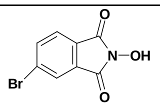
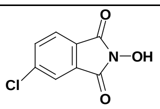
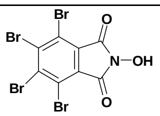
Характерной особенностью жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов в присутствии фталимидных катализаторов [1, 2, 3] в отличие от инициированного [4], является существенное (~2-3 раза) повышение скорости реакции и сохранение высокой селективности образования гидропероксидов при глубоких степенях превращения. Механизм окисления углеводородов в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) можно описать следующим образом:

$$I \rightarrow I^{\cdot} \qquad R^{\cdot} \tag{1}$$
$$R^{\cdot} + O_2 \qquad RO_2^{\cdot} \tag{2}$$
$$RO_2^{\cdot} + RH \qquad R^{\cdot} + ROOH \tag{3}$$
$$2\,RO_2^{\cdot} \qquad \text{продукты} \tag{4}$$
$$RO_2^{\cdot} + N\text{-ГФИ} \qquad ROOH + N\text{-ОФИР} \tag{5}$$
$$N\text{-ОФИР} + RH \qquad R^{\cdot} + N\text{-ГФИ} \tag{6}$$

Таблица

Скорость окисления (W_0), k_f, $E_{озмо}$ в зависимости от структуры азотсодержащего соединения для реакции жидкофазного окисления ИПБ, ЭБ

***Table.* The oxidation rate (W_0), k_f, E_{ozmo} depending on the structure of nitrogen-containing compound for the reaction of liquid-phase oxidation of isopropylbenzene and ethylbenzene**

№	Катализатор	$W_o \cdot 10^5$, моль/(л·с) ИПБ	k_f, л/(моль·с) ИПБ	$W_o \cdot 10^5$, моль/(л·с) ЭБ	k_f, л/(моль·с) ЭБ	$E_{озмо}(r)$, эВ	$E_{озмо}(R)$, эВ ЭБ	$E_{озмо}(R)$, эВ ИПБ	$\Delta E_{озмо1}$, эВ	$\Delta E_{озмо2}$, эВ
1		17,0	189,2	2,1	185,1	-9,36			0,98	1,32
2		15,9	154,8	1,9	151,4	-9,41			1,03	1,37
3		15,4	147,4	1,8	144,2	-9,40			1,02	1,36
4		12,6	103,2	1,6	100,9	-9,49	-8,38	-8,04	1,11	1,45
5		9,8	68,8	1,5	67,3	-9,66			1,28	1,62
6		8,3	54,1	1,4	52,9	-9,65			1,27	1,61
7		8,2	34,4	1,2	24,0	-9,81			1,43	1,77

Реакция протекает по классическому радикально-цепному механизму жидкофазного окисления углеводородов (1 - 4) и с дополнительными стадиями (5, 6), в которых участвует *N*-ГФИ. Пероксирадикал ($RO_2^{\cdot}$) вступает во взаимодействие с *N*-ГФИ, приводя к образованию *N*-оксифталимидного радикала (*N*-ОФИР), который в дальнейшем и ведет процесс окисления. Общая скорость процесса окисления будет складываться из двух составляющих – скорости окисления с участием инициатора и *N*-ГФИ, играющего роль катализатора:

$$W = k_2[\mathrm{RH}]\sqrt{\frac{W_i}{k_6}} + k_f[\mathrm{N}\Gamma\Phi\mathrm{И}]\sqrt{\frac{W_i}{k_6}},$$

где W – общая скорость процесса окисления, W_i – скорость инициирования для АИБН, k_f – константа скорости отрыва атома водорода пероксирадикалом от молекулы *N*-ГФИ, k_2, k_6 – константы скорости зарождения и обрыва цепи.

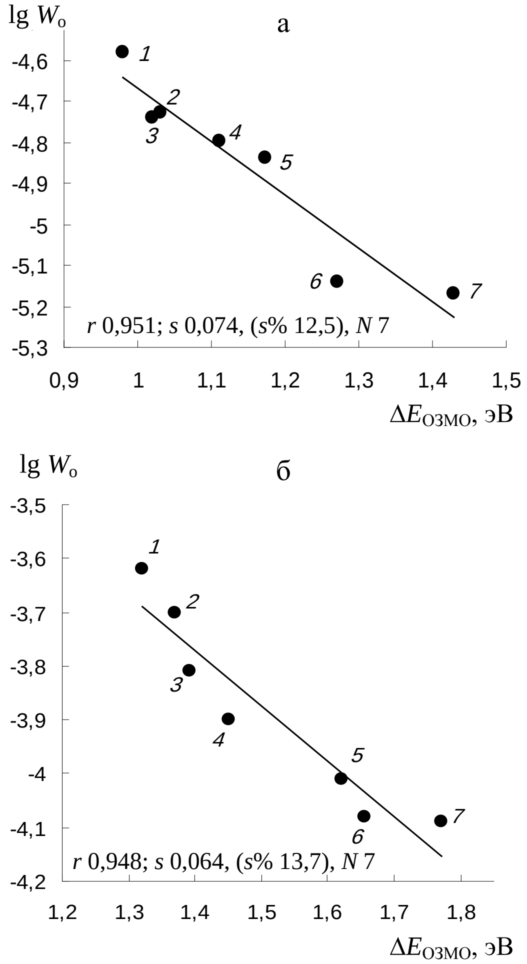


Рис. 1. Корреляционная зависимость между $\Delta E_{озмо}$ и логарифмом начальной скорости окисления ЭБ (а) и ИПБ (б) в присутствии различных фталимидных катализаторов. 1-7 – порядковый номер катализатора в табл. 1

Fig. 1. The correlation between E_{ozmo} and the logarithm of initial oxidation rate (W_0) of ethylbenzene (a) and isopropylbenzene (б) in the presence of various phthalimide catalysts. 1-7 – serial number of the catalyst in Table 1

При окислении алкилароматических углеводородов движущей силой каталитической активности *N*-ГФИ являются реакции 5 и 6, которые приводят к необрываемой цепи окисления. В этой связи определенный интерес представляет проведение квантово-химических расчетов индекса реакционной способности $\Delta E_{озмо}$ – разности энергий однократно-занятой молекулярной орбитали (ОЗМО) субстрата и радикала катализатора.

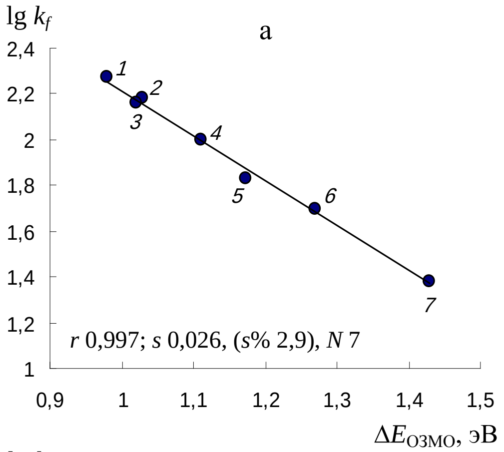
Проведена серия опытов по изучению влияния *N*-ГФИ и его структурных аналогов на скорость окисления изопропилбензола (ИПБ) и этилбензола (ЭБ). Опыты проводили при температуре 70°C в присутствии инициатора азо-*бис*-изобутиронитрила (АИБН). Концентрация инициатора составляла 0,12 моль/л, катализаторов – 0,13 моль/л от взятого углеводорода. По результатам эксперимента определена начальная скорость окисления ИПБ и ЭБ, рассчитаны значения k_f для ряда фталимидных катализаторов. Результаты представлены в таблице.

С целью прогнозирования наиболее активных структурных аналогов *N*-ГФИ в качестве соединений, повышающих скорость реакции окисления алкилароматических углеводородов, полуэмпирическим квантово-химическим методом PM6 (неограниченный метод Хартри – Фока) была рассчитана $\Delta E_{озмо}$. Для проведения расчетов использовался программный комплекс MOPAC-2009 [5].

Из таблицы видно, что значения $\Delta E_{озмо}$ находятся в пределах 1 – 1,5 эВ. Известно, что рекомендуется выбирать каталитические системы, в которых разность энергетических уровней ОЗМО составляет от 0 до 10 эВ, предпочтительно от 0 до 4 эВ [6]. Так как полученные значения входят в интервал от 0 до 4, следовательно, *N*-ГФИ и его структурные аналоги могут быть использованы в процессах жидкофазного окисления изопропилбензола. Также по результатам, представленным в таблице можно прогнозировать, что фенильные и метильные производные *N*-ГФИ будут обладать большей каталитической активностью, чем галогенпроизводные.

Установлена корреляционная зависимость между рассчитанными значениями $\Delta E_{озмо}$ и значениями логарифма начальной скорости окисления ИПБ, ЭБ, которая была получена экспериментально в присутствии фталимидных катализаторов (рис. 1 а, б), а также со значениями $\lg k_f$ (рис. 2 а, б).

Установлено, что использование *N*-ГФИ и его фенильного, 3- и 4-метилзамещенных аналогов повышает начальную скорость окисления W_o ИПБ, по сравнению с АИБН, примерно в 2 раза, для ЭБ – в 1,5 раза. Катализаторы, имеющие электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре *N*-ГФИ в процессе окисления, проявляют большую активность, чем инициатор АИБН, однако по сравнению с самим *N*-ГФИ и его метильными и фенильным аналогами являются малоэффективными.



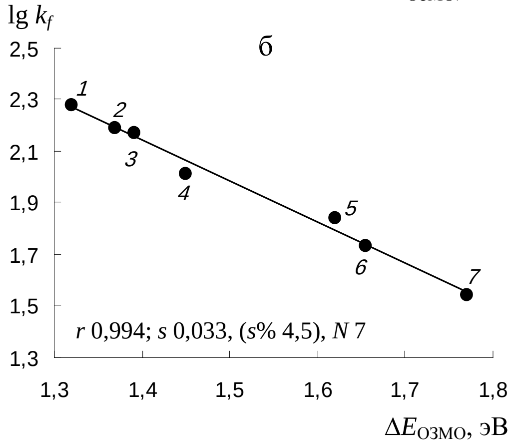


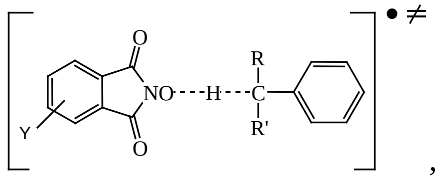
Рис. 2. Корреляционная зависимость между $\Delta E_{озмо}$ и lg k_f при окислении ЭБ (а) и ИПБ (б) в присутствии различных фталимидных катализаторов. 1-7 – порядковый номер катализатора в табл. 1

Fig. 2. The correlation between E_{ozmo} and lg k_f at the oxidation of ethylbenzene (а) and isopropylbenzene (б) in the presence of various phthalimide catalysts. 1-7 – serial number of the catalyst in Table 1

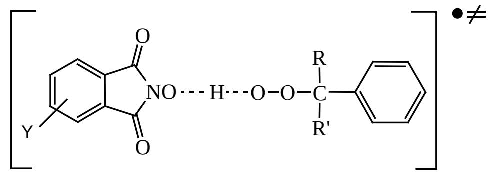
Различную реакционную способность структурных аналогов *N*-ГФИ можно, по-видимому, объяснить исходя из возможности образования предреакционных комплексов между молекулой углеводорода и *N*-оксидным радикалом каталитической добавки (I), а также между пероксирадикалом углеводорода и молекулой каталитической добавки (II)(схема).

По-видимому, электронодонорный заместитель в ароматическом ядре *N*-оксидного радикала будет повышать спиновую плотность на атоме кислорода, и поэтому реакционная способность *N*-оксидного радикала и стабильность комплекса будут возрастать. В то же время электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце будут снижать спиновую плотность на атоме кислорода и стабильность комплекса.

Кафедра общей и физической химии



I



II

Схема

Scheme

С помощью квантово-химического метода PM6 рассчитана разность энергий однократнозанятой молекулярной орбитали субстрата и радикала катализатора – $\Delta E_{озмо}$. Установлена корреляционная зависимость данных параметров со значениями начальной скорости окисления (W_o) ЭБ и ИПБ, и значениями k_f, что подтверждает достоверность проведенных расчетов и свидетельствует о целесообразности использования *N*-ГФИ и его структурных аналогов в качестве катализаторов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Смирнова Е.В. Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 21–24;
   Smirnova E.V., Kurganova E.A. Rumyantseva Yu.B., Koshel G.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 21–24 (in Russian).
2. **Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Плахтинский В.В., Шетнев А.А., Кошель С.Г., Данилова А.С.** // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 12. С. 719–722;
   Koshel G.N., Smirnova E.V., Kurganova E.A., Plakhtinskiy V.V., Shetnev A.A., Koshel S.G., Danilova A.S. // Khimicheskaya Tekhnologiya. 2009. V. 10. N 12. P. 719–722 (in Russian).
3. **Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Екимова И.Д., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Плахтинский В.В.** // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 26–29;
   Koshel G.N., Smirnova E.V., Kurganova E.A., Ekimova I.D., Lebedeva N.V., Koshel S.G., Plakhtinskiy V.V. // Katalis v promyshlennosti. 2010. N 3. P. 26–29 (in Russian).
4. **Лебедев Н.Н.** Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1988. 592 с.;
   Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Chemistry. 1988. 592 p. (in Russian).
5. www.openmopac.net/MOPAC2009.html
6. **Мацуи Сигеказу**. Патент РФ № 2186767. 1998;
   Mazui Sigekazu. Patent RU № 2186767. 1998 (in Russian).

УДК 621.382:537.525

А.С. Коновалов, С.Н. Голубев, А.Н. Иванов, Д.А. Шутов, С.А. Смирнов, В.В. Рыбкин

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОДОМ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

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

Получены экспериментальные данные о параметрах тлеющего разряда постоянного тока с жидким катодом – дистиллированной водой в атмосфере воздуха в широком диапазоне давлений 0,1-1 атм. Найдены напряженность электрического поля, плотность рассеиваемой мощности, колебательная и вращательная температура состояний $N_2(C^3\Pi_u)$ и NO ($A^2\Sigma^+$).

Ключевые слова: тлеющий разряд пониженного давления с жидким катодом, плазма воздуха, приведенная напряженность электрического поля, колебательная и вращательная температура молекулярного азота

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к плазменно-растворным системам связан с открытием новых возможностей их применения: стерилизация, очистка воды от ряда стойких органических соединений [1, 2], эмиссионно-спектральный анализ ряда металлов, поверхностная модификация полимерных материалов и изделий из них [3]. Существует множество способов организации таких разрядов и систем электродов для них [4]. В литературе встречается немало экспериментальных данных по характеристикам плазменно-растворных систем атмосферного давления [5, 6], однако, мало изучен разряд пониженного давления с жидким катодом, что и являлось целью данного исследования.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Разряд постоянного тока в 40 мА возбуждался в атмосфере воздуха между острым медным анодом и катодом – дистиллированной водой (стабилизированной действием разряда в течение нескольких десятков минут). Межэлектродное расстояние изменяли от 1 до 10 мм. Давление в камере изменяли в интервале 0,1-1 атм, контролируя его с помощью вакуумметра. По зависимостям напряжения горения разряда от межэлектродного расстояния определяли напряженность поля в плазме и катодное падение потенциала. При обработке результатов учитывали падение напряжения в жидкости, которое измеряли при касании анодом поверхности жидкого катода и пропускании через жидкость тока. Определение геометрических размеров разряда (диаметра катодной области и положительного столба) проводилось по фотоснимкам цифровой камерой с захватом анода в качестве репера.

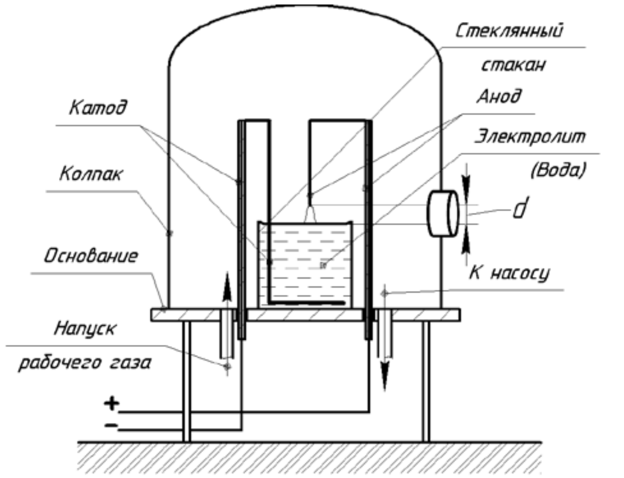


Рис. 1. Схема экспериментальной установки
Fig. 1. Experimental set-up

Коэффициент вторичной электронной эмиссии был определен на основе экспериментальных данных по выражению, используемому в [7- 9]:

$$U_c = (2.718\frac{B}{A})\ln\left[1+\left(\frac{1}{\gamma}\right)\right],$$

где U_c – катодное падение напряжения, A и B – коэффициенты в эмпирическом выражении для первого таунсендовского коэффициента ионизации из [10].

Спектры излучения разряда в интервале длин волн 200 – 850 нм фиксировались спектрометрами AvaSpec–2048-2FT (дифракционная решетка 600 штрихов/мм) и Avaspec–3648 (дифракционная решетка 1200 штрихов/мм). Спектры регистрировались с накоплением сигнала, отсеиванием шумов и усреднением результатов многочисленных отсчетов.

По соотношению интенсивностей полос второй секвенции второй положительной системы молекулярного азота (0→2, 1→3, 2→4, 3→5, 4→6) определяли эффективную колебательную температуру состояния $C^3\Pi_u$. По распределению интенсивности полосы с неразрешенной вращательной структурой перехода $N_2(C^3\Pi_u,V'=0\rightarrow \rightarrow B^3\Pi_g,V''=2)$ - вращательную температуру определяли по методике подробно описанной в [11]. Эффективную колебательную температуру молекул NO в состоянии ($A^2\Sigma^+$) определяли по распределению интенсивности излучения полос третьей секвенции (0→3, 1→4, 2→5) γ-системы молекул $NO(A^2\Sigma^+\rightarrow X^2\Pi)$. В связи с тем, что полосы частично наложены друг на друга рассматриваемый участок спектра подвергался процедуре деконволюции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах излучения регистрировались полосы 2^+ системы азота, γ-системы молекул $NO(A^2\Sigma\rightarrow X^2\Pi)$, полосы $OH(A\,^2\Sigma\rightarrow X^2\Pi)$, а так же линии атомарного кислорода (λ=777 и 845 нм), линии бальмеровской серии атомарного водорода.

Область разряда представляет собой конусообразный светящийся столб. С понижением давления наблюдается рост площади катодной привязки с одновременным уменьшением яркости свечения горящего разряда. На рис. 2 представлены результаты расчетов площади катодной привязки и плотности тока через нее. С повышением давления величина катодного пятна падает, стремясь к некому минимальному значению ~0,05 см^2 и хорошо описывается экспоненциальной зависимостью. Также наблюдается рост плотности тока, что связано с повышением плотности рабочего газа. Ее значения лежат в диапазоне 0,06-0,6 А/см^2.

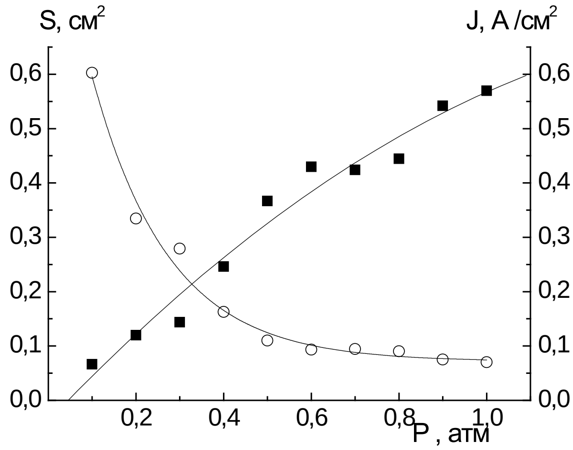


Рис. 2. Зависимость площади катодного пятна и плотности тока в катодном пятне от давления воздуха
Fig. 2. Cathode spot square and the cathode current density as a function of the air pressure

На рис. 3 представлены катодное падение напряжения и напряженность электрического поля. Значения катодного падения с учетом погрешностей определения слабо зависят от давления и неплохо согласуются с данными работы [4].

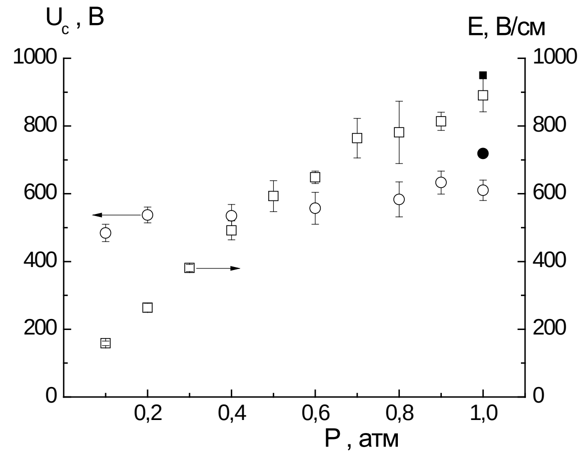


Рис. 3. Катодные падения потенциала и напряженность электрического поля в разряде при токе 40 мА (сплошные значки – данные работы [4])
Fig. 3. Cathode drop voltage and electric field strength for a discharge current of 40 mA (solid dots are the data of [4])

Нами были рассчитаны эффективные коэффициенты вторичной электронной эмиссии (рис. 4.). При расчете использовались коэффициенты эмпирического выражения для первого таунсендовского коэффициента ионизации A=15 см$^{-1}$·тор$^{-1}$, B=365 В/см·тор. С ростом давления коэффициент вторичной электронной эмиссии изменяется в пределах одного порядка. Такое поведение можно связать с уменьшением длины свободного пробега. Для случая атмосферного давления коэффициент вторичной электронной эмиссии хорошо согласуется с литературными данными ~10^{-3}-10^{-4} [8, 12].

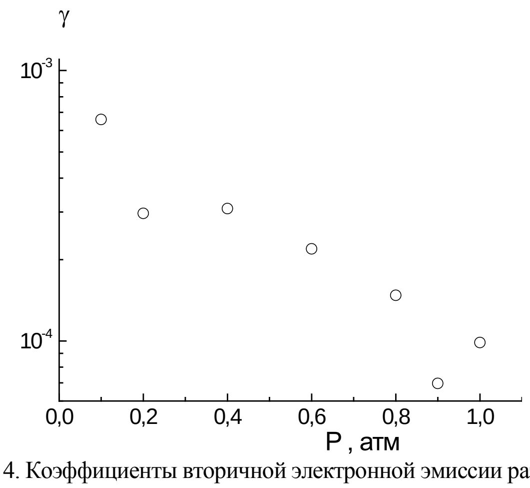


Рис. 4. Коэффициенты вторичной электронной эмиссии разряда
Fig. 4. Second electron emission coefficients

На рис. 5 представлены температуры при больших и малых временах горения разряда. Как видно, при длительном горении колебательная температура почти на 2000 К ниже значений, соответствующих малым временам. Экспериментальная установка представляет собой закрытую вакуумную камеру, в которой при горении разряда происходит испарение катода в рабочий объем и увеличение концентрации паров воды в объеме разряда. Об этом свидетельствует появление конденсата на стенках рабочей камеры. Для того, чтобы снизить влияние большого количества паров воды на результаты, мы проводили измерения при малых, порядка 30 – 60 с, временах горения разряда. За это время количество испаренного катода, по нашему мнению, не успевало существенно изменить свойства плазмообразующего газа. Растущий характер изменения температуры вне зависимости от времени горения с ростом давления сохранялся. Соударения с молекулами воды являются не только эффективным каналом тушения колебательно-возбужденных молекул азота, но и сильно влияют на функцию распределения электронов по энергиям, что и приводит к разнице в измеряемой колебательной температуре в насыщенном и ненасыщенном парами H_2O воздухе.

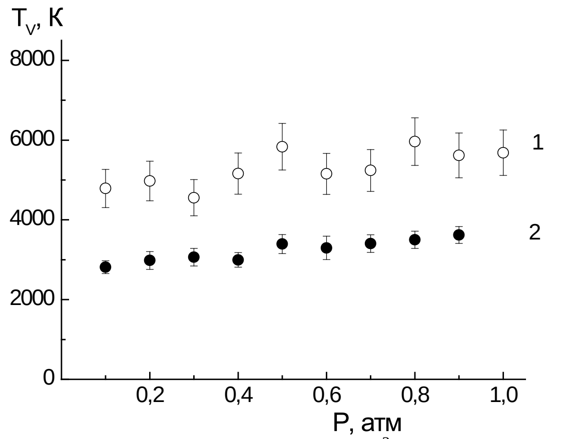


Рис. 5. Колебательная температура $N_2(C^3\Pi u)$: *1* –малые времена горения разряда (~30 с), *2* – квазистационарный режим горения разряда (2-10 мин)
Fig. 5. Effective vibrational temperature of $N_2(C^3\Pi u)$ obtained from irradiation intensity distribution of molecular bands in the second positive system of the N_2: *1* – short time of discharge burning (~30 s), *2* - steady-state discharge mode (2-10 min)

В связи с этим следует отметить, что все приведенные в работе данные были получены именно при малых временах горения разряда, и мы полагаем их справедливыми для воздуха, не насыщенного парами воды.

На рис. 6 приведены колебательные температуры молекул NO в сравнении с аналогичной температурой КВМ азота в плазме воздуха. Видно, что в пределах погрешности измерений величины температур не отличаются друг от друга.

Используя полученные значения колебательных температур, были определены вращательные температуры $N_2(C^3\Pi_u)$ (рис. 6). Как показано, значения вращательной температуры молекул азота в плазме воздуха не зависят от давления и составляют величину порядка 1500 К.

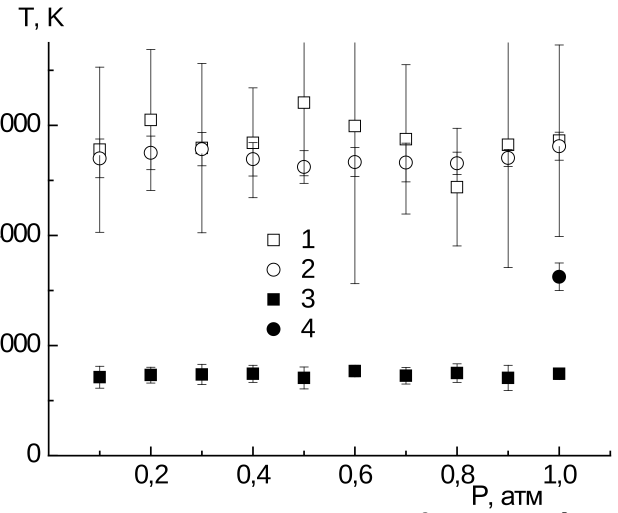


Рис. 6. Колебательные температуры $NO(A^2\Sigma+)$ (1), $N_2(C^3\Pi u)$ (2), вращательная температура $N_2(C^3\Pi u)$ (3) и (4) -данные работы [4]
Fig. 6. Effective vibrational temperatures of $NO(A^2\Sigma+)$ (1), $N_2(C^3\Pi u)$ (2), rotational temperature of $N_2(C^3\Pi u)$ (3) and (4)-data of article [4]

Ассоциируя вращательную температуру с газовой, была рассчитана приведенная напряженность электрического поля в разряде. Концентрацию молекул определяли из выражения $P = nkT$, где P – давление газа, T – температура газа, k – постоянная Больцмана. Соответствующие значения приведены на рис. 7.

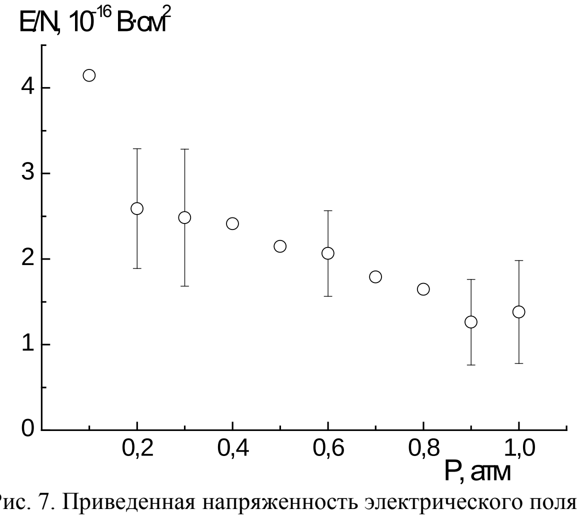


Рис. 7. Приведенная напряженность электрического поля в положительном столбе
Fig. 7. The reduced electric field strength in positive column

При постоянном токе разряда с повышением давления от 0.1 до 1 атм. наблюдается значительное падение приведенной напряженности электрического поля с 42 до 14 Тд. Это приведет к значительным изменениям в области высоких энергий функции распределения электронов по энергиям и изменениям констант высокопороговых процессов (диссоциации, ионизации) на порядки величин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы электрофизические свойства разряда постоянного тока с жидким водным катодом в диапазоне давлений воздуха 0,1-1 атм. Отмечено, что с понижением давления увеличивается площадь катодного пятна и уменьшается интенсивность свечения в столбе разряда. Полученные экспериментальные данные по приведенной напряженности электрического поля, плотности катодного тока, катодного падения потенциала, коэффициенту вторичной электронной эмиссии, колебательной и вращательной температуре позволяют сделать вывод о том, что разряд постоянного тока пониженного давления в воздухе с жидким водным катодом является тлеющим разрядом нормального типа. Он является неравновесной системой, где эффективные колебательные температуры молекул N_2 и NO значительно выше газовой температуры. Полученные экспериментальные данные необходимы для детального анализа элементарных процессов, протекающих в разряде постоянного тока пониженного давления в воздухе с помощью математической модели.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Госконтракт №14.В37.21.0763) и гранта РФФИ №12-02-31074а

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 3 – 17;
Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.Khim.Technol. 2011. V. 54. N 6. P. 3-17 (in Russian).
2. **Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Иванцова Н.А., Исакина А.А., Квиткова Е.Ю., Рыбкин В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 110–114;
Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Isakina A.A., Kvitova E.Yu., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.Khim.Technol. 2011. V. 54. N 4. P. 110-114 (in Russian)
3. **Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.** Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.;
Kutepov, A.M., Zakharov, A.G., Maximov, A.I. Vacuum-plasma and plasma-solution modifiyng of polymer materials. M.: Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).
4. **Bruggeman P., Leys C.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. N 5. P. 053001.
5. **Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.L., Choi H.-S.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. N 6. P. 543.
6. **Bruggeman P., Leys C., Liu J., Kong M.G., Degroote J., Vierendeels J.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. N 21. P. 215201.
7. **Maksimov A.I., Strojkova I.K.** // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2003. N 1. C. 52-59.
8. **Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.L., Ho-Suk Choi** // High Temperature Material Processes. 2007. V. 11. N 4. P. 515 - 526.
9. **Denaro A.R., Mitchell A., Richardson M.R.** // Electrochem. Acta. 1971. V. 16. N 6. P. 755-763.
10. **Райзер Ю.П.**. Физика газового разряда. 3–е изд., перераб. и доп. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». 2009. 736 с.;
Raiyzer Yu.P. Gas discharge Physics. Dolgoprudnyiy: Intellekt. 2009. 736 p. (in Russian)
11. **Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Аржаков Д.А.** // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 4. С. 498;
Rybkin V.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Arzhakov D.A. // High Temperature. 2010. V. 48. N 4. P. 476-481.
12. **Maximov A.I., Khlustova A.V.** // High Temperature Material Processes. 2007. V. 11. N 4. P.527 – 535.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 621.382:537.525

Е.С. Бобкова, Я.В. Ходор, В.В. Рыбкин

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОНОВ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА

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

Рассматриваются результаты расчетов функций распределения электронов по энергиям, кинетических и транспортных характеристик электронов в неравновесной плазме кислорода с добавками молекул воды. Показано, что добавки молекул воды наиболее сильно влияют на параметры электронов в диапазоне приведенных напряженностей электрических полей E/N (1-8)$\times 10^{-16}$ В см^2, причем чем меньше величина E/N, тем степень влияния больше. Увеличение содержания молекул воды приводит к снижению констант скоростей процессов с участием электронов, их средней энергии и скорости дрейфа.

Ключевые слова: плазма, кислород, вода, функция распределения электронов по энергиям, кинетические характеристики электронов

ВВЕДЕНИЕ

Последнее время существенно увеличился интерес к неравновесной плазме атмосферного давления, образующейся либо прямо в водных растворах, либо над ними. Уже несколько приложений таких систем было успешно испытано. Разряды над поверхностью водных растворов электролитов используются для анализа содержания тяжелых металлов [1] и для модификации поверхности полимерных материалов [2]. Другие типы разрядов (стримерный, поверхностно-барьерный, скользящая дуга) также эффективно используются для очистки воды от органических загрязнений [3,4]. Несмотря на то, что такие разряды известны уже более ста лет, тем не менее, степень понимания физики и химии процессов, протекающих в них, далека от той, что имеет место для разрядов пониженного давления с твердыми электродами [5]. В первую очередь, это связано с тем, что методы диагностики плазмы, разработанные для низкого давления, или неприменимы для атмосферного давления вообще или требуют серьезного обоснования. В такой ситуации численные методы являются фактически важным методом исследований. Особенностью неравновесной плазмы является то, что первичными процессами, приводящими к образованию активных частиц (возбужденных атомов и молекул, радикалов), являются процессы, протекающие под действием электронного удара. Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), определяющая кинетические и транспортные свойства электронов, в таких условиях неравновесная. Поскольку газовая фаза помимо основного плазмообразующего газа должна содержать молекулы воды, то интересно понять, насколько сильно и в каких условиях молекулы воды влияют на кинетические характеристики электронов. Выяснению этого вопроса для плазмы кислорода, которая обладает максимальной эффективностью в отношении очистки воды от органических загрязнений [3,4], и посвящена данная работа.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

ФРЭЭ получали путем численного решения уравнения Больцмана, полученного в двучленном приближении разложения по сферическим гармоникам. Интегралы столкновения, связанные с образованием заряженных частиц, записывались также как для обычных неупругих процессов. Это возможно, так как потери энергии электронами в этих процессах были меньше 0.1%. В этих предположениях уравнение Больцмана для изотропной части ФРЭЭ имеет вид

$$\frac{d}{d\varepsilon}(\beta\frac{df}{d\varepsilon}) = J_e + J_{ine}, \quad (1)$$

где ФРЭЭ ($f(\varepsilon)$) нормирована в соответствии с

$$\int_0^\infty f(\varepsilon)\cdot\varepsilon^{1/2}d\varepsilon = 1\cdot$$

В уравнении (1) величина β определяется как

$$\beta = \frac{e^2}{3}(\frac{E}{N})^2\left(\sum_i \sigma_i^m \delta_i\right)^{-1}\varepsilon, \quad (2)$$

где σ_i^m – сечение передачи импульса с тяжелой частицей сорта i , а δ_i – мольная доля частиц этого сорта.

Интеграл упругих соударений и соударений, учитывающих возбуждение вращательных уровней, J_e записывался в виде:

$$J_e = -\frac{d}{d\varepsilon}\left(kT_g\gamma\frac{df}{d\varepsilon} + \gamma\cdot f\right),$$

где T_g – температура газа, а

$$\gamma = 2m_e\left(\sum_i \frac{\sigma_i^m \delta_i}{M_i}\right)\cdot\varepsilon^2 + 6\varepsilon\sum_i (hcB_i)\sigma_i^r\delta_i,$$

где M_i, B_i, σ_i^r – соответственно масса, вращательная постоянная и сечение возбуждения вращательных уровней частицы сорта *i*.

Интеграл неупругих столкновений выражался как:

$$J_{ine} = \sum_j\sum_i \delta_i\left[\varepsilon\sigma_j^i(\varepsilon)f(\varepsilon) - (\varepsilon+\varepsilon_{ji})\sigma_j^i(\varepsilon+\varepsilon_{ji})f(\varepsilon+\varepsilon_{ji})\right], \quad (3)$$

где σ_j^i – сечение неупругого процесса сорта *j* с частицей сорта *i*, ε_{ji} – пороговая энергия этого процесса.

На основе рассчитанной ФРЭЭ константа скорости процесса K_j^i, скорость дрейфа электронов V_D и их средняя энергия $\bar{\varepsilon}$ определялись как

$$K_j^i = \sqrt{\frac{2e}{m_e}}\int_{\varepsilon_{ji}}^{\infty} f(\varepsilon)\sigma_j^i(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon,$$

$$V_D = -\frac{1}{3}\left(\frac{2e}{m_e}\right)^{1/2}\left(\frac{E}{N}\right)\times\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon}{\sum_i \sigma_i^m\delta_i}\frac{df}{d\varepsilon}d\varepsilon,$$

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} f(\varepsilon)\varepsilon^{3/2}d\varepsilon,$$

где *e* и m_e – заряд и масса электрона.

Для молекул кислорода и воды использовались наборы сечений, предложенные в работах [6,7]. Наряду с упругими соударениями и возбуждением вращательных уровней эти сечения учитывали следующие процессы. Молекула O_2: возбуждение первых четырех колебательных уровней; двух нижних метастабильных состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$; состояния $A^3\Sigma$; возбуждение групп с о-стояний, сходящихся к 1-му, 2-му и 3-му пределам диссоциации, которые в силу принципа Франка-Кондона диссоциируют с образованием 2-х атомов $O(^3P)$, атомов $O(^3P)$ и $O(^1D)$, $O(^3P)$ и $O(^1S)$ соответственно; диссоциативное прилипание электрона с образованием $O(^3P)$ и O^- и ионизацию. Молекула H_2O: возбуждение колебательных уровней (010), (100+001) и сумма всех остальных; двенадцати электронных состояний $\widehat{B}\,^1A_1, \widehat{D}\,^1A_1, \widehat{F}\,^1A_1$, $\widehat{A}\,^1B_1, \widehat{C}\,^1B_1, \widehat{E}\,^1B_1, \widehat{b}\,^3A_1, \widehat{d}\,^3A_1, \vec{f}\,^3A_1, \widehat{a}\,^3B_1, \widehat{c}\,^3B_1, \widehat{e}\,^3B_1$; диссоциативное прилипание электрона по 2-м каналам с образованием иона O^- и H^- соответственно, ионизацию.

Мольная доля молекул воды задавалась в качестве параметра и менялась в пределах от 0 до 0.2. Измерения этой величины в известной нам литературе отсутствуют и это одна из проблем такого рода разрядов. При комнатной температуре эта мольная доля, соответствующая давлению насыщенных паров при атмосферном давлении составляет 0.023. Отметим, что действие плазмы на раствор может приводить к сверхравновесному испарению воды.

Приведенная напряженность электрического поля E/N также задавалась в виде параметра и включала интервал (1-20)$\cdot10^{-16}$ В$\cdot$см^2. Величины (2-4)$\cdot10^{-16}$ В$\cdot$см^2 реализуются для разрядов постоянного тока над раствором [8], значения ~10^{-15} В$\cdot$см^2 характерны для диэлектрического барьерного разряда [9], а большие значения – для стримерного разряда [5]. Как будет видно далее, такие высокие значения E/N уже малосущественны с точки зрения влияния молекул воды на вид ФРЭЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 1-4 приведены рассчитанные характеристики электронов для разных значений E/N и содержаний молекул воды. Эти данные показывают, что добавки молекул воды приводят к уменьшению как констант скоростей процессов с участием электронов (рис. 2-4), так и их средней энергии и транспортных характеристик (рис. 1). Причем степень влияния зависит не только от содержания молекул воды, но и от величины E/N и пороговой энергии процесса. В целом, чем меньше значение E/N, тем степень влияния больше. При данной величине E/N с ростом содержания воды в наибольшей степени изменяются константы скоростей с максимальными пороговыми энергиями. Так, при малых E/N константы скоростей и характеристики электронов, определяемые средней частью ФРЭЭ (средняя энергия, скорость дрейфа, возбуждение нижних метастабильных состояний и колебательных уровней) изменяются в несколько раз, тогда как константы скоростей высокопороговых процессов (диссоциация, ионизация) уменьшаются на порядки величин. Таким образом, при заданном E/N и плотности тока разряда (*j*) увеличение содержания паров воды будет сопровождаться ростом концентрации электронов (N_e) из-за уменьшения скорости их дрейфа ($j=N_e eV$), но падением скоростей процессов с участием электронов, поскольку падение констант скоростей более существенно, чем рост N_e.

Расчеты показывают, что при E/N>~810^{-16} В$\cdot$см^2 добавки паров воды практически не влияют на кинетические и транспортные характеристики электронов. Следовательно, скорости процессов при фиксированном давлении для молекул кислорода будут уменьшаться просто из-за разбавления смеси молекулами воды, а не из-за изменения ФРЭЭ. По этой причине можно ожидать, что влияние воды будет существенным для разрядов постоянного тока над поверхностью электролита, для диэлектрических барьерных разрядов (разряд переменного тока промышленной частоты) на стадии роста и падения напряжения. В то же время для стримерных разрядов действие паров воды будет малосущественным.

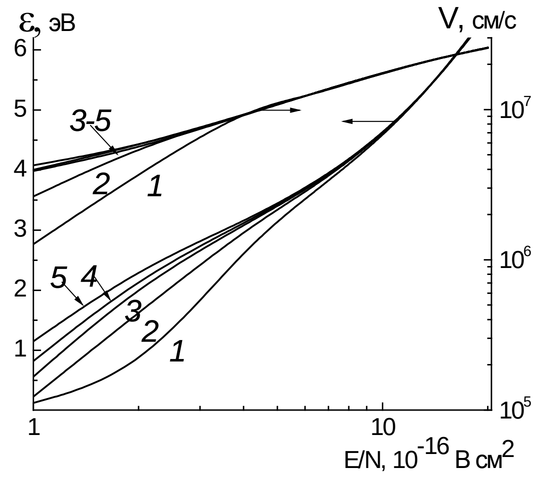


Рис. 1. Зависимость средней энергии электронов ε и скорости их дрейфа V от E/N при разных содержаниях паров воды. *1–5* – содержание паров воды 20,10,5,3% и 0% соответственно

Fig. 1. Dependence of average electron energy ε and their drift velocity V on E/N at various content of water vapor. *1–5* – water content is 20, 10, 5, 3 and 0%, respectively

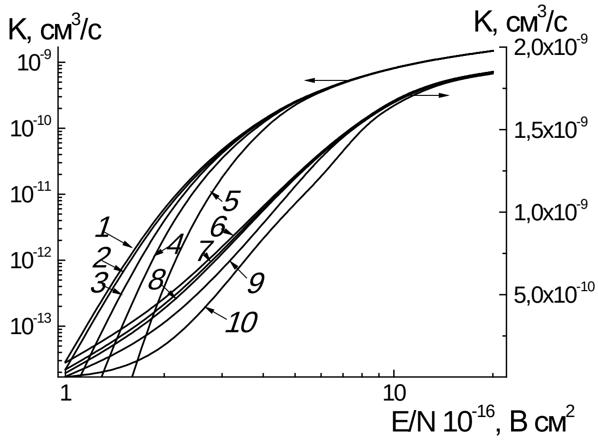


Рис. 2. Зависимость констант скоростей процессов от E/N при разных содержаниях паров воды. *1–5* – $O_2(X)+e \rightarrow e + 2O(^3P)$ (порог 6.1 эВ). *6–10* – $O_2(X)+e \rightarrow e + O_2(a^1\Delta_g)$ (порог 0.98 эВ). *1–5* и *6–10* – содержание паров воды 0,3,5,10 и 20% соответственно

Fig. 2. Dependence of process rate constants on E/N at various contents of water vapor. *1–5* – $O_2(X)+e \rightarrow e + 2O(^3P)$ (threshold is 6.1 eV). 6-10 - $O_2(X)+e \rightarrow e + O_2(a^1\Delta_g)$ (threshold is 0.98 eV). *1–5* and *6–10* – water vapor content is 0, 3, 5, 10 and 20%, respectively

Отмеченные закономерности в изменениях характеристик электронов связаны со следующим. ФРЭЭ определяется балансом энергии, приобретаемой электронами от электрического поля (выражение (2)), и потерями энергии на упругие и неупругие соударения (выражение (3)). Сечения и

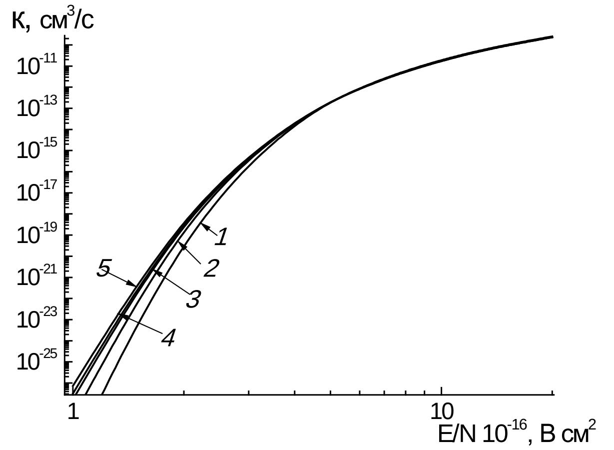


Рис. 3. Зависимость константы скорости процесса $O_2(X)+e \rightarrow 2e + O_2^+$ от E/N при разных содержаниях паров воды. *1–5* – содержание паров воды 20,10,5,3 и 0% соответственно

Fig. 3. Dependence of rate constant for process $O_2(X)+e \rightarrow 2e + O_2^+$ on E/N at various water vapor contents. *1–5* – water vapor content is 20, 10, 5, 3 and 0%, respectively

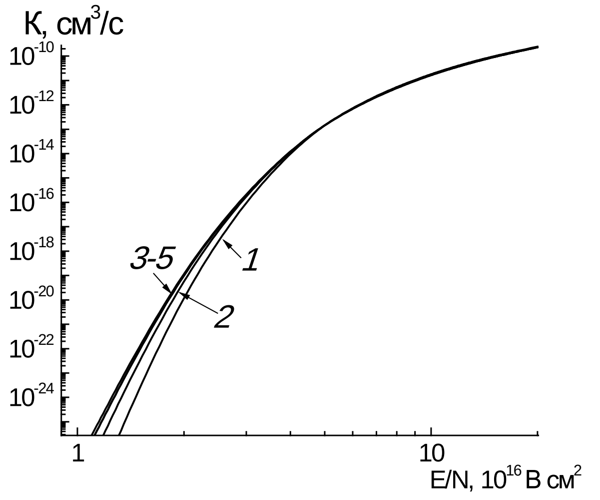


Рис. 4. Зависимость константы скорости процесса $H_2O(X)+e \rightarrow 2e + H_2O^+$ от E/N при разных содержаниях паров воды. *1–5* – содержание паров воды 20,10,5,3 и 0% соответственно

Fig. 4. Dependence of rate constant for process $H_2O(X)+e \rightarrow 2e + H_2O^+$ on E/N at various water vapor contents. *1–5* – water vapor content is 20, 10, 5, 3 and 0%, respectively

пороговые энергии в неупругих процессах соударений электронов с молекулами O_2 и H_2O отличаются не очень сильно. В то же время сечения передачи импульса, как по величине, так и форме отличаются кардинально. Рассеяние электронов на дипольной молекуле воды при малых энергиях имеет очень большую величину ~10^{-13} см^2 и быстро падает с ростом энергии электронов как ε^{-1}. В то же время это же сечение для молекулы кислорода ~10^{-15} см^2 и не сильно зависит от энергии электронов. Поэтому, при малых значениях E/N высокое значение сечения передачи импульса препятствует электронам набирать энергию от поля и чем больше мольная доля воды (больше суммарное сечение), тем эти условия хуже. С ростом E/N роль упругих соударений в потерях энергии падает и при $E/N > \sim 8\cdot 10^{-16}$ В·см^2 главная роль переходит к неупругим процессам возбуждения электронных состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, добавки молекул воды к кислороду наиболее сильно влияют на параметры электронов в диапазоне приведенных напряженностей электрических полей E/N $(1\text{-}8)\cdot 10^{-16}$ В·см^2, причем чем меньше величина E/N, тем степень влияния больше. Увеличение содержания молекул воды приводит к снижению констант скоростей процессов с участием электронов, их средней энергии и скорости дрейфа.

Работа пользовалась поддержкой гранта Федеральной целевой программы Научные и научно-педагогические кадры инновационной России в 2009-2013 гг.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Mezei P., Cserfalvi T.** // Appl. Spectrosc. Rev. 2007. V. 42. P. 573.
2. **Choi H.-S., Rybkin V.V., Titov V.A., Shikova T.G., Ageeva T.A.** // Surface and Coatings Technology. 2006.V.200. N 14-15. P. 4479.
3. **Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 3;
4. **Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 3. (in Russian)
5. **Malik M.A.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2010. V. 30. P. 21.
6. **Bruggeman P., Leys C.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. 053001. 28 p.
7. **Kajita S., Ushiroda S., Kondo Y.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 1990. V. 67. N 9. P. 4015.
8. **Рыбкин В.В., Титов В.А., Холодков И.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 3. С. 3.;
9. **Rybkin V.V, Titov V.A., Kholodkov I.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 3. P. 3. (in Russian)
10. **Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.N., Choi H.-S.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. N 6. P. 543.
11. **Matsui Y., Takeuchi N., Sasaki K., Hayasi R., Yasuoka K.** // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. 034015. 11 p.

Кафедра промышленной экологии,
кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (12) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 544.032

Г.О. Еремеева, Э.П. Суровой

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ИНДИЯ

(Кемеровский государственный университет)
e-mail: epsur@kemsu.ru

Установлено, что в зависимости от толщины (2 – 147 нм) пленок индия, температуры (473 – 873 К) и времени (0 – 120 мин) термообработки кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, параболического и логарифмического законов. Измерены контактная разность потенциалов для пленок In, In_2O_3 и фото-ЭДС для систем In – In_2O_3. Построена диаграмма энергетических зон систем In – In_2O_3. Предложена модель превращения пленок In, включающая стадии адсорбции кислорода, перераспределения на контакте In – In_2O_3 носителей заряда и формирования оксида индия(III).

Ключевые слова: индий, оксид индия (III), наноразмерные пленки, оптические свойства, термопревращения

ВВЕДЕНИЕ

Индий, благодаря комплексу положительных свойств, широко применяется во многих областях науки, техники, промышленности [1-6]. Однако при контакте с окружающей средой индий подвергается атмосферной коррозии [7]. Изучение процессов, протекающих на поверхности наноразмерных пленок индия в процессе атмосферной коррозии, представляется необходимым для разработки принципиально новых материалов для полупроводниковой электроники, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды [6]. В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках индия в зависимости от толщины материала, температуры и времени теплового воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения пленок индия (2 – 147 нм) на предварительно очищенные подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [8,9]. Толщину пленок индия определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [8,9]. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (473 – 873 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Memmert BE 300» или в муфельной печи «Тулячка 3П». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Измерения фото-ЭДС ($U_Ф$) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [10]. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами индия, оксида индия (III) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов при температуре Т = 723 К и давлении (Р = $1 \cdot 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате термической обработки пленок индия в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения после термической обработки образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок индия, температуры и времени термообработки. На рис. 1 в качестве примера приведены спектры поглощения пленки индия толщиной 42 нм до и после термической обработки при температуре 723 К.

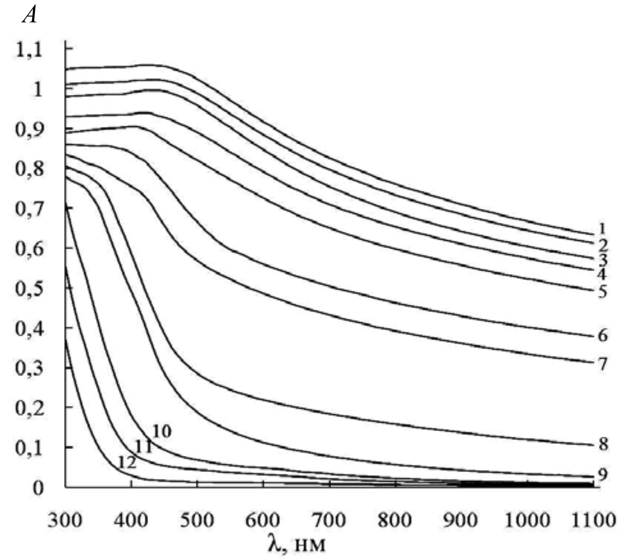


Рис. 1. Спектры поглощения пленки индия толщиной (d = 42 нм) до (1) и после предварительной термической обработки при Т = 723 К в течение: 2 – 1 мин, 3 – 5 мин, 4 – 7 мин, 5 – 8,5 мин, 6 – 10 мин, 7 – 11,5 мин, 8 – 13 мин, 9 – 15 мин, 10 – 20 мин, 11 – 50 мин, 12 – 60 мин

Fig. 1. Absorption spectra of indium film of 42 nm thickness before (1) thermal treatment and after thermal treatment at 723 K for (2) 1, (3) 5, (4) 7, (5) 8.5, (6) 10, (7) 11.5, (8) 13, (9) 15, (10) 20, (11) 50, and (12) 60 min.

Видно, что наряду с уменьшением в интервале λ = 300 – 1100 нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения (λ=354 –365 нм) оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет E=3,4 – 3,5 эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида индия(III) (E = 3,5 эВ) [12]. По мере увеличения температуры, при которой осуществлялась термическая обработка пленок индия одинаковой исходной толщины, имеет место увеличение эффектов изменения оптической плотности. При увеличении толщины пленок индия (вплоть до 147 нм) при постоянной температуре (в интервале T = 473 – 873 К) термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок индия с кислородом окружающей среды были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$). При этом воспользовались предложенным в [8, 9] уравнением

$$\alpha = (A^{I}_{In} - A_{обр}) / (A^{I}_{In} - A^{I}_{In_2O_3}),$$

где A^{I}_{In} – предельная оптическая плотность пленки индия при λ =850 нм; $A^{I}_{In_2O_3}$ – предельная оптическая плотность оксида индия(III) при λ = 850 нм; $A_{обр}$ – оптическая плотность пленки индия.

Зависимость изменения резонансной частоты резонатора (Δf) от присоединенной массы (Δm) выражается уравнением Зауэрбрея:

$$\Delta f = \Delta m\, f_0^2 / N\, \rho_к\, S,$$

где N – частотный коэффициент резонатора, $\rho_к$ – плотность кварца, S – площадь поверхности кристалла, на которую нанесено покрытие, f_0 – собственная частота вибрации кварцевого резонатора.

Из этой формулы следует, что приращение массы (Δm) может регистрироваться с тем же разрешением, что и изменение частоты (Δf) резонатора. Тогда степень превращения

$$\alpha = \Delta f_1 / \Delta f_2,$$

$\Delta f_1 = f_И - f_Т$, $\Delta f_2 = f_И - f_К$, где $f_И$ – частота резонатора с нанесенной пленкой индия, $f_Т$ – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой индия в процессе термообработки, $f_К$ – частота резонатора с нанесенной пленкой индия, подвергнутой 100 % превращению в конечный продукт – In_2O_3.

При сопоставлении масс оксида индия(III), определенных методом кварцевого микровзвешивания при разных температурах термической обработки при условии полного окислении пленок индия различной толщины, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления

$$2\,In + 1{,}5\,O_2 = In_2O_3$$

установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе термической обработки пленок индия образуется слой оксида индия (III). По мере уменьшения толщины, увеличения температуры и времени термической обработки степень превращения пленок индия возрастает (рис. 2).

Кинетические кривые степени термического превращения пленок индия разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ($\alpha = K\tau + A$) (рис. 3, кр. 1), обратный логарифмический ($K/\alpha = B - \lg\tau$) (рис. 3, кр. 2), параболический ($L^2 = K\tau + B$) (рис. 3, кривая 3) и логарифмический ($\alpha = K\lg(B\tau + 1)$) (рис. 3, кр. 4), где K – константа скорости формирования оксида индия (III), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок индия и температурой термообработки.

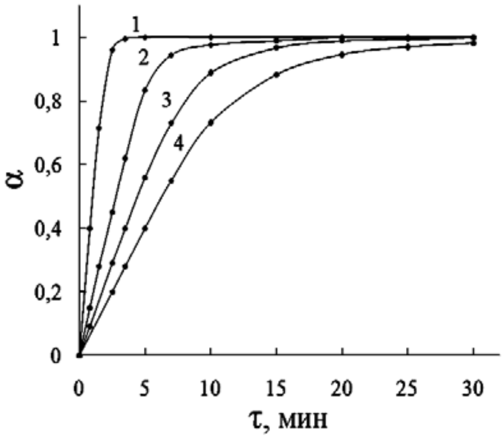


Рис. 2. Зависимость степени превращения от толщины пленок индия при T = 573 К: 1 – 2 нм, 2 – 11 нм, 3 – 28 нм, 4 – 48 нм
Fig. 2. The transformation degree vs In film thikness at T = 573 K: 1 – 2 nm, 2 – 11 mn, 3 – 28 nm, 4 – 48 nm

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок индия в процессе термообработки были измерены КРП для пленок In, In_2O_3 и фото-ЭДС для систем In – In_2O_3.

Таблица

Контактная разность потенциалов между пленками индия, оксида индия (III) и электродом сравнения из платины при 293К

***Table.* Contact potential difference (CPD) between indium films, indium (III) oxide and platinum reference electrode at 293 K**

Образец	КРП, В		
	Давление, Па		
	$1\cdot10^5$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$ ***
In *	+1,51	+1,51	+0,50
In_2O_3 **	+0,52	+0,51	+0,50

Примечание: * Пленки индия (d = 45 – 147 нм). ** In_2O_3 получены путем полного окисления в атмосферных условиях при T = 723 К пленок индия (45 – 147 нм). *** После термической обработки при T = 723 К в течение 90 мин в вакууме $1\cdot10^{-5}$ Па

Note: * Indium films (d = 45 – 147 nm). ** In_2O_3 was obtained by full oxidation of indium films (d = 45 – 147 nm) under atmospheric conditions at T = 723 K. *** After thermal treatment at 723 K for 90 min

Из анализа результатов измерений КРП (таблица) было установлено, что в области контакта In – In_2O_3 (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает антизапорный электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта In – In_2O_3 (для пленок индия различной толщины) составляет ~ 10^6 – 10^8 В/см. На рис. 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта In – In_2O_3, при построении которой использованы результаты измерений КРП, $U_Ф$, спектров поглощения и отражения пленок In_2O_3 и In.

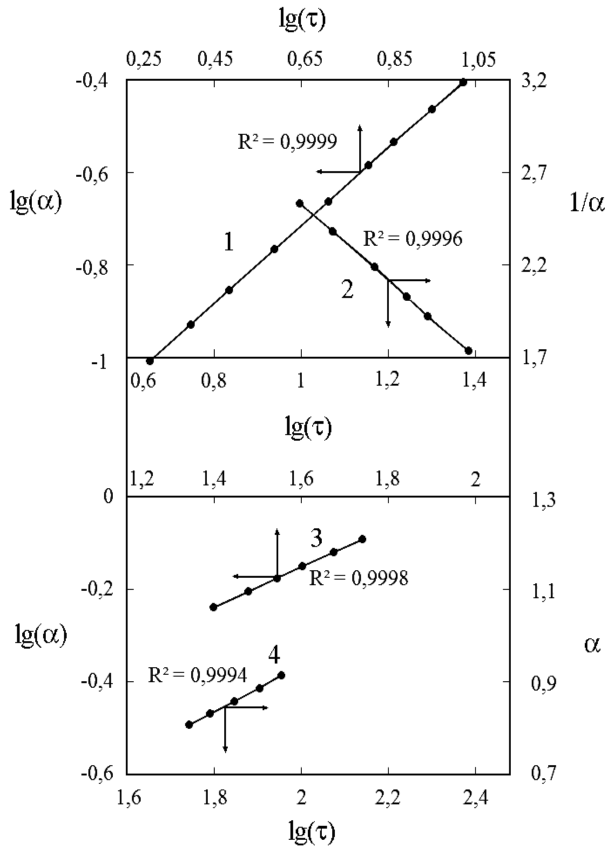


Рис. 3. Кинетические кривые степени термического превращения пленки индия толщиной d = 5 нм при T = 873 К: 1 – линейный; 2 – обратный логарифмический закон; 3 – параболический закон; 4 – логарифмический закон
Fig. 3. Kinetic curves of the thermal transformation degree of indium film (d = 5nm, T = 873 K): 1 – linear, 2 – inverse logarithmic, 3 – parabolic, 4 – logarithmic law

Полярность $U_Ф$ (рис. 4, переходы 1, 2) соответствует положительному знаку со стороны оксида индия (III). Генерация $U_Ф$ прямо свидетельствует о формировании при термообработке пленок индия гетеросистем In_2O_3 – In, процессы на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения (рис. 1 – 3).

Согласно [7,13], рост тонких пленок в результате взаимодействия твердого тела с газовой средой связан с процессами химической адсорбции газов, формирования на поверхности сначала «зародышей», а после переноса ионов разного знака и электронов в сформированном слое – нового вещества.

Мы предполагаем, что при химической адсорбции O_2 свободные электроны решетки оксида индия(III) (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности In_2O_3) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (S), к которой приближается молекула кислорода.

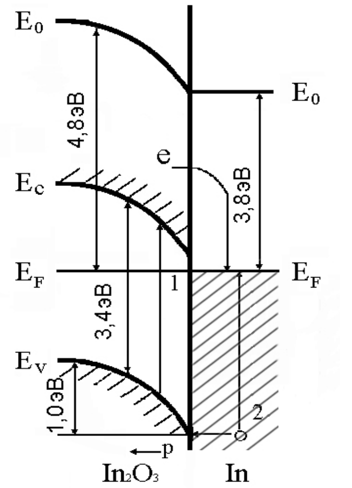


Рис. 4. Диаграмма энергетических зон системы In – In_2O_3. EV – уровень потолка валентной зоны, EC – уровень дна зоны проводимости, EF – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума
Fig. 4. Diagram of energy bands for In – In_2O_3 system. EV is the level of valence band top, EC is the level of conduction-band bottom, EF is the Fermi level, and E_0 is the vacuum level

При этом между атомами кислорода и поверхностью In_2O_3 возникают связи, обеспечиваемые локализующимися электронами (e S e) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно ослабевает. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью In_2O_3

$$O + e\,S\,e = S\,O^{2-}.$$

Необходимые для ионизации хемосорбированных атомов кислорода электроны могут туннелировать из металла через слой оксида индия (III) (рис. 4)

$$In \rightarrow In^{3+} + 3e$$

Образующийся в процессе получения пленок индия слой оксида индия (III) будет препятствовать перемещению ионов In^{3+} и, таким образом, тормозить взаимодействие индия с кислородом. Одним из условий [7,12], характеризующих способность оксида индия (III) тормозить процесс взаимодействия, является сплошность оксидной пленки. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для индия составляет 1,24, следует ожидать образования сплошной оксидной пленки. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения ионов индия в системе In – In_2O_3 возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое In_2O_3, которое стимулирует перемещение ионов In^{3+} к внешней поверхности оксида.

В том случае, когда толщина пленки In_2O_3 менее 5 нм электрическое поле на контакте In – In_2O_3 способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида [7,13]. При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках линейного и обратного логарифмического законов (рис. 3).

По мере увеличения толщины оксидной пленки (за пределами области пространственного заряда оксида индия) процесс взаимодействия индия с кислородом будет тормозиться диффузией ионов индия через оксидную пленку (радиус In^{3+} составляет 1,06 Å, а радиус In – 1,66 Å). Лимитирующей стадией процесса окисления In при этом является диффузия ионов In^{3+} к границе поверхности оксидного слоя с окружающей средой, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках параболического и логарифмического законов (рис. 3). Ионы кислорода (O^{2-}) в приповерхностной области оксида индия (III) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области In_2O_3 появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии ($V_к^-$), наличие которых облегчает перемещение катионов In^{3+} от металла к внешней поверхности формируемой системы In – In_2O_3.

ВЫВОДЫ

1. По мере уменьшения толщины пленок индия (2 – 147 нм) и увеличения температуры (473 – 873 К) термообработки степень термического превращения пленок индия возрастает.

2. Установлены лимитирующие стадии процесса окисления при термической обработке наноразмерных пленок индия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Федоров П.И., Акчурин Р.Х.** Индий. М.: Наука. 2000. 276 с.;
Fedorov P.I., Akchurin R.Kh. Indium. M.: Nauka. 2000. 276 p (in Russian).
2. **Lokhande C.D., Barkschat A., Tributsch H.** // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. 2003. V. 79. N 3. P. 293–304.
3. **Логачева В.А., Григорян Г.С., Солодуха А.М.** // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 3. С. 366–371;
Logacheva V.A., Grigoryan G.S., Solodukha A.M. // Neorg. Mater. 2008. V. 44. N 3. P. 366-371 (in Russian).
4. **Геворкян В.А., Арутюнян В.М., Гамбарян К.М.** // Письма в "Журнал технической физики". 2008. Т. 34. № 2. С. 55–62;
Gevorkyan V.A., Arutyunyan V.M., Gambaryan K.M. // Pisma v Zurn. Tech. Fiziki. 2008. V. 34. N 2. P. 55–62 (in Russian).
5. **Белышева Т.В., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф.** // Журн. физич. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2312-2318;

Belysheva T.V., Spiridonova E.Yu., Gromov V.F. // Zhurn. Fizich. Khimii. V. 84. N 12. P. 2312-2318 (in Russian).
6. **Стриха В.И., Бузанева Е.В.** Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. М.: Радио и связь. 1987. 254 с.;
Strikha V.I., Buzaneva E.V. Physical principles of metal semiconductor contact reliability in integrated electronics. M.: Radio i Svyaz. 1987. 254 p (in Russian).
7. **Кубашевский О., Гопкинс Б.** Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1965. 429 с.;
Kubaschewski O., Hopkins B. Oxidation of metals and alloys. M.: Metallurgiya. 1965. 429 p (in Russian).
8. **Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В.** // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1539–1543;
Surovoiy E.P., Bin S.V., Borisova N.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. A. 2010. V. 84. N 8. P. 153 –1543 (in Russian).
9. **Борисова Н.В., Суровой Э.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 54–57;
Borisova N.V., Surovoiy E.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.Khim.Technol. 2009. V. 52. N 4. P. 54-57 (in Russian).
10. **Суровой Э.П., Бугерко Л.Н.** // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74–78;
Surovoiy E.P., Bugerko L.N. // Khimicheskaya Phizika. 2002. V. 21. N 7. P. 74-78 (in Russian).
11. **Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н.** // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15–20;
Surovoiy E.P., Titov I.V., Bugerko L.N. // Materialovedenie. 2005. N 7. P. 15–20 (in Russian).
12. **Бьюб Р.** Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ. 1962. 558 с.;
Bube R. Photoconductivity of solids. M.: IL. 1962. 558 p. (in Russian).
13. **Волькенштейн Ф.Ф.** Физико - химия поверхности полупроводников. М.: Наука. 1972. 399 с.;
Volkenshtein F.F. Physico-chemistry of semiconductors surface. M.: Nauka. 1972. 399 p. (in Russian).

Кафедра неорганической химии

УДК 621.355

А.А. Храмов, С.В. Гуров, О.Л. Козина, Ю.Л. Гунько, М.Г. Михаленко

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗРЯДА НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНОГО АККУМУЛЯТОРА С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ

(Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева)
e-mail: yeshome@yandex.ru

Приведены результаты компьютерного моделирования процесса разряда никель-железного аккумулятора с различными конструкциями положительного и отрицательного электродов.

Ключевые слова: ламельный железный электрод, прессованный железный электрод, ламельный оксидноникелевый электрод, металлокерамический оксидноникелевый электрод, модель, разряд, удельная емкость

Никель-железный аккумулятор представляет собой электрохимическую систему, в которой протекают сложные физико-химические процессы, сопровождающиеся изменениями степени окисленности активных веществ, концентрации электролита, проводимости активных масс и их структурных характеристик, кинетических возможностей электрохимических реакций. Все это оказывает весьма существенное влияние на работу реального аккумулятора и может быть учтено только при математическом моделировании происходящих в нем процессов.

В основу математического описания пористого (ламельного, прессованного, металлокерамического) электрода была положена одна из наиболее распространенных в настоящее время моделей – модель единичной поры. Согласно этой модели электрод представляется системой параллельных цилиндрических пор постоянного радиуса, пронизывающих электрод на всю его толщину. Электрохимический процесс происходит на поверхности этих пор по реакциям (1) для положительного и (2) – для отрицательного электродов [1]:

$$(+)\ NiOOH + H_2O + \bar{e} \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-, \quad (1)$$

$$(-)\ Fe + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow Fe(OH)_2. \quad (2)$$

При составлении моделей электродов были приняты следующие допущения [2, 3].

1. Не учитывались различия в конфигурации пор активной массы и форм активных частиц. Все поры принимались цилиндрическими. Для приближения модельных представлений о струк-

туре электрода к реальному пористому электроду в расчет вводился коэффициент извилистости пор.

2. Считалось, что ток в электролите переносится ионами K^+ или Na^+ и OH^-.

3. Принималось, что числа переноса отдельных ионов не зависят от концентрации электролита и его температуры.

4. Не рассматривались температурные градиенты при разряде пористого электрода.

Описание поведения оксидноникелевого электрода основывалось на следующих допущениях:

- не учитывалась миграция ионов водорода в твердой фазе вдоль поры электрода;
- текущая степень окисленности активного вещества оксидно-никелевого электрода моделировалась смесью NiO_2 и $Ni(OH)_2$.

Изменение температуры при разряде аккумулятора, используемое для вычисления проводимости электролита, коэффициента диффузии щелочи и протона в высших оксидах никеля, величины тока обмена реакции окисления железа, определялось из зависимостей, приводимых в [4].

Разряд положительного и отрицательного электродов различных конструкций в общем виде может быть описан системой уравнений (3):

$$\begin{cases} \dfrac{dC_{OH^-}}{d\tau} = \dfrac{d^2C_{OH^-}}{dx^2}\cdot\dfrac{D_щ П}{\beta^2} + \dfrac{V}{П}\cdot\dfrac{dC_{OH^-}}{dx} \pm \dfrac{t_{OH^-}}{z_{OH^-}F}\cdot\dfrac{di_{тв}}{Пdx}; \\ \dfrac{dE_p}{dx} = -\dfrac{1}{\chi_p^{эфф}}\cdot i_p + \dfrac{dE_{дифф}}{dx}; \\ \dfrac{dE_{тв}}{dx} = -\dfrac{1}{\chi_{тв}^{эфф}}\cdot i_{тв}; \\ E_p - E_{тв} = (R_п + R_{ох})j_p + E_н; \\ j_p = \dfrac{1}{S_{уд}}\cdot\dfrac{di_{тв}}{dx}; \end{cases} \qquad (3)$$

где $i_{тв} + i_p = I_p$ – для прессованного и металлокерамического электродов; $i_{тв} = -i_p$ – для ламельного электрода; C_{OH^-} – концентрация щелочи; τ – время разряда; $D_щ$ – коэффициент диффузии щелочи; $П$ – пористость электрода; β – коэффициент извилистости пор электрода; V – конвективный поток щелочи; t_i – число переноса иона OH^-; z_i – заряд иона OH^-; F – число Фарадея; $i_{тв}$ – ток, протекающий по твердой фазе; E_p – электрический потенциал в растворе; $\chi_p^{эфф}$ – эффективная электрическая проводимость раствора ($\chi_p^{эфф} = \chi_p П/\beta^2$, где χ_P – удельная электрическая проводимость раствора); $E_{дифф}$ – диффузионный потенциал; $E_{тв}$ – электрический потенциал в твердой части; $\chi_{тв}^{эфф}$ – эффективная электрическая проводимость твердой части ($\chi_{тв}^{эфф} = \chi_{тв}П/\beta^2$, где $\chi_{тв}$ – удельная электрическая проводимость твердой части); E_H – диффузионная поляризация; $R_П$ – фарадеевское сопротивление; $R_{ох}$ – общее сопротивление в оксидных пленках; j_p – плотность тока разряда; $S_{уд}$ – удельная поверхность; i_p – ток, протекающий по жидкой фазе; I_p – ток разряда.

Первое уравнение системы описывает изменение концентрации щелочи во времени. Второе уравнение описывает изменение электрического потенциала в растворе щелочи. Третье уравнение описывает изменение электрического потенциала в твердой части. Для ламельного электрода $i_{тв} = -i_p$, так как разрядный ток проходит сначала через ламель электрода вглубь электрода по раствору, а затем возвращается к ламели, но уже по твердой фазе, а для прессованного и металлокерамического $i_{тв} + i_p = I_p$, так как разрядный ток проходит одновременно и по раствору внутри электрода и по твердой части. Разрядный ток для ламельного электрода задается из граничных условий: $i_{ТВ}\big|_{X=0} = I_P$.

Граничные условия для расчета токов и концентраций электролита в электродах аналогичны приводимым в [2]. Так как концентрационные изменения в электродах в результате протекания реакций (1) и (2) оказывают влияние друг на друга, концентрация щелочи у поверхности положительного и отрицательного электродов определяется из условия неразрывности потока вещества через границы железный электрод/межэлектродное пространство/оксидноникелевый электрод [2]. При моделировании электродов ламельной конструкции необходимо дополнительно учитывать изменение концентрации щелочи на границе активная масса/ламельная лента, а так же на границе ламельная лента/электролит [2].

Разрядное напряжение никель-железного аккумулятора рассчитывалось по уравнению (4), приведенному в [4]:

$$U_P = E + \eta_+ - \eta_- - \Delta U_{OM} - E_{дифф}, \qquad (4)$$

где E – ЭДС заряженного никель-железного аккумулятора; η_-, η_+ – поляризации железного и оксидно-никелевого электродов; ΔU_{OM} – омическое падение напряжения в контактах и сепараторе; $E_{дифф}$ – диффузионный потенциал в сепараторе.

Текущее значение поляризации η вычислялось по уравнениям:

для ламельного электрода (5)

$$\eta = \left(\dfrac{1}{\chi_p^{эфф}}\bigg|_{x=0}\Delta x + \dfrac{1}{\chi_{тв}^{эфф}}\bigg|_{x=0}\Delta x + \dfrac{П_{лам}\delta}{\chi}\right)I_p + (R_п + R_{OX})j\big|_{x=0} -$$

$$-\frac{RT}{F}\sum_{i=1}^{i}\frac{t_i}{z_i}ln\frac{C_{об}}{C_o}\bigg|_{x=0}+E_H\big|_{x=0}, \qquad (5)$$

где $П_{лам}$ – степень перфорации ламели; δ – толщина ламельной ленты; $C_{об}$ – концентрация щелочи в межэлектродном пространстве; C_o – концентрация щелочи внутри электрода; E_H – диффузионная поляризация; t_i – число переноса i-го иона (K^+ или Na^+ и OH^-); z_i – заряд i-го иона,

$$j=-\frac{1}{S_{уд}}\frac{di_{тв}}{dx}\bigg|_{x=0}, \qquad (6)$$

для безламельного электрода (7)

$$\eta=\left(\frac{1}{\chi_p^{эфф}}\bigg|_{x=0}\Delta x\right)I_p+(R_n+R_{OX})j\big|_{x=0}-\frac{RT}{F}\sum_{i=1}^{i}\frac{t_i}{z_i}\ln\frac{C_{об}}{C_o}\bigg|_{x=0}+$$

$$+E_H\big|_{x=0}+\int_0^L\frac{1}{\chi_{тв}^{эфф}}i_{тв}dx. \qquad (7)$$

Программная реализация разработанной математической модели аккумулятора осуществлялась в визуальной среде программирования Delphi 6.0 [5-8]. Результаты расчетов по разработанным математическим моделям сравнивались с результатами лабораторных исследований разряда экспериментальных аккумуляторов. Расхождение экспериментальных и расчетных данных не превышает 7-8 % (рис. 1).

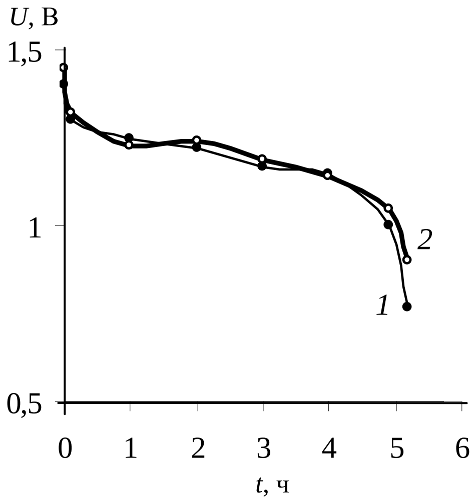


Рис. 1. Расчетное *1* и экспериментальное *2* изменения величин разрядного напряжения аккумулятора с ламельными электродами. Плотность тока разряда 8,1 мА/см^2

Fig. 1. Computed 1 and experimental 2 changes of discharge voltage of accumulator with lamellar electrodes. Discharge current density is 8.1. mA/cm^2

Согласно проведенным расчетам и экспериментальным исследованиям при использовании ламельного оксидноникелевого электрода толщиной 4 мм это условие соблюдается при толщине отрицательного безламельного электрода более 2 мм.

На рис. 2 представлены графики изменения величины разрядных напряжений моделей аккумуляторов с разными типами железных электродов.

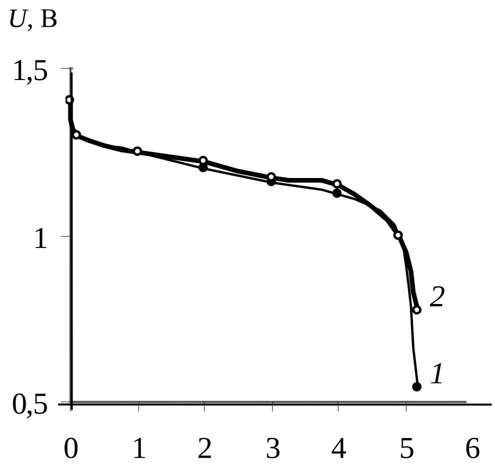


Рис. 2. Изменения величины разрядных напряжений моделей аккумуляторов. *1* – с прессованным железным и ламельным оксидно-никелевым электродами; *2* – с ламельным железным и ламельным оксидно-никелевым электродами. Плотность тока разряда 8,1 мА/см^2

Fig. 2. Changes of discharge voltages of accumulators model. 1 – with extruded iron and lamellar oxide nickel electrodes. 2 – with lamellar iron and lamellar oxide nickel electrodes. Discharge current density is 8.1 mA/cm^2.Thickness of extruded iron electrode is 2 mm.Thickness of lamellar iron electrode is 2.7 mm

Разрядные характеристики положительных электродов не зависят от конструкции отрицательных электродов. Отрицательный электрод ламельного типа имеет более стабильное разрядное напряжение по сравнению с прессованным железным электродом. Такая стабильность разрядного потенциала ламельного электрода связана с большей пористостью активной массы и, как следствие, с облегчением доставки щелочи в зону реакции, как из глубинных зон, так и из внеэлектродного пространства. Применение металлокерамических оксидно-никелевых электродов на средних режимах разряда позволяет увеличить среднее разрядное напряжение на 20–30 мВ.

Повышение разрядной плотности тока наиболее значительно сказывается на характеристиках НЖ-аккумулятора с ламельными оксидно-никелевыми электродами. В этом случае потери емкости составляют около 40%. При использовании металлокерамического оксидноникелевого электрода потеря емкости НЖ-аккумулятора составляет всего 7–8%.

Расчетные удельные емкости электродных блоков с различными конструкциями электродов показывают, что наименьшей удельной емкостью обладают блоки с ламельными положительными и отрицательными электродами. Применение прессованного железного электрода повышает удельные емкостные характеристики примерно на 5%. Более значительные удельные емкости блоков можно получить с применением металлокерамических оксидноникелевых электродов. Использование металлокерамических электродов совместно с железными электродами ламельной конструкции позволяет повысить удельную емкость блока до 0.091 А·ч/см ^{3}, а с прессованными железными электродами до – 0.100 А·ч/см^3. Это примерно на 30–35% выше, чем для блоков с ламельными железными и оксидноникелевыми электродами.

Таким образом, разработанная модель разряда никель-железного аккумулятора позволяет прогнозировать емкостные характеристики источников тока с различными типами электродов и, соответственно, значительно сокращает проведение исследовательских работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Томилов А.П.** Прикладная электрохимия. М.: Химия. 1984. 250 с;
Tomilov A.P. Applied electrochemistry. M.: Khimiya. 1984. 250 p. (in Russian).
2. **Гуров С.В.** Макрокинетические закономерности разряда пористых электродов никель-железных аккумуляторов. Дис. … к.т.н. Нижний Новгород.: Нижегородский гос. технич. ун-т. 2009;
Gurov C.V. A macro kinetics of discharge of porous electrodes of nickel-iron accumulators. Candidate dissertation for technical science. Nizhniy Novgorod.: Nizhniy Novgorod State Technical University. 2009 (in Russian).
3. **Гуров С.В., Гунько Ю.Л., Козина О.Л., Михаленко М.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 93-96;
Gurov S.V., Gunko Yu.L., Kozina O.L., Mikhalenko M.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 93-96 (in Russian).
4. **Козина О.Л.** Разработка НЖ-аккумуляторов с повышенными удельными характеристиками. Дис. … к.т.н. Нижний Новгород.: Нижегородский гос. технич. ун-т. 1998;
Kozina O.L. Development of nickel-iron accumulator with higher specific patameters. Candidate dissertation for technical science. Nizhniy Novgorod.: Nizhniy Novgorod State Technical University. 1998 (in Russian).
5. **Хомоненко А.Д.** Delphi 7. СПб.: БХВ-Петербург. 2008. 1216 с.;
Khomonenco A.D. Delphi 7. St. P.: BHV-Petesburg. 2008. 1216 p. (in Russian).
6. **Тюкачёв Н.А., Рыбак К.С., Михайлова Е.Е.** Программирование в Delphi для начинающих. СПб.: БХВ-Петербург. 2007. 672 с.;
Tyukachyov N.A., Rebak K.C., Michaiylova E.E. A programming in Delphi. For beginners. St. P.: BHV-Petesburg. 2007. 672 p. (in Russian).
7. **Вержбицкий В.М.** Численные методы. М.: ООО «Изд. дом «ОНИКС 21 век». 2005. 400 с.;
Verzhbitskiy V.M. Numerical methods. M.: OOO «Izd. dom «ONIKS 21 century». 2005. 400 p. (in Russian).
8. **Волков Е.А.** Численные методы. М.: Наука. 1987. 250 с.;
Volkov E.A. Numerical methods. M.: Nauka. 1987. 250 p. (in Russian).

Кафедра технологии электрохимических производств

УДК 504.064.4:658.567

В.В. Егоров, Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская

ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ И НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

(Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина)
e-mail: ecos123@mail.ru

Представлены результаты по извлечению гидроксида никеля $Ni(OH)_2$ из никельсодержащего гальваношлама и использования его в качестве положительного электрода для никель-кадмиевых аккумуляторов.

Ключевые слова: гальваношлам, гидроксид никеля, электрод аккумулятора

Экологическая система нашей планеты стоит перед угрозой деградации. Это парниковый эффект, дефицит кислорода и озоновые дыры, кислотные дожди, губительные концентрации радиоактивных изотопов, накопление твердых отходов, приводящих к химическому загрязнению почвы, воды и пищевых продуктов.

По утверждению британского журнала The Economist, твердые отходы – это экологическая проблема, вызывающая наибольшую озабоченность жителей развитых стран [1].

С начала девяностых годов в России начали активно заниматься утилизацией гальваношламов (ГШ), которые ежегодно в количестве тысяч тонн концентрируются на промышленных предприятиях и в шламонакопителях гальванических производств. Миллионы тонн гальваноотходов, уже имеющихся и постоянно образующихся, содержат до 30% ценных цветных металлов (Cr, Ni, Fe, Zn и др.) [2, 3], относящихся к классу тяжелых металлов, и выбрасываются в лучшем случае на свалки, а часто на рельеф или в канализацию. К сожалению, до сих пор доминирует взгляд на ГШ только как на экологически вредные отходы, что и определяет пути их ликвидации – использование как компонентов стройматериалов, керамики, асфальтовых смесей и др. [4-7]. Это приводит к безвозвратным потерям в больших количествах дорогостоящих компонентов ГШ – тяжелых цветных металлов. Их суммарная годовая стоимость составляет десятки миллионов долларов США. Согласно котировке «СЕТТЛМЕНТ» цены на цветные металлы неуклонно растут [8] и составляют в долл. США за 1 т. металла: никель ~ 38 тыс., цинк ~ 3,8 тыс., олово ~ 9.7 тыс., свинец ~ 1,5 тыс. Учитывая, что соединения тяжелых металлов в земной коре зачастую составляют десятые и даже тысячные доли процента, перспективно использование ГШ для получения чистых металлов или их оксидов и их последующее применение в различных отраслях народного хозяйства [9, 10].

На данном этапе планируется создание региональных центров по комплексной переработке ГШ, обслуживающих гальванические и другие производства отдельных регионов [9]. Эта задача является актуальной, так как полностью избежать образования ГШ не удастся и в будущем. Границы обслуживаемых регионов будут определяться, исходя из количества образующихся гальваношламов. Экономически целесообразно организовывать центры мощностью от 10 т в сутки и выше. При этом одновременно решается социальная задача по созданию новых рабочих мест.

Саратовская область входит в десятку индустриально развитых регионов России, где имеются старейшие предприятия машиностроительного профиля (ОАО «Тролза», ОАО «Трансмаш», ООО «Сигнал-недвижимость», ОАО «Роберт-Бош-Саратов» (бывший «Энгельсский завод запальных свечей»), Саратовский приборомеханический завод и др.) с крупными гальваническими цехами и участками, на территории которых накоплено и образуется большое количество гальваноотходов. В связи с этим проблема квалифицированной утилизации этих отходов весьма актуальна и своевременна.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности извлечения из никельсодержащих гальваношламов предприятия ОАО «Роберт-Бош-Саратов» гидроксидов никеля для изготовления электродов химических источников тока (никель-кадмиевые Ni-Cd и никель-железные Ni-Fe аккумуляторы).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована возможность получения гидроксида никеля $Ni(OH)_2$ методом кислотно-щелочного растворения-осаждения из никельсодержащего гальваношлама ОАО «Роберт–Бош-Саратов» и использования его в качестве активной массы положительного электрода (катода) никель-кадмиевого аккумулятора. ГШ имеет в своем составе компоненты, определенные в аккредитованной лаборатории предприятия ОАО «Роберт-Бош-Саратов» (табл. 1).

Таблица 1

Состав шламового осадка после ванны никелирования
***Table 1.* The composition of the sludge sediment after nickel plating bath**

Показатель	Влажность	Ионы цинка	Ионы меди	Ионы никеля	Ионы железа	Хлорид-ионы
Содержание, %	62	0,58	0,003	44	0,67	Ниже предела обнаружения

На начальной стадии проводили предварительное растворение исходного ГШ в концентрированной серной кислоте (доводили pH до 3). После отделения растворимых в кислоте сульфатов металлов от нерастворимых веществ (глинистые минералы, песок и др.), полученный маточный раствор обрабатывали 40 % раствором щелочи NaOH.

Последовательный ряд осаждения гидроксидов металлов из кислого раствора приведен в табл. 2 [2].

Таблица 2

Последовательный ряд осаждения гидроксидов из кислого раствора [2]
***Table 2.* The consistent series of precipitation of hydroxides from acidic solution [2]**

Ион	Fe(III)	Al(III)	Zn(II)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(II)	Pb(II)	Ni(II)	Mn(II)	Mg(II)
pH	2,0	4,1	5,2	5,28	5,3	5,5	6,0	7,7	8,5-8,8	10,5

При добавлении щелочи при pH 5,0-5,5 образовывалось незначительное количество осадка (гидроксиды цинка, железа и меди), которые удаляли из раствора. При достижении pH ~7,7 происходило образование светло-зеленых комочков гидроксида никеля, их отделяли путем фильтрования.

Удаление избыточной влаги из осадка осуществляли при температуре 155°С. Для определения состава выделенных веществ проводили дериватографический анализ образцов. Плотность выделенного вещества составляла 3,96 - 4,12 г/см^3. Плотность гидроксида никеля по ГОСТ составляет 4,09 - 4,10 г/см^3. Таким образом, было получено подтверждение состава выделенного вещества. Выделенный $Ni(OH)_2$ в своем составе содержал остаточные количества исходных компонентов гальваношлама (табл. 3).

Таблица 3

Данные дериватографического анализа образцов гидроксида никеля

***Table 3.* A derivatographic analysis of nickel hydroxide samples**

Наименование компонента	Количество, масс. %	Количество, масс.% по ГОСТ
Ni	60,9	не <58,5
влага	3,5-3,6	0,5-5,4
Cu/Ni	0,008	не >0,015
Mg/Ni	0,120	не >0,15
Fe/Ni	0,108	не >0,12
Механические примеси	-	-

Выделенный гидроксид, удовлетворяющий требованиям ГОСТ использовали для изготовления катодов никель-кадмиевых аккумуляторов. Исследование химического состава вещества после предварительной подготовки, изготовление опытных образцов электродов и макетные испытания проводили в лаборатории завода «Автономные источники тока» г. Саратова.

Ситовой метод анализа позволил установить, что 94,2 % частиц гидроксида имели размер менее 15 мкм, что позволяет рекомендовать его для изготовления электродов без предварительного измельчения.

Таблица 4

Анализ активной массы катода никель-кадмиевого аккумулятора

***Table 4.* Analysis of active mass of cathode of nickel-cadmium accumulator**

Вещество	Ni+Co	Co/Ni+Co	C	Ba/Ni+Co	Fe/Ni+Co	Mg/Ni+Co	Влага
Количество,%	34,4	2,4	18,4	2,6	1,6	0,06	9,1

Выделенный сульфатно-щелочным методом гидроксид никеля характеризуется высоким содержанием сульфат-ионов, поэтому перед изготовлением электродов его тщательно отмывали дистиллированной водой методом декантации. Изготовленный на основе гидроксида никеля электрод был выполнен в виде ламели по стандартной методике.

Для определения электрохимической активности $Ni(OH)_2$ готовили активную массу типа КН, KL. Состав активной массы приведен в табл. 4.

Испытания электродов проводили в электролите состава КОН (плотность 1,19-1,21 г/см^3) + 10 г/л LiOH. Проводили формировку электродов и фиксировали разрядную емкость (рисунок *а*) в течение 100 циклов производственным режимом: заряд 200 мА в течение 12 ч, разряд 140 мА – до напряжения 1,58 В. Коэффициенты использования никеля в положительной массе электродов типа КН, KL, изготовленных из гидроксида никеля, полученного из ГШ приведены на рисунке *б*.

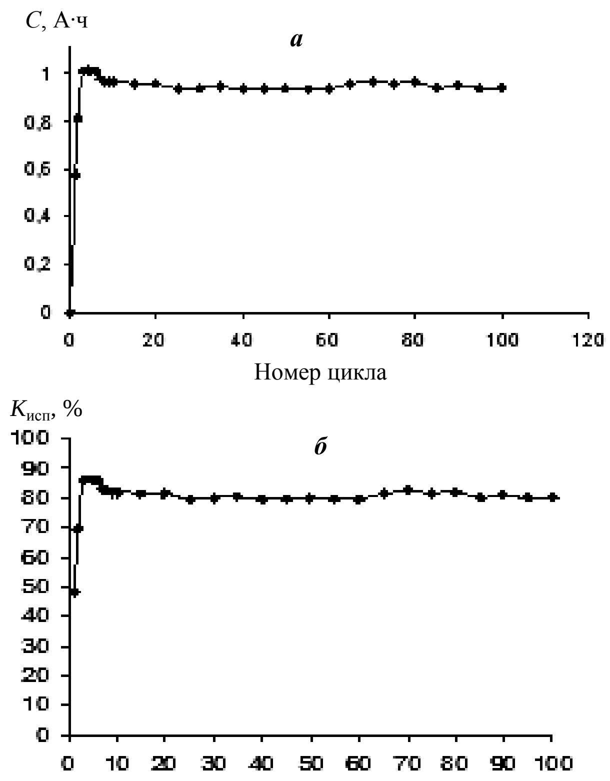


Рис. Зависимость длительности циклирования положительной активной массы электродов типа КН, KL, изготовленных из гидроксида никеля на электрохимические характеристики: а – емкость активной массы; б - коэффициент использования никеля

Fig. The dependence of duration of cyclization the positive active mass of electrodes KH and KL types made from the nickel hydroxide on the electrochemical parameters: a – capacity of the active mass; б – coefficient of nickel using

Результаты проведенных макетных испытаний при формировке электродов показали, что емкость катодов постепенно увеличивалась с циклированием. Если на первых двух циклах ее величина составляла 0,573 – 0,821 А·ч и характеризовалась низким коэффициентом использования ($K_{исп}$=48,7 и 69,6% соответственно), то на последующих циклах (3-100) эффективность циклирования составила 83 – 87 %. Полученные результаты свидетельствуют о стабильной работе электродной активной массы и позволяют рекомендовать выделенный гидроксид никеля для изготовления катодов перезаряжаемых источников тока. Для повышения удельных характеристик электрода планируется модифицирование активной массы введением в ее состав добавок – активаторов, или путем физико-химических воздействий [11, 12].

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что отходы гальванических производств могут после переработки успешно использоваться в качестве активной массы катодов щелочных аккумуляторов, отличающихся достаточно высокими эксплуатационными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гринин А.С., Новиков В.Н.** Промышленные и бытовые отходы: хранение, утилизация, переработка. Учеб. пособие. М.: ФАИР-ПРЕСС. 2002. 332 с.;
   Grinin A.S., Novikov V.N. Industrial and domestic wastes: keeping, utilization, recycling. Textbook. M.: FAIR-PRESS.2002. 332 p. (in Russian).
2. **Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С.** Техника защиты окружающей среды. М.: Химия. 1989. 512 с.;
   Rodionov A.I., Klushin V.N., Torocheshnikov N.S. Technique of the environmental protection. M.: Khimiya. 1989. 512 p. (in Russian).
3. **Егоров В.В., Лазарева Е.Н., Ольшанская Л.Н.** // Актуальные проблемы электрохимической технологии: материалы Междунар. конф. г. Энгельс 25-28 апреля 2011 г. Саратов: СГТУ. 2011. Т. 2. С. 245-248;
   Egorov V.V., Lazareva E.N., Olshanskaya L.N. // Actual problems of electrochemical technologies: materials of International Conf. Engels 25-28 april 2011.Saratov: SSTU, 2011. V. 2. P. 245-248 (in Russian).
4. **Лазарева Е.Н., Ольшанская Л.Н., Егоров В.В., Стриженко А.А.** // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного ун-та: сб. научн. трудов - Харьков: ХНАДУ. 2011. Вып. 52. С. 83 – 87;
   Lazareva E.N., Olshanskaya L.N., Egorov V.V., Strizhenko A.A. // Bulletin of Kharkiv national automobile and highway university: collection of scientific works. Kharkiv: KhNAHU. 2011. N 52. P. 83-87 (in Russian).
5. **Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Панова Л.Г.** // Экология и промышленность России. 2005. Март. С. 38 – 39;
   Plakunova E.V., Tatarintseva E.A., Panova L.G. // Ekoligiya i Promyshlennost Rossii. 2005. March. P. 38-39 (in Russian).
6. **Лазарева Е.Н., Ольшанская Л.Н., Егоров В.В., Сорокин А.А.** // Журнал «Ползуновский вестник». 2011. № 4-2. С. 203–206;
   Lazareva E.N., Olshanskaya L.N., Egorov V.V., Sorokin A.A. // Zhurnal «Polzunovskiy vestnik». 2011. N 4-2. P. 203-206 (in Russian).
7. **Марьин В.К., Кузнецов Ю.С., Новокрещенов С.Ю.** // Экология и промышленность России. 2005. Май. С 28–33;
   Mar'in V.K., Kuznetsov Yu.S., Novokreshchenov S.Yu. // Ekoligiya i Promyshlennost Rossii. 2005. May. P. 28-33 (in Russian).
8. **Бурмистров В.А.** // Экология и промышленность России. 2000. Март. С. 33–34;
   Burmistrov V.A. // Ekoligiya i Promyshlennost Rossii. 2000. March. P. 33-34 (in Russian).
9. **Козлов В.В., Запарий М.М., Верболь С.В.** // Экология и промышленность России. 1999. Сентябрь. С. 15-16;
   Kozlov V.V., Zapariy M.M., Verbol S.V. // Ekoligiya i Promyshlennost Rossii. 1999. September. P. 15-16 (in Russian).
10. **Ольшанская Л.Н., Лазарева Е.Н., Егоров В.В.** // Вестник Казанского национального исследовательского технологического ун-та (КНИТУ). 2012. № 3. С. 41-47;
    Olshanskaya L.N., Lazareva E.N., Egorov V.V. // Vestnik Kazanskogo Natsionalnogo Universiteta. 2012. N 3. P. 41-47 (in Russian).
11. **Ольшанская Л.Н., Лазарева Е.Н., Ольшанская А.А., Клепиков А.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 56-61;
    Olshanskaya L.N., Lazareva E.N., Olshanskaya A.A., Klepikov A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 2. P. 56-61 (in Russian).
12. **Ольшанская Л.Н., Ничволодин А.Г., Ольшанская А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 18-23;
    Olshanskaya L.N., Nichvolodin A.G., Olshanskaya A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 2. P. 18-23 (in Russian).

Кафедра экологии и охраны окружающей среды

УДК 678.84

О.Г. Хелевина, А.С. Малясова

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ ЖИДКИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНДИОЛОВ

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

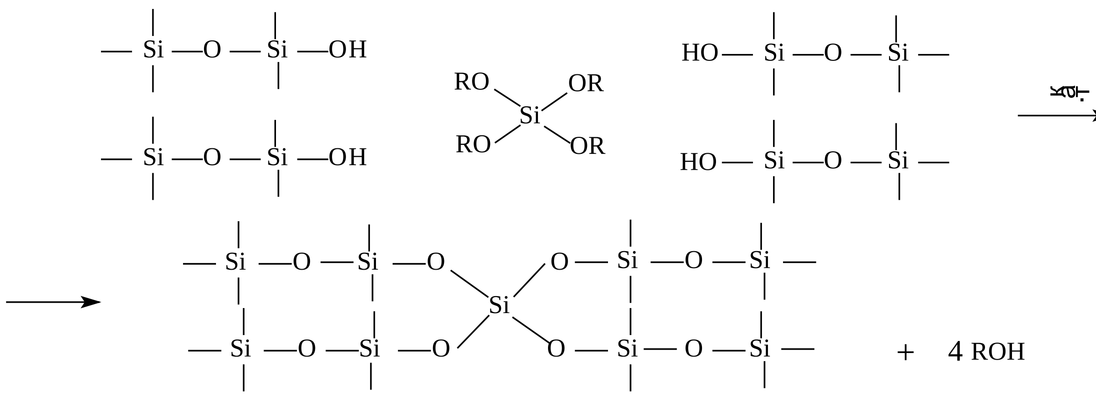
Изучена кинетика низкотемпературной вулканизации жидких низкомолекулярных силоксановых каучуков СКТН с концевыми силанольными группами (полидиметилсилоксандиолов) в присутствии оловоорганических катализаторов. Реакция структурирования каучуков СКТН описывается кинетическим уравнением первого порядка. Рассчитаны эффективные константы скорости при 20 – 40°С и величины энергий активации процесса, высказаны соображения о механизме реакции.

Ключевые слова: полидиметилсилоксандиолы, кинетика, вулканизация

Низкотемпературная вулканизация жидких полидиметилсилоксандиолов находит широкое практическое применение [1-3]. Кремнийорганические резины, полученные методом холодной вулканизации, наносят на металлы, пластмассы, органические каучуки, бумагу, дерево, металлическую проволоку и стеклоткань. Композиции на основе жидких каучуков СКТН, отверждаемые методом холодной вулканизации, используют в авиационной и космической технике, в строительстве, автомобильной, в электро- и радиотехнической промышленности, в медицине. С помощью кремнийорганических композиций, вулканизующихся на холоду, придают антиадгезионные свойства ремням и лентам.

Несмотря на широкое практическое применение низкотемпературной вулканизации жидких полидиметилсилоксандиолов, эта реакция остается малоизученной, особенно в присутствии оловоорганических катализаторов. В [4] содержатся отрывочные сведения о кинетических закономерностях процесса, что не дает возможности сделать обоснованные выводы о ее механизме.

Низкотемпературная вулканизация или отверждение жидких силоксановых каучуков СКТН осуществляется методом конденсации по схеме (1) [1]:



(1)

R–Alk, COR и другие функциональные группы, способные гидролизоваться.

Однако схема 1 отражает лишь конечный результат низкотемпературной вулканизации жидких каучуков СКТН. Реакция имеет ступенчатый характер, и при комнатной температуре сначала образуются растворимые полимеры [3]. В связи с этим, изучение кинетики низкотемпературной вулканизации жидких силоксановых каучуков СКТН и влияния различных оловоорганических катализаторов на скорость химических превращений полидиметилсилоксандиолов явились в данной работе предметом исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве структурирующих соединений использовали тетраэтоксисилан, представляющий собой полный эфир *орто*-кремниевой кислоты $Si(OC_2H_5)_4$, а также частично гидролизованный эфир - этилсиликат – 40; катализатором служили октоат олова, дибутилдилауринат олова, дибутилдикаприлат олова, диэтилдикаприлат олова.

Композиции готовили путем смешения жидкого низкомолекулярного каучука СКТН, структурирующего соединения и оловоорганического катализатора до образования гомогенной массы. Содержание структурирующего соединения в композиции составляло 3 мас. %, а количество оловоорганического катализатора варьировали от 0 до 0.5 мас. %. Определение содержания гель-фракции в отвержденных силоксановых пленках проводили по методике [5].

Кинетика вулканизации жидких полидиметилсилоксандиолов полисилоксановых каучуков СКТН-А и СКТН-Б была изучена при температурах 20, 30 и 40°С. Если принять содержание золь-фракции в начале вулканизации за единицу и обозначить через p (%), содержание гель-фракции в отверждаемых образцах в момент времени τ, скорость образования последней составит $dp/d\tau$, и процесс вулканизации жидких каучуков можно представить уравнением:

$$\frac{dp}{d\tau} = k_{эф}\left(1 - \frac{p}{100}\right) \qquad (2)$$

Интегрирование уравнения дает:

$$-\lg\left(1 - \frac{p}{100}\right) = \frac{k_{эф}\tau}{2.203}, \qquad (3)$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости структурирования каучуков, $с^{-1}$, τ – продолжительность структурирования, с.

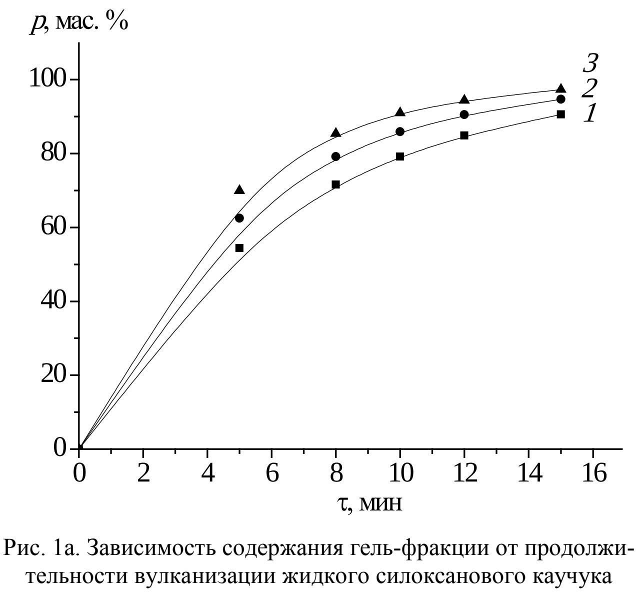


Рис. 1а. Зависимость содержания гель-фракции от продолжительности вулканизации жидкого силоксанового каучука СКТН, содержащего 3 мас. % тетраэтоксисилана и 0.1 мас. % диэтилдикаприлата олова, при температуре (°С): *1* – 20; *2* – 30; *3* – 40

Fig. 1a. Dependence of gel-fraction content on the time for siloxan rubber SKTN structurization containing 3 mas. % of tetraethoxysilane and 0.1 mas. % of tin diethylcaprilate at temperatures (°C): *1* – 20; *2* – 30; *3* – 40

На рис. 1 а представлена зависимость содержания гель-фракции от продолжительности вулканизации жидкого силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 3 мас. % тетраэтоксисилана и 0.1 мас. % диэтилдикаприлата олова при температурах 20, 30 и 40°С. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых реакции вулканизации каучука СКТН-А, содержащего вышеуказанные соединения, представлены на рис. 1 б. Реакция вулканизации каучука СКТН-А описывается кинетическим уравнением первого порядка для необратимых реакций. Аналогичные закономерности наблюдаются и для реакции низкотемпературной вулканизации жидкого низкомолекулярного каучука СКТН-Б, а также для вулканизации каучуков СКТН в присутствии других оловоорганических катализаторов – дибутилдикаприлата, дибутилдилаурината и октоата олова.

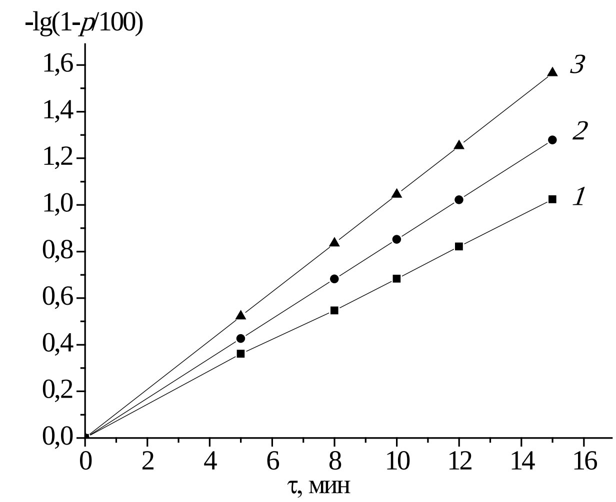


Рис. 1б. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых реакции вулканизации каучука СКТН-А, содержащего 3 мас. % тетраэтоксисилана и 0.1 мас. % диэтилдикаприлата олова, при температуре (°С): *1* – 20; *2* – 30; *3* – 40

Fig. 1б. Logarithmic anamorphosis of kinetic curves of siloxan rubber SKTN-A structurization containing 3 mas. % of tetraethoxysilane and 0.1 mas. % of tin diethylcaprilate at temperatures (°C): *1* – 20; *2* – 30; *3* – 40

В табл. 1 приведены эффективные константы скорости вулканизации жидких низкомолекулярных каучуков СКТН-А и СКТН-Б при температурах 20, 30 и 40°С, рассчитанные по уравнению (3). Согласно данным табл. 1, композиции на основе жидкого силоксанового каучука СКТН-А вулканизуются с большей скоростью, чем композиции на основе жидкого каучука СКТН-Б. Это объясняется значительной вязкостью последнего и меньшим содержанием в нем силанольных групп Si-OH, по которым происходит поликонденсация.

В работе установлено, что каталитическая активность оловосодержащих соединений увеличивается в ряду: октоат олова < дибутилдилауринат олова < дибутилдикаприлат олова < диэтилдикаприлат олова.

Таблица 1

Эффективные константы скоростей вулканизации силоксановых каучуков СКТН

***Table 1.* The apparent constants of siloxan rubbers SKTN structurization**

Марка каучука	Отвердитель	Температура вулканизации, °C	$k_{эф} \cdot 10^3$, $с^{-1}$ при вулканизации с катализатором			
			Диэтилдикаприлат олова, 0.1 мас. %	Дибутилдикаприлат олова, 0.1 мас. %	Дибутилдилауринат олова, 0.1 мас. %	Октоат олова, 0.1 мас. %
СКТН-А	тетраэтоксисилан	20	2.62	2.13	1.76	1.02
СКТН-А	тетраэтоксисилан	30	3.27	2.71	2.25	1.35
СКТН-А	тетраэтоксисилан	40	4.01	3.36	2.83	1.75
СКТН-А	этилсиликат-40	20	3.34	2.72	1.87	1.14
СКТН-А	этилсиликат-40	30	4.09	3.37	2.35	1.49
СКТН-А	этилсиликат-40	40	4.95	4.12	2.91	1.92
СКТН-Б	тетраэтоксисилан	20	2.05	1.67	1.35	0.784
СКТН-Б	тетраэтоксисилан	30	2.56	2.12	1.74	1.05
СКТН-Б	тетраэтоксисилан	40	3.16	2.65	2.23	1.38
СКТН-Б	этилсиликат-40	20	2.60	2.13	1.51	0.877
СКТН-Б	этилсиликат-40	30	3.20	2.66	1.91	1.16
СКТН-Б	этилсиликат-40	40	3.90	3.27	2.38	1.51

Примечание: ошибка в определении гель-фракции 5-7%

Note: gel fraction determination error is 5-7%

Таблица 2

Величины энергий активации низкотемпературной вулканизации жидких силоксановых каучуков СКТН

***Table 2.* The activation energies of low-temperature structurization of siloxan rubbers SKTN**

Марка каучука	Отвердитель	E, кДж/моль в присутствии катализатора			
		диэтилдикаприлат олова, 0.1 мас. %	дибутилдикаприлат олова, 0.1 мас. %	дибутилдилауринат олова, 0.1 мас. %	октоат олова, 0.1 мас. %
СКТН-А	тетраэтоксисилан	16	17	18	21
СКТН-А	этилсиликат-40	15	16	17	20
СКТН-Б	тетраэтоксисилан	17	18	19	22
СКТН-Б	этилсиликат-40	16	17	18	21

Катализаторы, содержащие четырехвалентное олово, обладают большей каталитической активностью по сравнению с соединениями двухвалентного олова.

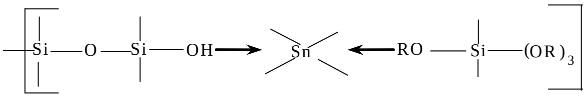
Каталитическая активность соединений общей формулы $R_2Sn(OCOR')_2$, где R – CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9; R′ – $OCOCH_3$, $OCOC_4H_9$, $OCOC_7H_{15}$, $OCOC_{17}H_{35}$ увеличивается по мере уменьшения длины алкильного и ацильного радикала.

Композиции, содержащие в качестве отвердителя этилсиликат-40, вулканизуются с большей скоростью по сравнению с композициями, содержащими тетраэтоксисилан.

В табл. 2 приведены энергии активации реакции низкотемпературной вулканизации жидких силоксановых каучуков СКТН-А и СКТН-Б. Из табл. 2 видно, что энергии активации реакции невысоки, причем с увеличением каталитической активности оловоорганических катализаторов эти значения энергий активации закономерно снижаются. Низкие значения энергий активации низкотемпературной вулканизации связаны с лабильностью используемых оловоорганических катализаторов, которые взаимодействуют со структурирующим силоксановым мономером с образованием станносилоксана [6], обладающего большей реакционной способностью по сравнению с силоксановыми отвердителями: этилсиликатом-40, тетраэтоксисиланом и др. [7].

Высокая реакционная способность станносилоксанов объясняется большей полярностью связей Sn-O и большой способностью олова к координации [8-11]. При взаимодействии жидких силоксановых каучуков с реакционноспособными станносилоксанами происходит отверждение каучуков с выделением спирта.

Из [1, 4] следует, что на первой стадии при смешении полидиметилсилоксандиолов со структурирующими агентами и оловоорганическим катализатором при комнатной температуре образуется промежуточный донорно-акцепторный комплекс (4):



(4)

По данным инфракрасной спектроскопии при смешении компонентов характеристическая полоса поглощения силанольной группы смещается от 3690 $см^{-1}$ до 3300 $см^{-1}$, что объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса (4). Далее при вулканизации комплекс (4) подвергается перегруппировке по схеме (1) с образованием вулканизованного полисилоксана. При этом выделяется спирт, регенерируется катализатор, а в инфракрасном спектре вулканизованного полисилоксана исчезает полоса поглощения в области 3300 $см^{-1}$.

Первый порядок реакции по гель-фракции (вулканизованному полисилоксану) свидетельствует о том, что перегруппировка комплекса (4) по схеме (1) является лимитирующей стадией реакции низкотемпературной вулканизации полидиметилсилоксандиолов.

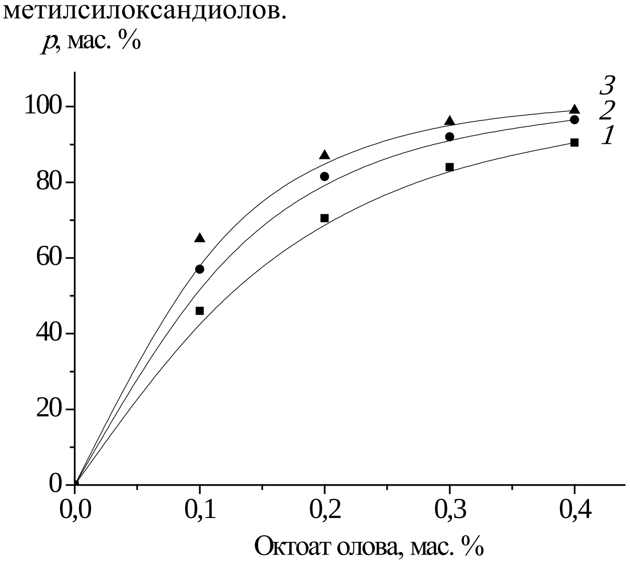


Рис. 2а. Зависимость содержания гель-фракции при вулканизации жидкого силоксанового каучука СКТН, содержащего 3 мас. % тетраэтоксисилана, от количества катализатора – октоата олова при температуре (°С): *1* – 20; *2* – 30; *3* – 40. Продолжительность вулканизации 10 мин

Fig. 2a. Dependence of gel-fraction content on amount of catalyst – tin octoat at siloxan rubber SKTN structurization containing 3 mas. % of tetraethoxysilane at temperatures (°C): *1* – 20; *2* – 30; *3* – 40. Vulcanization time is 10 min

Изучено влияние концентрации катализатора на процесс низкотемпературной вулканизации полидиметилсилоксандиолов. Исследование проводили на жидком низкомолекулярном каучуке СКТН-А. В качестве катализаторов были выбраны октоат олова и дибутилдилауринат олова. На рис. 2 а приведены зависимости содержания гель-фракции при вулканизации силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 3 мас. % тетраэтоксисилана, от содержания катализатора – октоата олова 20, 30 и 40°С и продолжительности вулканизации 10 мин. Обнаружено, что с увеличением концентрации октоата олова в 4 раза содержание гель-фракции возрастает не более, чем в 2 раза. Представленные на рис. 2 б логарифмические анаморфозы кинетических кривых иллюстрируют первый порядок реакции по катализатору.

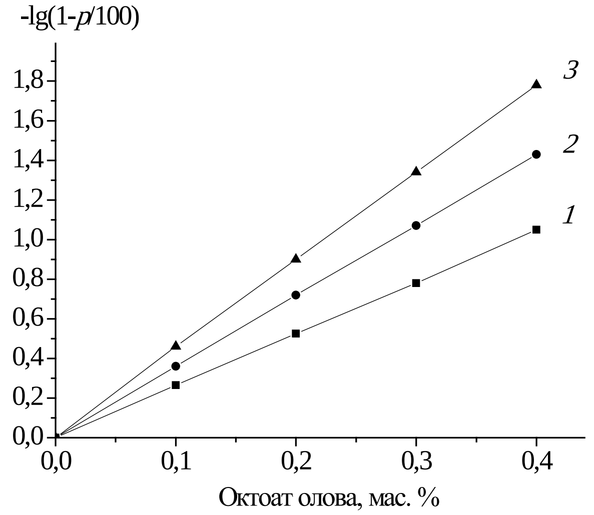


Рис. 2б. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых реакции вулканизации каучука СКТН-А с различным содержанием октоата олова при температуре (°С): *1* – 20; *2* – 30; *3* – 40

Fig. 2б. Logarithmic anamorphosis of kinetic curves of siloxan rubber SKTN-A structurization with different content of tin octoat at temperatures (°C): *1* – 20; *2* – 30; *3* – 40

В табл. 3 представлены эффективные константы скорости вулканизации силоксанового каучука СКТН-А при различных концентрациях октоата олова и дибутилдилаурината олова и вычислены величины энергий активаций реакции. Сравнение данных табл. 1 и 3 показывает, что при увеличении концентрации катализаторов в 4 раза эффективные константы скорости также пропорционально возрастают, тогда как величины энергий активации остаются неизменными. Последнее указывает на то, что при увеличении количества оловоорганического катализатора механизм низкотемпературной вулканизации полидиметилсилоксандиолов не изменяется, а изменение скорости вулканизации, по-видимому, связано с возрастанием содержания в композиции переходного комплекса (4).

Таблица 3

Эффективные константы скоростей и величины энергий активации вулканизации силоксанового каучука СКТН-А

***Table 3.* The apparent rate constants and the activation energies of siloxan rubbers SKTN-A structurization**

Отвердитель	Катализатор	Концентрация катализатора, мас. %	$k_{эф}\cdot10^3$, с$^{-1}$ при температурах, °С			E, кДж/моль
			20	30	40	
тетраэтоксисилан	октоат олова	0.2	2.02	2.64	3.41	20
тетраэтоксисилан	октоат олова	0.3	3.00	3.93	5.07	20
тетраэтоксисилан	октоат олова	0.4	4.03	5.30	6.81	20
этилсиликат-40	октоат олова	0.2	2.26	2.87	3.71	19
этилсиликат-40	октоат олова	0.3	3.35	4.26	5.50	19
этилсиликат-40	октоат олова	0.4	4.51	5.73	7.41	19
тетраэтоксисилан	дибутилдилауринат	0.2	3.42	4.36	5.48	18
тетраэтоксисилан	дибутилдилауринат	0.3	5.47	6.98	8.77	18
тетраэтоксисилан	дибутилдилауринат	0.4	6.83	8.77	10.4	18
этилсиликат-40	дибутилдилауринат	0.2	3.63	4.57	5.67	17
этилсиликат-40	дибутилдилауринат	0.3	5.81	7.31	9.07	17
этилсиликат-40	дибутилдилауринат	0.4	7.26	9.02	11.0	16

Примечание: ошибка в определении гель-фракции 5-7%
Note: gel fraction determination error is 5-7%

Проведенное исследование позволяет констатировать факт влияния на активность оловоорганического катализатора координационных свойств олова, тогда как алкильные и ацильные радикалы катализаторов оказывают меньшее влияние.

Таким образом, изучение кинетики низкотемпературной вулканизации жидких полидиметилсилоксандиолов показало, что указанный процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка, первый порядок наблюдается также по оловоорганическому катализатору.

Изучено влияние строения катализаторов на скорость структурирования полидиметилсилоксандиолов и показано, что их вулканизация при 20 – 40°С протекает с образованием переходного комплекса, перегруппировка которого является лимитирующей стадией реакции.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-4171.2012.3

ЛИТЕРАТУРА

1. **Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П.** Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия. 1975. 112 с.;
   Dolgov O.N., Voronkov M.G., Greenblat M.P. Silicaorganic liquid rubbers and materials on its base. L.: Khimiya. 1975. 112 c. (in Russian).
2. **Hofmann W, Bosrtom S.** Kautschuk-Handbuch. Stuttgart. 1961. Bd.4. P. 335-344.
3. **Гофманн В.** Вулканизация и вулканизующие агенты. Л.: Химия. 1968. С.367-369;
   Hofmann W. Vulkanization and vulkanizating agents. L.: Khimiya. 1968. C. 367-369 (in Russian).
4. **Нудельман З.Н.** В кн.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Труды конференции. Изд-во АН СССР. 1961. Вып. 6. С. 210-213;
   Nudelman Z.N. In: Chemistry and practical application of silicaorganic compounds. Materials of conference. AN SSSR. 1961. N 6. P. 210-213 (in Russian).
5. **Хелевина О.Г., Пухова Е.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 66-71;
   Khelevina O.G., Pukhova E.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. C. 66-71 (in Russian).
6. **Новиков А.С., Нудельман З.Н.** // Каучук и резина. 1960. № 12. С. 3–7;
   Novikov A.S., Nudelman Z.N. // Kauchuk I Rezina. 1960. N 12. C. 3-7 (in Russian).
7. **Hagy J., Borbely-Kuszman A.** // Period. Polytechn. Chem. Eng. 1966. V. 10. N 12. P. 365-370.
8. **Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я.** Кремнеэлементоорганические соединения. М: Химия. 1966. С. 321-323;
   Borisov S.N., Voronkov M.G., Lukevits E.Ya. Silicaelementoorganic compounds. M.: Khimiya. 1966. C. 321-323 (in Russian).
9. **Schmidbaur H. Hussek H.** // J. Organomet. Chem. 1963. V. 1. P. 244-257.
10. **Schmidbaur H., Hussek H.** // J. Organomet. Chem. 1963. V. 1. P. 257-265.
11. **Шмидбауэр Г.** // Успехи химии. 1966. Т. 35. Вып. 12. С. 2204–2218;
    Shmidbaur H. // Uspekhi khimii. 1966. V. 35. N 12. P. 2204–2218 (in Russian).

Кафедра органической химии

УДК 678.643.42.5 : 675.024

В.И. Чурсин

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВОДОРАЗБАВЛЯЕМОЙ ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

(Московский государственный университет дизайна и технологии)
e-mail: mars8848@rambler.ru

Выбраны компоненты для получения водоразбавляемой композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Исследовано влияние вида и количества эмульгатора и стабилизатора на свойства композиции. Показана возможность применения композиции в кожевенной технологии.

Ключевые слова: эпоксидная смола, эмульгатор, стабилизатор, композиция

Полимеры на основе эпоксидных смол (ЭС) представляют собой обширный класс химических материалов, широко используемых в различных отраслях промышленности. Эпоксидные смолы способны образовывать прочные химические связи с аминосодержащими полимерами, в том числе с белками и придавать им повышенную термостойкость [1]. Эпоксидные смолы необратимо соединяются с гидроксильными и аминогруппами коллагена с образованием ковалентной связи.

Применение ЭС в кожевенной промышленности в качестве наполняющих и додубливающих материалов, несмотря на их высокую реакционную способность в отношении белоксодержащих материалов, ограничивается низкой растворимостью в воде. Наибольшие перспективы, в этой связи, имеют водоразбавляемые композиции (ВРК) на основе ЭС [2,3,4]. Исследование возможности получения водоразбавляемых композиций и их использование в кожевенной технологии является одним из перспективных направлений разработки новых химических материалов. При этом основной задачей является обеспечение агрегативной устойчивости таких композиций после их введения в водные растворы, что требует выбора соответствующих эмульгирующих компонентов и стабилизаторов. Использование водоразбавляемых композиций ЭС имеет определенные преимущества по сравнению с дисперсиями в органических растворителях – обеспечение безопасности проведения технологических процессов, экологичность, отсутствие токсичных стоков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В настоящей работе изучены условия получения водоэмульсионной композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20. В качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) использовали неионогенные ПАВ с различной степенью оксиэтилирования – от 6 до 12. Для стабилизации композиции в состав вводили различные компоненты, в том числе лигносульфонаты, жирующие материалы, синтетические дубители. Композицию получали путем смешения компонентов с использованием быстроходной мешалки ПЭ-0317 (ООО «Экоприбор») в течение 5-10 мин. Композиции по внешнему виду представляли собой желеобразную массу светло-желтого цвета.

Исследованы следующие физико-химические свойства ВРК: вязкость, агрегативная устойчивость (по времени осаждения), размер частиц. Вязкость определяли на ротационном вискозиметре Rheotest-2. Размер частиц эмульсии исследовали методом оптической спектроскопии на приборе СФ-46.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Поскольку большинство технологических процессов кожевенного производства проводится в водной среде, основной задачей исследования явилось получение устойчивых к разбавлению эпоксидсодержащих композиций. На первой стадии исследовали реологические свойства системы эпоксидная смола – неионогенное ПАВ. На рис. 1 представлены зависимости напряжения сдвига при испытании композиции (ЭД-20/НПАВ) от расхода и вида ПАВ. Значение вязкости пропорционально напряжению сдвига [5]: чем выше вязкость, тем большее сдвиговое напряжение необходимо приложить к исследуемой системе.

Известно, что многие специфические свойства эпоксидных композиций, например, вязкость, зависят от интенсивности межмолекулярных взаимодействий, обусловленных образованием водородных связей. Введение в ЭС неионогенных ПАВ приводит к уменьшению вязкости композиции, что проявляется в снижении напряжения сдвига. Можно предположить, что введение ПАВ способствует частичному разрушению водородных связей и межцепных контактов между макромолекулами ЭС и их ассоциатами. Как следует из представленных зависимостей, наиболее быстро снижается вязкость композиции в присутствии ПАВ с меньшей степенью оксиэтилирования. Показано, что расход эмульгатора, обеспечивающий минимальную вязкость, в зависимости от длины оксиэтильной цепи ПАВ, составляет от 25 до 35%. Таким образом, в качестве оптимального эмульгатора для получения ВРК можно рекомендовать Неонол 9-6.

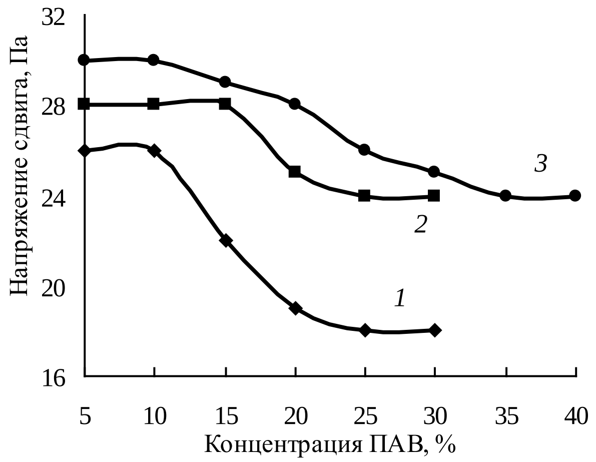


Рис. 1. Влияние расхода и вида ПАВ на вязкость системы ЭС-ПАВ: *1* – Неонол 9-6; *2* – Неонол 9-10; *3* – Неонол 9-12
Fig. 1 The influence of flow rate and surfactant kind on the viscosity of ES-Surfactant system: *1*- Neonol 9-6, *2*-Neonol 9-10, *3*- Neonol 9-19

Исследование агрегативной устойчивости водной эмульсии эпоксидной смолы в воде при концентрации ПАВ в количестве 20 мас.%, от массы смолы, показало, что в зависимости от степени оксиэтилирования (СО) ПАВ системы располагаются в ряд: СО-12 < СО-10 < СО-6. Устойчивость эмульсии, выраженная в минутах, соответственно равна 3, 7 и 17. Таким образом, наиболее устойчивы к расслаиванию и осаждению эмульсии ЭС, полученные с использованием Неонола 9-6.

Для определения оптимальной концентрации ПАВ были приготовлены водные дисперсии эпоксидной смолы с концентрацией Неонола 9-6 в растворе 1%, 1,5%, 2% и 2,5% и проведен анализ их устойчивости во времени с фиксацией объема образующегося осадка (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что при недостаточном количестве эмульгатора в системе осаждение происходит интенсивно с образованием большого количества осадка. Однако, при концентрации ПАВ в дисперсии более 2%, устойчивость системы во времени увеличивается, а количество осадка не превышает 5 об.%.

Поскольку разрабатываемая композиция предназначена для использования в процессах наполнения-жирования, которые начинаются при рН раствора 6-8, а завершаются при рН 4-5, исследовали устойчивость ВРК в диапазоне рН от 3 до 11. При обработке кожи в водной среде ВРК предполагается дозировать в виде технического продукта, в связи с чем, в производственных условиях возможно осаждение композиции на поверхности полуфабриката. Поэтому представлялось целесообразным исследовать устойчивость ВРК при разбавлении ее водой.

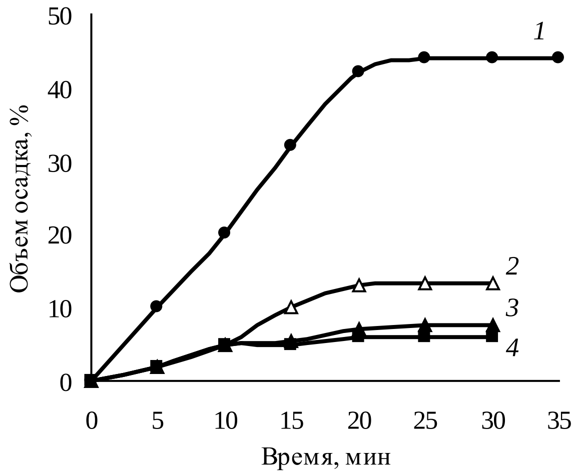


Рис. 2. Кинетика осаждения водной дисперсии ЭС в зависимости от расхода ПАВ. Концентрация Неонола 9-6 (масс. %): 1 (*1*); 1,5 (*2*); 2 (*3*); 2,5 (*4*)
Fig. 2. Presipitation kinetics of ES water dispersion vs surfactant flow rate. Neonol9-10 concentration is 9-6 weight %. 1 (*1*); 1,5 (*2*); 2 (*3*); 2,5 (*4*)

Таблица 1

Устойчивость водных дисперсий ВРК при различных значениях рН и степени разбавления
***Table 1.* Stability of water dispersions ВРК at various values of pH and dalution degree**

рН	Устойчивость дисперсии, мин	Степень разбавления	Устойчивость дисперсии, мин
3	5	1/1	2
4	8	1/2	4
5	13	1/3	6
6	15	1/4	9
7	17	1/5	13
8	14	1/6	16
9	10	1/7	17
10	6	1/8	17
11	4	1/9	17

Значение рН 5%-ой ВРК, определенное потенциометрическим методом, составило 7,95. Низкие значения рН устанавливали подкислением эмульсии 0,1 Н раствором уксусной кислоты, а высокие – подщелачиванием 10%-ым раствором бикарбоната натрия. Результаты эксперимента представлены в табл. 1, из которой следует, что в пределах рН 5-8 ВРК сохраняет достаточно высокую агрегативную устойчивость. Исходя из представленных результатов, можно сделать вывод, что при исходном pH ВРК будет обладать устойчивостью при степени разбавления не ниже 1/6. Установлено, что размер частиц полученной эмульсии составляет 130-140 нм. Известно, что дополнительная стабилизация дисперсных систем может быть достигнута при использовании таких соединений, как оксиэтилированные (Олеокс-7) или сульфитированные (паста ВНИИЖ) производные жирных кислот [2, 4]. При выборе этих компонентов принимали во внимание тот факт, что они могут дополнить функциональные свойства ВРК, поскольку обладают жирующей способностью.

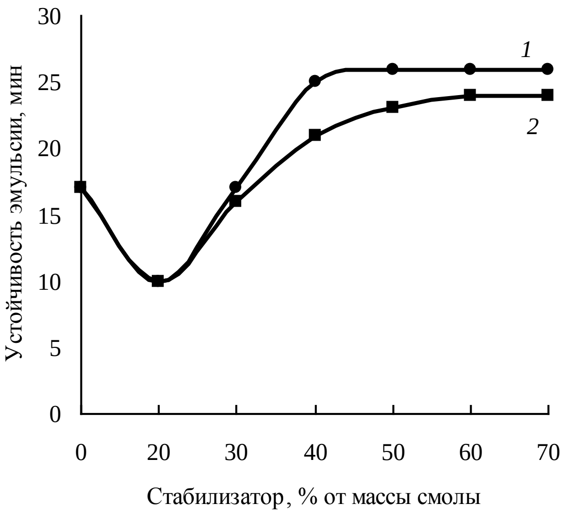


Рис. 3. Влияние расхода стабилизатора на устойчивость ВРК: *1* – Олеокс; *2* – ВНИИЖ

Fig. 3. Influence of the stabilizer consumption on stability of water-diluted composition: *1* – Oleox; *2* – paste of VNIIZhT production.

Таблица 2

Характеристика ВРК

***Table 2.* Characteristic of water diluted compositions**

Содержание основного вещества, %	100
Вязкость, Па·с	10
Устойчивость 5% эмульсии, мин, не менее	25
pH 5% эмульсии	7,9-8,0
Размер частиц 5% эмульсии, нм	130-140

Влияние препарата Олеокс-7 и жирующей композиции пасты ВНИИЖ на устойчивость ВРК представлено на рис. 3. Следует отметить, что при небольших расходах стабилизаторов устойчивость эмульсии несколько снижается, вероятно, за счет расхода определенного количества ПАВ на эмульгирование вспомогательных компонентов системы. Однако, при концентрации стабилизаторов свыше 30% от массы эпоксидной смолы, устойчивость эмульсии возрастает, достигая максимальных значений при расходе стабилизатора 40-50% от массы ЭС.

Таким образом, введение стабилизаторов позволяет значительно повысить агрегативную устойчивость ВРК. Причем, если в отсутствие стабилизаторов расслоение фаз приводило к осаждению смолы, то введение их в систему позволяет обеспечить получение устойчивой эмульсии при повторном перемешивании расслоившейся системы. Наиболее эффективным стабилизатором является Олеокс -7, при содержании его в композиции не менее 40% от массы эпоксидной смолы.

В результате проведенных исследований по выбору и оптимизации соотношения компонентов была получена ВРК «ЭПОС». Препарат был использован в кожевенной технологии на стадии додубливания – наполнения при расходе 6% от массы полуфабриката. В качестве контрольного варианта обработку проводили с использованием аналогичного количества традиционного наполнителя БНС (продукт конденсации формальдегида и сульфонафталина). Готовые кожи сравнивали по физико-химическим и физико-механическим показателям (табл. 3).

Таблица 3

Физико-механические и физико-химические показатели полученной кожи

***Table 3.* Physico-mechanical and physico-chemical indicators of the obtained leather**

Наполнитель	Предел прочности при растяжении, МПа	Удлинение при разрыве, %	Температура сваривания, °С	Массовая доля веществ, экстрагируемых органическими растворителями, %	Жесткость, Н
Эпос	16,95	48,55	114	6	0,54
БНС	15,85	45,50	112	5	0,63

Как видно из табл. 3, препарат Эпос придает коже высокие прочностные свойства, и за счет дополнительного структурирования коллагена дермы способствует увеличению ее термостойкости. По органолептическим характеристикам кожа, обработанная препаратом Эпос эластична, хорошо тянется, не имеет отдушистости. Таким образом, препарат Эпос может быть использован в кожевенной технологии в качестве эффективного наполняющего и додубливающего материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Страхов И.П., Санкин Л.Б., Куциди Д.А.** Дубление и наполнение кож полимерами. М.: Легкая индустрия. 1967. 224 с.;
Strakhov I.P., Sankin L.B., Kutsidi D.A. Tanning and filling leathers with polymers. M.: Legkaya industriya. 1967. 224 p. (in Russian).
2. **Кошевар В.Д., Шинкарева Е.В., Фадеев Н.М.** // ЖПХ. 2009. Т. 82. Вып.2. С. 307-317;
Koshevar W.D., Shinkaryova E.W., Fadeev N.M. // Zhurn. Prikl. Khimii 2009. V. 82. N 2. P. 307-317 (in Russian).
3. **Шинкарева Е.В., Кошевар В.Д., Будейко Н.Л.** // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. № 8. С. 15-19;
Shinkareva E.W., Koshevar W.D., Budeiyko N.L. // Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie. 2009. N 8. P. 15-19 (in Russian).
4. **Саматадзе А.И., Суриков П.В., Кандырин Л.Б. Кулезнев В.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып.3. С. 40-43;
Samatadze A. I., Surikov P.V., Kandyrin L.B., Kuleznyov V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 40-43 (in Russian).
5. **Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.** Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 528 с.;
Holmberg K., Iensson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactans and Polymers in Aqueous Solution. M.: BINOM. Laboratoria znaniy. 2007. 528 p. (in Russian).

Кафедра технология кожи и меха

УДК 678.8:644

Т.Е. Абрамова, И.А. Баженов, Н.С. Минеева, Б.С. Туров

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

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

Исследован процесс модификации эпоксидированием органическими гидропероксидами с последующим аминированием олигобутадиенов различной микроструктуры. Показана возможность введения в молекулярную цепь олигобутадиенов различной микроструктуры аминогрупп взаимодействием синтезированных эпоксиолигомеров с диэтаноламином и морфолином в количествах, обеспечивающих растворимость полифункциональных олигомеров в воде. Исследованы свойства эпоксидированных олигодиенов и продуктов их модификации аминами.

Ключевые слова: олигобутадиен, эпоксидирование, гидропероксид, аминирование, молекулярная масса, вязкость

Создание новых типов жидких каучуков, обладающих ценным комплексом физико-химических и технологических свойств, является актуальной задачей отечественной промышленности синтетического каучука. Эту проблему целесообразно решать путем химической модификации олигодиенов (ОД), позволяющей получать соединения с заданными свойствами без существенного изменения технологии производства. Перспективными методами получения жидких модифицированных каучуков являются эпоксидирование ненасыщенных олигомеров органическими гидропероксидами и последующее взаимодействие полученных эпоксиолигомеров с аминами различной природы. Введение в полимерную цепь эпоксидированных каучуков полярных аминогрупп создает возможность их перевода в водорастворимое состояние и тем самым обеспечивает ряд преимуществ материалов на их основе [1-4].

В качестве объектов использовали низкомолекулярные каучуки регулярного строения СКДН-Н (ТУ 38.103515-94) и смешанной микроструктуры ПБ-Н (ТУ 38.103641-93), выпускаемые в промышленном и опытно-промышленном масштабе (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика исходных олигодиенов

***Table 1.* Characteristic of the initial oligodienes**

Марка каучука	Содержание звеньев в цепи, %			Изготовитель	$M_{пср}$	Динамическая вязкость при 25°C, Па·с
	1,4-*цис*	1,4-*транс*	1-2			
СКДН-Н	65-75	23-29	1-2	ОАО Ефремовский завод СК	1500-1700	0,6-0,8
ПБ-Н	30-35	35-45	30-35	Воронежский филиал НИИСК	1300-1700	0,5-1,4 1,0-2,0

В настоящее время более перспективным для модификации следует считать каучук ПБ-Н, выпускаемый в опытно-промышленном масштабе в Воронежском филиале НИИСК. Этот каучук выгодно отличается тем, что он имеет меньшее содержание активных *цис*-звеньев и вследствие этого является более стабильным в отношении реакции гелеобразования [3,4].

Модификацию каучука ПБ-Н проводили техническим гидропероксидом третбутила (ГПТБ) при различных соотношениях каучук:гидропероксид в среде толуола при температуре 105-110 °С, с отгонкой азеотропа продуктов реакции: воды и спирта, являющихся ингибиторами процесса.

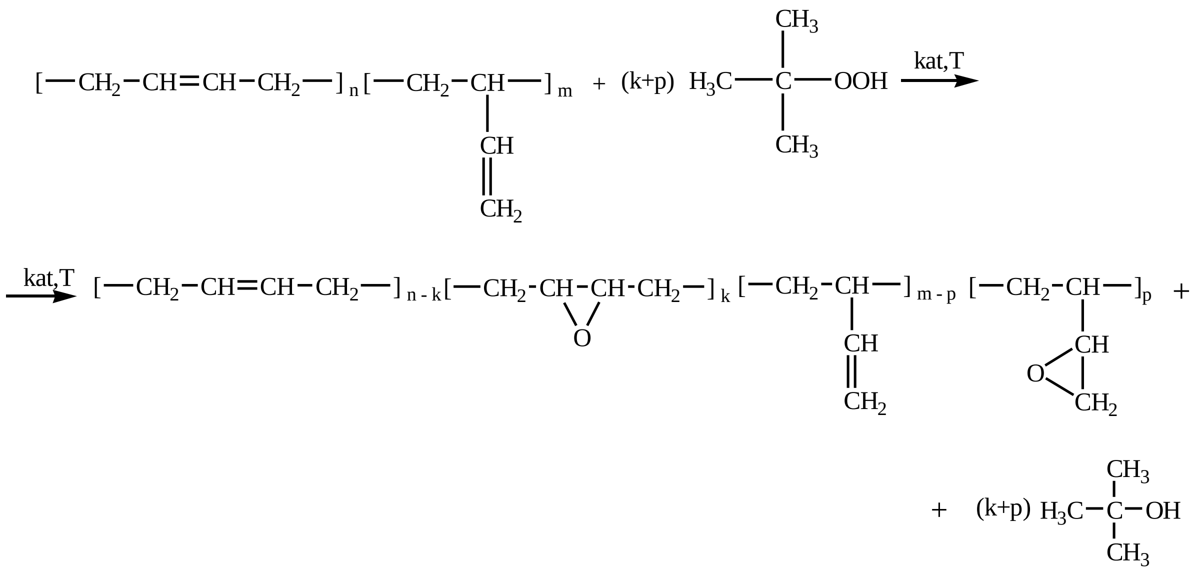
Процесс эпоксидирования протекает по схеме:

$$–[CH_2–CH{=}CH–CH_2]_m + ROOH \rightarrow$$
$$\rightarrow –[CH_2–\underset{\diagdown O \diagup}{CH–CH}–CH_2]– + ROH$$

Одной из основных реакций, протекающих при эпоксидировании олигобутадиенов ГПТБ, является термокаталитическое разложение гидропероксида. При этом образуется третбутиловый спирт, который, как и вода, может выступать в качестве ингибитора процесса эпоксидирования. Возможность отгонки ингибирующих агентов через ловушку объясняется их более низкими температурами кипения по сравнению с температурой ведения синтеза (третбутиловый спирт образует гомосмесь с водой при 79,9°С; толуол образует с водой гетероазеотроп при 83,9°С.

Для получения водорастворимых пленкообразователей на основе эпоксикаучука важное значение имеет молярное соотношение каучук:гидропероксид, а также тщательная осушка реагентов от влаги.

Процесс эпоксидирования каучука ПБ-Н гидропероксидом третбутила протекает по схеме:



Экспериментально подобрано молярное соотношение каучук:гидропероксид, позволяющее получать эпоксикаучук с заданными свойствами (табл. 2).

Реологические свойства исследовались на образцах исходных каучуков СКДН-Н и ПБ-Н и эпоксидированных с различной массовой долей функциональных групп при различных скоростях сдвига в температурном интервале 25-60°С.

Из представленных данных видно, что варьирование молярного соотношения каучук:гидропероксид позволяет синтезировать эпоксиолигомеры, содержащие эпоксигруппы в широком диапазоне значений.

По результатам проведения синтеза были построены кривые исчерпывания ГПТБ и накопления эпоксигрупп (ЭГ) по времени, отражающие кинетику процесса эпоксидирования (рисунок).

Таблица 2

Физико-химические характеристики синтезированных ПБ-НЭ и СКДН-НЭ

Table 2. **Physical-chemical characteristics of synthesized PB-NE and NE-SKDN**

Марка олигобутадиена	Мольное соотношение каучук : ГПТБ	Массовая доля ЭГ, %	Конверсия ГПТБ, %	Функциональность по ЭГ	Динамическая вязкость при 25°С, Па·с
ПБ-Н	2,0:1	17,6	99,5	6,3	15,2
		13,0	99,3	5,0	14,0
	2,5:1	8,5	98,0	3,0	10,0
СКДН-Н	2,0:1	18,2	99,8	6,5	13,9
		12,7	99,7	5,0	11,7
	2.5:1	7,5	99,4	3,0	8,5

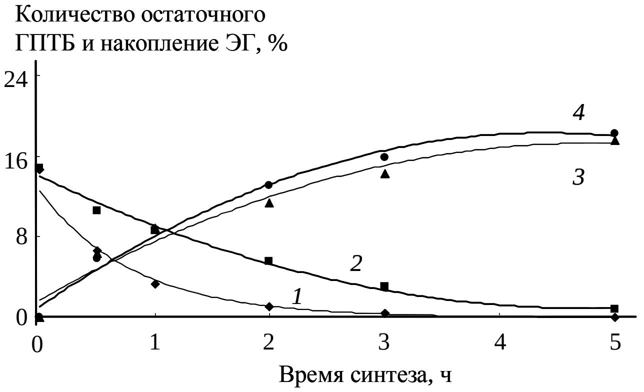


Рис. Кинетические кривые исчерпывания ГПТБ и накопления эпоксидных групп. *1* – СКДН-НЭ, ЭГ =18,2% (каучук:ГПТБ= =2:1), ГПТБ технический; *2* – ПБ-НЭ, ЭГ= 17,6% (каучук:ГПТБ= 2:1), ГПТБ технический; *3* – накопление ЭГ для *2*; *4* – накопление ЭГ для *1*

Fig. Kinetic curves of tert-butyl hydroperoxide comsuption and accumulation of epoxy groups. *1*- SKDN-NE, epoxy group content is 18.2% (rubber:GPTB =2.1), GPTB is technical grade; *2* - PB-NE, epoxy group content is 17.6% (rubber:GPTB =2.1), GPTB is technical grade; *3*- accumulation of epoxy group for 2; *4* – accumulation of epoxy groups for 1

Для проведения дальнейшей стадии модификации были синтезированы образцы при мольном соотношении 2:1, что обеспечивает получение эпоксиолигобутадиенов (ЭОД) с наибольшим содержанием ЭГ. Это необходимо для получения олигомеров, обладающих растворимостью в воде. Содержание ЭГ в каучуке должно быть не менее 15%, что соответствует функциональности более 5.

Выбор аминов для модификации ЭОД осуществляли исходя из технологических особенностей процесса. В качестве аминирующих агентов целесообразно использовать вторичные амины – диэтаноламин (ДЭА) и морфолин. Присоединение первичных аминов к олигомерной цепи приводит к образованию вторичных аминных групп, способных взаимодействовать с ЭГ других молекул. Очевидно, что такие межмолекулярные реакции должны вызывать увеличение вязкости олигомера. Вторичные амины, раскрывая эпоксикольцо, образуют третичные аминные группы, не участвующие в реакциях межмолекулярного взаимодействия. В качестве отвердителей эпоксидных смол с концевыми ЭГ чаще всего используют первичные амины, которые реагируя с соединениями по ЭГ легко отдают водородные атомы [5]. Третичные амины являются сильными основаниями и могут участвовать в раскрытии оксиранового цикла только как катализаторы. При применении третичных аминов реакция происходит быстро со сшиванием получаемого продукта.

Более низкая вязкость с морфолином обусловлена структурой амина ввиду отсутствия стерических затруднений при синтезе с ЭОД [3,4].

Реакция аминирования каучука ПБ-НЭ морфолином может быть представлена схемой 1.

Реакция аминирования каучука ПБ-НЭ ДЭА может быть представлена следующей схемой 2.

В данной работе аминирование каучуков СКДН-НЭ и ПБ-НЭ проводили диэтаноламином при 150-160°С в среде растворителя – изопропилового спирта (ИПС) при соотношении ДЭА:ЭГ, равном 1:1, а морфолином – при температуре 110°С. Определяющим при использовании ИПС в качестве растворителя, является его неограниченная растворимость в воде, кроме того, при необходимости возможно выделение аминоаддукта из раствора отгонкой растворителя и свободного амина при более низких температурах. Выбранный метод химической модификации каучука СКДН-НЭ и ПБ-НЭ в среде растворителя является оптимальным для получения олигомера с определенным комплексом свойств, отвечающим требованиям его применения в качестве связующих в катофорезных водоразбавляемых материалах [3,4].

Исследования показали, что аминированные ЭОД, подобно исходным и эпоксидированным ОД, сохраняют свойства ньютоновских жидкостей в широком диапазоне скоростей сдвига и при максимальной степени модификации имеют консистенцию вязких жидкостей и достаточно технологичны, удобны при переработке и применении.

Наличие гидрофильных полярных групп, низкая молекулярная масса позволяет переводить аминированные эпоксиолигобутадиены (АЭОД) в водорастворимое состояние после нейтрализации различными кислотами.

Таблица 3

Физико-химические свойства аминированных эпоксиолигобутадиенов
***Table 3.* Physical and chemical properties of aminated epoxyoligobutadienes**

<table>
<tr><th>Образец</th><th>Аминирующий агент</th><th>Время аминирования, ч</th><th>T синтеза, °С</th><th>Массовая доля ЭГ в исх. ЭОД, %</th><th>Массовая доля связанного амина, %</th><th>Массовая доля свободного амина, %</th><th>Функциональность по амину</th><th>Динамическая вязкость 70% раствора ВПС ПБ-НЭА при 20°С, Па·с</th></tr>
<tr><td rowspan="2">ПБ-НЭ</td><td>Морфолин</td><td>16</td><td>110</td><td rowspan="2">17,6</td><td>23,8</td><td>5,0</td><td>5,9</td><td>2,1</td></tr>
<tr><td rowspan="2">ДЭА</td><td rowspan="2">6</td><td rowspan="2">160</td><td rowspan="2">24,0</td><td>3,0</td><td>5,6</td><td>5,0</td></tr>
<tr><td>СКДН-НЭ</td><td>18,2</td><td>2,6</td><td>5,3</td><td>11,7</td></tr>
</table>

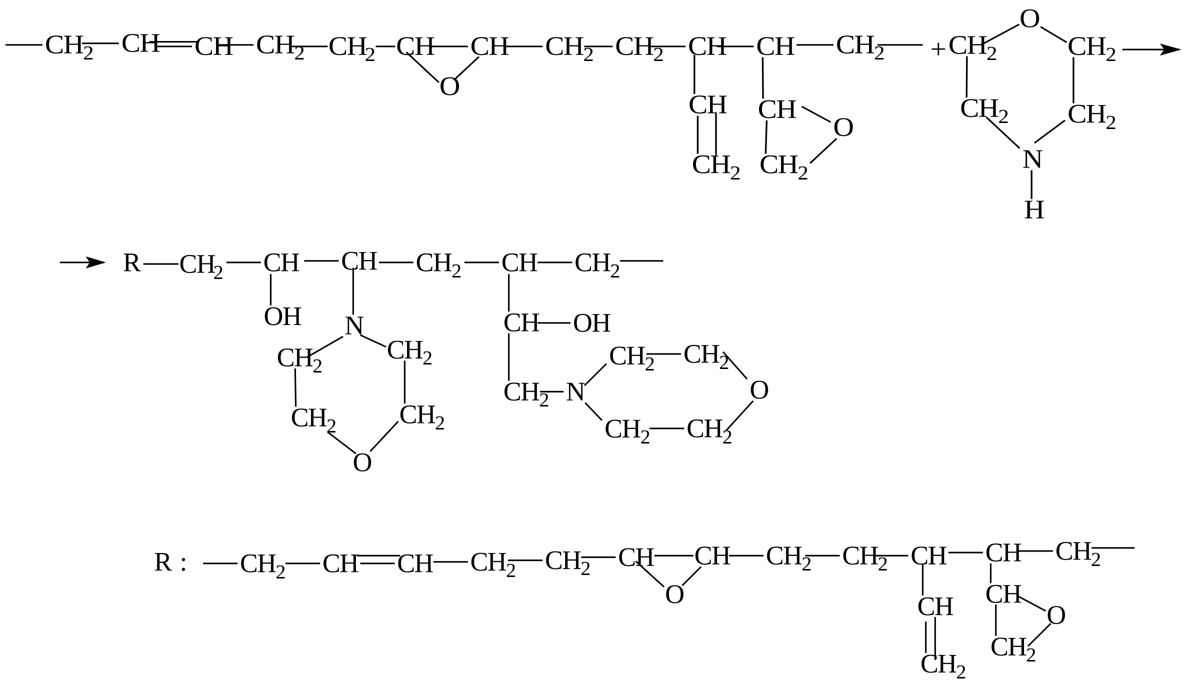


Схема 1
Scheme 1

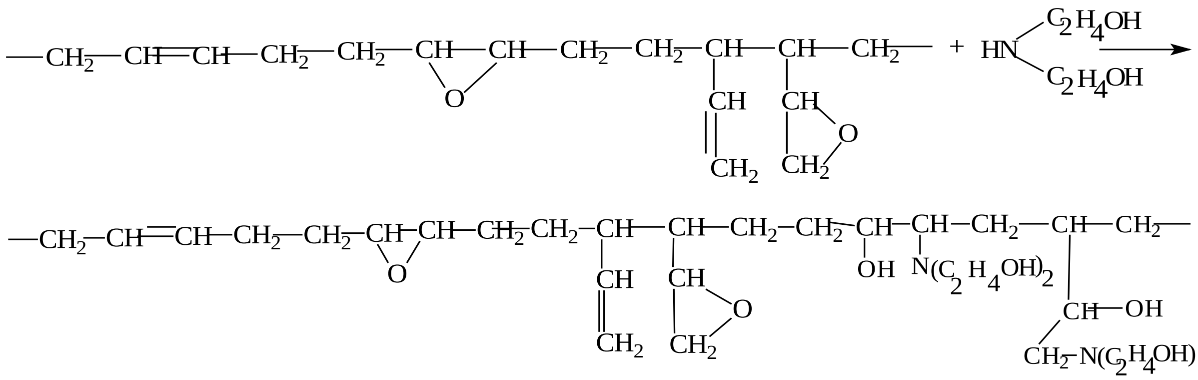


Схема 2
Scheme 2

При нейтрализации образуются аммониевые соединения, растворимые в воде. Предварительно проведенными исследованиями было установлено, что на растворимость аминированных эпоксиолигодиенов в воде определяющее влияние оказывают содержание функциональных групп как в исходных, так и в конечных продуктах синтеза.

Модификация ОД введением в олигомерную цепь эпокси- и аминогрупп обеспечивает олигобутадиену комплекс новых крайне важных свойств. В свою очередь, это обусловливает возможность применения таких полифункциональных олигомеров в различных областях техники. Принципиально, что путем двухстадийного синтеза модифицированных олигобутадиенов можно получать продукты, обладающие растворимостью в воде. Это направление крайне перспективно с точки зрения улучшения экологической обстановки.

Таким образом, модифицированные ОД могут быть рекомендованы для применения в качестве связующих в органо- и водорастворимых пленкообразующих системах, в катофарезных лакокрасочных материалах, клеях, герметиках, пропиточных составах и других композиционных материалах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Ермаков В.А., Торопова В.П., Минеева Н.С., Туров Б.С**. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 46. Вып. 3. С. 24-27;
   Ermakov V.A., Toropova V.P., Mineeva N.S., Turov B.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 46. N 3. P. 24-27 (in Russian).
2. **Торопова В.П., Барский И.В., Смирнов Д.В., Минеева Н.С., Туров Б.С**. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 6. С. 60-62;
   Toropova V.P., Barskiy I.V., Smirnov D.V., Mineeva N.S, Turov B.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 6. P. 60-62 (in Russian).

3. **Богуславская О.В., Куликов М.В., Минеева Н.С., Туров Б.С.** // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 84-86;
Boguslavskaya O.V., Kulikov M.V., Mineeva N.S., Turov B.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P. 84-86 (in Russian).
4. **Луговской С.С., Куликов М.В., Абрамова Т.Е., Туров Б.С., Камкина Н.В., Минеева Н. С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 66-68;
Lugovskoiy S.S., Kulikov M.V., Abramova T.E., Turov B.S., Kamkina N.V., Mineeva N.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 66-68 (in Russian).
5. **Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.** Полиэфиракрилаты. М.: Наука. 1967 г. 372 с.;
Berlin A.A, Kefeli T.Ya, Korolev G.V Polyester acrylates. M.: Nauka 1967. 372 p. (in Russian).

Кафедра технологии полимерных материалов

УДК 542.97 : 547.547 : 547.461.3 : 547.465.5

А.Н. Резников, В.А. Осянин, Ю.Н. Климочкин

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗ КОМПЛЕКСОМ НИКЕЛЯ(II) В СИНТЕЗЕ (4*R*)-4-[4-МЕТОКСИ-3-(ЦИКЛОПЕНТИЛОКСИ)ФЕНИЛ]ПИРРОЛИДИН-2-ОНА

(Самарский государственный технический университет)
e-mail: orgphosphorus@yandex.ru

Энантиоселективный синтез (4R)-4-[4-метокси-3-(циклопентилокси)фенил]-пирролидин-2-она (антидепрессанта ролипрам) осуществлен с использованием Ni-катализируемого присоединения по Михаэлю диметилмалоната к нитроалкену. В присутствии 0.2 мольн. % хирального диаминного комплекса Ni(II) получен продукт присоединения – нитроэфир с энантиоселективностью более 96 %. Последующее гидрирование, гидролиз и декарбоксилирование приводит к энантиомерно чистому (R)-ролипраму.

Ключевые слова: (*R*)-ролипрам, энантиоселективный синтез, присоединение по Михаэлю, металлокомплексный катализ

Стереонаправленный синтез биологически активных азотсодержащих соединений входит в число актуальных проблем органической и медицинской химии. Современные схемы синтеза должны отвечать таким требованиям, как высокая эффективность, стерео- и энантиоселективность, а также обладать широкой областью применимости. Использование энантиоселективного катализа на ключевых стадиях получения биоактивных молекул позволяет решить эти задачи.

В последнее время усилия многих исследовательских групп направлены на разработку эффективных методов стереоселективного синтеза 3-замещенных производных гамма-аминомасляной кислоты, в частности, препарата ролипрам, антидепрессанта с интенсивной тимоаналептической активностью, поскольку было показано, что фармакологически активным является лишь (*R*)-изомер [1]. В настоящее время (*R*)-ролипрам выпускается фармацевтической промышленностью, однако поиск новых эффективных путей его синтеза продолжает оставаться актуальной задачей.

Существующие методы синтеза нерацемического ролипрама основаны на реакциях энантиоселективного образования пирролидинового цикла [2], реакциях присоединения по кратным связям непредельных циклических производных [3], а также реакциях присоединения по Михаэлю к различным производным непредельных карбоновых кислот [4].

Известен способ получения (*R*)-ролипрама, основанный на энантиоселективной внутримолекулярной реакции внедрения по С-Н-связи α-диазоацетамидов. Катализатором данной реакции является комплекс родия $Rh_2[(4S)\text{-}MEOX)]_4$. Однако энантиомерный избыток на ключевой стадии в этом случае не превышает 53 % [2].

В литературе описан синтез (*R*)-ролипрама присоединением 4-метокси-3-циклопентилоксифенилбороновой кислоты к N-Boc-3,4-дегидропирролидин-2-ону в присутствии 3 мольн. % хирального комплекса родия(I) [3].

Использование дорогостоящих комплексов родия и труднодоступных исходных реагентов существенно ограничивает возможность практического использования этих методов.

В последнее время широкое распространение получило использование органокатализа в реакциях энантиоселективного присоединения по Михаэлю как ключевой стадии синтеза (R)-ролипрама, на которой формируется асимметрический центр нужной конфигурации [4,5]. Так, катализ хиральными производными тиомочевины на основе цинхонидина позволил провести присоединение нитрометана к α,β-ацилпирролам с энантиоселективностью до 93 %. Последующей обработкой соответствующего нитропроизводного водным метанолом и гидрированием полученной 4-нитрокарбоновой кислоты авторами получен (*R*)-ролипрам [4]. Однако для эффективного катализа присоединения по Михаэлю требовались высокие концентрации органокатализатора (20 – 30 мольн. %) и длительное время проведения реакции (72 – 183 ч).

В работе [6] была показана возможность проведения диастереоселективной реакции присоединения по Михаэлю. Стереоспецифичность реакции определяется ориентацией координированных к атому металла реагентов *Si*- и *Re*-сторонами друг к другу. Таким образом, металлкомплексообразователь играет роль матрицы, способствуя требуемой пространственной ориентации донора и акцептора Михаэля. В связи с этим использование металлокомплексного катализа в стереоселективном присоединении по Михаэлю представляется весьма перспективным.

Авторами работы [5] был впервые использован метод двойной активации хиральной кислотой Льюиса и ахиральным амином в катализе присоединения по Михаэлю: присоединение нитрометана к ацилпиразолам было осуществлено в присутствии 10 мольн. % каталитической системы *R*,*R*-DBFOX/Ph – $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин. Последующее гидрирование аддукта Михаэля на никеле Ренея дало (*R*)-ролипрам. Очевидным недостатком метода является высокая концентрация катализатора, однако сам принцип каталитической активации был использован в последующих работах.

Энантиоселективное присоединение 1,3-дикарбонильных производных к нитроалкенам составляет основу для новой стратегии синтеза нерацемических нейротропных препаратов ряда производных ГАМК. Перспективность этой стратегии была продемонстрирована на примере успешного энантиоселективного синтеза антидепрессанта (*R*)-ролипрам в присутствии бис-оксазолиновых комплексов магния [7]. Однако необходимость применения труднодоступных хиральных бис-оксазолинов в качестве лигандов и трифлата магния ограничивает возможность практического использования данного подхода. В настоящей работе нами сообщается об успешном синтезе энантиомерно чистого (*R*)-ролипрама с использованием хиральных комплексов Ni(II) на ключевой стадии присоединения диметилмалоната к нитроалкену **5**.

Нитроалкен **5** был получен в соответствии с модифицированной литературной методикой [8] взаимодействием изованилина **1** с циклопентилбромидом **2** в присутствии безводного карбоната калия. Последующая конденсация альдегида **3** с нитрометаном **4** приводит к α,β-непредельному нитропроизводному **5** (схема 1):

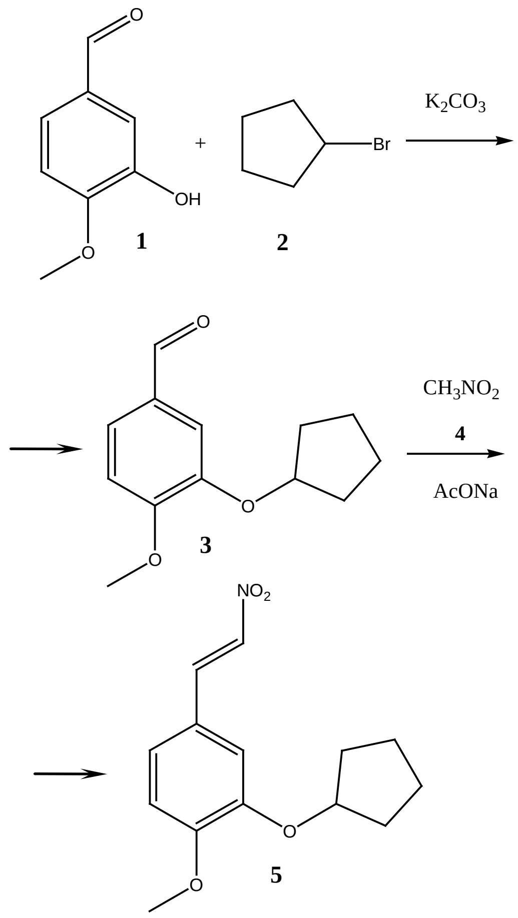
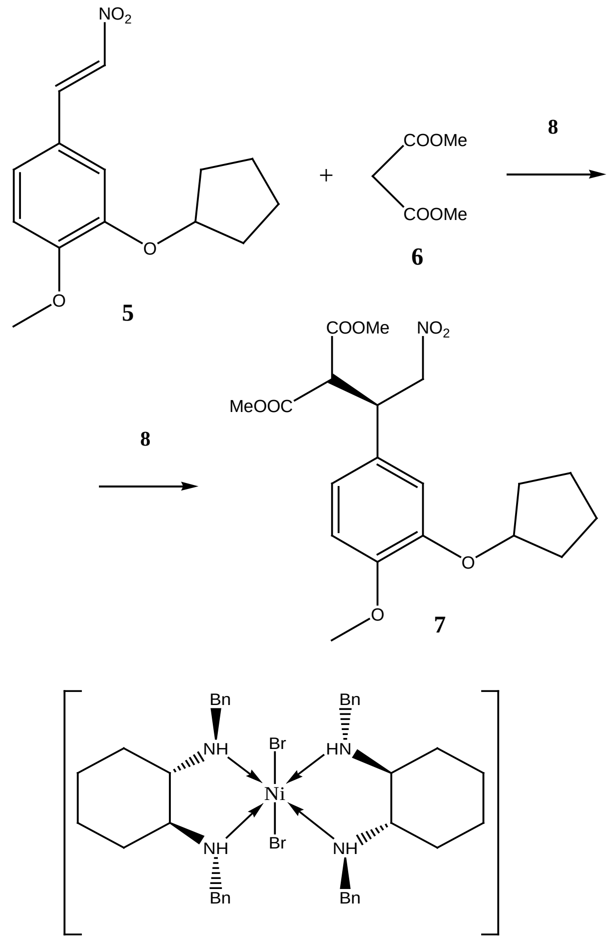


Схема 1
Scheme 1

Каталитическое присоединение диметилмалоната к нитроалкену **5** осуществлялось в присутствии 0.2 мольн. % катализатора **8**. Исследование энантиомерного состава продукта реакции методом ВЭЖХ с неподвижной хиральной фазой показало, что присоединение по Михаэлю в присутствии комплекса **8** с (*S*,*S*)-диамином протекает энантиоселективно с образованием (*R*)-нитроэфира **7** с энантиомерным избытком более 96 %.

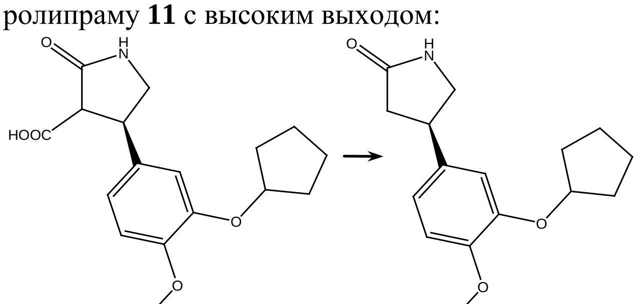


8

Использование комплекса Ni(II) с (*R*,*R*)-диамином в аналогичных условиях приводит к (*S*)-изомеру нитроэфира **7**.

Восстановление (*R*)-нитроэфира **7** борогидридом натрия в присутствии гексагидрата хлорида никеля(II) приводит к восстановлению с одновременным образованием пирролидинового цикла, а дальнейшим щелочным гидролизом метилового эфира **9** получена соответствующая пирролидин-2-он-3-карбоновая кислота **10** (схема 2).

Декарбоксилирование карбоновой кислоты **10** в кипящем толуоле приводит к (*R*)-ролипраму **11** с высоким выходом:



10 **11**

Таким образом, нами показано, что использование дешевого и легкодоступного комплекса Ni(II) в качестве катализатора энантиоселективного присоединения по Михаэлю на ключевой стадии синтеза антидепрессанта ролипрам позволяет получить целевой продукт с высоким энантиомерным избытком.

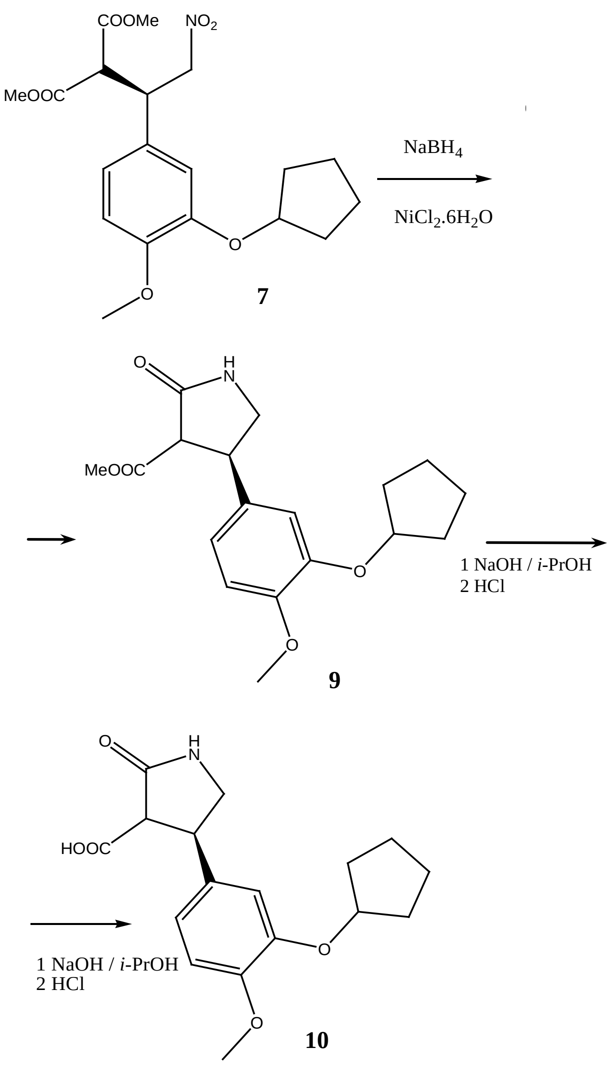


Схема 2
Scheme 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на приборе Jeol JNM-ECX400 с использованием растворителя $CDCl_3$ (рабочая частота 399.78 МГц). Измерения проводили без использования дополнительных эталонов с привязкой частоты к сигналу дейтерированного растворителя.

ИК спектры получены на спектрометре Schimadzu FTIR-8400S.

Масс-спектры синтезированных соединений получены на хромато-масс-спектрометре Finnigan Trace DCQ с использованием капиллярной колонки BPX-5 30×0.32 компании SGE при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

Энантиомерный состав продуктов реакции определен методом ВЭЖХ с использованием колонки с неподвижной хиральной фазой Chiralcel AD. Определение удельных углов вращения проводилось на поляриметре Rudolph Research Analitical.

4-Метокси-3-(циклопентилокси)бензальдегид (3). Изованилин **1 (**178 г**)** растворяли в 1 л ДМФА и к полученному раствору добавляли 228 г безводного карбоната калия и 226 г циклопентилбромида **2**. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 сут при 90°С, охлаждали и фильтровали. Фильтрат разбавляли 3 л воды и экстрагировали 1 л хлористого метилена. Органический слой отделяли, промывали водой (3×1.5 л), 5 %-ным водным раствором гидроксида натрия (2×0.5 л), сушили сульфатом натрия и фильтровали через слой силикагеля. Хлористый метилен отгоняли. Выход: 160 г. Масс-спектр *m* / *z* ($I_{отн}$): 220 (38) $[M]^+$, 219 (19), 153 (17), 152 (56), 151 (16). ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 1.63 м (2Н, CH_2), 1.79-1.93 м (4Н, CH_2), 1.99 м (2Н, CH_2), 3.93 с (3Н, OCH_3), 4.85 тт (1Н, OCH, J 6.4, 3.2 Гц), 6.96 д (1Н, J 8.0 Гц), 7.39 д (1Н, J 2.0 Гц), 7.42 дд (1Н, J 8.0, 2.0 Hz), 9.84 с (1Н, CHO).

1-Метокси-2-(циклопентилокси)-4-[(*E*)-2-нитроэтенил]бензол (5). Соединение **3** (83.6 г), 50.8 г ацетата аммония и 102.8 мл нитрометана **4** растворяли в 390 мл уксусной кислоты и перемешивали при 90 °С в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 400 мл воды и продолжали перемешивание в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 1 л воды, сушили и перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Продукт сушили в вакууме при 25 °С до постоянной массы. Выход: 78.0 г. (78.0 %). ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 1.56 – 1.70 м (2Н), 1.80-2.04 м (6Н), 3.90 с (3Н), 4.76 – 4.84 м (1Н), 6.90 д (1Н, J 8.5 Гц), 7.02 д (1Н, J 2.2 Гц), 7.15 дд (1Н, J 8.5, 2.3 Гц), 7.52 д (1Н, J 13.6 Гц), 7.96 д (1Н, J 13.6 Гц).

(*R*)-Диметил{1-[4-метокси-3-(циклопентилокси)фенил]-2-нитроэтил}малонат (7). Соединение **5** (28.5 г) и 17.1 г диметилмалоната **6** растворяли в 140 мл хлористого метилена и к реакционной смеси добавляли 1.62 г (0.2 мольн. %) комплекса никеля **8**. Раствор кипятили в течение 48 ч. Хлористый метилен отгоняли. Остаток перекристаллизовывали из метанола. Выход: 41.2 г (90.0 %). ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 3.54 с (3Н, CH_3O), 3.74 с (3Н, CH_3O), 3.84 д (1Н, <u>**CH**</u>$(COOMe)_2$, J 9.3 Гц), 4.25 тд (1Н, <u>**CH**</u>CH_2NO_2, J 5.6, 9.3 Гц), 4.82-4.94 м (2Н, CH<u>**CH_2**</u>NO_2), 7.10-7.40 м (5Н, Ph). Условия ВЭЖХ-анализа: расход мобильной фазы 1.0 мл / мин, элюент: гексан – этанол (90 : 10). Время выхода (*S*)-**(7)** t_r = 7.1 мин, (*R*)-**(7)** t_r = 9.8 мин.

Метил-(4*R*)-4-[4-метокси-3-(циклопентилокси)фенил]-2-оксопирролидин-3-карбоксилат (9). Нитроэфир **7** (35 г) и 21 г гексагидрата хлорида никеля(II) растворяли в 500 мл этанола. Раствор охлаждали до 0 °С и небольшими порциями при перемешивании добавляли 36.75 г борогидрида натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч. Разбавляли водой (250 мл) и медленно добавляли насыщенный водный раствор хлорида аммония (250 мл). Продукт экстрагировали хлористым метиленом (3×500 мл), органический слой отделяли, сушили сульфатом натрия и фильтровали через слой силикагеля. Хлористый метилен отгоняли. Выход: 27.4 г (количественный). Масс-спектр *m*/*z* ($I_{отн}$): 332 (10) $[M-1]^+$, 279 (8), 207 (15), 206 (100), 204 (8), 177 (8), 150 (6).

(4*R*)-4-[4-Метокси-3-(циклопентилокси)-фенил]-2-оксопирролидин-3-карбоновая кислота (10). Соединение **9** (27 г) растворяли в изопропаноле, раствор нагревали до кипения и при энергичном перемешивании добавляли раствор 3.78 г гидроксида натрия в 7 мл воды. Через 10 - 15 с образуется объемный осадок Na-соли соединения **10**. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли воду до получения гомогенного раствора. Незначительные органические примеси экстрагировали хлористым метиленом (2×25 мл). Водную фазу подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 2. Соединение **10** экстрагировали хлористым метиленом (3×100 мл). Экстракт сушили сульфатом натрия. Хлористый метилен отгоняли. Выход: 17.0 г (65.6 %).

(4*R*)-4-[4-Метокси-3-(циклопентилокси)-фенил]пирролидин-2-он [(*R*)-ролипрам] (11). Соединение **10** (17 г) растворяли в толуоле и кипятили в течение 12 ч. При охлаждении раствора образуется белый кристаллический осадок. Его отфильтровывали, промывали толуолом и перекристаллизовывали из петролейного эфира (фракция 70 – 100 °С). Выход: 9.5 г (64.8 %). Т. пл. 134 – 136 °С. $[\alpha]_D^{25}$ -35° (c 1.05, MeOH). HRMS (*m*/*z*): 275.15212. Масс-спектр *m* / *z* ($I_{отн}$): 275 (14) $[M]^+$, 207 (67), 177 (5), 164 (5), 151 (12), 150 (100), 135 (24), 107 (6), 91 (7), 77 (8), 69 (5). ЯМР ^{1}Н, δ, м.д.: 1.60 м (2Н), 1.75-2.00 м (7Н), 2.45 м (1Н), 2.75 м (1Н), 3.40 м (1Н), 3.62 м (1Н), 3.85 с (3Н, CH_3O), 4.79 уш. с (1Н), 6.80 м (4Н). ИК (KBr), $см^{-1}$: 3201, 3093, 2958, 2873, 2839, 1678, 1585, 1516, 1454, 1265, 1238, 1165, 1138, 1030, 818. Условия ВЭЖХ-анализа: расход мобильной фазы 1.0 мл / мин, элюент: гексан – этанол (90 : 10). Время выхода (*R*)-**(11)** t_r = 11.9 мин, (*S*)-**(11)** t_r = 15.6 мин. Энантиомерный избыток (*R*)-**(11)** по данным ВЭЖХ 99.5 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы», государственный контракт от 10 февраля 2011 г. № 16.512.11.2011 и с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СамГТУ «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Day J., Lindsay B., Riddel T.** // J. Med. Chem. 2011. V. 54. N 9. P. 3331–3347.
2. **Liu W.-J., Chen Z.-L., Chen Z.-Y., Hu W.-H.** // Tetrahedron: *Asym*. 2005. V. 16. N 9. P. 1693–1698.
3. **Shao C., Yu H.-J., Wu N.-Y., Tian P., Wang R., Feng C.-G., Lin G.-Q.** // Organic Letters. 2011. V. 13. N 4. P. 788–791.
4. **Vakulya B., Varga S., Soos T.** // J. Org. Chem. 2008. V. 73. N 9. P. 3475–3480.
5. **Itoh K., Kanemasa S.** // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 45. P. 13394–13395.
6. **Семенов Б.Б., Новиков К.А., Качала В.В., Лысенко К.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 5. С. 112 – 114;
   Semenov B.B., Novikov K.A., Kachala V.V., Lysenko K.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 5. P. 112-114 (in Russian).
7. **Barnes D.M., Ji J., Fickes M.G.** // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 44. P. 13097–13105.
8. **Anada M., Mita O., Watanabe H., Kitagaki S., Hashimoto S.** // Synlett. 1999. N 11. P. 1775–1777.

Кафедра органической химии

УДК 678.048.5

И.А. Новаков, О.М. Новопольцева*, Ю.Д. Соловьева, А.В. Кучин, И.Ю. Чукичева****

ОЦЕНКА СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

(Волгоградский государственный технический университет,
*Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета,
**Институт химии Коми НЦ УрО РАН)
e-mail: www.volpi.ru, www.vstu.ru, nov@volpi.ru, rector@vstu.ru, jucat@mail.ru,
kutchin-av@chemi.komisc.ru, chukicheva-iy@chemi.komisc.ru

Исследовано действие терпенофенольных соединений в качестве противостарителей в резиновых смесях на основе непредельного каучука общего назначения СКМС-30-АРКМ-15. Показана возможность применения терпенофенолов как бифункциональной добавки в резиновых смесях с низкой конфекционной клейкостью.

Ключевые слова: противостаритель, конфекционная клейкость, терпенофенолы

ВВЕДЕНИЕ

Проблема долговечности резиновых изделий напрямую связана со старением резин и соответствующим этому процессу ухудшением прочностных и пласто-эластических свойств. Принципы действия антиоксидантов в эластомерных системах подробно изучены и описаны [1]. Вещества, относящиеся к классу пространственно-затрудненных фенолов, к которому принадлежат и терпенофенолы, зарекомендовали себя как эффективные ингибиторы термоокислительных процессов карбоцепных каучуков [2-4]. Широкое применение фенольных противостарителей в промышленности связано с их низкой токсичностью, что позволяет применять их в рецептурах для изделий пищевой и медицинской отраслей.

Эффективность действия фенольных противостарителей напрямую связана с их строением, природой и положением заместителей [1]. Окисление карбоцепных каучуков происходит по принципу цепной реакции, протекающей по радикальному механизму, поэтому эффективность стабилизирующего действия соединения будет тем выше, чем стабильнее будут продукты его взаимодействия с перекисными радикалами и молекулярным кислородом. В случае фенольных антиоксидантов, большую антиокислительную активность проявляют соединения, где в условиях термоокисления легко происходит отрыв атома водорода гидроксильной группы. Установлено, что наибольший стабилизирующий эффект наблюдается у замещенных фенолов с заместителями в 2,4,6-положениях [1].

Одним из представителей каучуков общего назначения является бутадиен-стирольный. Он активно используется в шинной промышленности и производстве резино-технических изделий для обувной и кабельной промышленности.

Резиновые смеси на основе бутадиен-стирольных каучуков характеризуются невысокой клейкостью, что затрудняет изготовление сложных изделий методом сборки из отдельных деталей. Для улучшения клейкости резиновых смесей на основе бутадиен-стирольных каучуков в них вводятся фенолформальдегидные и инден-кумароновые смолы, канифоль сосновая.

Исследуемые в работе терпенофенольные соединения синтезированы в НЦ УрО РАН республики Коми в г. Сыктывкар [5] из побочных продуктов переработки древесины хвойных и лиственных пород. Соединения этого класса уже показали себя как эффективные антиокислители полимерных систем, косметических и пищевых продуктов.

В качестве противостарителей резиновых смесей исследовались терпенофенольные соединения: (I) *о*-изоборнилфенол, (II) 4-метил-2,6-ди-изоборнилфенол, (III) 2-(дибутиламино)метил-4-метил-2-изоборнилфенол, (IV) 2-(диметиламино)-метил-4-метил-2-изоборнилфенол.

Оценка эффективности антиокислительных свойств исследуемых веществ производилась в сравнении с представителем класса замещенных фенолов 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом (ионолом) - наиболее часто применяемым в промышленной практике фенольным противостарителем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Известен метод оценки эффективности противостарителя по его влиянию на реологические свойства каучуков и резиновых смесей, изменение которых оценивается на основании изменения вязкости каучука в процессе термического воздействия [6-8].

Исследовались образцы каучука СКМС-30-АРКМ-15, содержащие терпенофенольные антиоксиданты и ионол. Сохранение свойств каучука определяли по изменению значения вязкости по Муни и по показателю, характеризующему перепад вязкости в течение заданного времени от начала вращения ротора (J), определенному на реометре MDR 2000 (табл. 1).

Эффективность действия антиоксидантов также оценивалась по изменению физико-механических свойств вулканизатов каучука после термоокислительного старения. Исследование проводилось в составе стандартной резиновой смеси на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука СКМС-30-АРКМ-15 (состав: СКМС-30-АРКМ-15 – 100 масс.ч., стеариновая кислота – 2,0 масс. ч., дибензтиазолилдисульфид – 1,5 масс.ч., дифенилгуанидин – 0,3 масс.ч., оксид цинка – 5 масс.ч., сера – 2,0 масс.ч., ТУ ДГ-100 – 50 масс.ч., противостаритель - 2 масс. ч.). (табл. 2).

Таблица 1

Влияние типа антиоксиданта на изменение реологических свойств образцов СКМС-30-АРКМ-15 в условиях старения (140°C×240 мин)

Table 1. **The influence of antioxidant type on the change in rheological properties of samples SKMS-30-ARKM-15 at the conditions of ageing (140°C×240 min)**

Показатель	Противостарители				
	Ионол	I	II	III	IV
Вязкость, ед. Муни (ML(1 + 4) 100°C) - до старения - после старения	 52,2 48,1	 54,4 48,7	 53,3 48,7	 52,8 48,5	 52,1 47,3
$K_{вяз.}$, %	-7,9	-10,5	-8,6	-8,1	-9,2
Перепад вязкости J	3,2	4,2	3,7	3,3	3,5

Таблица 2

Физико-механические свойства вулканизатов на основе каучука СКМС-30-АРКМ-15 и их изменение после термоокислительного старения

Table 2. **Physical-chemical properties of vulcanizates on the base of SKMS-30-ARKM-15 rubbers and their change after thermo-oxidative ageing**

Показатель	Противостаритель				
	Ионол	I	II	III	IV
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	22,7	22,5	22,3	23,0	22,2
Относительное удлинение при разрыве (ε), %	640	650	650	650	660
Изменение показателей после термоокислительного старения, (70° × 24 ч)					
K_{fp}, %	-2,7	-3,0	-2,2	-1,7	- 2,6
$K\varepsilon$, %	-1,0	-3,0	-1,5	-3,5	-2,5
Изменение показателей после термоокислительного старения, (70° × 72 ч)					
K_{fp}, %	-18,5	-18,9	-18,1	-17,9	-18,7
$K\varepsilon$, %	-6,5	-8,5	-10,0	-10,5	-7,0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После термической обработки вязкость всех образцов снизилась относительно показателей до старения. Наименьший относительный перепад вязкости ($K_{вяз.}$) получился у образца каучука, наполненного противостарителем ионолом (-7,9%). Но следует отметить, что величина этого показателя у других образцов незначительно уступает образцу с ионолом. Так, значение перепада вязкости у образца III составляет (-8,1%), у II (-8,6%). Наибольшая разность показателей вязкости наблюдалась у образца I (-10,5%).

Оценить стабилизирующие свойства антиоксидантов также возможно по показателю (J), уменьшение которого соответствует увеличению антиокислительной стабильности каучука [6, 7]. По этому показателю лучше антиокислительные свойства в образцах каучука СКМС-30-АРКМ-15 проявили ионол и образец III. Данные испытаний по изменению реологических свойств в результате термоокислительного старения согласуются с теоретическими основами антиокислительной активности фенольных противостарителей. Лучшие результаты зафиксированы у веществ, строение которых соответствует принципам оптимального строения молекулы антиоксиданта [1].

Из представленных данных видно, что значения физико-механических показателей вулканизатов после старения снизились. Относительное изменение условной прочности при растяжении после старения в течение 72 ч было наименьшим у образцов: III (-17,9%), II (-18,1%) и образца с ионолом (-18,5%). По уровню сохранения физико-механических свойств после старения, резиновые смеси, содержащие исследуемые терпенофенолы не уступают вулканизатам, содержащим ионол.

В процессе исследований было отмечено увеличение клейкости резиновой смеси на основе каучука СКМС-30-АРКМ-15 при введении в ее состав терпенофенольных соединений. Этот эффект отсутствовал у образцов с ионолом. Таким образом, терпенофенолы выполняли функции противостарителя и способствовали повышению конфекционной клейкости эластомерной композиции.

На основании теоретического анализа литературных данных предложен механизм ингибирования процессов окисления карбоцепных полимеров на примере *орто*-изоборнилфенола, как основоположника ряда терпенофенолов (рисунок).

В процессе ингибирования из исходного антиоксиданта образуются хиноидные структуры и стильбенхиноны, возникающие в результате димеризации радикала бензильного типа. Как описано в литературе [1], именно эти структуры способны ингибировать цепные радикальные процессы, которые инициируются не только радикалами ROO·, но и радикалами R· и RO·. Это свойство пространственно-затрудненных фенолов является одним из их существенных преимуществ, по сравнению с антиоксидантами других типов.

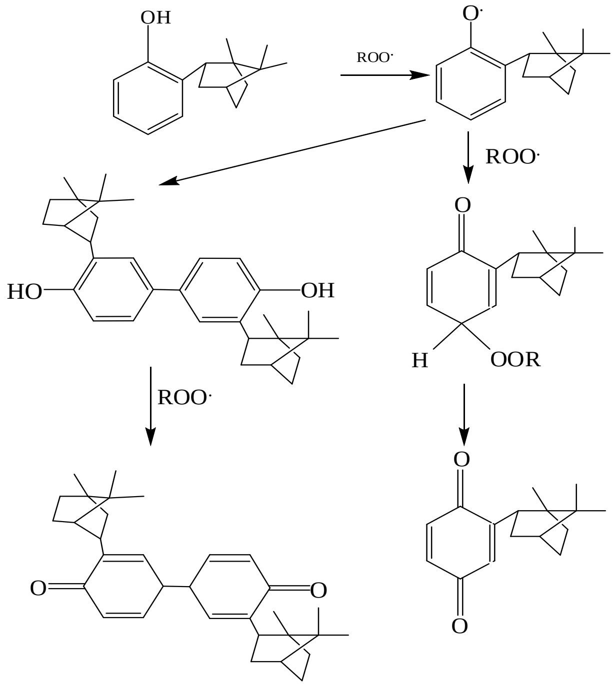


Рис. Механизм ингибирования окисления *о*-изоборнилфенолом
Fig. Mehanism of inhibited oxidation with *o*-isoboronylphenol

ВЫВОДЫ

По результатам исследования терпенофенольных соединений как антиоксидантов в составе бутадиен-стирольного каучука и резиновой смеси на его основе, выявлено, что все исследуемые вещества оказывают стабилизирующее действие. Антиокислительная активность терпенофенолов в исследованных смесях [2-4, 9] сопоставима с эффектом применения противостарителя ионола. Но в отличие от последнего, введение терпенофенолов способствует повышению клейкости резиновой смеси на основе СКМС-30-АРКМ-15. Таким образом, терпенофенольные соединения выполняют роль бифункциональных добавок в композициях на основе бутадиен-стирольных каучуков [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н.** Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М.: Химия. 1980. 264 с.;
   Piotrovsky K.B., Tarasova Z.N. Aging and stabilizating synthetic rubber. M.: Khimiya. 1980. 264 p. (in Russian).
2. **Новопольцева О.М., Новаков И.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Соловьёва Ю.Д.** // Изв. Волгоградского гос. техн. ун-та. 2010. № 7. С. 133–137;

Novopoltseva O.M., Novakov I.A., Kuchin A.V., Chukicheva I.Yu., Solovyova Yu.D. // Izv. Volg. State Tech. Univ. 2010. N 7. P. 133-137 (in Russian).
3. **Новопольцева О.М., Новаков И.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Соловьёва Ю.Д.** // Тез. докл. XII международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». Москва. 2006. С. 88.;
Novopoltseva O.M., Novakov I.A., Kuchin A.V., Chukicheva I.Yu., Solovyova Yu.D. // Thesis of presentation of XII Int. Sci-Pract. Conference "Rubber Industry. Row, materials, technologies" M. 2006. P. 88 (in Russian).
4. **Новопольцева О.М., Новаков И.А., Соловьева Ю.Д.** // Тез. докл. XVII междунар. науч.-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». Москва. 2011. С. 179-180;
Novopoltseva O.M., Novakov I.A., Solovyova Yu.D. // Thesis of presentation of XII Int. Sci-Pract. Conference "Rubber Industry. Row, materials, technologies" M. 2006. P. 179-180 (in Russian).
5. **Чукичева И.Ю., Кучин А.В.** // Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 21-37;
Chukicheva I.Yu., Kuchin A.V. // Ros. Khim. Zhurn. 2004. V. XLVIII. N 3. P. 21-37 (in Russian).
6. **Новаков И.А., Новопольцева О.М, Кракшин М.А.** Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. М.: Химия. 2000. С. 240;
Novakov I.A., Novopoltseva O.M., Krakshin M.A. Methods of assessment and regulation of plasto-elastic and vulkanization properties of elastomers and compositions on its base. M.: Khimiya. 2000. P. 240 (in Russian).
7. **Новаков И.А., Новопольцева О.М., Вольфсон С.И.** Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций. М.: Академкнига. 2006. С. 332;
Novakov I.A., Novopoltseva O.M., Volfson S.I. Reological and vulkanization properties of elastomer compounds. M.: Akademkniga. 2006. P. 332 (in Russian).
8. **Ахмадулин Р.М.** // Каучук и резина. 2006. № 3. С. 17-19;
Ahmadulin R.M. // Kauchuk I Rezina. 2006. N 3. P. 17-19 (in Russian).
9. **Новопольцева О.М., Новаков И.А., Соловьева Ю.Д.** // Тез. докл. конф. «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте». Одесса. 2012. С. 51-53;
Novopoltseva O.M., Novakov I.A., Solovyova Yu.D. // Thesis of presentation "Prospective innovations in science, education, industry and transport". Odessa. 2012. P. 51-53 (in Russian).

УДК 621.928.93

Я.В. Чистяков, А.А. Махнин, А.В. Невский

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЦЕНТРОБЕЖНО-ИНЕРЦИОННОГО ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ

(Ярославский государственный технический университет,
Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail:yar00000@yandex.ru

В работе приведены исследования газодинамического процесса сепарации мелкодисперсной пыли в центробежно-инерционном пылеуловителе методами вычислительного эксперимента. Математическое моделирование осуществляется в двумерной осесимметричной постановке методом крупных частиц. С помощью разработанной программы выполнены вычислительные эксперименты.

Ключевые слова: математическая модель, центробежно-инерционный пылеуловитель, расчет параметров

Развитие систем сепарации и очистки загрязненного воздуха нового поколения с высокими техническими характеристиками выдвигает перед разработчиками новых конструкций серьезные проблемы, основными из которых являются обеспечение высокой эффективности их функционирования при уменьшении себестоимости, снижение негативных воздействий на окружающую среду и другие. Выбор проектных параметров установок данного класса с использованием традиционных математических моделей и методов проектирования не представляется возможным. Например, определение характеристик, обеспечивающих заданную степень сепарации и классификации фракций при высокой производительности, связано с необходимостью решения задач газодинамики в условиях высоких скоростей закрученных потоков, многокомпонентности и многофазности, наличия турбулентности и рециркуляционных течений в полостях сложной формы. Серьезной проблемой также являются объективные временные и материальные ограничения при создании и отработке новых конструкций. Все это вызывает необходимость проведения проектирования новых конструктивных узлов перспективных установок с высокими техническими характеристиками на базе новой методологии разработки, в основу которой должна быть положена многофункциональная интегрированная система высокоинформационных математических моделей, реализуемая в отечественных программных комплексах, открытых для развития [1 – 3].

В основе математического описания газодинамических процессов лежат уравнения движения многофазного химически нереагирующего газа, при условии сплошности всех совместно движущихся компонент. В общем случае для такой среды в систему уравнений движения входят следующие величины: вектор скорости потока в данной точке; местные термодинамическое давление и температура; удельная внутренняя энергия смеси; плотность среды, входящие в выражения для всех потоков и некоторые другие величины, связанные с вышеперечисленными параметрами.

На основе представленного выше анализа особенностей функционирования рассматриваемых систем введем следующие общие допущения.

Газ представляет изотропную среду со свойствами ньютоновской жидкости. Для напряжений вязкости используем следующее реологическое уравнение (1):

$$\sigma = 2\mu\dot{S} - \left(\frac{2}{3}\mu - \mu'\right)\mathrm{div}\vec{W}e\,, \qquad (1)$$

где σ – тензор напряжений, вызванных силами вязкости, $\dot{S}$ – тензор скоростей деформаций, ***e*** – единичный тензор, μ – коэффициент внутреннего трения (динамический коэффициент молекулярной вязкости) движущейся среды, μ' – коэффициент объемной вязкости (второй коэффициент вязкости), $\vec{W}$ – вектор скорости газового потока в данной точке. Учитывая существенное влияние второй вязкости лишь в быстропротекающих процессах, таких как взрыв, прохождение газа через скачок [4], а также отсутствие надежных данных для определения второй вязкости газовых смесей, для расчета напряжений σ будем учитывать лишь первую вязкость.

Коэффициент молекулярной вязкости является функцией абсолютной температуры. Для вычисления воспользуемся интерполяционной формулой Сатерленда [4], дающей хорошую аппроксимацию данных в рассматриваемом диапазоне температур (2):

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \frac{T_0 + T_S}{T + T_S}, \qquad (2)$$

где T_S – постоянная Сатерленда,μ и μ$_0$ –коэффициенты динамической вязкости при температурах T и T_0.

Удельные теплоемкости c_p и c_v компонент, а следовательно и их отношение $k = c_p/c_v$ не зависят от абсолютной температуры газа и являются физическими константами.

Поток энергии, связанный с тепловым движением частиц и объемный удельный поток энергии (внутреннее выделение или поглощение энергии, излучение) пренебрежимо малы.

Учитывая относительную малость размеров и концентраций частиц К-фазы в исследуемых потоках, столкновениями частиц пренебрегаем и используем гипотезу сплошности всех совместно движущихся составляющих [5], при этом поток частиц рассматривается в виде гипотетической сплошной среды, взаимодействующей с газовой средой по законам взаимодействия частиц с газовым потоком [6].

Наиболее эффективной для инженерных расчетов и корректной математической моделью сплошной среды, на основании которой составлена система уравнений механики многофазной смеси, является модель, рассматривающая течение сплошной среды как "движение взаимопроникающих континуумов" (Х.А. Рахматулин [7]). Предполагаем, что гидродинамические силы, действующие на движущуюся частицу К-фазы, учитываются посредством коэффициента сопротивления C_δ. При этом дополнительно к основным уравнениям механики сплошной среды, описывающим классические законы сохранения, добавляются уравнения движения К-фазы и закон взаимодействия фаз. В совокупности эти уравнения однозначно определяют значения неизвестных параметров: давления газовой среды, скоростей, температур и концентраций газа и частиц.

Рассмотренные допущения и принятые гипотезы позволяют представить математическую модель движения гетерогенной среды, которая в заданном диапазоне изменения параметров соответствует реальному процессу.

Для численного моделирования пространственных газодинамических процессов необходимо решать сложные трехмерные дифференциальные уравнения. В настоящее время мощности ЭВМ, использующихся в инженерной практике, ограничены, и решать задачи в трехмерной постановке оказывается очень сложно. Во многих случаях, характерных для рассматриваемых задач, моделируемые процессы можно рассматривать в осесимметричной постановке с достаточной точностью. В проекциях на оси цилиндрической системы уравнения течения газа в рассматриваемых объектах в осесимметричном случае имеют вид:

- уравнение неразрывности

$$\frac{d\rho}{dt}+\rho\left(\frac{\partial U}{\partial z}+\frac{1}{r}\frac{\partial rV}{\partial r}\right)=0, \qquad (3)$$

- уравнения импульса

$$\rho\frac{dU}{dt}=\rho F_z-\frac{\partial P}{\partial z}+\left[\frac{\partial \sigma_z}{\partial z}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rz})\right]-F_{fz}, \qquad (4)$$

$$\rho\frac{dV}{dt}=\rho F_r-\frac{\partial P}{\partial r}+\left[\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\sigma_{rz})\right]-F_{fr},$$

- уравнение энергии

$$\rho\frac{dE}{dt}=\rho(F_zU+F_rV)-\left(\frac{\partial PU}{\partial z}+\frac{1}{r}\frac{\partial rPV}{\partial r}\right)+ \qquad (5)$$

$$+\frac{\partial}{\partial z}(\sigma_zU+\tau_{rz}V)+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r(\tau_{tz}U+\sigma_rV)\right]-e_f,$$

- уравнение состояния:

$$P=\rho RT, \qquad (6)$$

где U, V – составляющие скорости по осям z и r соответственно; формулы для напряжений вязкости (7 – 10) имеют вид:

$$\sigma_z=\frac{2}{3}\mu\left[2\frac{\partial u}{\partial z}-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv)\right], \qquad (7)$$

$$\sigma_r=\frac{2}{3}\mu\left(2\frac{\partial v}{\partial r}-\frac{v}{r}-\frac{\partial u}{\partial z}\right), \qquad (8)$$

$$\sigma_\varphi=\frac{2}{3}\mu\left(2\frac{v}{r}-\frac{\partial v}{\partial r}-\frac{\partial u}{\partial z}\right), \qquad (9)$$

$$\tau_{rz}=\mu\left(\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{\partial v}{\partial z}\right), \qquad (10)$$

где $E = C_VT + (U^2 + V^2)/2$ – удельная полная энергия; U, V – составляющие скорости по осям z и r; F_r, F_z – компоненты массовой силы; σ - напряжения вязкости.

На непроницаемой стенке граничные условия имеют вид:

$$u = 0,\ v = 0.$$

На оси симметрии должно быть задано условие:

$$v = 0,\ \frac{\partial f}{\partial r}=0,$$

где f – параметр потока (u, P, T).

Уравнения для конденсированной фазы (11 – 14):

$$\frac{d\rho_k}{dt}+\rho_k\left(\frac{\partial U_k}{\partial z}+\frac{1}{r}\frac{\partial rV_k}{\partial r}\right)=0, \qquad (11)$$

$$\rho_k\frac{dU_k}{dt}=\rho_kF_{zk}+F_{fz}, \qquad (12)$$

$$\rho_k\frac{dV_k}{dt}=\rho_kF_{rk}+F_{fr}, \qquad (13)$$

$$\rho_k\frac{dE_k}{dt}=\rho_k(F_{zk}U_k+F_{rk}V_k)+e_f, \qquad (14)$$

$e_f=F_f\left|W-W_K\right|$ – энергия межфазового взаимодействия, $\vec{F}_f=\frac{1}{8}C_\delta\rho\pi\delta^2\left|W-W_K\right|\left(\vec{W}-\vec{W}_K\right)$ – приведенные силы межфазового взаимодействия; $\vec{F}$ – вектор приведенных сил межфазового взаимодействия; $C_\delta = C_xC_{cf}$ – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы сложной формы, C_{cf} – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы идеальной сферической формы

$$C_{cf}=\begin{Bmatrix}\frac{24}{Re}+\frac{4}{Re^{0.33}}, & 0<Re<700\\ \frac{4.3}{\sqrt{\lg(Re)}}, & 700<Re<2000\end{Bmatrix};$$

C_x – коэффициент, учитывающий отклонение формы частицы от идеальной сферической.

Компоненты массовой силы F_r определяются с использованием условия вращения потока гетерогенной смеси с переменной по радиусу угловой скоростью. Так как корпус сепаратора неподвижен, а поток закручивается с помощью расположенных под углом направляющих, применение широко используемого допущения о вращении газовой среды внутри сепаратора как твердого тела с одинаковой во всех точках области угловой скоростью [8], принимаемой при расчете ряда технических устройств, целесообразно уточнить. Угловую скорость вращения потока в каждой точке будем приближенно определять с учетом возникающих при изменении радиуса Кориолисовых инерционных сил

$$\omega = \omega_0 r/r_0,$$

где ω_0 – угловая скорость потока на выходе из направляющих завихрителя, r_0 – радиус завихрителя.

Для построения численной модели в данной работе использовались гибридные элементы, состоящие из нескольких треугольников. Преимущество такой процедуры заключается не только в том, что уменьшается количество исходных данных (т.к. число самих элементов сокращается), но так же и в том, что комбинирование треугольников представляет значительное преимущество при нахождении средних величин рассчитываемых параметров [9]. С конечной частицей связана глобальная система координат (r, z). Значения плотности, скорости и энергии частиц к концу шага интегрирования по времени вычисляются по соотношениям метода крупных частиц в соответствии с законами сохранения массы, импульса, полной энергии:

$$\rho_m^{n+1}=\rho_m^n+\frac{\sum_i \Delta M_i}{W_m};\quad f_m^{n+1}=\frac{\rho_m^n}{\rho_m^{n+1}}\tilde{f}_m^{\,n+1}+\frac{\sum_i \tilde{f}_{is}^{\,n}\Delta M_i}{\rho_m^{n+1}W_m}, \qquad (15)$$

где W – объем частицы; f – параметр потока f = { U, V, E }. Для определения концентраций компонентов смеси используется гипотеза идеального мгновенного перемешивания в объеме конечной частицы.

Полученные конечно-разностные уравнения всех этапов расщепления характеризуются строгим выполнением законов сохранения массы, импульса и энергии.

По разработанным численным моделям созданы алгоритм и программа численного моделирования газодинамических процессов, написанная на алгоритмическом языке С++. Блок-схема алгоритма показана на рис. 1. Для проверки адекватности математической модели, оценки справедливости предложенных соотношений и алгоритма вычислений было произведено решение ряда тестовых задач. Проведенные решения тестовых задач (рис. 2) свидетельствуют о достоверности получаемых с помощью разработанного алгоритма результатов и удовлетворительной точности численного моделирования.

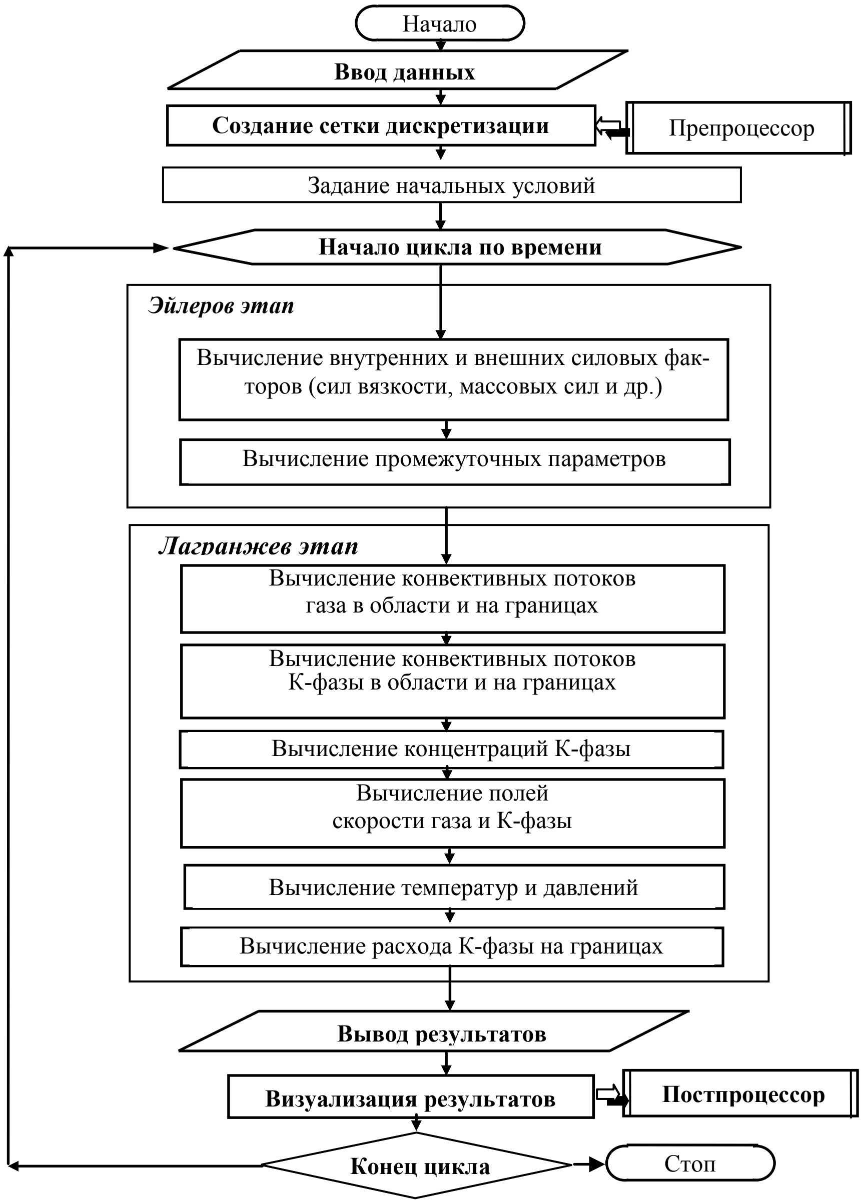


Рис. 1. Блок-схема алгоритма численного моделирования
Fig. 1. Flowchart of computational modeling algorithm

На рис. 2 дана визуализация процесса разделения фракций 2 мкм пыли химически осажденного мела при угловой скорости вращения потока в зоне разделения 2 об/с и 20 об/с с наложением векторной картины скорости частиц соответствующих фракций. Результаты свидетельствуют об очень низком уровне отделения пыли при 2 об/с (вверху). Это объясняется тем, что разница величин аэродинамических и массовых сил при заданной скорости вращения невелика и недостаточна для их классификации. Для повышения степени разделения частиц разных размеров в данной схеме следует увеличить скорость вращения потока до 20 об/с.

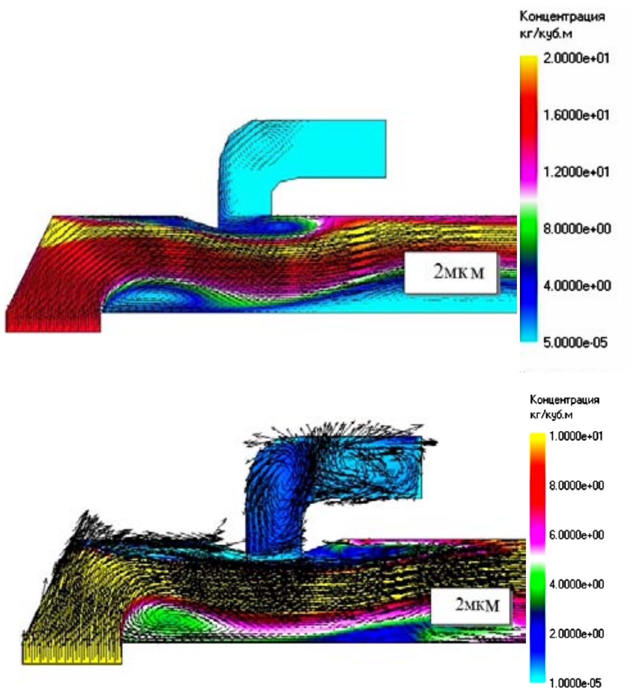


Рис. 2. Визуализация процесса разделения фаз пыли химически осажденного мела при угловой скорости вращения потока 2 об/с и 20 об/с
Fig. 2. Visualization of the process of phase separation of chemically precipitated chalk dust at the angular velocity of flow rotation of 2 rps and 20 rps

Таким образом, численное моделирование можно использовать для определения таких параметров пылеуловителя, как направляющих каналов, скорости вращения и некоторых других элементов, связанных с геометрией пылеуловителя. Для проверки правильности сделанных предположений авторами разработана конструкция центробежно-инерционного пылеуловителя-классификатора.

Решения тестовых задач свидетельствуют о достоверности получаемых с помощью разработанного алгоритма результатов и удовлетворительной точности численного моделирования, а правильность сделанных предположений авторами доказана экспериментами в разработанном центробежно-инерционном пылеуловителе-классификаторе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Абрамович Г. Н.** Теория турбулентных струй. М.: Физматгиз. 1960. 715 с.;
Abramovich G.N. The Theory of Turbulent Jets. M.: Fizmatgiz. 1960. 715 p. (in Russian).
2. **Абрамович Г. Н., Крашенинников С. Ю., Секундой А. Н., Смирнова И.П.** Турбулентное смешение газовых струй. М.: Наука. 1974. 272 с.;
Abramovich G.N., Krasheninnikov S.Yu., Sekundoiy A.N., Smirnova I.P. Turbulent Mixing Gas Jets. M.: Nauka. 1974. 272 p. (in Russian).
3. **Смирнов Д.Е., Володин Н.И., Сугак А.В., Горпинченко А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 4. С. 75-76;
Smirnov D.E., Volodin N.I., Sugak A.V., Gorpinchenko A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 4. P. 75-76 (in Russian).
4. **Перри Дж.** Справочник инженера-химика. Л.: Химия. 1969. Т. I. 644 с.;
Perry J. Chemical Engineer Handbook. L.: Khimiya. 1969. V. I. 644 p. (in Russian).
5. **Новожилов В.В.** Теория плоского турбулентного пограничного слоя несжимаемой жидкости. Л.: Судостроение. 1977 г. 165 с.;
Novozhilov V.V. The Theory of Flat Turbulent Boundary Layer of Incompressible Liquid. L.: Sudostroenie. 1977. 165 p. (in Russian).
6. **Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М.** Метод крупных частиц в газовой динамике. М.: Наука. 1982. 255 с.;
Belotserkovskiy O.M., Davydov Yu.M. Particle-in-Cell Method in Gas Dynamics. M.: Nauka. 1982. 255 p. (in Russian).
7. **Рейнольдс А.Дж.** Турбулентные течения в инженерных приложениях. М.: Энергия. 1979. 408 с.;
Reynolds A.J. Turbulent Flows in Engineering Applications. M.: Energiya. 1979. 408 p. (in Russian).
8. **Щукин В.К.** Теплообмен и гидродинамика внутренних потоков в полях массовых сил. М.: Машиностроение. 1980. 240 с.;
Shchukin V.K. Heat Exchange and Hydrodynamics of Internal Flows in the Mass Force Fields. M.: Mashinostroenie. 1980. 240 p. (in Russian).
9. **Зенкевич О., Чанг И.** Метод конечных элементов в теории сооружений и в механике сплошных сред. М.: Мир. 1974. 239 с.;
Zenkevich O., Chang I. The Finite Element Method in the Theory of Structures and in the Continuum Mechanics. M.: Mir. 1974. 239 p. (in Russian).

УДК 66.023.532.525.3

В.К. Леонтьев, М.А. Барашева

РАСЧЕТ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ЭЖЕКЦИОННОГО АППАРАТА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: leontevvk@ystu.ru; barashevama@ystu.ru

Представлено описание принципа действия газожидкостного аппарата с эжекционным диспергированием газа. Предложена методика расчета диаметра газожидкостных эжекционных аппаратов для процесса абсорбции.

Ключевые слова: газожидкостной эжекционный аппарат, процесс абсорбции, диспергирование, метод расчета, число единиц переноса, высота единиц переноса

В химической, нефтехимической, микробиологической и других отраслях промышленности широко распространены массообменные аппараты для проведения процессов смешения, абсорбции, газожидкостных химических реакций. Дальнейшее развитие технологий обработки жидкостей газами неразрывно связано с разработкой новых газожидкостных аппаратов, превосходящих существующие по эффективности и надежности в эксплуатации.

Газожидкостные эжекционные аппараты на сегодняшний день находят широкое применение во многих отраслях народного хозяйства. Такие аппараты предназначены для создания технического вакуума, откачивания и перекачивания газообразных сред, парогазовых и водогазовых смесей. Они используются в энергетике, металлургии, химической, нефтяной и газовой промышленности в качестве газоотводящих аппаратов, вакуумных насосов, смесителей газовых, жидких и газообразных сред, гидрокомпрессоров. В технике существует целый ряд производств, проведение технологического процесса в которых возможно только при условии применения таких аппаратов. Например, в химической промышленности они используются для удаления газов из вакуум-холодильных и вакуум-кристаллизационных аппаратов при осуществлении процессов дистилляции, процессов сушки и выпаривания, в системах улавливания легких фракций в процессе транспортировки и распределения бензинов. Широко применяются газожидкостные эжекционные аппараты в энергетике при вакуумировании конденсаторов паровых турбин. Так же эжекционные струйные аппараты применяются в пищевой промышленности, где одновременно с функцией перекачивания жидкостей ими выполняется функция смешения различных сред. Эжекционные аппараты хорошо зарекомендовали себя при возможности осуществления бескомпрессорного газлифта.

Столь широкое распространение газожидкостных эжекционных аппаратов в технике обусловлено их конструктивной простотой, отсутствием подвижных частей, возможностью размещения в труднодоступных местах. Так же к достоинствам можно отнести стабильный режим работы аппаратов и отсутствие срывов подачи эжектируемой среды, возможность перекачки жидких и газовых сред без дополнительного насосного или компрессорного оборудования. Эжектор не изнашивается в процессе работы, поэтому он в некотором смысле не имеет ограничений по сроку эксплуатации.

Нами была сделана попытка изучения применения газожидкостных эжекционных аппаратов для проведения процесса абсорбции для хорошо растворимых газов. Экспериментальные исследования, проведенные на системе (SO_2 + воздух) – вода дали положительные результаты. Поэтому целью данной работы является создание методики расчета газожидкостных эжекционных аппаратов для проведения процесса абсорбции.

Конструкция газожидкостного эжекционного аппарата представлена на рисунке. Жидкость насосом 6 под давлением подается в распылитель жидкости 3, распыляется и засасывает газ, поступающий в эжекционную камеру 2. Образовавшаяся газожидкостная смесь проходит через смеситель 4, где происходит интенсивное перемешивание газа с жидкостью. В смесителе происходит первая фаза контакта жидкости и газа, обусловленная развитой поверхностью распыленной жидкости. В зависимости от режима работы смесителя, его геометрических параметров и перепада давления на распылителе, в смесителе может образовываться газожидкостный двухфазный поток с различным соотношением жидкости и газа. Двухфазный поток может быть с дисперсной жидкой, либо газовой фазой. При определенных условиях может происходить инверсия фаз в самом смесителе, и газовая фаза становится дисперсной. Подобный режим работы наиболее эффективен ввиду того, что в момент инверсии наблюдается наибольшее значение коэффициента массопередачи. При выходе из смесителя газожидкостной поток с большой скоростью ударяется о диспергатор 5. При ударе газожидкостного потока о диспергатор газовые пузырьки дробятся, в результате чего происходит вторая стадия контакта газа с жидкостью.

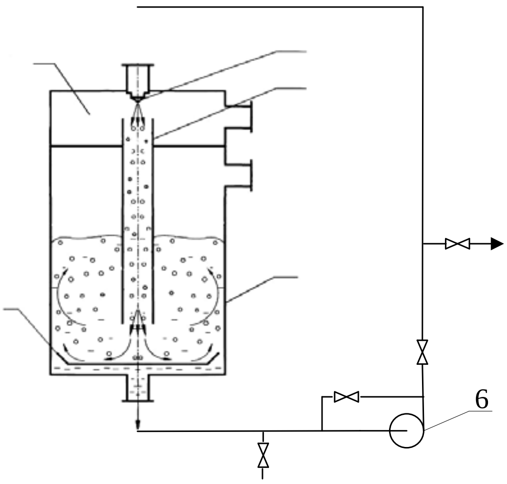


Рис. Схема газожидкостного эжекционного аппарата: *1* – корпус аппарата; *2* – эжекционная камера; *3* – распылитель жидкости; *4* – смеситель; *5* – диспергатор; *6* – центробежный насос
Fig. Scheme of gas-liquid ejection device: *1* – device body; *2* – ejection chamber; *3* –liquid sprayer; *4* – mixer; *5* – disperser; *6* – centrifugal pump

Основными величинами, определяемыми при проведении технологических расчетов массообменных аппаратов, являются диаметр аппарата, определяющий его производительность, и высота, определяющая интенсивность протекающих в нем процессов.

Для газожидкостного эжекционного аппарата необходимо рассчитать только диаметр аппарата, т.к. для него высота рабочей части равна диаметру [1].

Для расчета высоты рабочей части массообменного аппарата можно использовать модифицированное уравнение массопередачи [2]:

$$H_{\text{о}} = \frac{G}{K_{\text{y}} S a}\int_{Y_{\text{к}}}^{Y_{\text{н}}}\frac{dY}{Y - Y^*} = h_{\text{оу}} n_{\text{оу}}, \qquad (1)$$

где $H_{\text{о}}$ – высота рабочей части аппарата, м; G – мольный расход газа, кмоль/с; K_{y} – коэффициент массопередачи, кмоль/(м^2·с·(кмоль/кмоль инертного газа)); S – площадь поперечного сечения аппарата, м^2; a – удельная межфазная поверхность, м^2/м^3; $Y_{\text{Н}}$ – относительная молярная концентрация компонента в газе, поступающем в аппарат, кмоль/кмоль инертного газа; $Y_{\text{к}}$ – относительная молярная концентрация компонента в газе, выходящем из аппарата, кмоль/кмоль инертного газа; $h_{\text{оу}}$ – высота единицы переноса, м; $n_{\text{оу}}$ – число единиц переноса.

Площадь поперечного сечения аппарата может быть выражена через его диаметр:

$$S = \frac{\pi D_{\text{ап}}^2}{4}, \qquad (2)$$

где $D_{\text{ап}}$ – диаметр аппарата, м.

С учетом того, что для газожидкостного эжекционного аппарата $D_{\text{ап}}=H_{\text{о}}$, формулу (1) преобразуем в следующее выражение:

$$D_{\text{ап}} = \frac{4G}{K_{\text{y}} \pi D_{\text{ап}}^2 a}\int_{Y_{\text{к}}}^{Y_{\text{н}}}\frac{dY}{Y - Y^*}. \qquad (3)$$

Из формулы (3) выразим диаметр аппарата:

$$D_{\text{ап}} = \sqrt[3]{\frac{4G}{K_y \pi a}\int_{Y_{\text{к}}}^{Y_{\text{н}}}\frac{dY}{Y - Y^*}}. \qquad (4)$$

При этом число единиц переноса рассчитывается графическим интегрированием.

Высота единиц переноса определяется по формуле:

$$h_{\text{оу}} = \frac{G}{K_{\text{y}} S a}. \qquad (5)$$

Для расчета коэффициента массопередачи используется уравнение:

$$K_{\text{y}} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{\text{y}}} + \frac{m}{\beta_{\text{x}}}}, \qquad (6)$$

где β_y, β_x – коэффициенты массоотдачи, соответственно, в газовой и жидкой фазе, кмоль/(м^2·с·(кмоль/кмоль инертного газа)); m – коэффициент распределения.

Для расчета коэффициентов массоотдачи (по аналогии с процессом экстракции [3]) используются критериальные уравнения [4]:
- в жидкой (сплошной) фазе:

$$Nu_{\text{x}} = 1{,}13 Pe_{\text{x}}^{0{,}5}; \qquad (7)$$

- в газовой (дисперсной) фазе:

$$Nu_{\text{y}} = 0{,}65 Pe_{\text{y}}^{0{,}5}\left(1 + \frac{\mu_{\text{y}}}{\mu_{\text{x}}}\right), \qquad (8)$$

где Nu_{x} и Nu_{y} – критерий Нуссельта, соответственно, в сплошной и дисперсной фазе; Pe_{x} и Pe_{y} – критерий Пекле, соответственно, в сплошной и дисперсной фазе, μ_{x}, μ_{y} – динамические коэффициенты вязкости, соответственно, для жидкой и газовой фазы, Па·с.

$$Nu = \frac{\beta \cdot l}{D_{\Gamma}}, \qquad (9)$$

где l – определяющий размер, м; D_{Γ} – коэффициент диффузии в соответствующей фазе.

Отсюда

$$\beta = \frac{Nu \cdot l}{D_{\Gamma}}. \qquad (10)$$

Критерий Пекле определяется по уравнению:

$$Pe = \frac{w \cdot d_{\text{п}}}{D_{\Gamma}}, \qquad (11)$$

где w– скорость относительного движения фаз, м/с; $d_{\text{п}}$ – средний диаметр пузыря, м.

Средний диаметр пузыря рассчитывается по полученной ранее формуле [5]:

$$d_{\text{п}} = (0{,}36 \div 0{,}84)\frac{\sigma^{0,6}\varphi^{0,55}}{\rho_{\text{ж}}^{0,2}\left(\dfrac{N}{V_{\text{ж}}}\right)^{0,3}}, \qquad (12)$$

где σ – поверхностное натяжение, Н/м; φ – газосодержание; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкой фазы, кг/м^3; $N/V_{\text{ж}}$ – удельная вводимая мощность, определяется по рабочей диаграмме [6]; N – мощность, вводимая в аппарат, Вт; $V_{\text{ж}}$ – объем жидкости в аппарате, м^3.

Мощность, вводимая в аппарат, определяется по формуле:

$$N = P_{\Phi} Q_{ж}, \qquad (13)$$

где P_{Φ} – давление на форсунке, Па; $Q_{\text{ж}}$ – расход жидкости через форсунку, м^3/с.

Расход жидкости через форсунку определяется по формуле:

$$Q_{ж} = \mu_{\text{р}} \frac{\pi d_{\text{ф}}^2}{4}\sqrt{\frac{2P_{\text{ф}}}{\rho_{\text{ж}}}}, \qquad (14)$$

где $\mu_{\text{р}}$ – коэффициент расхода через форсунку, $\mu_{\text{р}}$=0,73; $d_{\text{ф}}$ – диаметр форсунки, м.

Объем жидкости в аппарате с учетом того, что $D_{\text{ап}}=H_{\text{о}}$, определяется по формуле:

$$V_{\text{ж}} = \frac{\pi \cdot D_{\text{ап}}^3}{4}. \qquad (15)$$

Скорость относительного движения фаз для режима деформированных эллипсоидальных капель и пузырей Ишии и Зубер [6] рекомендуют определять по формуле:

$$w = \sqrt{2}\left(g\sigma \,\Delta\rho \big/ \rho_{\text{ж.}}^2\right)^{0,25}, \qquad (16)$$

где g – ускорение свободного падения, м/с^2; $\Delta\rho=\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}$ – разность плотностей сплошной (жидкой) и газовой фаз, кг/м^3.

Удельная межфазная поверхность определяется по формуле:

$$a = 6\varphi / d_n, \qquad (17)$$

тогда с учетом формулы (12)

$$a = (7{,}1 \div 16{,}7)\frac{\varphi^{0,45} \cdot \rho_{\text{ж}}^{0,2} \cdot \left(\dfrac{N}{V_{\text{ж}}}\right)^{0,3}}{\sigma^{0,4}}. \qquad (18)$$

Расчет проводили методом последовательных приближений.

На основе предложенной методики был проведен расчет процесса абсорбции SO_2 из смеси с воздухом водой для газожидкостного эжекционного аппарата и насадочной колонны для расхода газовой смеси 1000 кг/ч. Для эжекционного аппарата $H=D_{\text{ап}}$ = 1,5 м, для насадочной колонны $D_{\text{ап}}$ =0,6 м, H=8 м. Рассчитанный газожидкостной эжекционный аппарат значительно компактней, чем насадочная колонна.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Галицкий И.В.** Исследование гидродинамики и массообмена в реакторах с эжекционным диспергированием газа. Дис. … к.т.н. М.: МГУ тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова. 1978. 202 с.;
   Galitskiy I.V. The study of hydrodynamics and mass transfer in a reactor with ejection gas dispersion. Dissertation for candidate degree on technical sciences. M. MITHT. 1978. 202 p. (in Russian).
2. **Плановский А.Н., Николаев П.И.** Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. Изд. третье. М.: Химия. 1987. 540 с.;
   Planovskiy A.N., Nikolaev P.I. Process and devices of chemical and petrochemical technology. Izd. third. M.: Kimiya. 1987. 540 p. (in Russian).
3. **Волченков А.Н., Леонтьев В.К.** // Тез. докл. Шестьдесят четвертой региональной научно-технической конференции студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений с международным участием. Ярославль: Изд-во ЯГТУ. 2011. 133 с.;
   Volchenkov A.N., Leontiev V.K. // Abstracts of LXIV regional scientific-technical conference of students, graduates and undergraduates of higher educational institutions with international participation. Yaroslavl: Izd YAGTU. 2011. 133 p. (in Russian).
4. **Касаткин А.Г.** Основные процессы и аппараты химической технологии. 15-е изд. М.: Альянс. 2009. 759 с.;
   Kasatkin A. G. The basic processes and devices of chemical technology. Izd. fifteenth. M.: Alliance. 2009. 759 p. (in Russian).
5. **Абрамова Т.Е., Леонтьев В.К., Шалыгин Е.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 118-121;
   Abramova T.E., Leontiev V.K., Shalygin E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 118-121 (in Russian).
6. **Ishii M., Zuber N.** // AIChE J. 1979. V. 25. N 5. P. 843-855.

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

УДК 678.4

А.А. Вещев, А.Е. Соколов, А.О. Панкратовский

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОКОРДА ОТ ФРАГМЕНТОВ УТИЛИЗИРУЕМЫХ ШИН МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОЙ ПРОКАТКИ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: alexeysokolov87@yandex.ru

Приводятся экспериментальные и расчетные данные по отделению металлокорда от фрагментов изношенных шин методом непрерывной прокатки на валковой машине.

Ключевые слова: прокатка, валковая машина, изношенные шины, металлокорд

Среди множества известных технологий утилизации изношенных шин, в том числе «механических», наметилось новое направление – переработка неразрезанных шин на валковых машинах, имеющих, по крайней мере, один консольный валок, на который надевают целиковую шину, после чего валками сжимают ее в зазоре и, вращая валки, прокатывают в непрерывном режиме до полного разрушения и отделения металлической арматуры от резинотекстильного массива [1, 2].

Однако, при очевидном преимуществе такого способа – непрерывного процесса прокатки – у него имеются и существенные недостатки:

- необходимость раздвигать и сдвигать валки на большое расстояние, чтобы надеть покрышку на валок, а затем сжать ее валками с требуемым усилием;
- необходимость увеличивать длину рабочей части валка, чтобы согласовать ее с длиной меридионального сечения покрышки в момент сжатия в зазоре;
- неизбежная одновременная прокатка разных по толщине и свойствам резины беговой части покрышки, боковин и бортовых ее частей, что приводит при переработке к их нежелательному смешению.

В случае переработки покрышек, имеющих металлокордный брекер и резинотекстильный каркас, такое смешение особенно нежелательно, поскольку при этом существенно усложняется последующее отделение текстильного и, тем более металлического, корда от резины – процесс сложный, многостадийный и энергоемкий [3, 4].

В связи с этим, представляется более целесообразным применять предлагаемый способ непрерывной прокатки не для целиковых покрышек, а по отдельности для их кольцеобразных фрагментов, например, каркасно-брекерно-протекторных браслетов (КБПБ), боковин и бортовых частей. Это позволяет избежать смешения разнородных по составу резин, если перерабатывать разные фрагменты в разных потоках. Все сказанное в равной мере относится и к покрышкам типа ЦМК, содержащим металлокорд как в брекере, так и в каркасе.

Ранее в работе [5] были представлены результаты исследования процесса отделения металлической арматуры от резинотканевого массива изношенных покрышек путем многократного пропуска через зазор вращающихся валков плоских незамкнутых заготовок от каркасно-брекерно-протекторных браслетов. Такой процесс требует многократной загрузки заготовок в рабочую зону валковой машины.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования процесса отделения резинотекстильного массива от металлокорда каркасно-брекерно-протекторных браслетов путем их непрерывной прокатки на двухвалковой машине при температуре окружающей среды. С этой целью была создана экспериментальная установка (рис. 1) на базе серийных лабораторных вальцов Лб 320 160/160. По сравнению с серийной машиной валки экспериментальной установки имеют длину рабочей части 160 мм, т. е. в два раза меньше длины рабочей части серийной машины. Кроме того, рабочая часть валков выполнена в виде сменных стальных закаленных втулок, наружные поверхности которых имеют различную форму: гладкую, зубчатую с зубьями треугольной формы, с мелкой насечкой; одна втулка снабжена винтовыми зубьями круглого сечения.

Наличие сменных втулок позволило получать различные сочетания рабочих поверхностей валков, что расширяет технические возможности экспериментальной установки при изучении процесса прокатки КБПБ. Для измерения распорных усилий между валками при прокатке КБПБ установка снабжена измерительными системами, состоящими из двух блоков питания, двух тензометрических усилителей и двух самописцев. Для учета потребляемой двигателем мощности и расхода электроэнергии установка оснащена электрическим счетчиком «Меркурий 230». Схема заправки КБПБ в машину (на задний валок) показана на рис. 1. Конструкции сменных рабочих втулок показаны на рис. 2.

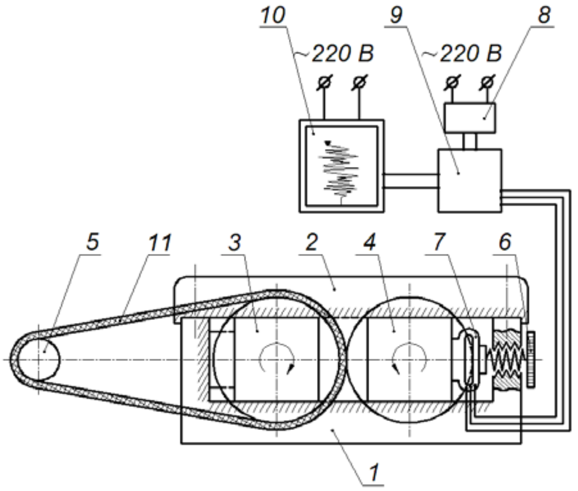


Рис. 1. Схема заправки КБПБ на задний валок и обводной ролик: *1* – станина, *2* – траверса, *3* – задний валок, *4* – передний валок, *5* – обводной ролик, *6* – механизм регулировки зазора, *7* – датчик распорного усилия, *8* – блок питания, *9* – усилитель, *10* – самописец, *11* – КБПБ

Fig. 1. The scheme of load of frame breaker bands on back roll and bypass roll. *1* – bed, *2*- cross arm, *3*- back roll, *4*- front roll, *5* – bypass roll, *6* – gap adjuster, *7* - frame breaker band, 8- supply source, 9- amplifier, 11 – frame-balt-protector - bangle

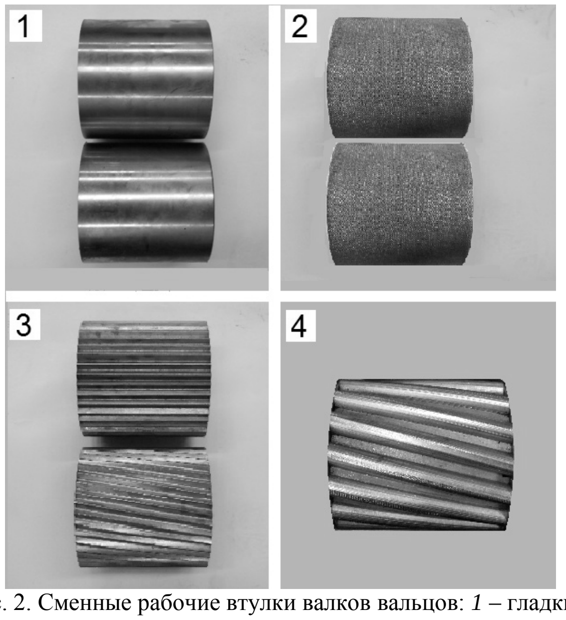


Рис. 2. Сменные рабочие втулки валков вальцов: *1* – гладкие, *2* – с мелкой насечкой, *3* – с рифленой поверхностью, *4* – с винтовым зубом круглого сечения

Fig. 2. Replaceable working bushes of mill rolls: *1* – smooth bushes, *2* – bushes with fine cut, *3* – bushes with wavy surface, *4* – bushes with helical tooth of circular section

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. До начала опыта измеряли толщину (калибр), ширину и массу КБПБ. Затем при снятых траверсах 2 (рис. 1) КБПБ заправляли на задний валок 3 и обводной ролик 5, затем траверсы устанавливали в рабочее положение и с помощью механизмов регулировки зазора 6 передний валок 4 прижимали к заднему валку 2. После этого включали в работу устройства для измерения распорных усилий на левом и правом подшипниках переднего валка, счетчик электрической энергии и привод вращения валков. Величину зазора между валками измеряли до начала прокатки КБПБ и в конце эксперимента (после разрушения КБПБ). В процессе прокатки КБПБ зазор постепенно уменьшали от начального его значения до конечного. Качественную картину разрушения КБПБ и отслоения резинотекстильной массы от металлокорда фиксировали с помощью видеозаписи. Процесс постепенного разрушения КБПБ отражен на фотографиях (рис. 3), а изменение распорного усилия между валками в процессе прокатки фиксировали на диаграммах, записываемых самописцами.

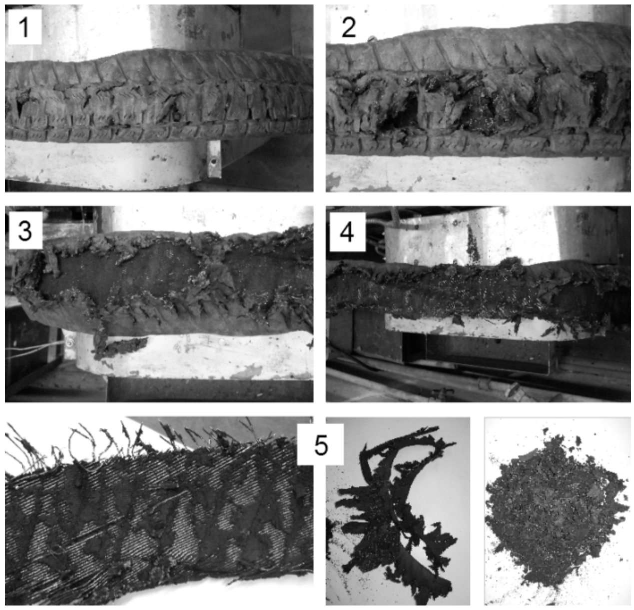


Рис. 3. Динамика разрушения КБПБ в процессе прокатки

Fig. 3. Dynamics of frame-breaker-tread band breaking during the process of rolling

Геометрическая и структурная характеристика КБПБ, подвергнутых прокатке, представлена в табл. 1.

Экспериментальные данные по распорным усилиям, зафиксированным при прокатке указанных КБПБ, представлены в табл. 2. Здесь же приводятся соответствующие значения удельных распорных усилий, полученных при использовании различных рабочих втулок валков.

Таблица 1

Геометрическая и структурная характеристика прокатанных каркасно-брекерно-протекторных браслетов (КБПБ)

***Table 1.* Geometric and structural characteristic of rolled frame-breaker-tread bands**

Номер КБПБ	Типоразмер покрышки, от которой отделен КБПБ	Количество и порядок расположения армирующих слоев КБПБ (снаружи во внутрь)	Средняя толщина КБПБ δ_0, мм	Средняя ширина КБПБ b_0, мм
1	175/70 R13 мод. КАМА-205	1 сл. нейлона 2 сл. металлокорда 1 сл. нейлона	11,5	147
2	165/70 R13 мод. Matador-Omskshina MP8Economy	2 сл. металлокорда 2 сл. вискозных	10,2	139
3	То же	То же	11,5	137
4	185/60 R14 мод. КАМА-208	2 сл. нейлона 2 сл. металлокорда 1 сл. полиэстера	11,8	168
5	175/70 R13 мод. КАМА И-391	2 сл. нейлона 2 сл. металлокорда 1 сл. нейлона	13,2	134
6	185/65 R13 мод. BARGUZIN2	1 сл. нейлона 2 сл. металлокорда 1 сл. нейлона	10,3	138

В процессе опытов задавали разную относительную деформацию сжатия ε_0 материала КБПБ в минимальном зазоре между валками, которую рассчитывали по выражению:

$$\varepsilon_0 = \frac{\delta_0 - h_0}{\delta_0} \cdot 100\%,$$

где h_0 – минимальный зазор между вершиной зуба зубчатой втулки и поверхностью другой втулки, либо минимальный зазор между поверхностями одинаковых втулок; δ_0 – средняя начальная толщина КБПБ.

Удельное распорное усилие рассчитывали путем деления полного (суммарного) распорного усилия ($P_Л + P_{ПР}$), замеренного с помощью левого и правого датчиков, на среднюю начальную ширину b_0 КБПБ:

$$q = \frac{P_Л + P_{ПР}}{b_0}.$$

Измеренные в данной работе полные и удельные распорные усилия при непрерывной прокатке КБПБ хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными ранее [5] при периодической прокатке КБПБ.

Таблица 2

Экспериментальные значения полных и удельных распорных усилий при прокатке КБПБ

***Table 2.* Experimental values of total and specific separating forces for the process of rolling of frame-breaker-tread bands**

Номер КБПБ	Минимальный зазор между валками		Начальная относительная деформация сжатия КБПБ в минимальном зазоре, ε_0, %	Максимальное распорное усилие	
	нач.	кон.		полное, кН	удельное, кН/м
Обе втулки гладкие					
1	8,3	0,55	27,83	84…93	569…630
Обе втулки с мелкой насечкой					
2	6,4	0,8	37,25	69…88	498…634
3	8,4	0,4	26,30	68…75	497…549
4	8,9	0,4	24,25	101…109	603…647
Передняя втулка с насечкой, задняя с косыми зубьями					
5	6,9	0,85	47,54	87…106	647…790
6	5,3	0,85	48,29	86…121	626…877

После разрушения КБПБ производили оценку выхода резинотекстильной массы, не содержащей металлокорда, и металлокорда, загрязненного резинотекстильной составляющей. Результаты этой оценки представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Выход компонентов после прокатки КБПБ

***Table 3.* Yield of components after frame-breaker-tread band rolling**

Номер КБПБ	Масса КБПБ, кг	Выход резинотекстильной массы		Выход металлокорда с остатками резинотекстильной массы		Потери массы	
		кг	%	кг	%	кг	%
1	не измеряли	–	–	–	–	–	–
2	2,96	1,84	62,2	1,00	33,8	0,12	4,0
3	не измеряли	–	–	–	–	–	–
4	3,79	2,28	60,2	1,44	38,0	0,07	1,8
5	2,95	2,11	71,5	0,67	22,7	0,17	5,8
6	2,9	2,13	73,5	0,68	23,5	0,09	3,0

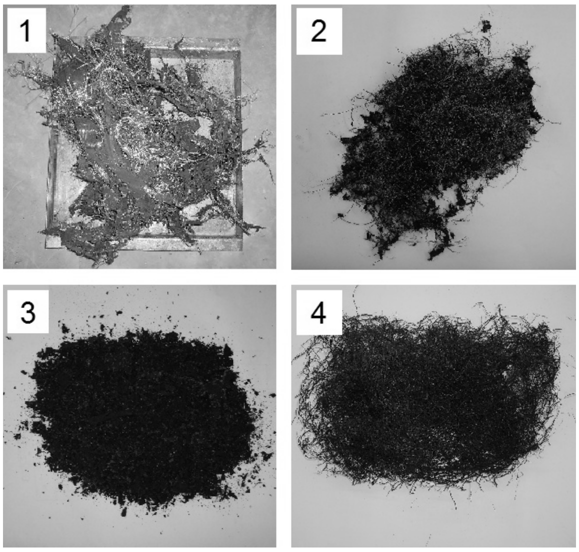


Рис. 4. Внешний вид продуктов переработки КБПБ: *1* – загрязненный металлокорд после первичной прокатки, *2* – загрязненный металлокорд после вторичной обработки, *3* – резинотекстильная крошка после вторичной обработки загрязненного металлокорда, *4* – условно чистый металл после обжига

Fig. 4. Appearance of products of frame-breaker-tread band processing: *1* – dirty metal cord after initial rolling, *2* – dirty metal cord after secondary processing, *3* – rubber-textile crumb after secondary processing of dirty metal cord, *4* – conditionally pure metal after annealing

Видно, что выход резинотекстильной массы после окончания прокатки КБПБ и магнитной сепарации продукта составляет 60…74% от исходной массы браслета, а остальные 22…38% приходятся на металлокорд и оставшуюся на нем резину с текстилем. Потери продукта в процессе опыта составляли от 1,5 до 6%. С целью повышения общего выхода резинотекстильной массы металлокорд с остатками резинотекстильных включений подвергали повторной обработке на вальцах. При этом передний валок снабжали втулкой с мелкой насечкой, а задний – втулкой с винтовыми треугольными зубьями. В результате при обработке, например 2200 г (100%) металлокорда с остатками резинотекстильной массы получили 670 г (30,45%) продукта без металлокорда, 770 г (35%) чистого металлокорда и 750 г (34,1%) металлокорда с остатками резины. Целесообразность дальнейшего разделения остатков металлокорда и резины с текстилем механическим или иным способом может быть оценена, по-видимому, лишь при дальнейших специальных исследованиях. В настоящей работе соотношение остатков металла и резинотекстильной массы в конечном несепарированном продукте механической обработки производили методом обжига открытым огнем. Так, при обжиге 750 г (100%) загрязненного металлокорда масса условно чистого металла составила 460 г (61,33%).

Внешний вид продуктов, полученных до дополнительной обработки и после нее показан на рис. 4.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными ранее [4] для случая периодического процесса прокатки армированных вулканизатов. Это позволяет использовать для прогнозирования и расчета энергосиловых характеристик процесса непрерывной прокатки таких материалов математической модели, разработанной в ЯГТУ и последовательно описанной в работах [6–8].

Опыты показали, что при непрерывной прокатке вулканизата при постоянном зазоре между валками распорные усилия постепенно снижаются, сам материал непрерывно разрушается, а деформационные и физико-механические свойства его также меняются. Ясно, что для расчета и конструирования прокатывающих машин необходимо знать наибольшие возможные энергосиловые характеристики процесса прокатки, а также влияние на них различных факторов (размеров и формы поверхностей валков, температуры, величины зазора между валками и др.).

Создание математической модели для описания процесса прокатки на разных стадиях разрушения вулканизата и при использовании валков с различной рабочей поверхностью требует чрезвычайно обширных, трудоемких и дорогостоящих экспериментальных и теоретических работ, в связи с чем на данном этапе разработана математическая модель только для начальной стадии процесса прокатки, когда вулканизат монолитен, его прочностные характеристики максимальны, а деформационные свойства достаточно изучены.

Для случая использования для прокатки армированных вулканизатов валков с гладкой рабочей поверхностью главное уравнение математической модели имеет вид:

$$P_P = 2KEb_H R\left(\frac{2R}{h_H}\right)^n \left[\int_0^{\varphi_H} \left(\cos\varphi - \cos\varphi_H\right)^n d\varphi + \right.$$
$$\left. + \frac{2\nu_B R}{h_H}\int_0^{\varphi_H} \left(\cos\varphi - \cos\varphi_H\right)^{n+1} d\varphi \right],$$

где P_P – распорное усилие между валками; E и n – коэффициенты деформационного уравнения $p=E\cdot\varepsilon^n$ армированного вулканизата при одноосном сжатии [6]; p – давление на поверхности валка в произвольном сечении рабочего зазора между валками; $\varepsilon = \dfrac{2R\left(cos\,\varphi - cos\,\varphi_H\right)}{h_H}$ – относительная деформация сжатия вулканизата в рассматриваемом сечении рабочего зазора; R – радиус валков; b_H – начальная ширина прокатываемой ленты материала; φ_H и φ – угловые координаты сечения входа материала в зазор и текущего сечения соответственно; $\nu_B = 1 + \varepsilon_B$ – коэффициент уширения ленты материала при сжатии в зазоре вальцов; ε_B – относительная деформация материала вдоль оси вращения валков в текущем сечении зазора; $K = 1{,}2…1{,}8$ – поправочный коэффициент.

Сравнение экспериментальных и расчетных (по математической модели) данных показали хорошее совпадение качественных картин изменения P_P в зависимости от величины зазора между валками. Количественное совпадение этих результатов наблюдалось не всегда. В большинстве случаев фактические распорные усилия были больше расчетных. Поэтому для обеспечения надежности вновь проектируемых машин в разработанную математическую модель ввели поправочный коэффициент K.

Результаты теоретических расчетов по математической модели для вальцов разных типоразмеров (для разных значений K, b_H, h_H, E и n) строго соответствуют физике процесса прокатки [8].

Таким образом по результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:
- показана принципиальная возможность отделения большей части резинотекстильного массива от каркасно-брекерно-протекторных браслетов изношенных покрышек методом непрерывной прокатки на двухвалковой машине;
- отделенный методом магнитной сепарации загрязненный металлокорд при повторной обработке на валковой машине и последующей вторичной магнитной сепарации может быть разделен на чистую резинотекстильную крошку (~30%), чистый металл (~35%) и металл с остатками резинотекстильного материала (~34%);
- остатки загрязненного металла после вторичной обработки могут быть окончательно очищены от резинотекстильной составляющей каким-либо другим, в том числе немеханическим способом;
- экспериментально определены полные и удельные распорные усилия при непрерывной прокатке каркасно-брекерно-протекторных браслетов изношенных легковых шин на двухвалковой машине с различными рабочими поверхностями валков;
- результаты проведенных экспериментальных исследований могут быть использованы при разработке математических моделей процесса прокатки армированных вулканизатов на разных стадиях их измельчения и очистки от металлокорда.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ложечников Е., Гохлиш Н.И., Зайдлер Е.** Патент DE 4208561 C1. 1994;
   Lozhechnikov E., Gokhlish N.I., Zaiydler E. Patent DE 4208561 C1. 1994.
2. **Ходяков В.Н., Грачев В.В., Соболев В.Н.** Патент RU 2005607 C1. 1994;
   Khodyakov V.N., Grachev V.V., Sobolev V.N. Patent RU 2005607 C1. 1994
3. **Оюунчимэг Д.** Технология и оборудование утилизации обрезиненного кордного волокна изношенных шин. Автореф. дис. … к.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2007. 16 с;
   Oyuunchimeg D. Technology and equipment for recycling the rubber cord fibers of used tires. Extended abstract of candidate dissertation for technical science. Ivanovo: ISUCT. 2007. 16 p. (in Russian).
4. **Козлов А.М.** Вибропневмосепарация измельченных продуктов резинотканевых отходов. Автореф. дис. … к.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2010. 16 с.;
   Kozlov A.M. Vibration pneumatic separation of milled rubber waste products. Extended abstract of candidate dissertation for technical science. Ivanovo: ISUCT. 2010. 16 p. (in Russian).
5. **Вещев А.А., Труфанов И.Ю., Васильев А.В.** // Каучук и резина. 2009. № 1. С. 22-26;
   Veshchev A.A., Trufanov I.Yu, Vasil'ev A.V. // Kauchuk i rezina. 2009. N 1. P. 22-26 (in Russian).
6. **Вещев А.А., Баландин М.С., Борисов И.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 108-112;
   Veshchev A.A., Balandin M.S., Borisov I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 108-112 (in Russian).
7. **Вещев А.А., Баландин М.С.** // Каучук и резина. 2011. № 4. С. 33-37;
   Veshchev A.A., Balandin M.S. // Kauchuk i rezina. 2011. N 4. P. 33-37 (in Russian).
8. **Баландин М.С.** Разработка и исследование процессов отделения металлической арматуры от тканерезиновой основы изношенных шин. Дис. магистра. Ярославль: ЯГТУ. 2010. 80 с.;
   Balandin M.S. Research and development of processes for separation of metal cord from rubber used tires. Master's thesis. Yaroslavl. YSTU. 2010. 80 p. (in Russian).

УДК 621.926

В.А. Бадоев, М.Ю. Таршис, А.И. Зайцев

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СТАРОГО АСФАЛЬТОБЕТОНА В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: mutarshis@yahoo.mail

Приводится модель измельчения старого асфальтобетона в шаровой мельнице с использованием функций измельчения. Результаты численных расчетов сопоставлены с экспериментом.

Ключевые слова: измельчение, асфальтобетон, математическая модель, шаровая мельница

В данной работе описание процесса измельчения осуществляется с использованием функций измельчения. При этом сами функции измельчения определяются на основе эксперимента.

Процесс порционного измельчения в общем случае может быть описан следующим кинетическим уравнением [1]:

$$\frac{\partial F(y,t)}{\partial t} = \int_{y}^{x_{max}} \frac{\partial F(x,t)}{\partial x} S(x) B(y,x) dx, \quad (1)$$

где $F(y, t)$ – интегральная функция распределения частиц по размерам; $S(x)$ – селективная функция измельчения; $B(y, x)$ – распределительная функция измельчения.

Распределительная функция измельчения должна удовлетворять следующим условиям

$$B(y,0) = 0, \; B(y,y) = 1. \quad (2)$$

Для решения интегро-дифференциального уравнения (1) поставим начальные и граничные условия из следующих соображений. В начальный момент времени распределение частиц по размерам задается некоторой функцией от аргумента y

$$F(y,0) = \varphi(y). \quad (3)$$

Интегральная функция распределения частиц по размерам удовлетворяет двум граничным условиям, которые вытекают из ее определения

$$F(0,t) = 0, \; F(y_{\max},t) = 1, \quad (4)$$

где $y_{\max}$ – максимальный размер измельчаемых частиц.

В настоящей работе при определении функций измельчения будем считать, что в процессе измельчения каждая фракция ведет себя независимо от других. В соответствии с этим постулатом в ходе эксперимента изучалось измельчение отдельных фракций, полученных путем ситового анализа.

Пусть F^*– весовая доля материала, крупность которого меньше размера отверстия сита x, который является нижней границей крупности данной фракции. Тогда весовая доля материала, соответствующая приращению размера частиц dx будет равна

$$w = \frac{\partial F^*(x,t)}{\partial x} \cdot dx. \quad (5)$$

Соответственно доля материала, подвергшегося измельчению за единицу времени, будет равна

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\partial^2 F^*(x,t)}{\partial x \partial t} \cdot dx. \quad (6)$$

Согласно определению, селективная функция $S(x)$ является весовой долей частиц размером x, измельченных за единицу времени. Тогда

$$S(x) = \frac{d\,w}{dt} / w = \frac{\partial^2 F^*(x,t)}{\partial x \partial t} / \frac{\partial F^*(x,t)}{\partial x}. \quad (7)$$

В работе [2] показано, что выражение (7) может быть приведено к более простому и удобному для вычислений виду

$$S(\bar{x}) \cdot t = -2,3 \cdot \lg [\Delta F^*(\bar{x},t)], \quad (8)$$

где $\bar{x}$ – средний размер частиц данной фракции; $\Delta F^*(\bar{x},t)$ – весовая доля материала, остающегося на сите с размером, соответствующим нижней границе крупности данной фракции; t – время измельчения.

В соответствии с выражением (5), весовая доля материала, измельченного за время dt, будет равна

$$dw = \frac{\partial^2 F^*(x,t)}{\partial x} \cdot dx dt. \quad (9)$$

Пусть $\partial F^*(y, t)$ является весовой долей измельченного материала за время t, которая приходится на фракцию с нижней границей крупности, соответствующей ситу с размером y. Тогда в соответствии с определением распределительной функции получим

$$B(y,x) = \frac{\partial F^*(y,t)}{\partial t} / \frac{\partial^2 F^*(x,t)}{\partial x \partial t}. \quad (10)$$

В работе [2] показано, что выражение (10) может быть приведено к более простому и удобному для вычислений виду

$$B(y,\bar{x})\cdot t = F^*(y,t)/(1-\Delta F^*(\bar{x},t)), \quad (11)$$

где $\bar{x}$ - средний размер частиц данной фракции; $F^*(y,\ t)$ – весовая доля измельченного материала, которая приходится на фракцию с нижней границей крупности, которая соответствует ситу с размером y.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что в общем случае, функции измельчения могут быть описаны выражениями

$$B(y,x)=\begin{cases}((1-e^{-y/x})/(1-e^{-1}))^k,\ y\le x\\ 0,\ y>x\end{cases}, \quad (12)$$

$$S(x)=\alpha x\ ;\ 0\le S(x)\le 1. \quad (13)$$

где k, α – некоторые константы, которые определяются технологическими параметрами процесса измельчения. Для решения интегро-дифференциального уравнения (1) относительно $F(y,\ t)$ для значений $y\in[y_{\min},\ y_{\max}]$ и $t\in[0,\ T]$ методом сеток [3], сделав разбиения y и t с шагами:

$$h_y=(y_{\max}-y_{\min})/n, \quad h_t=T/m, \quad (14)$$

где n, m – соответственно число точек для переменных y и t. Время измельчения T определяется степенью измельчения:

$$i_{изм}=\overline{y_0}/\overline{y_T}, \quad (15)$$

где $\overline{y_0}$ – средний размер частиц до измельчения; $\overline{y_T}$ – средний размер частиц после измельчения.

В результате получим область решения, представленную совокупностью точек, которые показаны на рис 1.

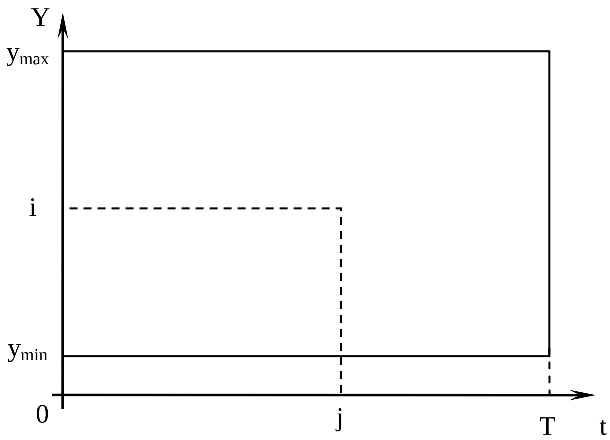


Рис. 1. Область решения задачи
Fig. 1. Area of solurion of task

В соответствии с численным анализом используем приближенные выражения для производных:

$$\frac{\partial F(y_i,t_j)}{\partial t}=\frac{F(y_i,t_{j+1})-F(y_i,t_j)}{t_{j+1}-t_j}$$

$(i=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ n;\ j=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ m);$ (16)

$$\partial(F_t^{'})_{i,j}=\frac{F(x_i,t_{j+1})-F(x_i,t_j)}{h_t}$$

$(i=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ n;\ j=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ m–1);$ (17)

$$\partial(F_x^{'})_{k,j}=\frac{F(x_{k+1},t_j)-F(x_k,t_j)}{h_x}$$

$(k=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ n–1;\ j=0,\ 1,\ 2,\ m).$ (18)

В формуле (18) учитывается тот факт, что $\partial(F'_x)_{i,j}$ в уравнении (1) стоит под знаком интеграла, а интегрирование ведется по переменной x, значения которой определяются индексом k.

Подставляя формулы (16)-(18) в уравнение (1) получим:

$$F(y_i,t_{j+1})=F(y_i,t_j)+$$
$$+h_t\sum_{k=i}^{n}(F(x_k,t_j)-F(x_{k-1},t_j))S(x_k)B(y_i,x_k)$$

$i=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ n;\ j=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ m–1);$ (19)

Для удобства введем обозначения

$$F_{i,j}=F(y_i,t_j),\ S_k=S(x_k),\ B_{i,k}=B(y_i,x_k). \quad (20)$$

В результате получаем уравнение

$$F_{i,j+1}=F_{i,j}+h_t\cdot\sum_{k=j}^{n}(F_{k,j}-F_{k-1,j})\cdot S_k\cdot B_{i,k}$$

$(i=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ n;\ j=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ m–1).$ (21)

Используя начальные и граничные условия: $F_{i,0}=\varphi(x_i)$ и $F_{0,j}=0$ $F_{i,m}=1$, методом сеток [3] находятся значения массива $F_{i,1}$, $F_{i,2}$, …, $F_{i,m}$ $(i=0,\ 1,\ 2,\ \dots,\ n)$.

На рис. 2 представлены результаты экспериментальных исследований процесса измельчения и сопоставление их с численными расчетами по предложенной модели (α=102 м$^{-1}$; κ=1,01).

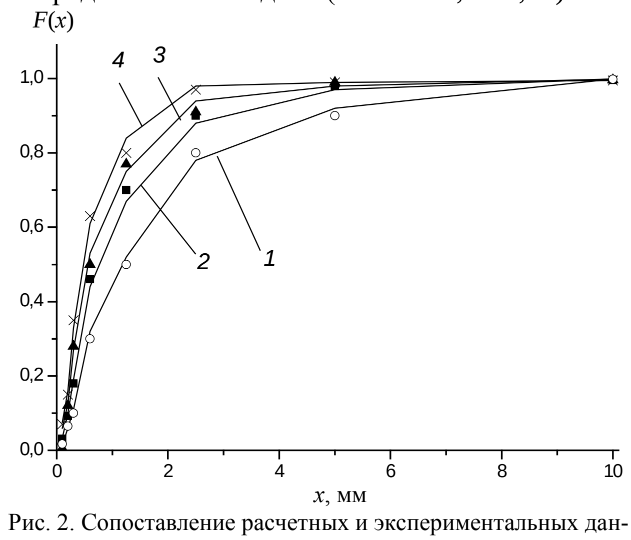


Рис. 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по гранулометрическому составу измельченного материала: *1* - t = 0, c; *2* – t = 30, c; *3* – t = 60,c; *4* – t = 90,c
Fig. 2. Comparison of calculated and experimental data on the granulometric composition of grinded material. *1* - t = 0 s; *2* – t = 30 s; *3* – t = 60 s; *4* – t = 90 s

Эксперименты проводились при следующих параметрах шаровой мельницы: диаметр барабана: $D_{бар}$=0,4 м; число оборотов барабана $n_{бар}$=38 об/мин отношение объемов мелющих тел и измельчаемого материала $\delta = V_{мел}/V_{изм} = 2$.

Статистическая проверка соответствия экспериментальных данных теоретическому распределению проводилась по критерию Пирсона [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brozek M., Maczka W., Tumidajski T.** Model matematyczne procesow rozdrabniania. Krakow: 1995. 75 s.
   Brojek M., Majska W., Tumidajski T. Mathematical models of grinding. Krakov: 1995. 75 p. (in Poland).
2. **Гарднер Р.П.** Исследование измельчения в мельнице периодического действия // Труды Европейского совещания по измельчению. М.: Изд-во литературы по строительству. 1966. С. 219-232.;
   Gardner R.P. Research of grinding in a mill of periodic action // European conference on grinding. M.: Izdat. literatury po stroitelstvu. 1966. P. 219-232. (in Russian).
3. **Овчинников П.Ф., Лисицын Б.М., Михайленко В.М.** Высшая математика. К.: Выща школа. 1989.559 с.;
4. **Митропольский, А.К.** Техника статистических вычислений. М.: Наука. 1971. 576 с.
   Mitropolskiy A.K. Technique of statistical calculations. M.: Nauka. 1971. 576 p.(in Russian).

Кафедра теоретической механики

УДК 621.929.6:531.3

М.Ю. Таршис, М.В. Волков, А.И. Зайцев

К РАСЧЕТУ БАРАБАННЫХ СМЕСИТЕЛЕЙ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ РАБОЧИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: mutarshis@yahoo.com

Изложены теоретические основания к расчету барабанного смесителя с дополнительными перемешивающими лопастями. Данные экспериментов по исследованию влияния параметров лопастей на однородность смеси сопоставлены с результатами расчета.

Ключевые слова: смеситель, барабан, расчет, однородность

Барабанные смесители относятся к группе наиболее распространенных устройств, использующихся в различных отраслях химической технологии, энергетики, строительства сельского хозяйства и многих других для приготовления сыпучих смесей. Экспериментальные исследования и анализ механизмов процессов, происходящих в смесителях этого типа (с постоянным профилем рабочей поверхности), позволяет установить в поперечном сечении сыпучего материала две области его характерного поведения [1]. Это область обрушения 1, в которой наблюдается хаотическое движение частиц и проскальзывание слоев сыпучего материала и транспортирующая область 2, прилегающая к рабочей поверхности смесителя, в которой отсутствует относительное движение слоев и частиц. Дополнительные рабочие элементы (например, лопасти) в этих устройствах используются для подавления сегрегации материала. Лопасти осуществляют возврат частиц, локализующихся в центре циркуляции материала, в область активного смешивания 1. При небольших значениях скоростей точек рабочих поверхностей (и лопастей) вышеописанный механизм процесса в таких смесителях сохраняется. Данный механизм на уровне микрообъемов можно моделировать случайным блужданием частиц ключевого компонента на отрезке линии обрушения [1, 2]. Рассматриваемый процесс может быть описан кинетическим уравнением типа Фоккера – Планка в изотропном приближении, без учета эффектов сноса [1, 2]

$$\frac{\partial c}{\partial tx} = < D > \frac{\partial^2 c}{\partial^{\ 2}} , \qquad (1)$$

В работе [3] получено общее решение этого уравнения и выражено как функция комплексов:

$$x_1 = Q_1/(Q_1 + Q_2); \quad x_2 = < D > t_{пр}/l^2 \cdot \qquad (2)$$

При этом критерий качества смеси (коэффициент неоднородности):

$$V_C(y) = 100(\Phi^2(y) - \Phi(y\sqrt{2}) \Big/ \left(y\sqrt{\pi}\right) + , \qquad (3)$$
$$\left(\sqrt{2/\pi}\,\Phi(y)\big/y\right)\exp\left(-y^2/2\right))^{0,5}$$

где $y = x_1/x_2^{1/2} = lx_1/(2\langle D\rangle t_{пр})^{1/2}$, Q_1, Q_2 – объемы загрузки компонентов, $\langle D\rangle$ – среднестатистический коэффициент макродиффузии, $t_{пр}$ – время пребывания материала в смесителе, l – половина длины линии обрушения.

Схема к расчету параметров смесителя с дополнительными рабочими лопастями показана на рис. 1.

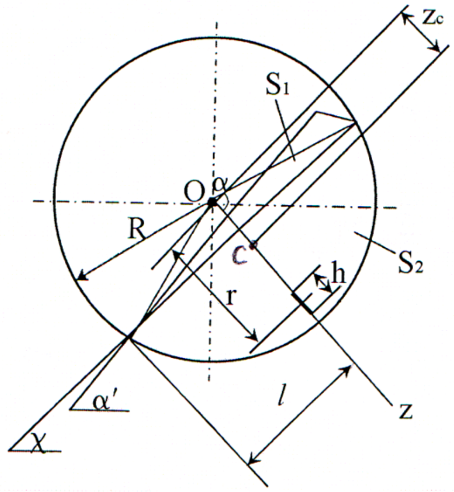


Рис. 1. Расчетная схема барабанного смесителя с рабочими лопастями

Fig. 1. The calculation scheme of drum mixer with working blades

Среднестатистический коэффициент макродиффузии $\langle D\rangle$, в соответствии с известным представлением статистической теории взаимодействия дисперсных систем [2, 3], пропорционален средней хаотической скорости частиц ключевого компонента и отношению среднестатистических времен их пребывания в областях обрушения 1 и транспортирования – 2. Учитывая, что времена пребывания частиц ключевого компонента в этих областях пропорциональны их площадям S_1 и S_2, а в области 1 время пребывания дополнительно зависит от их средней хаотической скорости и от соотношения плотностей частиц компонентов ρ_1/ρ_2, комплекс y можно записать в виде:

$$1/y = \frac{S_{\min}/S}{l(d_1+d_2)c_m}\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{3(k_1+k_2)} \times \sqrt{\left(2+\frac{Q_1-Q_2}{Q_1+Q_2}\right)\frac{D_0 S_1 S_{\min} N}{\pi\left(1-(d_1/d_2)(\rho_1/\rho_2)\right)}}, \qquad (4)$$

где c_m – концентрация компонента, составляющего большую часть смеси, $k_1 = |1 - z_c/r|$, $k_2 = |1 - 1/1.55h/(R - z_c)|$ – коэффициенты влияния конструктивных параметров, $z_c = \frac{4}{3}\frac{R\sin^3\alpha}{2\alpha - \sin 2\alpha}$ – координата центра циркуляции сыпучего материала, $S = \frac{R^2}{2}(2\alpha - \sin 2\alpha)$ – площадь сечения материала $S_1 = l^2\sin(\alpha' - \chi)$ – площадь сечения области обрушения, $S_{\min} = \frac{R^2}{2}(2\chi - \sin 2\chi)$ – значение площади сечения материала, при котором прекращается его циркуляция, χ – угол естественного откоса сыпучего материала, α' – угол обрушения, r – радиус установки лопастей (рис. 1), d_1 и d_2 – значения средних диаметров частиц компонентов, N – число оборотов барабана, идентификационный коэффициент D_0=6.27.

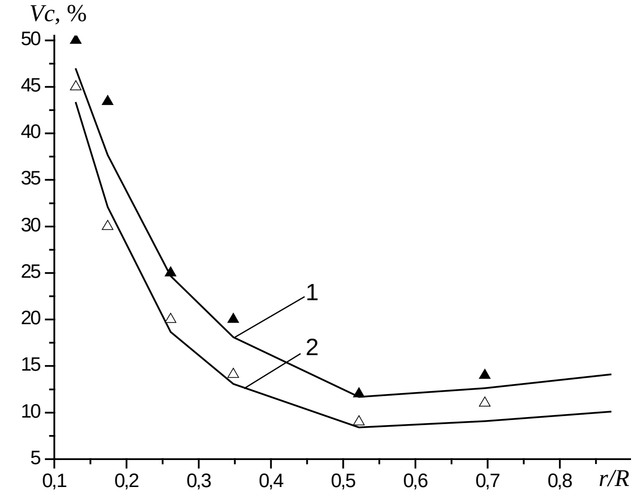


Рис. 2. Зависимость коэффициента неоднородности смеси от отношения значений радиуса установки лопастей к радиусу барабана: h = 0.027м, 1- N=20 об., 2- N=40 об

Fig. 2. Dependence of heterogeneity factor of mixture on the ratio of radius of blades installation to the radius of a drum: h = 0.027м, 1- N=20 revol., 2- N=40 revol

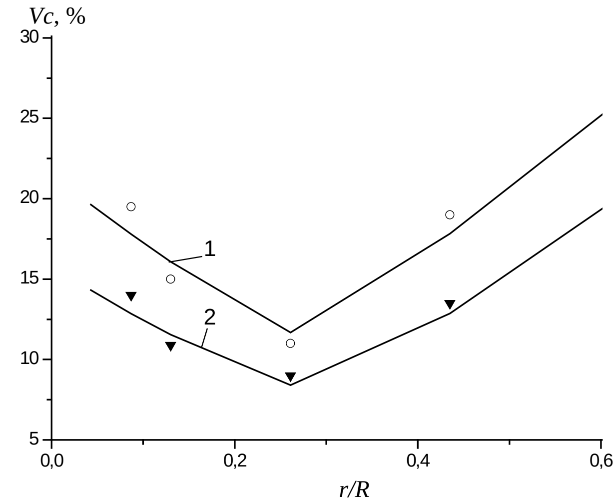


Рис. 3. Зависимость коэффициента неоднородности смеси от отношения значений высоты лопастей к радиусу барабана: r = 0.06 м, 1- N=20 об., 2- N=40 об

Fig. 3 Dependence of heterogeneity factor of a mixture on the ratio of values of blades height to the radius of a drum:, r = 0.06 м, 1- N=20 revol., 2- N=40 revol

Экспериментальные исследования процесса смешивания проводились в горизонтальном цилиндрическом барабане длиной $L = 0{,}15$ м и радиусом $R = 0{,}11$ м, внутри которого были установлены шесть вспомогательных лопаток. Исследовалось влияние радиуса установки лопастей r и их высоты h на однородность получаемой смеси (рис. 2, 3). Области изменения указанных параметров: $r\in[0{,}015\div0{,}08]$ м, $h\in[0{,}01\div0{,}05]$ м. Число оборотов барабана $N\in[20, 40]$, частота вращения – 30 об/мин, коэффициент загрузки $k_з$=0,3. Средние диаметры частиц смешиваемых фракций d_1=1,5·10^{-3} м, d_2=2,5·10^{-3} м, а насыпные плотности сыпучих компонентов: ρ_1=750 кг/м^3, ρ_1=930 кг/м^3.

Исследования однородности проводились с использованием методики, изложенной в работе [4]. Теоретические зависимости, приведенные на рис. 2 и 3, построены в соответствии с уравнениями (3), (4) и хорошо согласуются с результатами экспериментов. Таким образом, изложенный подход может быть использован при инженерных расчетах барабанных смесителей сыпучих материалов с дополнительными перемешивающими элементами.

Кафедра теоретической механики

ЛИТЕРАТУРА

1. **Таршис М.Ю., Королев Л.В., Зайцев А.И.** Теория и принципы моделирования процесса смешивания сыпучих материалов и создания устройств с гибкими элементами. Ярославль: ЯГТУ. 2011. 102 с.;
Tarshis M.Yu., Korolev L.V., Zaitsev A.I. The theory and principles of grain materials mixing process modeling and creations of devices with flexible elements. Yaroslavl: YSTU. 2011. 102 p. (in Russian).
2. **Бытев Д.О.** Основы теории и методы расчета оборудования для переработки гетерогенных систем в дисперсно-пленочном состоянии. Дис.… д.т.н. Ярославль: ЯГТУ. 1995. 545 с.;
Bytev D.O. Bases of the theory and methods of calculation of the equipment for processing the heterogeneous systems in a disperse-film state. Dissertation for doctor degree on technical sciences. Yaroslavl. YSTU. 1995. 545 p. (in Russian).
3. **Бунимович Л.А.** // Матем. сб. 1974. Т. 943. С. 49–74;
Bunimovich L.A. // Matem. sb. 1974. V. 943. P. 49-74 (in Russian).
4. **Королев Л.В., Таршис М.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып.1. С. 98-100;
Korolev L.V., Tarshis M.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 1. P. 98-100 (in Russian).

УДК 678.762.2

О.Ю. Соловьева, Д.В. Овсянникова, И.С. Каменский

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: olia-solovyeva@yandex.ru, darionas@mail.ru

Исследовано влияние эпоксидной смолы на реометрические характеристики смесей и деформационно-прочностные свойства серных вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука и кремнекислотного наполнителя. Показано, что в присутствии смолы подавляется процесс сшивания в индукционном периоде, при этом основной период начинается раньше, но на начальном этапе протекает с меньшей скоростью. Характер влияния смолы на деформационно-прочностные свойства резин в значительной мере определяется составом вулканизующей группы.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, кремнекислотный наполнитель, вулканизующая группа, эпоксидная смола

Особенности применения кремнекислотных наполнителей (ККН) в резинах на основе неполярных и малополярных каучуков связаны со сравнительно низким термодинамическим сродством кремнеземов с углеводородными каучуками и замедлением в присутствии ККН процесса вулканизации вследствие адсорбции компонентов вулканизующей группы на поверхности частиц наполнителя. Это обусловливает необходимость повышения вулканизационной активности системы, либо применения модификаторов промотирующего действия. Целесообразность применения химических модификаторов, выполняющих роль промоторов взаимодействия каучуков общего назначения и кремнекислотных наполнителей, в рецептуре шинных резин в настоящее время является общепризнанной.

В случае бутадиен-нитрильных каучуков (БНК), несмотря на наличие в их макромолекулах полярных нитрильных групп, при введении ККН наблюдаются те же эффекты замедления вулканизации, снижения модулей резин при заданных удлинениях и т.п. [1]. В литературе имеются сообщения [2] о попытках повысить уровень межфазного взаимодействия в смесях БНК с ККН путем введения в структуру каучука на стадии синтеза звеньев, содержащих эпоксидные группы. В этом случае речь идет о синтезе нового полимера. С учетом затрат на производство такого каучука, более рациональным представляется введение эпоксидов в резиновую смесь в процессе ее изготовления.

Вообще эпоксидные смолы известны [3] в качестве вулканизующих агентов БНК, обеспечивающих сшивание звеньев, содержащих подвижный атом водорода. Однако в литературе, в основном, рассматривается влияние на структуру и свойства резин, содержащих в качестве наполнителя технический углерод.

Целью настоящей работы является исследование влияния эпоксидной смолы ЭД-20 на процессы сшивания резиновых смесей в присутствии серной вулканизующей группы разной активности и деформационно-прочностных свойств резин на основе БНК и ККН.

Идея состояла во введении соединения с эпоксидными группами в бинарную смесь каучука и наполнителя с последующим добавлением серной вулканизующей группы; эпоксисоединению предназначалась роль модификатора. В качестве эпоксисоединения использовалась смола марки ЭД-20.

Объектами исследования явились смеси и резины на основе каучука БНКС-28АМН и Росила-175. Дозировка наполнителя составляла 40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Смеси готовились на лабораторных вальцах.

Эффективность действия смолы оценивали в присутствии серных вулканизующих групп разного состава и разной активности (табл. 1).

Вулканизующая группа, обозначенная ВГ-1, выбрана в соответствии с техническими условиями на бутадиен-нитрильный каучук (ТУ 38.103495-91). Состав вулканизующей группы ВГ-2 заимствовали у авторов [4], исследовавших особенности взаимодействия БНК и кремнезема. ВГ-3 приняли к рассмотрению с целью оценки роли типа ускорителя, причем сульфенамид Ц в ВГ-1 и тиурам Д в ВГ-3 взяты в эквимолярном соотношении. С учетом соотношения серы и ускорителя ВГ-1 и ВГ-3 относятся к разряду обычных вулканизующих групп, а группу ВГ-2 можно считать близкой к полуэффективной.

Таблица 1

Состав вулканизующих групп
***Table 1.* The composition of vulcanizing groups**

Наименование компонента	Обозначение ВГ		
	ВГ-1	ВГ-2	ВГ-3
	Содержание компонента, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука		
Сера	1,5	1,8	1,5
Сульфенамид Ц	0,7	2,4	-
Тиурам Д	-	-	0,6
Белила цинковые	3,0	3,0	3,0
Стеарин технический	1,0	3,0	1,0

Смеси подвергали испытанию на виброреометре MDR-2000 при температуре 170°С. При анализе реометрических кривых, получаемых при испытании немодифицированных смесей (рисунок), обращает на себя внимание наличие дополнительного максимума скорости изменения крутящего момента *dM/dt* в области индукционного периода. Этот максимум был обозначен R_{h1}, соответственно, для второго максимума на зависимости «*dM/dt* – *t*», относящегося к основному периоду вулканизации, ввели обозначение R_{h2}.

При переходе от обычной вулканизующей группы (ВГ-1) к полуэффективной (ВГ-2) высота первого максимума скорости практически не меняется. Замена сульфенамида Ц на ускоритель высокой активности – тиурам Д также не оказывает заметного влияния на величину R_{h1}. Это дает основание считать, что реакции, приводящие к образованию геля и, как следствие, к увеличению крутящего момента *M* в области индукционного периода, не связаны с участием в них компонентов вулканизующей группы. По-видимому, увеличение крутящего момента обусловлено взаимодействием наполнителя и каучука. Величина второго максимума на зависимости «*dM/dt* – *t*» и время его достижения находится в прямой зависимости от активности ВГ.

Исследовано влияние эпоксидной смолы на ход реометрических кривых и деформационно-прочностные свойства резин. Дозировка смолы была выбрана равной 1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука на основании результатов предварительных исследований, показавших значительное замедление процессов сшивания при больших дозировках ЭД-20 по причине взаимодействия с ускорителем и снижения активности последнего.

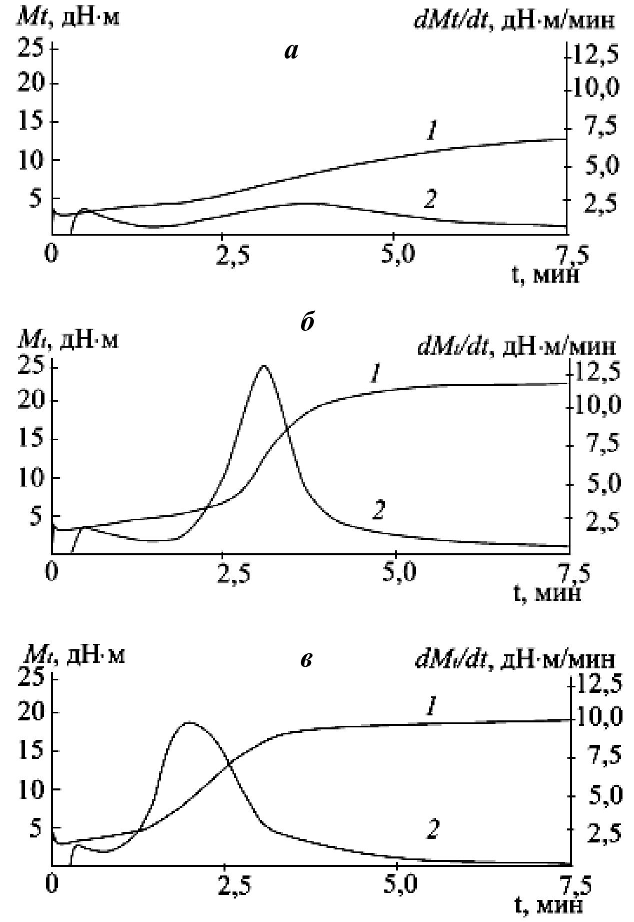
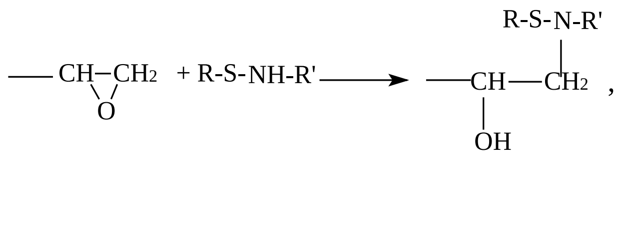


Рис. Изменение M_t (*1*) и dM_t/dt (*2*) в процессе испытания на виброреометре MDR-2000 смесей на основе БНКС-40АМН и Росила-175 с ВГ-1 (*а*), ВГ-2 (*б*), ВГ-3 (*в*). Температура испытания 170ºС

Fig. Change of M_t (*1*) and dM_t/dt (*2*) mixture based on NBR and silicate filler with VG-1 (*a*), VG-2 (*b*), VG-3 (*c*) during the test on MDR-2000. Temperature of test is 170ºС

Согласно данным, приведенным в табл. 2, в случае смесей с ВГ, содержащими сульфенамидный ускоритель (обеспечивает большой индукционный период), модификация смолой приводит к некоторому уменьшению обоих максимумов скорости изменения крутящего момента при смещении второго максимума в область меньшей продолжительности испытания. Возможной причиной уменьшения R_{h1} может быть взаимодействие смолы с группами наполнителя или каучука, принимающими участие в формировании геля в области индукционного периода. Снижение R_{h2} обусловлено частичной дезактивацией ускорителя. Взаимодействие смолы с сульфенамидом Ц может протекать, с нашей точки зрения, по реакции



аналогичной реакции взаимодействия, например, 2,2-диметилоксирана с мочевиной [5]. В результате максимум скорости изменения крутящего момента R_{h2} в присутствии смолы достигается быстрее, но величина максимума меньше по сравнению с немодифицированной смесью. Таким образом, смола несколько замедляет процесс формирования сетки поперечных связей в области эффективного сшивания. На более поздней стадии процесс структурирования протекает с большей скоростью с формированием за то же время испытания, судя по величине (M_H - M_L), сетки с более высокой концентрацией вулканизационных узлов.

Что касается смеси с ВГ-3, то в этом случае в присутствии ускорителя высокой активности – тиурама Д, введение смолы сопровождается некоторым ростом R_{h1} при более выраженном снижении R_{h2}. По-видимому, тиурам Д, быстрее распадающийся на активные фрагменты по сравнению с сульфенамидом Ц, в большей степени дезактивируется смолой, не успевшей к этому времени провзаимодействовать с каучуком и наполнителем в качестве самостоятельного структурирующего агента.

Таблица 2

Вулканизационные характеристики смесей при температуре 170°С

***Table 2.* Curing characteristics of mixtures at 170°С**

Показатель	Шифр вулканизующей группы					
	ВГ-1		ВГ-2		ВГ-3	
	Дозировка ЭД-20, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука					
	-	1,0	-	1,0	-	1,0
Минимальный крутящий момент, M_L, дН·м	2,7	2,9	2,9	3,0	3,2	3,5
Максимальный крутящий момент, M_H, дН·м	16,3	18,2	25,4	26,4	21,2	20,6
(M_H - M_L), дН·м	13,5	15,3	22,5	23,4	18,0	17,1
Максимальная скорость изменения крутящего момента, R_{h1}, дН·м/мин	2,2	1,7	1,9	1,8	2,0	2,2
Время достижения максимальной скорости, tR_{h1}, мин	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4
Максимальная скорость изменения крутящего момента, R_{h2}, дН·м/мин	2,4	1,7	15,2	12,6	9,7	3,7
Время достижения максимальной скорости, tR_{h2}, мин	4,8	3,9	3,6	3,0	2,1	1,4

Все модифицированные резины с вулканизующими группами, содержащими сульфенамидный ускоритель, отличаются более высокими значениями условных напряжений f_{100} и f_{300}, условной прочности при растяжении и меньшими значениями относительного удлинения при разрыве и относительного остаточного удлинения после разрыва (табл. 3), что указывает на формирование в присутствии смолы более плотной сетки химических и физических связей.

Таблица 3

Влияние эпоксидной смолы на структурные параметры и деформационно-прочностные свойства резин (основа БНКС-28АМН и Росил-175) с вулканизующими группами разного состава

***Table 3.* Effect of epoxy resin on the structure parameters and stress-strain properties of rubbers (based on NBR and Rosil-175) with different vulcanizing groups**

Показатель	Состав вулканизующей группы					
	ВГ-1		ВГ-2		ВГ-3	
	Дозировка ЭД-20, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука					
	-	1,0	-	1,0	-	1,0
f_{100}, МПа	1,40	1,47	1,50	2,11	1,59	1,34
f_{300}, МПа	2,7	3,4	4,0	5,11	3,51	2,77
f_p, МПа	17,4	17,8	18,7	19,5	21,0	19,8
ε_p, %	790	680	560	540	700	780
Θ, %	20,0	16,0	10,0	8,0	20,0	25,0

Модифицированные резины с тиурамом Д в качестве ускорителя, наоборот, формируются с меньшей степенью сшивания и, как следствие, более низкими значениями условных напряжений и условной прочности при растяжении.

Таким образом, показано, что эффективность действия эпоксидной смолы в смесях на основе БНК и кремнекислотного наполнителя в значительной мере зависит от состава вулканизующей группы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. **Овсянникова Д.В., Соловьева О.Ю., Соловьев М.Е., Кобзев Н.С., Маркелов В.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 93-95;
   Ovsyannikova D.V., Solovyova O.Yu., Solovyov M.E., Kobzev N.S., Markelov V.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 93-95 (in Russian).
2. **Edwards D.C.** // Rub. Chem. and Tech. 1979. V. 52. N 1. 84-85 p.
3. **Мамедов М.М.** Бутадиен-нитрильные каучуки и резины на их основе. Баку: Элм. 1991. 204 с.;
   Mamedov M.M. Butadiebe-nitrile composites and rubbers based on it. Baku: Elm. 1991. 204 p. (in Russian).
4. **Suzuki N., Ilo M., Eno S.** // Kauschuk, Gummi, Kunststoffe. 2004. Jg. 57. N 6. P. 303.
5. **Травень В.Ф.** Органическая химия: Учебник для вузов. М.: ИКЦ Академкнига. 2005. Т. 2. С. 106;
   Traven V.F. Organic chemistry. Textbook. M.: IKC Academkniga. 2005. V. 2. P. 106 (in Russian).

Кафедра химии и технологии переработки эластомеров

УДК 541.64:547.979.733

Ю.В. Румянцева*, Р.Е. Кузнецов*, А.Н. Мудров*, Т.А. Агеева*, О.И. Койфман*, **

ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛАМИДА В РАСТВОРЕ В РЕЖИМЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ МОЩНОСТИ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,
**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: mita81@mail.ru

Показано влияние микроволнового излучения (МВИ) на процесс радикальной полимеризации акриламида в водном растворе и свойства полученного полимера. Проведен сравнительный анализ получения полиакриламида в условиях МВИ и термического нагрева при различной концентрации исходного мономера в растворе полимеризующейся системы. На основе результатов проведенных экспериментальных исследований сделаны выводы о кинетических закономерностях радикальной полимеризации акриламида в растворе под воздействием МВИ. Получение полиакриламида в условиях микроволнового излучения позволяет существенно сокращать время синтеза и получать растворимый в воде полимер.

Ключевые слова: полимеры, синтез, молекулярная масса, кинетика, радикальная полимеризация, микроволновое излучение

В настоящее время широко применяются водорастворимые полимеры на основе акриламида (АА), его анионные производные, катионные производные, а также сополимеры АА с различными мономерами. Линейные, разветвленные и сшитые полимеры акриламида имеют разное функциональное назначение и различные области применения [1-2].

Как правило, полиакриламид получают свободно-радикальной полимеризацией раствора акриламида в водных или органических средах, используя азосоединения, перекисные или окислительно-восстановительные инициаторы [3].

Применение микроволнового излучения [4-5] может позволить достичь повышения технологичности способа получения полиакриламида, повышения чистоты конечного продукта, уменьшения расхода и токсичности используемых веществ, снижения материальных затрат на синтез конечного продукта и разработки экологически чистого способа получения ПАА.

В продолжение предыдущих работ [6-7] цель настоящей работы – изучение процессов радикальной полимеризации в условиях микроволнового излучения, влияния МВИ на свойства и синтез полиакриламида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения реакций полимеризации использовалась микроволновая система «Discover LabMate» (CEM Corporation, США; частота излучения 2,45 ГГц; максимальная мощность генератора 300 Вт). При синтезе температуру полимеризующейся смеси измеряли инфракрасным датчиком, расположенным под реакционным сосудом. Акриламид (производство Sigma Aldrich, 98% (GC)) очищали двукратной перекристаллизацией из хлороформа и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы.

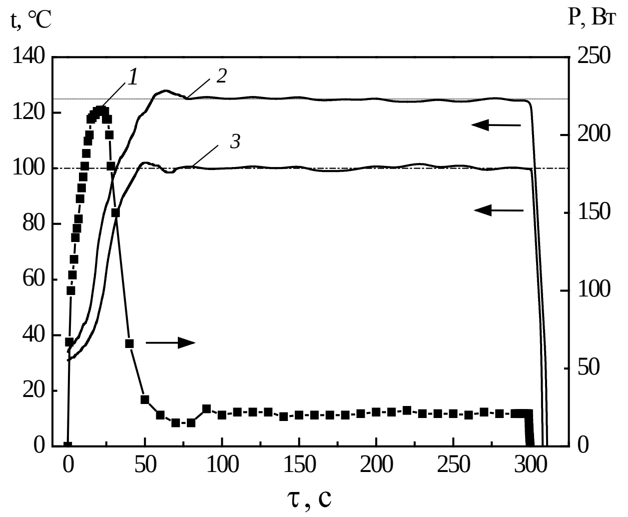


Рис. 1. Профили мощности и температуры во время микроволнового облучения водных растворов акриламида в динамическом режиме: *1* - кривая изменения мощности, *2* – профиль достижения заданной температуры (125°С) синтеза АА в водном растворе, *3* - профиль достижения заданной температуры (100°С) синтеза АА в водном растворе

Fig. 1. The profiles of power and temperature during the microwave irradiation of the acrylamide water solutions in dynamic mode: *1* – the curve of power change; *2* – the profile of acheiving the desired temperature (125 °C) of AA synthesis in water solution; *3* - the profile of the achieving the desired temperature (100 °C) of AA synthesis in water solution

Для проведения полимеризации в условиях микроволнового излучения использовали режим динамической мощности (мощность генератора на протяжении всего процесса полимеризации регулируется автоматически, для поддержания заданной температуры реакционной среды). Характер изменения мощности и температуры реакционной среды при получении полиакриламида в растворе при различной температуре и исходной концентрации мономера в водном растворе показан на рис. 1. Независимо от исходной концентрации АА в водном растворе, профиль мощности (пунктирная линия) в процессе синтеза практически один и тот же. Начальная заданная мощность $P_н$ = 220 Вт.

При включении микроволновой системы к образцу подается первоначально заданная мощность. После набора заданной температуры мощность постепенно снижается до своего минимального значения и поддерживается до конца процесса на уровне 20-25 Вт (рис. 1).

Синтез в условиях МВИ осуществляли в закрытых 10-ти мл стеклянных сосудах без инициатора при постоянном перемешивании при температуре 100-150ºС (начальная заданная мощность генератора – 220 Вт), время синтеза составляло 1-5 мин, общий объем реакционной среды 5 мл, исходная концентрация мономерного раствора 2,81-7,04 моль/л. Полимеризацию в условиях термического нагрева проводили в запаянных ампулах на масляной бане без инициатора при температуре 100-135ºС в течение 10-40 мин.

После проведения полимеризации полимеры выделяли из реакционной смеси ацетоном и сушили в вакуум-шкафу при 45-55^{o}C до постоянной массы. Во всех экспериментах отсчет времени начинали при достижении заданной температуры синтеза.

В данной работе для оценки величины молекулярной массы ПАА использовали метод определения характеристической вязкости раствора по одной концентрации. ИК спектры регистрировали на спектрометре AVATAR E.S.P. в области 3500-400 см$^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что при проведении полимеризации акриламида в условиях МВИ с увеличением начальной концентрации АА в растворе, увеличивается скорость полимеризации (рис. 2). Следует отметить, что наибольшее увеличение скорости наблюдается уже на первой минуте проведения процесса, когда образуется основная масса полимера. Данный факт можно объяснить тем, что МВИ позволяет быстро и равномерно по всему объему разогреть полимеризующуюся систему.

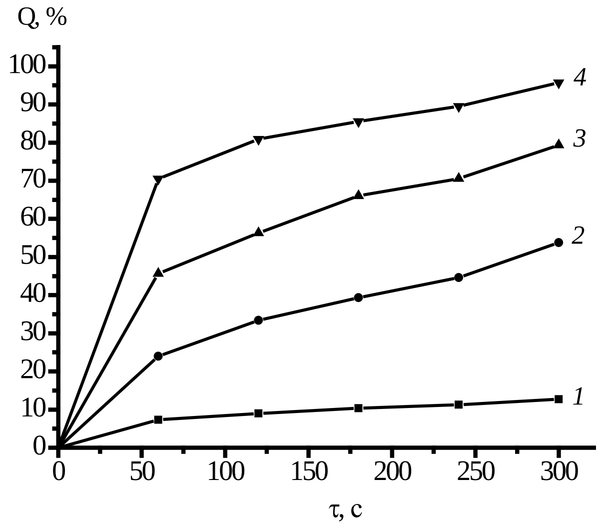


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации АА в условиях МВИ при различных начальных концентрациях мономера в водном растворе при t = 125^{o}C, динамический режим: *1* - C_{AA}= 2,81 моль/л; *2* - C_{AA}= 4,22 моль/л; *3* - C_{AA}= 5,63 моль/л; *4* - C_{AA}= 7,04 моль/л

Fig. 2. The kinetic curves of AA polymerization at MWI action under various initial concentrations of monomer in water solution at 125^{o}C: *1* - C_{AA}= 2.81 mol/L; *2* - C_{AA}= 4.22 mol/L; *3* - C_{AA}= 5.63 mol/L; *4* - C_{AA}= 7.04 mol/L

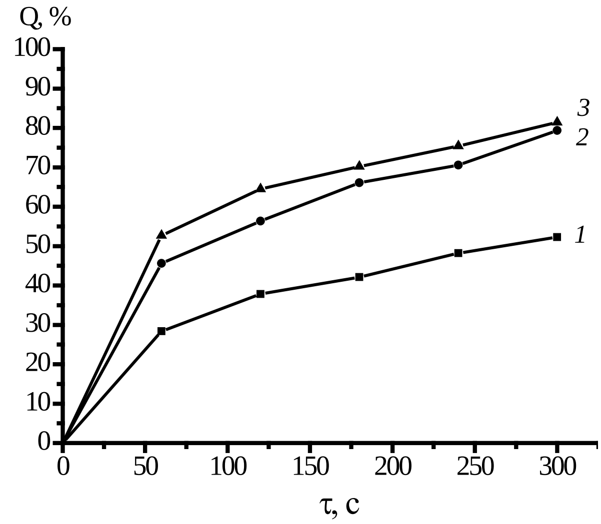


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации АА в водном растворе (C_{AA}= 5,63 моль/л) в условиях МВИ, динамический режим:: *1* – t = 100^{o}C; *2* – t = 125^{o}C; *3* – t = 150^{o}C

Fig. 3. The kinetic curves of AA polymerization in water solution (C_{AA}= 5.63 mol/L) at MWI action in dynamic mode: *1* – t = 100^{o}C; *2* – t = 125^{o}C; *3* – t = 150^{o}C

Увеличение температуры, так же как и концентрации, приводит к возрастанию скорости полимеризации акриламида. Повышение температуры от 100°С до 125°С позволяет значительно увеличить выход полиакриламида (рис. 3). Дальнейшее увеличение температуры процесса полимеризации АА и исходной концентрации мономера в водном растворе не приводит к существенному изменению выхода полимера (рис. 3). Следует

Таблица

Значения молекулярной массы ПАА, полученного в условиях МВИ радикальной полимеризацией при динамическом режиме мощности

***Table.* The values of molecular weight of polymer on the acrylamide base under MWI action in the dynamic mode**

Исходная концентрация АА в водном растворе С, моль/л	Температура полимеризации АА t, ^oC	Значения молекулярной массы ПАА, ММ·10^{-3}				
		Время реакции полимеризации АА, сек				
		60	120	180	240	300
5,63	100	170	200	221	243	280
	125	248	289	300	314	310
	150	215	231	245	254	265
2,81	125	165	194	219	237	252
4,22		190	232	259	276	277
5,63		248	289	300	314	310
7,04		282	303	314	320	318

отметить, что процесс реакции полимеризации АА в условиях МВИ начинает идти только при температуре свыше 100^{o}С. Именно при этой температуре, вероятно, происходит гомолитический разрыв связей в молекуле АА и образование осколков со структурой свободных радикалов. Возможно это связано с разложением воды с образованием радикала, который и инициирует реакцию полимеризации акриламида.

С увеличением температуры от 100°С до 125°С молекулярная масса полиакриламида возрастает (табл.), дальнейшее увеличение температуры реакции полимеризации АА приводит к уменьшению ММ, что может быть связано с получением ПАА сшитой структуры или процессами деструкции полимера. Повышение начальной концентрации мономера в водном растворе полимеризующейся системы, так же приводит к увеличению молекулярной массы полимера. Независимо от начальной концентрации АА в водном растворе реакционной среды, резкое увеличение ММ происходит в течение первых 2 минут, когда образуется основная масса полимера, затем наблюдается незначительное изменение ММ. Такое увеличение молекулярной массы ПАА можно объяснить увеличением вязкости в полимеризующейся системе по мере возрастания исходной концентрации акриламида в водном растворе.

С повышением вязкости при полимеризации акриламида уменьшаются скорости, как роста, так и обрыва, но уменьшение скорости обрыва происходит в существенно большей степени. Для обрыва цепи необходимо сближение и взаимодействие двух макрорадикалов, тогда как при росте цепи взаимодействуют один макрорадикал и одна молекула мономера. Все это приводит к заметному повышению скорости реакции.

В условиях термического нагрева полимеризация АА начинает протекать только при температуре свыше 135°С. При концентрации раствора более 5,63 моль/л и времени проведения полимеризации свыше 20 минут, имеет место резкое увеличение скорости процесса. В данном случае наблюдается гель-эффект, который сопровождается значительным ростом молекулярной массы ПАА.

Переход от термического к микроволновому нагреву позволяет значительно сократить время проведения полимеризации. При этом возрастает молекулярная масса образующихся полимеров (табл.). Возрастание ММ полиакриламида при использовании микроволнового излучения можно объяснить быстрым и равномерным нагревом полимеризующейся системы при отсутствии температурных градиентов и разупорядочиванием структуры раствора, за счет чего могут достигаться гомогенные условия протекания полимеризации акриламида во всех точках объема реакционной смеси, помещенной в переменное электромагнитное поле сверхвысокой частоты. Использование термического нагрева, где передача теплоты от нагревателя к нагреваемому объекту происходит постепенно за счет конвекции от внешних участков к внутренним, всегда связано с возникновением температурных градиентов и локальными перегревами, которые приводят к деструкции полиакриламида и, соответственно, уменьшению его молекулярной массы.

Таким образом, получение полиакриламида в условиях микроволнового излучения позволяет синтезировать растворимый в воде полимер без использования традиционных азосоединений, перекисных или окислительно-восстановительных инициаторов. Его анализ (ИК-спектроскопия) показывает отсутствие какой-либо модификации боковых амидных группировок полимера, что достигается за счет исключения возможности химической модификации его боковых группировок в условиях микроволнового поля. В предложенном нами способе получения ПАА достигается существенно большое сокращение продолжительности синтеза, которое составляет 5 минут, что совершенно невозможно при проведении полимеризации акриламида известными способами.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы» госконтракт П-1364.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Гладышев Г. П.** Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР. 1964. 241 с.;
Gladyshev G.P. Polymerization of vinyl monomers. Alma-Ata: Izdatel'stvo of AN of Kaz.SSR. 1964. 241 c. (in Russian).
2. **Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П.** Кинетика радикальной полимеризации винильных соединений. М: Изд-во иностр. лит. 1961. 348 с.;
Bemford K., Barb W., Jenkins A., On'on P. Kinetics of radical polymerization of vinyl compounds. M.: Izd. Inostr. Lit. 1961. 348 c. (in Russian).
3. Полиакриламид. / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия. 1992. 192 с.;
Polyacrilamide. Ed. by Kurenkov V.F. M.: Khimiya. 1992. 192 p. (in Russian).
4. **Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х.** // Рос. Хим. журнал. 2008. Т. LII. № 4. С. 136-141;
Rakhmankulov D.L., Shavshukova S.Yu., Daminev R.R., Bikbulatov I.Kh. // Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal. 2008. T. LII. N 4. P. 136-141 (in Russian).
5. **Кубраков И.В.** // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 327-340;
Kubrakov I.V. // Uspekhi Khimii. 2002. T.71. N 4. P. 327-340 (in Russian).
6. **Митасова Ю.В., Кузнецов Р.Е., Мудров А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 58-62;
Mitasova Yu.V., Kuznetsov R.E., Mudrov A.N., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 12. P. 58-62 (in Russian).
7. **Митасова Ю.В., Кузнецов Р.Е., Мудров А.Н., Ралис Р.Р., Агеева Т.А., Койфман О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 126-129;
Mitasova Yu.V., Kuznetsov R.E., Mudrov A.N., Ralis R.R., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 51. N 5. P. 126-129 (in Russian).

НИИ Макрогетероциклических соединений,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

УДК 544.723.213

И.Г. Пухов, Д.Н. Смирнова, А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

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

Рассмотрен подход к обработке данных потенциометрического титрования водных суспензий углеродных материалов, дающий возможность построения изотерм десорбции протона, рK спектров, определения точки нулевого заряда, т.е. параметров, являющихся мерой кислотных и основных свойств углеродной поверхности в водном растворе. Методика проведения эксперимента и расчета отработана на активированном угле БАУ и техническом углероде П 514.

Ключевые слова: адсорбент, углеродный материал, потенциометрическое титрование, рK-спектр, функциональные группы, точка нулевого заряда

ВВЕДЕНИЕ

Одними из наиболее востребованных адсорбентов для очистки растворов электролитов являются углеродные материалы, в частности, активированные угли [1–3]. Адсорбционной способностью обладают также некоторые виды технического углерода, коксов, пеков [4]. При выборе сорбента под определенный технологический процесс на первый план выходит химия поверхности углеродных материалов [5, 6]. На поверхности углеродных материалов присутствуют функциональные группы, способные к диссоциации в водных растворах как по кислотному, так и основному механизму [7, 8].

Для исследования кислотно-основных свойств растворов макромолекул, коллоидных частиц и поверхностных групп сорбентов широко используется потенциометрическое титрование [9-13]. В работе описан алгоритм изучения кислотно-основных свойств поверхности углеродных материалов с помощью потенциометрического титрования, отмечены специфические особенности и трудности, возникающие при применении данного метода к углеродным сорбентам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Практическая применимость потенциометрического титрования для изучения кислотно-основных свойств поверхности углеродных адсорбентов изучалась на активированном угле БАУ ГОСТ 6217-74 и техническом углероде П514 ГОСТ 7535-86.

Навеску адсорбента ~ 0.5-1 г погружали в 30 мл раствора фонового электролита – 0.01М NaCl, добавляли определенное количество соляной кислоты до pH ~ 3, полученную суспензию титровали 0.01М раствором NaOH до pH ~ 11-12. Показания pH снимали с помощью иономера И-160.1МП. Фоновый электролит добавляется с целью предотвращения отрицательной адсорбции потенциалопределяющих ионов [14]. Добавление следующей порции щелочи производили только после установления равновесия: отсутствие колебаний pH в течение двух минут. Обработку экспериментальных данных выполняли в пакете MathCad.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные условия исследования водных суспензий углеродных адсорбентов выбирали таким образом, чтобы с достаточно хорошим приближением можно было рассматривать функциональные поверхностные центры как смесь j одноосновных кислот и оснований, соответствующих кислотно-основным группам данного субстрата [11]. При приготовлении суспензий углеродных адсорбентов в начальный момент времени в результате диссоциации j-ого типа кислотных поверхностных центров из субстрата в раствор переходит $n_{H_{0j}}$ моль ионов водорода, а в результате диссоциации основных центров – $n_{OH_{0j}}$ моль гидроксил-ионов. В результате ионного обмена в суспензии устанавливается некоторое начальное значение pH_0. Баланс между количеством гидроксил-ионов и ионов водорода в растворе запишется в следующем виде:

$$\frac{K_W}{10^{-pH_0}}V_0 - 10^{-pH_0}V_0 = \sum_j \left(n_{OH_{0j}} - n_{H_{0j}} \right), \quad (1)$$

где V_0 – объем суспензии, K_W – константа ионизации воды, $n_{H_{0j}}$, $n_{OH_{0j}}$ – количество ионов водорода и гидроксил-иона, соответственно, находящееся в растворе вследствие диссоциации поверхностных центров в момент приготовления суспензии адсорбента либо в воде, либо в фоновом электролите.

При титровании суспензии субстрата сильной кислотой (соляной) баланс между гидроксил-ионом и протоном в каждой точке титрования записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} &\frac{K_W}{10^{-pH_i}}\left(V_0 + V_{HCl_i}\right) - 10^{-pH_i}\left(V_0 + V_{HCl_i}\right) = \\ &= \sum_j \left(n_{OH_{ij}} - n_{H_{ij}} \right) - C_{HCl}V_{HCl}, \end{aligned} \quad (2)$$

где n_H, n_{OH}, (моль) – количество ионов водорода и гидроксил-иона, соответственно, находящееся в растворе вследствие диссоциации поверхностных центров в каждой точке титрования.

Присутствие в растворе сильной кислоты вызовет смещение установившихся равновесий: диссоциация кислотных центров будет подавляться, диссоциация основных групп, наоборот, инициироваться, кроме того будет усиливаться адсорбция протона. В целом наблюдается увеличение положительной поверхностной плотности заряда.

Добавление к дисперсной системе некоторого количества сильного основания, в нашем случае NaOH, приведет к обратным изменениям: подавлению диссоциации основных центров, инициированию отщепления протона и адсорбции гидроксил-иона, то есть формированию дополнительного отрицательного поверхностного заряда.

Баланс титрования щелочью представим в следующем виде:

$$\begin{aligned} &\frac{K_W}{10^{-pH_i}}\left(V_0 + V_{NaOH_i}\right) - 10^{-pH_i}\left(V_0 + V_{NaOH_i}\right) = \\ &= C_{NaOH}V_{NaOH_i} - \sum_j \left(n_{OH_{ij}} - n_{H_{ij}} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

Выбранные условия и скорость дозирования реагентов при потенциометрическом титровании обеспечивали достижение ионного равновесия, которое будем считать обратимым [6]. При добавлении к дисперсной системе сильной соляной кислоты происходит переход ионов и молекул в сопряженную кислотную форму. Таким образом, все поверхностные группы можно рассматривать как смесь слабых монопротонных кислот с константой ионизации pK_j. Используя это утверждение, титрование можно проводить сразу во всем диапазоне pH по методике обратного титрования [11, 12]. Количество ионов водорода, покинувшее поверхность адсорбента, отнесенное к единице массы адсорбента для каждой точки титрования запишется следующим образом:

$$\sum_j \Gamma_{H_{ij}} = \frac{-C_{HCl}V_{HCl} + C_{NaOH}V_{NaOH_i} + \left(10^{-pH_i} - \frac{K_W}{10^{-pH_i}}\right)\left(V_0 + V_{HCl} + V_{NaOH_i}\right)}{m_{адс}} \quad (4)$$

$$\Gamma_{H^+} = \sum_j \Gamma_{H_{ij}} \quad (5)$$

По другому способу величину Γ_{H^+}, характеризующую количество десорбированного с поверхности протона при данном значении pH, можно рассчитать, сняв кривые обратного титрования дисперсной системы и чистого фонового электролита. По разности объемов двух кривых титрования при нескольких выбранных pH находим количество Γ_{H^+} (ммоль/г), равное

$$\Gamma_{H^+} = \frac{C_{NaOH}\left(V_2 - V_1\right)}{m_{адс}} \quad (6)$$

Результаты в обоих случаях получаются идентичными, что говорит об аддитивности кривых титрования смеси поверхностных кислот и оснований.

Зависимости Γ_{H^+} от pH системы, представленные на рис. 1, характеризуют соотношение между величинами десорбции протона и адсорбции гидроксил-иона на поверхности угля БАУ и технического углерода П514. Поверхность адсорбента несет положительный заряд в случае, когда $\Gamma_{H^+}<0$. Если $\Gamma_{H^+}>0$, то поверхность заряжена отрицательно. Направление и степень диссоциации поверхностных групп очень чувствительны к изменению pH системы. Как правило, в сильнокислотной области углеродные материалы проявляют основные свойства, а в сильно щелочной среде – кислотные. Зависимость Γ_{H^+} – pH дает изотерму ионообменной сорбции только в случае явного преобладания кислотного либо основного механизма диссоциации поверхностных центров. В общем случае рассчитывается избыточная кислотность либо основность поверхности Γ_{OH^-} - Γ_{H^+}, так как локальное изменение концентрации ионов в растворе измерить затруднительно.

Анализируя графики на рис. 1, видно, что поверхность угля БАУ заряжена положительно во всем исследуемом диапазоне, несмотря на снижение полярности поверхности с ростом pH. Этот факт говорит о ярко выраженных основных свойствах адсорбента. Технический углерод показывает амфотерность свойств, так как в области pH выше ТНЗ=7,06 проявляет основные свойства, ниже ТНЗ – кислотные (рис. 1). Полярность поверхности при низких pH существенно ниже, чем угля БАУ. В щелочной области техуглерод, в отличие от угля БАУ, способен к катионному обмену. Сделанные выводы верны только в случае отсутствия специфической адсорбции ионов на поверхности [14].

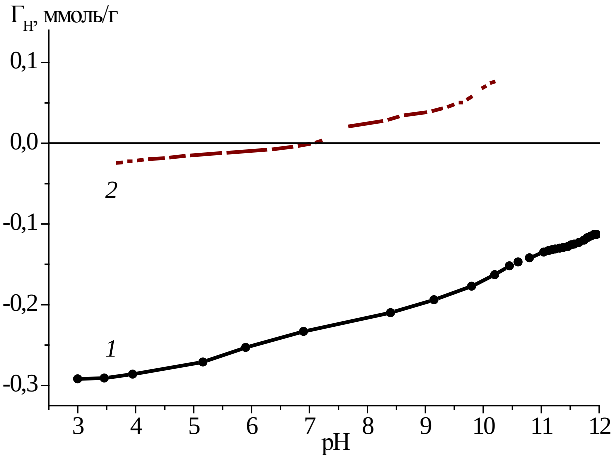


Рис. 1. Зависимость изменения величины адсорбции протона Γ_{H^+} от *pH* раствора для системы: 1) уголь БАУ; 2) технический углерод П514

Fig. 1. The dependence of change of proton adsorption Γ_{H^+} on the system *pH* for coal BAU (1) and technical carbon P 514 (2)

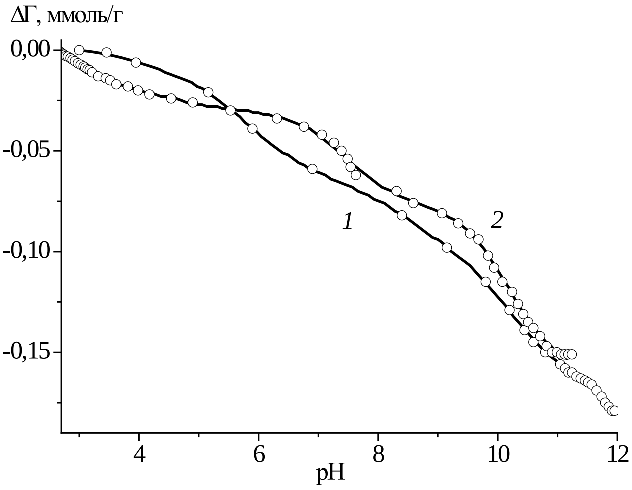


Рис. 2. Качество аппроксимации экспериментальных данных (o) адсорбции модельной кривой (линия): 1) на угле БАУ; 2) на техническом углероде П514

Fig. 2. The quality of approximation of experimental data (o) of adsorption with the model curve (line): 1)on coal-fired BAU, and 2) on carbon black P514

Количество, на которое изменяется поверхностный избыток протона при добавлении данной порции титранта, $\Delta\Gamma_H$ (моль) запишется как разность между начальным и текущим значением количества ионов водорода, перешедшее в раствор вследствие диссоциации поверхностных центров в каждой точке титрования:

$$\Delta\Gamma_{H_i} = \sum_j \left(\Gamma_{H_{0j}} - \Gamma_{H_{ij}}\right) \quad (7)$$

$\Delta\Gamma_H$ – положительно, когда наблюдается дополнительная адсорбция ионов водорода, то есть переход основных групп в сопряженную кислотную форму, отрицательно – в обратном случае.

Как ранее отмечалось, после добавления к суспензии адсорбента избытка сильной кислоты поверхностные группы находятся в кислотной форме, поэтому при титровании любого углеродного материала $\Delta\Gamma_H$ будет меньше нуля, что говорит об убыли поверхностного избытка протона при увеличении pH раствора до ТНЗ и росте десорбции протона – при возрастании pH выше ТНЗ.

Кривая убыли адсорбции/роста десорбции протона может быть использована для расчета pK спектра субстрата. Выведем связь между экспериментально определяемым параметром $\Delta\Gamma_H$ с концентрациями и константами ионизации поверхностных центров.

Адсорбент будем рассматривать как смесь j слабых одноосновных кислот с концентрациями C_j (моль/л), характеризующихся константами диссоциации K_j:

$$K_j = \frac{[H^+][A_j]}{[HA_j]} \tag{8}$$

Для смесей низкомолекулярных кислот pK спектр дискретен и представляет собой суперпозицию бесконечно узких пиков (дельта-функций). Однако, в случае твердого тела из-за неоднородности поверхности константы диссоциации могут быть разбросаны в некотором диапазоне для одного и того же типа функциональных групп, поэтому твердые полиэлектролиты имеют в общем случае непрерывный pK спектр, состоящий из уширенных полос [15].

Количество кислотно-основных групп данного вида C_j в каждой точке титрования складывается из количества продиссоциировавшей формы A_j^- и непродиссоциировавшей формы HA_j и в процессе титрования, очевидно, остается постоянной, изменяется лишь соотношение форм HA_j и A_j^-.

$$C_j = HA_j + A_j^- \tag{9}$$

Прибыль в растворе количества протонов H^+ и соответствующих анионов A_j^- из-за поверхностной диссоциации равняется убыли количества непродиссоциированных частиц HA. Соответственно $\Delta\Gamma_H$ можно записать как

$$\Delta\Gamma_{H_i} = \sum_j \left(n_{HA_{ij}} - n_{HA_{0j}} \right) \tag{10}$$

n_{HA_0}, n_{HA} выражаем через концентрацию:

$$HA_{ij} = \frac{n_{HA_{ij}}}{V_0 + V_{NaOH_i}}\ ,\ HA_{0j} = \frac{n_{HA_{0j}}}{V_0} \tag{11}$$

$$\Delta\Gamma_{H_i} = \sum_j \left(HA_{ij} \left(V_0 + V_{NaOH_i} \right) - HA_{0j} V_0 \right) \tag{12}$$

Из уравнений (8) и (9) следует, что

$$HA_{ij} = \sum_j C_j \frac{H_i}{H_i + K_j} \tag{13}$$

С учетом начальной концентрации и разбавления раствора получаем:

$$\Delta\Gamma_{H_i} = \sum_j C_j V_0 \left(\frac{10^{-pH_i}}{10^{-pK_j} + 10^{-pH_i}} - \frac{10^{-pH_0}}{10^{-pK_j} + 10^{-pH_0}} \right) \tag{14}$$

При титровании твердых кислот в водных растворах диапазон определяемых значений pK ограничивается экспериментально достигаемым диапазоном pH. Титрование углеродных материалов целесообразно проводить в пределах pH от 3 до 12, поэтому диапазон физически возможных значений pK ограничиваем интервалом от 1 до 14. Интервал разбиваем на участки с шагом 0.16, в результате получаем j видов поверхностных групп с концентрацией C_j и значением константы ионизации pK$_j$. По кривой титрования рассчитываем значения $\Delta\Gamma_{H_i}$ в каждой точке титрования и составляем i уравнений. Решая систему уравнений (14) методом наименьших квадратов с ограничениями на неотрицательность значений, получаем дискретный pK спектр.

Количество поверхностных центров относят к массе навески адсорбента (ммоль/г), а количество протона в растворе вследствие диссоциации групп – к объему (моль/л). В данной работе при составлении материальных балансов процессов ионизации используется объемная концентрация поверхностных центров в моль/л, а балансовые уравнения записываются по количествам веществ. В результате решения системы уравнений (14) программа возвращает решение, имеющее размерность моль/л. Зная объем исходной суспензии V_0 и массу навески адсорбента $m_{адс}$, легко сделать пересчет концентрации поверхностных группировок в ммоль/г.

Вычислительный алгоритм расчета pK спектра в программе MathCad состоит из:

Блока аппроксимации исходных экспериментальных данных кубическим сплайном:

$$\Delta n_H(y) := \mathrm{interp}\left(\mathrm{cspline}\left(pH, \Delta n_H \cdot \frac{1}{mol} \right), pH, \Delta n_H \cdot \frac{1}{mol}, y \right);$$

Блока определения параметров для расчета pK спектра:

Выбираем число уравнений: K:= 100;

$$pH_s := \min(pH) + s \cdot \frac{\max(pH) - \min(pH)}{K};$$

Число интервалов, на которые разбивается pK спектр: N:= 80;…j :=0…N–1 K:= 100

pK_{min}:=1; pK_{max}:=14; $pK_j := pK_{min} + j \cdot \frac{pK_{max} - pK_{min}}{N - 1};$

Дискретность изменения pK:

$$\frac{pK_{max} - pK_{min}}{N} = 0.163$$

Блока поиска решения: Given

Система уравнений:

$$\Delta n_H(pH) = \sum_{j=0}^{N-1}\left[C_j \cdot \frac{V_0}{L} \cdot \left(\frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_j}} - \frac{10^{-pH_0}}{10^{-pH_0} + 10^{-pK_j}}\right)\right]$$

Поиск корней уравнения методом наименьших квадратов: $C := \text{Minerr}(C) \cdot \frac{mol}{L}$

Блока вывода расчетных данных в виде графиков и таблиц. Пересчет концентраций поверхностных групп с моль/л на моль/г:

$$G_j := \frac{C_j \cdot V_0}{m_a}$$

Значения $\Delta\Gamma_H$ для угля БАУ и техуглерода П514, рассчитанные по уравнению (14) с использованием вычисленных по модели концентраций и констант ионизации поверхностных групп, хорошо соотносятся с экспериментальными данными (рис. 2).

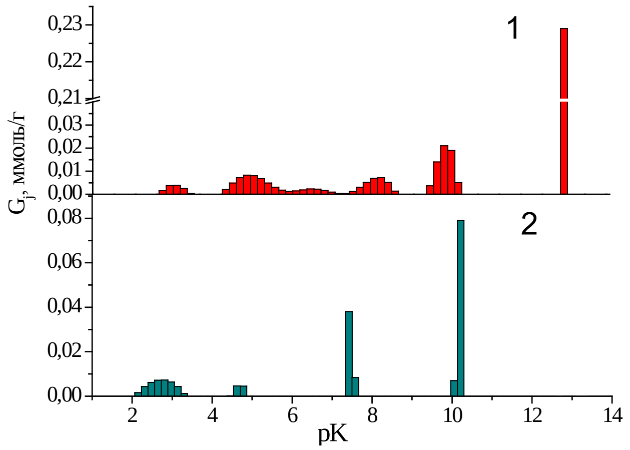


Рис. 3. Зависимость распределения функциональных центров от pH раствора и суммарное значение адсорбционной емкости (ΣG_i) для: 1) угля БАУ - 0,39 ммоль/г; 2) технического углерода П514 - 0,18 ммоль/г

Fig. 3. The dependence of distribution of functional centers on the pH of the solution and the total value of the adsorption capacity (ΣGi) for: 1) coal BAU - 0.39 mmol/g, and 2) carbon black P514 - 0.18 mmol/g

Рассчитанные *pK* спектры углеродных материалов (рис. 3) указывают, что на поверхности присутствуют группы в широком диапазоне кислотности с различной степенью размытия констант ионизации, при этом концентрация поверхностных центров на угле БАУ выше в два раза. В случае угля БАУ количество основных центров преобладает над количеством кислотных: особенно выделяется пик с pK 13. В структуре сажи кислотные и основные центры находятся в соизмеримых количествах, что указывает на амфотерность свойств поверхности данного углеродного материала.

Чтобы идентифицировать природу поверхностных центров и тем самым разделить кислотную и основную диссоциацию, необходимо использование дополнительных методов анализа: ИК-Фурье спектроскопии, термического анализа, фотоэлектронной спектроскопии [5, 6, 15].

ВЫВОДЫ

1. В работе на примере исследования кислотно-основных свойств активированного угля БАУ и технического углерода П514 подтверждена целесообразность и эффективность использования метода потенциометрического титрования для изучения ионных равновесий на поверхности раздела фаз углеродный материал – водный раствор.

2. Предложены алгоритмы определения и анализа изотерм десорбции протона, точки нулевого заряда, расчета концентраций и констант ионизации поверхностных групп углеродных материалов. Большое внимание уделено факторам, оказывающим влияние на точность и применимость подходов к изучению кислотно-основных свойств углеродных материалов.

3. Установлено, что поверхность угля БАУ обладает ярко выраженными основными свойствами во всем диапазоне pH, в то время, как технический углерод П514 проявляет амфотерность свойств (ТНЗ=7.06). В общей совокупности на поверхности угля присутствует 0.39 ммоль/г функциональных центров, а на поверхности сажи – 0.18 ммоль/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Кочетков С.П.** // Катализ в промышленности. 2009. № 5. С. 22-27;
Smirnov N.N., Ilyin A.P., Kochetkov S.P. // Kataliz v Promyshlrnnosti. 2009. N 5. P. 22-27 (in Russian).
2. **Кинле Х, Бадер Э.** Активные угли и их промышленное применение. Пер. с нем. Л.: Химия. 1984. 216 с.;
Kienle H., Bader E. Active carbons and their industrial applications. L.: Khimiya. 1984. 216 p. (in Russian).
3. **Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 85-93;
Semenov A.D., Smirnov, N.N., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 85-93 (in Russian).
4. **Березкин В.И., Викторовский И.В., Голубев Л.В., Петрова В.Н., Хорошко Л.О.** // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 21. С. 11-21;
Berezkin V.I., Viktorovskiy I.V., Golubev L.V., Petrova V.N., Khoroshko L.O. // Pisma v ZhTF. 2002. T. 28. V. 21. P. 11-21 (in Russian).

5. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Ed. by Teresa J. Bandosz. Amsterdam: Elsevier. 2006. 571 p.
6. **Yang R.T.** Adsorbents: fundamentals and applications. New Jersey: A John Wiley & Sons. Inc. 2003. 410 p.
7. **Солдатов А.И.** // Вестник Челябинского университета. Серия 4. Химия. 2004.Т. 1. № 1. С. 81-94;
Soldatov A.I. // Vestnik Chelyabinskogo Universiteta. Ser. 4. Khimiya. 2004. V 1. N 1. P. 81-94 (in Russian).
8. **Ljubisa R., Radovic C., Morello-Ccrstilla J., Rivera-Utrilla.** // Chemistry and physics of Carbon. 2001. V. 27. P. 227-406.
9. **Kriaa A., Hamdi N., Srasra E. //** Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2008. V. 44. N 3. P. 217-229.
10. **Гармаш А.В., Воробьева О.Н., Кудрявцев А.В.** // Журнал аналитической химии. 1998. № 4. С. 411-417;
Garmash A.V., Vorobyova O.N., Kudryavtsev A.V. // Zhurn. Anal. Khimii. 1998. N 4. C. 411-417 (in Russian).
11. **Рязанов М.А., Дудкин Б.Н.** // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 6. С. 831-837;
Ryazanov M.A., Dudkin B.N. // Colloidnyiy Zhurnal. 2003. V. 65. N 6. P. 831-837 (in Russian).
12. **Shamrikova E.V., Vanchikova E.V., Ryazanov M.A.** // Eurasian Soil Science. 2007. V. 40. N 11. P. 1169-1174.
13. **Preocanin T., Kallay N.** // Croatica Chemica Acta. 2006. V. 79 (1). P. 95-106.
14. **Джайлс Ч.** Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Пер. с англ. М.: Мир. 1986. 488 с.;
15. **Giles C.** Adsorption from solutions on solid surfaces. M.: Mir. 1986. 488 p. (in Russian).
16. **Alexander M. Puziy** // Carbon. 2001. V. 39. P. 2313–2324.

НИИ Термодинамики и кинетики,
кафедра технологии неорганических веществ

УДК 547.621:543.422

М.В. Постнова, Ю.Б. Румянцева, Н.В. Лебедева, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель, Н.Д. Кукушкина

СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИ-5-БИФЕНИЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ *n*-КРЕЗОЛА

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

Разработан приемлемый для технической реализации метод синтеза 2-гидрокси-5-бифенилкарбоновой кислоты на основе п-крезола

Ключевые слова: *n*-крезол, гидропероксид (ГП), селективность, конверсия, 2-гидрокси-5-бифенилкарбоновая кислота

Функциональные производные бифенила, содержащие гидроксильные и карбоксильные группы являются ценными продуктами органического и нефтехимического синтеза, широко применяются в производстве разнообразных композиционных и полимерных материалов [1]. Они служат надежным источником для синтеза мономеров в производстве жидкокристаллических термотропных полимеров (ЖКТП), отличительной особенностью которых являются исключительно высокая прочность и теплостойкость, что обеспечивает их широкое применение в оптоэлектронике, приборостроении, аэрокосмической технике [2-3].

Известные методы синтеза гидроксибифенилкарбоновых кислот, среди которых наибольший интерес представляет 2-гидрокси-5-бифенилкарбоновая кислота, характеризуются многостадийностью, низкими выходами целевых продуктов, высокой себестоимостью, большим расходом вспомогательных материалов.

В этой связи, поиск и разработка эффективного приемлемого для технической реализации способа получения 2-гидрокси-5-бифенилкарбоновой кислоты является актуальной задачей.

Разработанные нами принципы получения полифункциональных производных бифенила, базирующиеся на доступном нефтехимическом сырье и хорошо зарекомендовавшие себя в химической технологии жидкофазного алкилирования, дегидрирования, окисления [4] позволили предложить метод получения 2-гидрокси-5-бифенилкарбоновой кислоты из *n*-крезола, который включает следующие стадии:

1. Синтез *n*-крезола (I) на основе жидк офазного окисления *n*-цимола.

2. Получение 4-метил-2-циклогексилфенола (II) цикло алкилированием *n*-крезола циклогексанолом.

3. Синтез 5-метил-2-бифенилола (III) жидкофазным каталитическим дегидрированием 4-метил-2-циклогексилфенола.

4. Синтез 2-гидрокси-5-бифенилкарбоновой кислоты (IV) жидкофазным окислением 5-метил-2-бифенилола (с предварительной защитой ОН-группы).

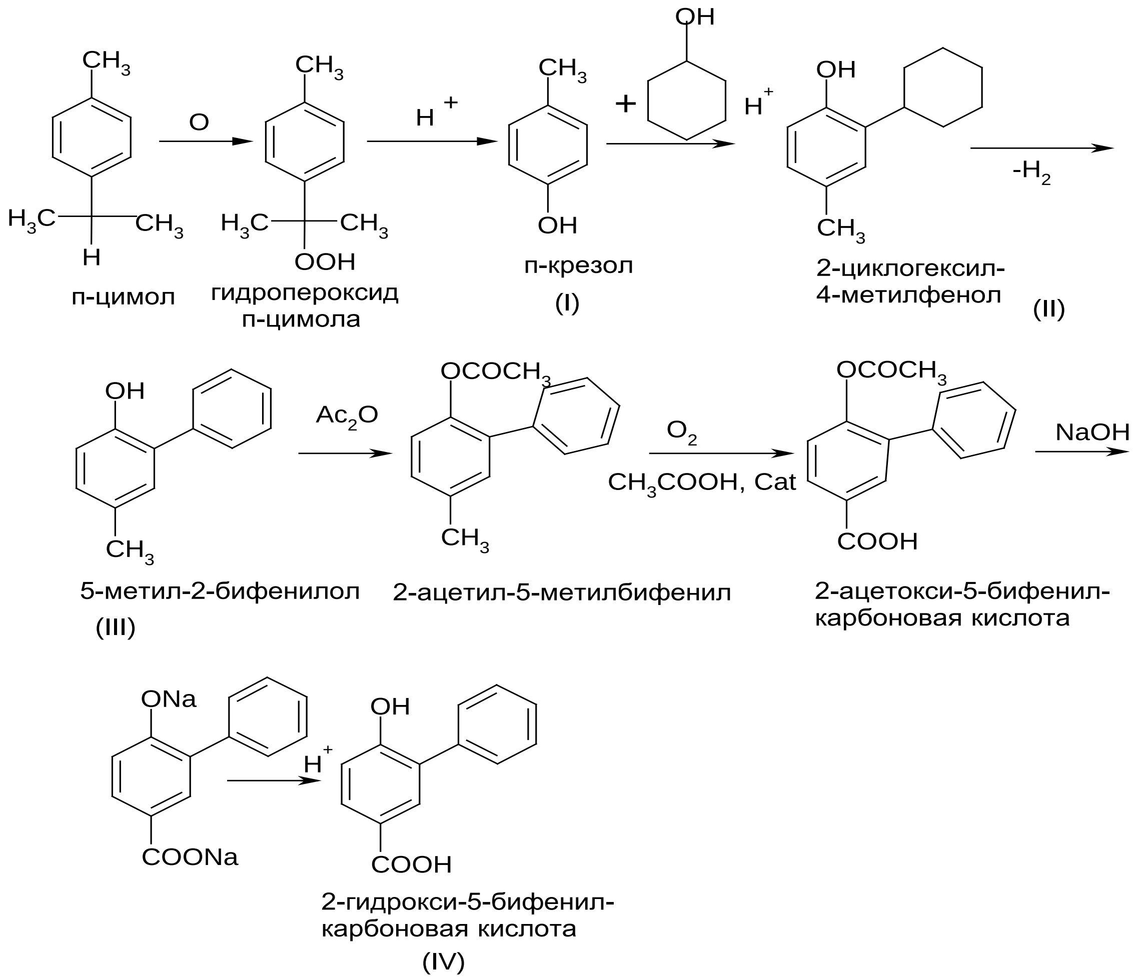


Схема
scheme

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Строение полученных соединений доказано с помощью ЯМР и ИК спектроскопии. Содержание исходного, промежуточного и конечного продукта в реакционной массе (I, II, III) определяли хроматографически, наличие ароматических гидроксикарбоновых кислот (IV) подтверждалось методом обратного потенциометрического титрования.

Спектр ЯМР ^{1}H регистрировали на спектрометре Tesla BS-467. Образцы исследовались в виде растворов в дейтерированном ацетоне (массовая доля образца - 10 %). В качестве внутреннего эталона использовался гексаметилендисилоксан. Спектры ЯМР ^{13}С записывали на спектрометре Tesla BS-576A при рабочей частоте 25.142 МГц в режиме Фурье-преобразования. В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. Образцы готовили в виде 10%-ных растворов в ДМСО-d_6. Температура датчика спектрометра 20°С. ИК спектры полученных веществ сняты на спектрофотометре "Specord 75 JR". Анализ проводился в жидкой пленке. Хроматографические спектры снимались на хроматографе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка стальная длиной 2,5 м, заполнена СКТФТ-50Х (10%-ным) нанесенном на хроматон N-AW-DMCS. Газ-носитель – азот, расход 30 см^3/мин. Программированный подъем температуры для продуктов дегидрирования от 80 до 200 °С, для продуктов реакции алкилирования – от 80 до 200 °С со скоростью 8 °С в мин и хроматографе ЛХМ-8 МД с пламенно-ионизационным детектором, колонка стальная (длина 1 м, диаметр 3 мм), заполненная 4.8 % лукопрена Г-1000 (метилвинилсиликон) на хромосорбе G, AW. Газ-носитель – азот, расход 30 мл/мин. Программный подъем температуры от 100 до 240 °С со скоростью

8 °/мин. Расчет производили по площадям пиков с использованием метода внутреннего стандарта – диэтилового эфира терефталевой кислоты.

Потенциометрическое определение ароматических гидроксикарбоновых кислот проводили методом обратного потенциометрического титрования на иономере ЭВ-74 со стеклянным ЭСЛ-41-05 и хлорсеребряным электродами. Растворитель – изопропиловый спирт + ацетон. Титрант – спиртовой раствор гидроокиси калия с концентрацией C_{KOH} = 0,1 моль/дм^3 .

***n*-Крезол (I).** ($T_{кип.}$=200–204°С) получен жидкофазным окислением *n*-цимола до ГП и последующего его кислотного разложения. Окисление *n*-цимола осуществляли при температуре 80-120°С, катализатор *N*-ГФИ 2,44 % масс. от углеводорода, время реакции 90 мин, селективность образования ГП *n*-цимола 92-95 % при конверсии 12-32 % [5]. Разложение проводили при температуре 40 ºС и концентрации $H_2SO_{4конц.}$ 1 % масс. от массы ГП. Выход, %: 91. Спектр ЯМР ^{1}H 2.13 (s, CH_3); 8.87 (s, OH); 6.47 (d 3,4H); 6.73 (d, 2,5H); 6.75 (s, 5H). Наличие бензольного кольца в ИК спектре характеризуется полосами 1610, 1570, 1500 см$^{-1}$.

4-Метил-2-циклогексилфенол (II). В 4-х горлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой загружали 71 г расплавленной пирофосфорной кислоты и добавляли 266 г *n*-крезола. Смесь нагревали до 140°С и в течение часа при перемешивании прибавляли 112 г циклогексанола. После прибавления расчетного количества циклогексанола смесь выдерживали при этой температуре 4 часа. Углеводородный слой отделяли и промывали последовательно водой, концентрированной щелочью и вновь водой до pH 7, сушили над $CaCl_2$. Ректификацией под вакуумом при (151 - 156)°С (9 - 10 мм. рт. ст) выделяли 190 г бесцветного кристаллического вещества с $T_{пл.}$=(45–47)°С. Выход на загруженный циклогексанол – 89,3 %. Спектр ЯМР ^{1}H 2.13 (s, CH_3), 5.54 (s, OH), 1.12-1.60 (m, CH_2), 2.13 (s, CH_3), 6.73 (d, 3,4H), 6.53 (s, 6H). Наличие бензольного кольца в ИК спектре характеризуется полосами 1610, 1570, 1500 см$^{-1}$, циклогексильного кольца – 2917, 2846, 1446 см$^{-1}$, гидроксильной группы – 3200 см$^{-1}$.

5-Метил-2-бифенилол (III). Реакцию жидкофазного каталитического дегидрирования проводили при атмосферном давлении и температуре (250 – 400)°С (что соответствует температуре кипения углеводородов) в присутствии Pd, Pt-содержащих катализаторов до выделения теоретически вычисленного количества водорода.

100 г 4-Метил-2-циклогексилфенола и 62 г палладиевого катализатора КПГ загружали в ампулу и нагревали при 280 – 320 °С в течение 5 – 6 ч. За количеством выделенного водорода следили по газометру. По окончании процесса реакционную смесь отфильтровывали от катализатора и разгоняли под вакуумом. Выход целевого продукта 95 г (98 %) в виде бесцветного кристаллического вещества с $T_{пл.}$ = (57 – 60)°С. Спектр ЯМР ^{1}H 2.13 (s, CH_3), 5.54 (s, OH), 7.5 – 7.7 (m, CH), 2.13 (s, CH_3), 6.73 (d, 3,4H), 6.53 (s, 6H). Характеристические полосы в ИК спектре, см$^{-1}$: 740 - 700 (1-); 870 - 805 (1,2,4-); 3470 (OH).

2-Гидрокси-5-бифенилкарбоновая кислота (IV). В 4-х горлый реактор, снабженный обратным холодильником, барбатером и термометром помещали смесь 106 г ледяной уксусной кислоты, уксусного ангидрида в соотношении (1:1) и 18,4 г 5-метил-2-бифенилола. Реакцию проводили в течение 2,5 ч при 105°С в присутствии кобальт-марганец-бромидного катализатора в токе кислорода – 1,5 л/час [6-7]. По окончании реакции смесь охлаждали, образовавшийся осадок 2-ацетокси-5-бифенилкарбоновой кислоты отфильтровывали, промывали водой, сушили. 2-Гидрокси-5-бифенилкарбононовувую кислоту получали путем гидролиза 2-ацетокси-5-бифенилкарбоновой кислоты с последующим подкислением раствора до нейтральной среды. Полученное соединение имеет $T_{пл}$ =(205–207)°С. Выход 94 %. Найдено, %: С 72.14, H 4.59. Вычислено, %: С 72.90, H 4.67. Спектры ЯМР ^{13}C (δ_c, м.д.): 121.1 (C^4), 120.8 (C^8,C^{12}), 122.9 (C^5), 126.9 (C^1), 128.8 (C^2), 134.1 (C^{10}), 127.3 (C^9,C^{11}), 139.2 (C^6), 130.7 (C^7), 142.8 (C^3), 168.9 (COOH). В спектре ЯМР ^{1}H полученного соединения присутствует сигнал, соответствующий протону карбоксильной группы при 8,59 м.д. Характеристические полосы в ИК спектре, см$^{-1}$: 740 – 700 (1-); 870 – 805 (1,2,4-); 3470 (OH).

Проведенные в НПО «Химволокно» г. Мытищи исследования показали, что гидроксибифенилкарбоновая кислота в сочетании с ацетоксибензойной кислотой и диацетоксигидрохиноном дает высокоплавкий продукт ($T_{пл.}$ 390 – 410 °С), который по своим свойствам близок к ЖК-полимеру типа «Вектра».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Koshel G.N., Koshel S.G., Rudkovsky E.K., Giovanna Poli, Sandra Vitolo.** Pierluigi Magagnini. La Chimica e I' Industria. 1998. P. 183-189.
2. **Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.** Жидкокристаллические материалы. М.: Химия. 1989. 288 с.;
Grebenkin M.F., Ivashchenko A.V. Liquid crystal materials. M.: Khimiya. 1989. 288 p. (in Russian).

3. **Прайд И., Коуен Дж., Канн П.** Мономеры для поликонденсации. Пер. с англ. Мир. 1976. 622 с.;
Pride I., Cohen J., Kann P. Monomers for polycondensation. M.: Mir. 1976. 622 p. (in Russian).
4. **Постнова М.В.** Синтез бифенилолов и гидроксибифенилкарбоновых кислот на основе доступного нефтехимического сырья. Дис. … к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2003. 132 с.;
Postnova M.V. Synthesis of biphenyloles and hydrooxybiphenylcarboxylis acids based on acceptable petrochemical raw materials. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Yaroslavl. Yaroslavl State Technical University. 2003. 132 p. (in Russian).
5. **Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Ершова А.А., Струнова Ю.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 146-147;
Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshel G.N., Ivanova A.A., Ershova A.A., Strunova Yu.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. 2011. V. 54. N 11. P. 146-147(in Russian).
6. **Лебедева Н.В.** Синтез бифенилкарбоновых кислот на основе ксилолов и циклогексанола. Дис. к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 1997. 180 с.;
Lebedeva N.V. Synthesis of biphenylcarboxylic acids based on xylenes and cyclohexanol. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Yaroslavl. Yaroslavl State Technical University. 1997. 180 p. (in Russian).
7. **Кошель С.Г.** Получение функциональных производных циклогексилбензола и бифенила – мономеров многоцелевого назначения. Дис. … д.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 1998. 300 с.;
Koshel S.G. Obtaining functional derivatives of biphenyl and cyclolohexylbenzene – multi-purpose monomer. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Yaroslavl. Yaroslavl State Technical University. 1998. 300 p. (in Russian).

Кафедра общей и физической химии

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (12) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 378:316.77

И.В. Кузнецова, С.С. Хмелев

СИСТЕМООБРАЗУЮШАЯ РОЛЬ ЛЕКЦИИ В СОВРЕМЕННОЙ КОНЦЕПЦИИ ПРЕПОДАВАНИЯ КУРСА «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

(Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского)
e-mail: inchem@info.sgu.ru

Раскрыта системообразующая роль лекции, усилившаяся в современной образовательной ситуации. Предложен принцип отбора учебного материала, основанный на внутренней взаимосвязи изучаемых понятий, явлений, свойств, формируемых навыках и умениях. Разработана педагогическая технология проведения лекционных занятий, обеспечивающая понимание дисциплины, предполагающая доказательно-обучающую форму изложения лекционного текста и написание студентами собственного «авторского» учебника по неорганического химии.

Ключевые слова: лекция, понимание, авторский «учебник», педагогическая технология

В современном российском обществе с его новыми социальными предпочтениями и ожиданиями и соответствующей образовательной политикой, часто следующей в фарватере этих предпочтений, произошли кардинальные изменения в системе подготовки учеников средней школы. Выделим две появившиеся в связи с регулярными нововведениями проблемы: приученность к работе с минитекстами, в том числе электронными, и вторичности текста учебника по сравнению с устным объяснением учителя. Так работает сегодня почти вся наша школа. Ее методический аппарат, несмотря на декларируемые инновации, до сих пор формирует у школьников «привыкание к учителю». А высшее образование работает по-другому. Оно настроено на развитие личности через «привыкание к дисциплине» и в целом к «профессии», на самостоятельную работу с большим объемом информации, представленным в различных источниках, главным из которых является учебник по дисциплине.

Но как показывает практика, на первом курсе при изучении дисциплины «Неорганическая химия» по-прежнему, как и в школе, ярко выражена потребность в предварительном устном рассказе, т.е. в лекции. Лекции с точки зрения студента – это и минитекст, и привычный звуковой канал восприятия информации, и четкий ориентир на требования преподавателя к ответу на экзамене. При подготовке к лабораторным занятиям, коллоквиумам и экзаменам студент, в первую очередь, обращается к лекциям, и именно содержание лекций практически на 90% излагается при устном ответе. Таким образом, лекции в вузовской образовательной среде стали выполнять иную функцию – функцию основного источника информации, утратив роль «лоцмана» в учебной деятельности студента по приобретению знаний. Вот почему современные лекции должны быть не только информационно насыщенными, но и обладать достаточным обучающим потенциалом, включающим и трансляцию готовых знаний, и алгоритм их получения, обработки, долгосрочного хранения и приумножения.

Такой подход предопределил очень тщательное конструирование лекции, которая, с одной стороны, не должна потерять свою академичность и лучшие традиции российской высшей школы, а с другой – учитывать современные новации в образовании и учебные предпочтения студентов, их усилившийся практицизм и утилитарность при реализации своих потребностей. Принимая во внимание это обстоятельство, мы считаем более целесообразным такой подход к отбору учебного материала, который исходит из принципа внутренней взаимосвязи изучаемых понятий, явлений и свойств вместо прежних буквальных «брутто-знаний» впрок. И тогда однократно упоминаемое понятие должно быть отброшено как информационно незначимое в рассматриваемой образовательной ситуации. С этой точки зрения такие, например, понятия как эквивалент и закон эквивалентов, коллигативные свойства растворов (осмос и осмотическое давление, давление насыщенного пара растворителя над раствором и законы Рауля) и т.п. нужно исключить из рассмотрения на I курсе, тем более что далее они основательно и неоднократно изучаются в курсах «Физическая химия», «Коллоидная химия», «Высокомолекулярные соединения». Классические разделы модуля «Общая химия» (строение атома, периодический закон, химическая связь, равновесия в растворах, химическая термодинамика и химическая кинетика) очень важны, но их все же лучше изучать преимущественно с точки зрения последующей применимости к объяснению реакционной способности и свойств химических веществ.

Кроме того, при выборе обязательного изучаемого минимума понятий следует отталкиваться от тех навыков и умений, которыми студент должен овладеть по данной дисциплине. Сейчас этот подход даже отразился на требованиях новых Федеральных государственных стандартов высшего профессионального образования к организации учебного процесса, таких как формирование компетенций, преобладание лабораторных и практических занятий над занятиями лекционного типа, привлечение работодателей к проведению занятий. Один из примеров согласования умений и знаний по теме «Химическая связь» приведен ниже:

	Уметь	Знать
1	Для простейшей молекулы H_2^+: 1) изображать силы, действующие в H_2^+; 2) изображать кривую изменения энергии при образовании H_2^+; 3) изображать формы σ_s- и σ_s^*- молекулярных орбиталей; 4) записывать электронную формулу H_2^+; 5) изображать энергетическую диаграмму H_2^+	Химическая связь. Природа химической связи. Области связывания и разрыхления. Необходимое и достаточное условие образования химической связи. Основные параметры химической связи: энергия и длина. Форма и энергия σ_s- и σ_s^*- молекулярных орбиталей.
2	Для молекулы H_2: 1) записывать вид волновой функции молекулы H_2 в приближениях ВС и МО; 2) изображать формы σ_s- и σ_s^*- молекулярных орбиталей; 3) записывать электронные формулы по МВС и ММО; 4) изображать энергетическую диаграмму молекулы H_2; 5) сравнить приближения ВС и МО	Методы описания химической связи: эксперимент и теория. Уравнение Шредингера (для стационарных состояний). Энергии и волновые функции. Приближения ВС и МО: основные положения, преимущества и недостатки. Описание молекулы H_2 в рамках МВС и ММО. Связывающие и разрыхляющие σ_s, σ_x, $\pi_{y,z}$ - молекулярные орбитали, их формы и энергии.
3	Для двухатомных гомоядерных молекул: 1) приводить примеры двухатомных гомоядерных молекул; 2) записывать электронные формулы по МВС и ММО; 3) записывать структурные формулы по МВС; 4) изображать энергетические диаграммы по ММО; 5) определять кратность связи; 6) устанавливать соотношение между кратностью, длиной и энергией связи; 7) сравнивать реакционную способность молекул с различной кратностью связи	Ковалентная связь. Неполярная ковалентная связь. Энергетические последовательности МО в молекулах $[H_2 – N_2]$ и $[O_2 – Ne_2]$. Условия ЛКАО и причины изменения энергий МО: принцип Паули, правило Хунда. Кратность связи. Энергия и длина связи. Диамагнитные и парамагнитные молекулы. МВС и механизм образования ковалентной связи. Обменный механизм. Валентность. Устойчивость гомоядерных молекул. Преимущество ММО – молекула O_2. Реакционная способность гомоядерных молекул.
4	Описывать двухатомные гетероядерные молекулы: 1) приводить примеры двухатомных гетероядерных молекул; 2) записывать электронные формулы по МВС и ММО; 3) записывать структурные формулы по МВС; 4) изображать энергетические диаграммы по ММО; 5) записывать схемы образования ионов из атомов и ионной пары (формульной единицы) из ионов; 6) определять преимущественный тип химической связи по значениям ЭО атомов; 7) определять кратность связи; 8) определять насыщаемость связи; 9) устанавливать соотношение между кратностью, длиной и энергией связи; 10) сравнивать реакционную способность молекул с различной кратностью связи;	Ковалентная связь. Полярная ковалентная связь. Диполь, дипольный момент связи. Электроотрицательность. Энергетические последовательности МО в гетероядерных молекулах. Связывающие, разрыхляющие и несвязывающие МО. Диамагнитные и парамагнитные молекулы. Радикалы. Устойчивость радикалов. Механизмы образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный. Кратность связи. Насыщаемость связи. Реакционная способность гетероядерных молекул. Ионная связь как предельный случай ковалентной полярной связи. Энергия ионизации, сродство к электрону. Ионы и ионные пары.

5	Описывать многоатомные ковалентные молекулы: 1) изображать электронные формулы по МВС; 2) изображать структурные формулы по МВС; 3) определять кратность связи, валентности атомов и координационное число центрального атома; 4) определять геометрию молекулы (пространственную форму и идеальный угол), степень искажения пространственной формы; 5) определять тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома; 6) устанавливать соотношения между кратностью, насыщаемостью связи и реакционной способностью молекулы; 7) устанавливать соотношения между геометрией, степенью искажения и реакционной способностью молекулы; 8) приводить примеры электронизбыточных и электрондефицитных молекул.	Направленность ковалентной связи. σ и π - связи. Кратность связи. Резонансные структуры. Делокализованные связи. Валентность. Координационное число центрального атома. Пространственные формы. Валентный угол. Неподеленные электронные пары. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (теория Гиллеспи). Полярность связи. Полярные и неполярные молекулы. Электрондефицитные и электронизбыточные молекулы.

Этот же принцип реализуется нами и в модуле «Химия элементов», когда отбирается определенный минимум соединений и изучение каждого из соединений строго замотивировано. Изучение большего объема материала в данном случае далеко не лучше, это только всего лишь больше.

Что касается изложения лекционного материала, то мы отошли от описательно-повествовательной формы, выбрав в качестве основной доказательно-обучающую. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, мы считаем, что целью преподавания курса «Неорганическая химия» студентам-химикам является формирование понимающего знания (знаний III уровня по известной классификации [1]), т.е. свободного воспроизведения, интерпретации и практического применения изученных понятий, освоенных способов действий и алгоритмов, приобретенных навыков. Такое знание обязательно предполагает создание собственной основы принятия решений в рамках нетипичных задач и нестандартных ситуаций.

Во-вторых, современная неорганическая химия – это не только экспериментальное исследование, но и теоретическая интерпретация строения и свойств всех соединений элементов за исключением углеводородов и большинства их производных. Теоретическая интерпретация предполагает привлечение всех базовых теорий модуля «Общая химия» либо для прогноза реакционной способности соединений, либо объяснения уже изученных физических и химических свойств неорганических веществ. Это позволяет воспринимать курс не как набор отдельных обязательных к изучению тем, а как непрерывную логико-функциональную последовательность экспериментальных фактов и теоретических положений, формирующих уже «цветную», а не «черно-белую» картину сосуществования атомов и молекул.

Обязательным условием усвоения дисциплины является активная работа с лекционным текстом. Например, все тренинги по эффективным технологиям обучения предусматривают обязательное повторное прочтение лекционного текста либо накануне следующей лекции, либо на 2, 7 и 30-й день после лекции и т.п. Это необходимо для перевода информации из краткосрочной памяти в долгосрочную. Однако для формирования понимающего знания просто прочитать и запомнить материал недостаточно. И мы рекомендуем студентам создать собственный авторский «учебник» по неорганической химии. Его «скелет» составляет лекционный текст, который студент постоянно дополняет дома письменными ответами на вопросы для самоконтроля и самооценки, на семинаре при выяснении ответов на трудные и неясные вопросы и т.д. Управляет написанием «учебника» лектор, предлагая оставлять в тексте свободные места для новой информации. Помимо вышеперечисленного это еще и дополнительные химические реакции, закрепляющие какое-либо правило неорганической химии или примеры способов получения и химических свойств изучаемых соединений. Приученность к минитекстам сказалась на работе студентов с классическими учебниками и современными учебными пособиями. Она стала явно недостаточной. Поэтому, если в качестве иллюстрации свойства нами выбрана реакция, которая приведена в рекомендуемой литературе, то мы не дописываем ее до конца, предлагая это сделать самостоятельно. Все эти приемы позволяют максимально информационно насыщать лекционный текст в условиях ограниченного временного ресурса, а также постепенно приучать студентов к работе с макротекстами. Такой адаптированный осмысленный текст должен стать заветным ключом к последующим оригинальным текстам учебников и монографий, с которыми студентам придется иметь дело на старших курсах.

Кроме информационной функции лекция должна выполнять еще и обучающую функцию. Под обучающей функцией мы понимаем управление мышлением студентов, формирование у них обязательного минимального набора логических операций средствами лекционного текста. Из определения неорганической химии как науки однозначно следует, что студент должен обязательно владеть операциями анализа, синтеза, сравнения, обобщения, а так же классификации и доказательства. Чтобы научить студентов анализировать материал, например, при изучении способов получения и свойств неорганических веществ мы показываем общность впервые изучаемой реакции с уже ранее изученной или отличие, выделяя специфическим символом то, что присуще только данному соединению. Изучение способов получения оксидов, оснований, кислот или солей конкретных элементов мы начинаем с актуализации общих способов получения основных классов неорганических соединений, выделяя затем какие из них применимы к данному соединению и почему и т.д. Так формируется не только важнейшая для химика логическая операция анализа, но и опять-таки оптимизируется набор изучаемых понятий, явлений, правил.

Далее, чтобы выполнить операцию синтеза, нужно сформулировать выводы. Желательно, чтобы выводы делали сами студенты каждый раз после изучения свойств конкретного соединения, всех изученных веществ в одинаковой степени окисления и окончательно после изучения всей группы периодической системы в целом.

Операции сравнения и особенно обобщения – одни из самых сложных и для выполнения студентами, и для формирования логического аппарата мышления с помощью устного лекционного текста. Многократного повторения алгоритмов установления общности, отличий, формулирования выводов на лекции недостаточно. Поэтому нами были разработаны вопросы для самостоятельной подготовки к семинарским и лабораторным занятиям. К каждой теме предлагается взаимосвязанный набор вопросов, сформулированных так, чтобы студент при ответе не просто воспроизводил по памяти лекционный текст или текст учебника. Поиск ответа должен заставлять студента самостоятельно перекомпоновывать учебный материал, например, от рассмотрения группы соединений в одинаковой степени окисления до установления закономерностей в ряду однотипных соединений в различных степенях окисления. Для научения сравнению в вопросах детально прописана вся последовательность учебных действий, которую необходимо выполнить для достоверного ответа. Причем опять-таки все вопросы предполагают доказательный характер ответов, для чего широко привлекаются расчетные задачи и справочный материал. Например,

Сравните термодинамическую устойчивость аммиака и фосфина:

а) приведите значения ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298} *и* ΔG^0_{298} *образования аммиака и фосфина;*

б) объясните различие в устойчивости аммиака и фосфина, используя значения длины и энергии связей, валентного угла;

в) как изменение устойчивости фосфина проявляется в окислительно-восстановительных свойствах? В подтверждение ответа приведите соответствующие уравнения реакций. Рассчитайте значения констант равновесия реакций в стандартных условиях и сформулируйте вывод о полноте их протекания.

Такая педагогическая технология интенсифицирует мыслительную деятельность студентов, в том числе на лекции. Поэтому мы заранее планируем несколько «мыслительных перерывов». Первый обязательно вначале лекции для того, чтобы настроить студентов на работу, и 2-3 в середине лекции для отдыха, во время которых мы знакомим студентов с интересными фактами по изучаемой теме, применимости химических знаний в повседневной жизни и т.д., что делает лекцию более интересной, мотивированной и менее абстрактной.

Таким образом, созидание собственного «учебника» стимулирует самостоятельную, повседневную, активную работу студентов с использованием всех собственных интеллектуальных ресурсов. При этом одновременно развивается логический аппарат мышления индивида – необходимое звено в непрерывной цепи познания: стартовые знания $\rightarrow$ логические операции $\rightarrow$ понимание $\rightarrow$ более высокий уровень знаний $\rightarrow$ более высокий уровень развития логических операций $\rightarrow$ более высокий уровень понимания и т.д. В конечном итоге знания начитают работать подобно нейронной сети, к чему, по сути, и должна привести правильно организованная учебная деятельность.

Кафедра общей и неорганической химии

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Беспалько В.П., Татур Ю.Г.** Системно-методическое обеспечение учебно-воспитательного процесса подготовки специалистов. М.: Высш. школа 1989. 144 с.
Bespalko V.P, Tatur Yu.G. Systematic and methodical support of the educational process of training. M.: Vysshaya Shkola. 1989. 144 p. (in Russian).

УДК 001.895:54

И.В. Артамонова, Е.О. Забенькина

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ БАКАЛАВРОВ В ТЕХНИЧЕСКИХ ВУЗАХ

(Московский государственный технический университет «МАМИ»)
e-mail:inna741@mail.ru

Предлагается методика использования современных математических программ, как инновационных технологий в процессе изучения общей химии в техническом вузе

Ключевые слова: подготовка бакалавров по химии, использование математических программ

Подготовка студентов к деятельности в соответствии с квалификационной характеристикой бакалавра по направлению, целенаправленное применение базовых знаний в области химии в профессиональной деятельности являются, на наш взгляд, первостепенными задачами преподавателей химии в непрофильных технических вузах в соответствии с требованиями новых образовательных стандартов. Реализация инновационного подхода в преподавании химии студентам МГТУ «МАМИ» осуществляется с использованием при проведении лабораторного практикума, выполнении курсовых и дипломных работ современных математических программ, в частности MathCad [1].

При проведении лабораторной работы используются следующие растворы:

1. Стандартный раствор Fe^{3+} (10^{-4} г/мл).
2. Роданид аммония, 10% раствор.
3. Азотная кислота (HNO_3 1:1).

Для приготовления стандартного раствора навеску 0,864 г («х.ч.») железо-аммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$ переносят в мерную колбу на 1000 мл, подкисляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 л. Раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл (10^{-4} г/мг).

Для построения калибровочной кривой в мерные колбы на 100 мл наливают при помощи бюретки 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 мл стандартного раствора соли железа, добавляют по 1 мл HNO_3 (1:1) и по 5 мл 10% раствора NH_4SCN, затем доводят дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Полученный раствор наливают в кювету с l=10 мм и измеряют оптическую плотность D (3-4 раза), используя синий светофильтр (λ=415 нм). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Цель работы «Фотоколориметрическое определение иона Fe^{3+} роданидом аммония» – фотоколориметрическим методом определить содержание Fe^{3+} в исследуемом растворе и провести математическую обработку данных в среде MathCad.

Первое, с чем знакомятся студенты по учебному пособию при выполнении работы, это краткие сведения по свойствам железа, далее происходит изучение техногенных источников, биологической роли и влияния избыточного содержания на организм человека [2]. После изучения методики проведения эксперимента, техники работы с фотоэлектроколориметром или спектрофотометром (в зависимости от оснащенности лаборатории) студенты приступают к построению калибровочной кривой на миллиметровой бумаге по полученным ими экспериментальным результатам. Следующий этап лабораторной работы заключается в определении ионов Fe^{3+} в исследуемом растворе. На этом этапе каждый студент получает колбу с раствором, концентрацию ионов железа(III) в котором нужно найти. Осуществляет необходимые операции в соответствии с методикой и по значению оптической плотности, используя калибровочный график, определяет неизвестную концентрацию.

Следующий этап лабораторной работы – математическая обработка экспериментальных данных в среде MathCad. Достоинство этого программного продукта в том, что он позволяет производить моделирование уже при начальном уровне освоения математики [3]. Сотрудниками кафедры «Химия» МГТУ «МАМИ» разработан ряд лабораторных работ в том числе «Фотоколориметрическое определение ионов Fe^{3+} роданидом аммония», «Фотоколориметрическое определение ионов Cu^{2+} аммиачным методом», «Определение концентрации соляной и уксусной кислот методом потенциометрического титрования раствором КОН» и др., частью которых является математическая обработка экспериментальных данных в среде MathCad.

В ходе математической обработки при определении концентрации ионов Fe^{3+} студенты реализуют следующие этапы подготовки отчета по лабораторной работе с использованием математического редактора MathCad:

1) создание массива экспериментальных данных;

2) построение полиномиальной регрессии;

3) графическое представление результатов экспериментальных данных с использованием линейной регрессии;

4) нахождение заданной концентрации ионов Fe^{3+} по измеренной оптической плотности.

Студенты получают возможность сравнить результаты, полученные при построении калибровочного графика на миллиметровой бумаге с теми, что получены на ПК в среде MathCad, оценить достоверность результатов и скорость их получения с использованием компьютера.

При выполнении курсовых работ по химии студентами, обучающимися по направлению 280700 «Техносферная безопасность», также реализуется применение программных продуктов. Например, студент в своей работе решает задачу переработки отработанных химических источников тока на предмет извлечения из них диоксида марганца. Перед студентом поставлена задача – провести эксперимент по подбору эффективных условий растворения диоксида марганца в щавелевой кислоте. Используя термостатируемый реактор для кинетических исследований и спектрофотометр, студент получает ряд экспериментальных точек. На следующем этапе перед ним стоит задача выбрать из множества известных в современной литературе [4] уравнений гетерогенной кинетики, то, что сможет адекватно описать полученные экспериментальные данные. Использование MathCad на этом этапе позволяет значительно сократить время на выбор уравнения. После выбора соответствующего уравнения необходимо перестроить экспериментальные данные в координатах доля растворенного вещества – время, за которое растворилась половина навески. Осуществление этой операции в среде MathCad занимает в среднем 0,5 часа, без использования математического редактора - несколько дней. Если кинетические кривые при перестроении в указанных координатах совмещаются, то это свидетельствует об инвариантности процесса. Используя выбранное уравнение и математический редактор MathCad, студент рассчитывает порядки по ионам водорода, оксалат-ионам, энергию активации и удельную скорость растворения. Имея информацию об этих параметрах растворения, студент в состоянии предложить эмпирическое уравнение процесса, которое позволяет производить расчеты скорости растворения, не проводя эксперимента. Ранее такая объемная работа не могла быть реализована за время, отведенное на подготовку курсовой работы.

Выполненная на высоком уровне курсовая работа, может быть взята за основу дипломной работы. Некоторые из таких работ, выполненные студентами МГТУ «МАМИ», после проведения соответствующих патентных исследований легли в основу заявки на получение патента.

Достоинством работ с применением математических программ служит резкое повышение мотивации студентов к прикладным научно-исследовательским работам за счет экономии времени и автоматизации расчетов.

Таким образом, через применение различных математических редакторов реализуется умение применять современные методы для разработки малоотходных, энергосберегающих и экологически чистых машиностроительных технологий, обеспечивающих безопасность жизнедеятельности людей, умение применять способы рационального использования сырьевых, энергетических и других видов ресурсов в машиностроении.

Использование для обработки данных MathCad позволяет не только выбрать уравнение гетерогенной кинетики, которое достоверно описывает полученные студентами экспериментальные данные, но и рассчитать порядки по ионам водорода, анионам, энергию активации и удельную скорость растворения.

Таким образом у учащихся формируется правильное представление о необходимости применения современных вычислительных средств в расчетах при проведении производственных процессов.

Использование программных продуктов позволяет экономить время на расчетах и качественно улучшать процесс обучения химии в нехимических вузах.

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. **Забенькина Е.О., Артамонова И.В.** // Известия МГТУ «МАМИ». 2010. Т.1. № 9. С.254-258;
Zabenkina E.O., Artamonova I.V. // Izv. MGTU «MAMI». 2010. V. 1. N 9. P.254-258 (in Russian).
2. **Артамонова И.В., Забенькина Е.О., Горичев И.Г., Плахотная О.Н., Агеева Ю.С.** Количественный анализ. М.: МГТУ «МАМИ». 2009. 68 с.;
Artamonova I.V., Zabenkina E.O., Gorichev I.G., Plakhotnaya O.N., Ageeva Yu.S. Quantitative analysis. M.: MGTU «MAMI». 2009. 68 p. (in Russian).

3. **Кирьянов Д.В.** Самоучитель MathCad 11. СПб: БХВ-Петербург. 2003. 560 с.;
Kiryanov D.V. The self-instruction manual MathCad 11. SPb: BCHV-Peterburg. 2003. 560 p. (in Russian).

4. **Горичев И.Г., Артамонова И.В., Изотов А.Д.** Основы моделирования кинетических процессов растворения оксидов и солей. М.: МГТУ «МАМИ». 2009. 190 с.;
Gorichev I.G., Artamonova I.V., Izotov A.D. Bases of modeling the process kinetics of dissolution of oxides and salts. M.: MGTU «MAMI». 2009. 190 p. (in Russian).

Кафедра химии

С.А. Сырбу, Т.П. Кустова, М.В. Клюев

ПОДГОТОВКА К ИЗУЧЕНИЮ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ВУЗЕ В КРУГЛОГОДИЧНОЙ ПРОФИЛЬНОЙ ШКОЛЕ «ЕСТЕСТВОЗНАНИЕ ДЛЯ ЛЮБОЗНАТЕЛЬНЫХ» НА БАЗЕ ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

(Ивановский государственный университет)
e-mail: syrbue@yandex.ru, kustova_t@mail.ru, klyuev@inbox.ru

Рассмотрены структура и задачи профильной школы «Естествознание для любознательных», а также ее роль в подготовке к изучению общей и неорганической химии в Ивановском государственном университете.

Ключевые слова: общая и неорганическая химия, профильная школа, довузовская подготовка школьников

Развитие современного общества требует все новых достижений естественных наук. В то же время интерес к их изучению падает практически во всем мире, особенно в развитых странах. Такая же тенденция, к сожалению, складывается и в Российской Федерации. Несмотря на призывы Президента Медведева Д.А. выбирать естественнонаучное или инженерное образование, все большее число выпускников средней школы хотят получить высшее образование гуманитарного профиля. В связи с этим актуальна проблема овладения школьниками базовыми знаниями в области химии, физики и биологии, которые способствуют формированию целостной естественнонаучной картины мира.

Ивановский государственный университет имеет давние традиции по организации работы со школьниками, областью интересов которых являются естественные науки и математика. Начиная с 1968 г. в Ивановском педагогическом институте (предшественнике ИвГУ) работала летняя физико-математическая школа (ЛФМШ) для школьников Ивановской и Ярославской областей. С момента образования ИвГУ на его базе постоянно проводятся муниципальные и региональные туры Российской олимпиады школьников по естественным наукам, математике и гуманитарным наукам. Так в 2009 г. общее количество участников олимпиады составило около двух тысяч человек, в 2010 г. – более трех тысяч человек. С 1986 г. по настоящее время работает учебно-научно-педагогический комплекс (УНПК) «ИвГУ – лицей № 22». Многие преподаватели факультетов естественнонаучного профиля давно и плодотворно сотрудничают с Центром развития детской одаренности г. Иваново. Все это создало предпосылки для организации на базе ИвГУ круглогодичной профильной школы «Естествознание для любознательных».

Основной целью профильной школы явилось создание системы *непрерывной* дополнительной профильной подготовки школьников, направленной на развитие познавательных интересов, творческих способностей, ключевых и предметных компетенций учащихся. Это стимулирует раннюю мотивацию школьников г. Иваново и Ивановской области к изучению естественных наук, обеспечивает преемственность между общим и профессиональным образованием путем эффективной подготовки учащихся старших классов и выпускников школ к освоению программ высшего профессионального образования, приобщает учащихся к достижениям современной мировой научной культуры, а в перспективе позволит обеспечить реализацию в Ивановской области национальной образовательной инициативы «Наша новая школа».

Система дополнительной профильной подготовки учащихся, которую в дальнейшем будем называть Профильная школа (ПШ), имеет следующую структуру:

- пропедевтический курс «Введение в естествознание» для учащихся 2-5 классов лицея № 22 и других школ г. Иваново;
- «Субботняя школа» – это очные занятия на базе лабораторий ИвГУ для учащихся 10-11 классов сельских школ Ивановской области;

- «Дистанционная школа» – это дистанционные занятия для учащихся школ Ивановской области и г. Иваново, которые имеют желание и возможности дополнительно приобретать опыт естественнонаучного образования через дистанционные формы;

- «Химия для любознательных» – это профильная школа для учащихся 8-11 классов г. Иваново, занятия в которой проходят в дни осенних, зимних и весенних школьных каникул;

- профильная смена для академически одаренных детей г. Иваново на базе спортивно-оздоровительного лагеря ИвГУ «Рубское озеро»;

- ежегодные конкурсы научно-исследовательских проектов учащихся школ г. Иваново и Ивановской области по физике, химии, биологии.

Для успешной работы ПШ в ИвГУ имеются все необходимые условия: учебные аудитории и лаборатории биолого-химического, физического и математического факультетов, уникальный ботанический сад, зоологический музей, виварий, учебно-научный комплекс НИИ Наноматериалов, включающий сканирующий зондовый микроскоп, компьютерные классы, фонды Научной библиотеки ИвГУ, а главное – высококвалифицированные кадры преподавателей ИвГУ: в работе ПШ принимают участие 9 докторов наук и 17 кандидатов наук.

В структуру ИвГУ в настоящее время входят два научно-образовательных центра (НОЦ) естественнонаучного профиля «Химическая физика» и «Жидкие кристаллы», обеспечивающие интеграцию вуза с институтами Российской академии наук (Институтом проблем химической физики РАН, Институтом физиологически активных веществ РАН (г. Черноголовка) и др.), а также образование молодежи Ивановской области по траектории: студент – молодой ученый – аспирант – докторант. В перспективе эту сложившуюся систему образования призвана дополнить Профильная школа, что сделает профильную подготовку детей по естественным наукам в регионе непрерывной.

Следует отметить, что образовательная инициатива ИвГУ по созданию круглогодичной Профильной школы получила поддержку на 4-м Международном Конгрессе-выставке «Global Education – Образование без границ» (Москва, 13-15.04.2010) – золотой диплом лауреата за проект «От школьной парты до премии Президента». В 2011 г. проект ИвГУ вошел в число победителей второго Конкурса образовательных проектов для школьников, проводимых фондом «Династия» при содействии фонда «Современное Естествознание», и получил финансовую поддержку. На конкурсе была серьезная конкуренция, о чем свидетельствует список призеров: Московский, Санкт-Петербургский, Новосибирский государственные университеты, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Государственный Научный Центр Российской Федерации — Институт теоретической и экспериментальной физики, НОУ «Московский Центр непрерывного математического образования» и другие крупные научные и образовательные центры страны.

Обучение в ПШ ведется по лекционно-семинарской системе, используемой в высшей школе. Это позволяет облегчить период адаптации будущих студентов, пришедших в стены вуза после классно-урочной школьной системы обучения. Помимо лекционно-семинарских занятий для участников ПШ разработан лабораторный практикум. Учащиеся, начиная с восьмого класса, осваивают основные методы и приемы выполнения лабораторного эксперимента. При этом реализуется деятельностный подход к обучению. Преподавателям в проведении лабораторно-практических занятий помогают студенты IV – V курсов, освоившие блок психолого-педагогических дисциплин, а также такие дисциплины, как «Методика преподавания химии», «Научные основы преподавания химии».

Общая и неорганическая химия изучается на занятиях в профильной школе в восьмом, девятом и одиннадцатом классах. В выпускном классе идет обобщение и систематизация знаний. При этом используются элементы проблемно-интегративного обучения, case-метод. Развитие творческого химического мышления учащихся идет через решение экспериментальных задач с участием неорганических и органических соединений, комбинированных расчетных задач.

В заключение следует отметить, что выпускники профильной школы «Химия для любознательных» продолжают обучение в вузах не только по химическим, но и по другим специальностям, которые связаны с химией. И в этом случае их подготовка в профильной школе по общей и неорганической химии позволяет им не только легче осваивать вузовские программы химических и смежных дисциплин, но и сокращает адаптационный период перехода от обучения в средних к обучению в высших учебных заведениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда «Династия» и фонда «Современное Естествознание» в рамках проекта «Организация на базе Ивановского государственного университета круглогодичной профильной школы «Естествознание для любознательных»» (№ ДП – 12/11).

Кафедра неорганической и аналитической химии

ПАМЯТИ БОРИСА ДМИТРИЕВИЧА БЕРЁЗИНА

(1929-2012 гг.)

21 июня 2012 г. ушел из жизни замечательный человек – Борис Дмитриевич Берёзин. Доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ, Лауреат государственных премий СССР и РФ, орденоносец, академик Российской академии естественных наук. Б.Д. Берёзин – основатель самой большой в России научной школы в области исследования порфиринов и их аналогов, авторитет которой признан во всем мире. Более десятка докторов и более семидесяти кандидатов наук – официальные ученики Бориса Дмитриевича. Неофициальных – намного больше. Борис Дмитриевич обладал редким даром: способностью разглядеть в молодом, еще только формирующемся человеке потенциал ученого. И не только увидеть, но развить способности исследователя, придать ему уверенность в своих силах и, прежде всего, дать правильное направление научного и духовного развития.

Борис Дмитриевич был выдающимся ученым, известным своими трудами в области общей, аналитической, органической, бионеорганической и координационной химии. Его перу принадлежат более 20 научных монографий и учебников, часть из которых издана за рубежом, около восьмисот научных статей, почти 50 патентов и авторских свидетельств на изобретения. Область его научных интересов никогда не ограничивалась только химией. Его всегда интересовали философские вопросы естествознания, медицина и педагогика. Научный авторитет Б.Д. Берёзина был непререкаем. Именно он был в числе отцов-основателей вместе с Г.А. Крестовым и Б.Н. Мельниковым при создании Института химии неводных растворов АН СССР в Иванове, ныне Института химии растворов РАН. С первого дня основания института и до последнего дня своей жизни Борис Дмитриевич работал в нем.

Точно также вся жизнь Б.Д. Берёзина неразрывно связана с Ивановским государственным химико-технологическим университетом. В химико-технологическом институте он получил диплом инженера, выполнил кандидатскую, а затем докторскую диссертации, стал профессором, более 20 лет заведовал кафедрой органической химии, в последние годы был профессором-консультантом этой кафедры. Борис Дмитриевич всегда уделял много времени педагогической деятельности и подготовке кадров. Под его руководством преподавателями кафедры подготовлены и опубликованы десятки методических пособий для студентов и аспирантов. В соавторстве с членом-корреспондентом РАН Г.А. Крестовым в 1983 г. Б.Д. Берёзин издает методическую монографию «Основные понятия современной химии», а в 1999 г. – монографию «Основные законы современной химии». На основе глубокой проработки современных теорий и собственных достижений в области органической химии совместно с Д.Б. Берёзиным написан учебник «Курс современной органической химии», выдержавший три издания.

Борис Дмитриевич являлся ярким примером творческого научного долголетия, он успешно сочетал научную и педагогическую деятельность с активной научно-организационной, редакционно-издательской и общественной деятельностью. Б.Д. Берёзин работал во многих научных советах и комиссиях: являлся членом научно-технического совета Министерства высшего и среднего специального образования СССР, членом совета по неорганической химии Академии наук и совета по бионеорганической химии, председателем координационной химии порфиринов в совете по неорганической химии, членом бюро научного совета по химической термодинамике и термохимии Российской академии наук. В декабре 1995 года, благодаря организационной работе, проведенной Борисом Дмитриевичем, по решению Президиума Российской академии естественных наук в Иванове открылось Ивановское отделение РАЕН, бессменным председателем которого он был.

Б.Д. Берёзин ярко проявил себя как организатор науки. Он всегда активно участвовал в организации и проведении международных и всесоюзных научных конференций и симпозиумов, был председателем оргкомитетов 15 научных конференций, посвященных химии растворов, координационных соединений, порфиринов и фталоцианинов. Борис Дмитриевич организовал Всесоюзный (позднее Российский) постоянно действующий семинар по химии порфиринов и их аналогов и до последнего дня был его председателем и творческим вдохновителем. Сам он всегда участвовал в научных форумах различного уровня, и каждое его участие сопровождалось интересным сообщением или основополагающим докладом. Борис Дмитриевич – признанный авторитет среди отечественных и иностранных коллег. В знак признания особых заслуг в развитии науки ему, как создателю ведущей научной школы по порфиринам, в 2006 году в Италии вручили самую почетную награду Международного общества порфиринов и фталоцианинов – «Диплом почетного члена Международного общества «Порфирины и фталоцианины».

Разносторонность интересов и знаний Б.Д. Берёзина, широкая известность в научных кругах проявилась в его работе в составе редколлегий журналов «Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология», «Журнал химии неводных растворов», серии коллективных монографий «Проблемы химии растворов», межвузовских сборников «Термодинамика и строение растворов», «Проблемы сольватации и комплексообразования» и многих других. Б.Д. Берёзин с 1972 года – бессменный член редколлегии нашего журнала. Его активное участие в работе редколлегии всегда способствовало росту авторитета журнала. Мы гордимся тем, что первые основополагающие статьи научного направления Б.Д. Берёзина опубликованы в нашем журнале.

Ученики, коллеги и все люди, с которыми Борис Дмитриевич был знаком и связан общими интересами, скорбят о его безвременной кончине и будут хранить благодарную память об этом замечательном ученом, учителе, добром и благородном человеке.

Редакция журнала «Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология», ученики и коллеги

ПАМЯТИ МИХАИЛА ВАЛЕРЬЕВИЧА УЛИТИНА

(1952-2012 гг.)

25 сентября 2012 г. ушел из жизни Михаил Валерьевич Улитин, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Ивановского государственного химико-технологического университета, доктор химических наук, профессор.

В 1969 г. он окончил среднюю школу и, будучи неоднократно победителем олимпиад, при поступлении в ИХТИ был освобожден от сдачи экзамена по химии. Закончив с отличием наш вуз в 1974 г. по специальности "Технология электрохимических производств" он прошел путь от инженера проблемной лаборатории до заведующего кафедрой, которую возглавлял 16 лет.

Научно-педагогическая деятельность М.В. Улитина неразрывно связана с кафедрой физической и коллоидной химии ИГХТУ. За это время им подготовлено 13 кандидатов наук, в соавторстве с коллегами опубликовано более 250 научных трудов, десятки учебно-методических пособий, получено 5 патентов.

Профессор Улитин был признанным ученым в области теории и практики адсорбционных процессов. Им разработан оригинальный адсорбционно-калориметрический метод исследования процессов адсорбции из растворов на каталитически активных поверхностях, который не имеет аналогов, описанных в научной литературе. На протяжении более 30 лет научной группой под руководством М.В. Улитина проводились комплексные исследования по выяснению причин влияния природы и состава растворителя на закономерности адсорбции водорода на никелевых катализаторах. Полученные результаты позволили сформулировать основные принципы регулирования адсорбционной способности поверхности металлов действием растворителя и существенно расширить области практического применения промышленных скелетных никелевых катализаторов в реакциях селективной жидкофазной гидрогенизации.

На базе фундаментальных исследований М.В. Улитиным и его учениками разработаны способы производства 1,4-фенилендиамина, Беназола П (отечественного аналога фотостабилизатора пищевых пластмасс Tinuvin P), 4-аминодифениламина. Предлагаемые технологии характеризуются высокими параметрами экономической эффективности и позволяют получать целевые продукты высокого качества. Ряд технологий прошли расширенные производственные испытания, а технология получения 1,4-фенилендиамина каталитическим способом внедрена в производство.

Михаил Валерьевич стоял у истоков становления и формирования первого в России регионального отделения Высшего химического колледжа РАН. На протяжении 20 лет он был руководителем магистерской программы "510509. Электрохимия. Термодинамика и кинетика процессов на твердых поверхностях", направления 020100 – "Химия". Многие выпускники ИО ВХК РАН в настоящее время работают в научно-исследовательских подразделениях вузов и академических институтов.

Он активно проводил политику ротации кадров на кафедре. В настоящее время 50 % штата кафедры укомплектовано также выпускниками колледжа. Всеми силами он старался, чтобы ученики проходили менее тернистый путь, чем он сам, стремился к тому, чтобы они быстрее становились на ноги, раньше добивались успеха. Старался их поддерживать материально, постоянно сохраняя связи с промышленными предприятиями, искал новых потенциальных партнеров для заключения договоров.

Много времени он отводил на неоднократные консультации соискателям по кандидатским и докторским диссертациям, в том числе и из других институтов и организаций. Помогал авторам редактировать ключевые моменты текстов, указывал на недостатки работы, и всегда, в первую очередь, это было благожелательно и позитивно, а потом уже критика, замечания и пр.

Он обладал удивительной логической памятью. Он мог что-то услышать однажды и этого было вполне достаточно для того, чтобы на хорошем уровне разбираться в любой научной проблеме. Иногда казалось, что он не слушает доклады на защитах работ аспирантов и докторантов, но всегда по каждой работе задавались вопросы, затем следовало выступление с глубоким анализом содержания диссертации и разумной ее критикой. Последнее, в хорошем смысле этого слова, всегда было руководством к действию для последующих защит. Многие аспиранты и докторанты старались "получить" Михаила Валерьевича в оппоненты, так как знали, что, если диссертация прошла у него "апробацию", значит, серьезных проблем на защите не будет.

Ежегодно Михаил Валерьевич рецензировал десятки статей, находившихся в портфеле редакции журнала "Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология", членом редколлегии которого он был в течение 15 лет. Являлся экспертом грантов РФФИ, сам активно участвовал в работе по формированию заявок на гранты и различные программы.

При его непосредственном участии была проведена большая работа по изданию справочника "Подготовка кадров высшей квалификации в Российской Федерации". Материалы отчетов, в написании и оформлении которых М.В. Улитин принимал самое непосредственное участие, стали основой для разработки пакета документов Правительства России по формированию аспирантуры и докторантуры РФ нового поколения.

На протяжении десяти лет профессор Улитин был членом Научного совета по физической химии РАН, а в последние два года – председателем секции "Физикохимия адсорбционных и поверхностных явлений" данного совета.

В течение многих лет он возглавлял работу Всероссийского семинара "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции", а с 2010 года – постоянно действующего семинара Научно-исследовательского института термодинамики и кинетики химических процессов при ИГХТУ.

В 2008 г. он был избран действительным членом Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова.

Многолетний безупречный труд ученого был отмечен медалью им. Н.Н. Семенова Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова, медалью Министерства образования за развитие научно-исследовательской работы студентов, званиями Почетный работник высшего профессионального образования РФ, Почетный химик, грамотой Губернатора Ивановской области, многочисленными благодарностями вуза.

Много души, знаний, человеческого опыта он отдавал студентам. Его неожиданные вопросы, по сути простые, но сформулированные так, что нельзя было ответить, просто открыв книгу, практически всегда ставили студентов в тупик! Нужно было думать, искать логические связи и самостоятельно приходить к осмыслению того или иного физико-химического явления или понятия. Неоднократно можно было слышать "словесные поединки", когда Михаил Валерьевич задавал вопросы исключительно по физической (или коллоидной) химии, а студенты имели право задавать вопросы по различным областям знаний: по истории, по художественной литературе, о спорте и пр. И не было случая, чтобы Михаил Валерьевич проиграл! Он всегда говорил, что "наиболее сложно поставить студенту две оценки – это "отлично" и "неудовлетворительно". Так как студент должен уйти с полным пониманием того, за что ему поставили ту или иную оценку!

Высочайшая коммуникабельность отличала Михаила Валерьевича всегда: он мог входить в любые двери – будь то Министерство экономики, химический завод, режимное предприятие или академический институт. Он со всеми мог найти общий язык, умел отстоять свое мнение, зарядить своим оптимизмом и верой в успех, он никогда не боялся брать на себя ответственность. Несомненно, большую роль в этом сыграло то, что на протяжении 13 лет, в 70-80 -ые гг., он работал в студенческих строительных отрядах, сначала простым бойцом, а потом главным инженером зонального штаба. Всю свою жизнь всего он добивался сам, так как его родители очень рано ушли из жизни.

Он был замечательным отцом и дедом, увлекался рыбалкой и знал множество рецептов, постоянно удивляя домашних новыми импровизациями и кулинарными изысками. Он был большим авторитетом для своей семьи во многих вопросах, и был совершенно неприхотлив в простых бытовых вещах.

Коллектив Ивановского государственного химико-технологического университета, редколлегия журнала понесли тяжелую утрату. Светлая память о Михаиле Валерьевиче навсегда останется в сердцах его учеников, коллег, друзей и близких.

Коллектив кафедры физической и коллоидной химии,
редакционная коллегия журнала «Известия вузов.
Серия «Химия и химическая технология»

С О Д Е Р Ж А Н И Е

О Б З О Р Н Ы Е С Т А Т Ь И

Х И М И Я
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

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)

НАУЧНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

ПЕРСОНАЛИИ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (12) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

C O N T E N T S

R E V I E W S

C H E M I S T R Y
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

C H E M I C A L   T E C H N O L O G Y
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

SCIENTIFIC AND METHODOLOGICAL PROBLEMS

PERSONALS

A B S T R A C T S

V.V. VINOGRADOV, G.A. DYSHINA, A.V. VINOGRADOV, A.V. AGAFONOV

ALUMINA-ENTRAPPED BOVINE SERUM ALBUMIN: SOL-GEL SYNTHESIS, PROPERTIES, THERMAL STABILITY

The present work describes for the first time the thermal stabilization effect of bio molecules entrapped into a ceramic matrix unlike silica-based. Given study devotes to study of the structural evolution of sol-gel matrix based on alumina in the presence of a model protein, bovine serum albumin (BSA). The sol-gel matrixes were produced via hydrolysis of aluminum isopropoxide at different pH values to prepare matrixes with different textural properties. Nitric acid, acetic acid and ultrasound treatment were used for peptizing. The structural evolution of the matrixes with entrapped protein was investigated using a complementary set of techniques including XRD analysis, FTIR, DLS, AFM, and N_2 sorption. Samples with different textural characteristics and particle size were obtained. Using the results of differential scanning calorimetry (DSC) the 26°C high-temperature shift for denaturation temperature of free protein was shown as compared to entrapped one into alumina sol–gel matrix.

Key words: sol-gel, alumina, bio molecules, entrapment, thermal stability

S.A. ZNOIYKO, V.E. MAIYZLISH, G.P. SHAPOSHNIKOV, I.G. ABRAMOV

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MIXED-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES WITH BENZOTRYAZOLYL FRAGMENTS

In article results of work on synthesis and research of physical and chemical properties of mixed-substituted phthalocyanines with benzotryazolyl fragments are generalized.

Key words: phthalocyanines, synthesis, absorption electronic spectra, mesomorphism, thermo-oxidative destruction

YA.O. MEZHUEV, YU.V. KORSHAK, M.I. SHTILMAN, A.I. PISKARYOVA, T.A. GREBENEVA, I.V. SOLOVYOVA

SYNTHESIS AND DECARBOXYLATION OF (POLY)ANTHRANILIC ACID

The method of synthesis of polyanthranilic acid was described and the structure of polyanthranilic acid was characterized by means of IR spectroscopy method. The decarboxylation of polyanthranilic acid under conditions of thermolysis at 200^0C was shown by means of IR spectroscopy method and gravimetric analysis.

Key words: (poly)anthranilic acid, decarboxylation, IR spectroscopy

I.V. BURLOVA, T.M. KISELEVA, I.N. KLABUKOVA, M.V. GULYONOVA, N.B. MELNIKOVA

ROLE OF LEWIS ACIDS IN REGULATION OF SELECTIVITY OF BETULIN OXIDATION IN ACIDIC AND ALKALINE AQUEOUS-ACETONE MEDIUM

The influence of Lewis acids ($CoCl_2$, $NiCl_2$, $Cr(Ac)_3$ and $Al_2(SO_4)_3$) on the selectivity of the oxidation of betulin in alkaline and in acidic aqueous-acetone medium was studied at 15 - 25 ^{0}C. The oxidation by $K_2Cr_2O_7$ - H_2SO_4 system in the presence of Al^{3+} proceeds with 100 % selectivity to betulonic acid. The oxidation of betulin in alkaline medium by “nickel peroxide” -$xNiO_2 \cdot yNi(OH)_2$ or by sodium hypochlorite in the presence of Lewis acids such as $CoCl_2$, $NiCl_2$, $Cr(Ac)_3$ results in the oxidation products on isopropylidene fragment.

Key words: oxidation, betulin, betulonic acid, Lewis acid

A.A. BAKANOVA, S.V. BAIYKOV, V.V. SOSNINA, G.G. KRASOVSKAYA, A.F. BETNEV, E.R. KOFANOV

SYNTHESIS OF PHENYLCYCLOALKYLAMINOCARBOXYLIC ACIDS CONTAINING IMID CYCLE

The synthesis scheme of aminocarboxylic acids containing cycloalkyl, phenyl and imide cycles is presented.

Key words: aminocarboxylic acid, imides, cycloalkylcarboxylic acids

O.M.TROKHIMENKO, D.S. BOIYCHENKO

DETERMINATION WITH CATALYTIC SPECTROPHOTOMETRIC IRON(III)-NITRITO-THIOCIANATE METHOD OF TOTAL IODINE IN SAMPLES WITH ORGANIC MATRIX

The combination of dry(potassium hydroxyde) high temperature mineralization of samples with the organic matrix followed by determination of total iodine in the iodide form was carried out using the catalytic spectrophotometric iron(III)-nitrito-thiocianate method and using the analysis of standard sample of dry milk and samples of fresh milk as example.

Key words: total iodine, iodide, sample preparing, analysis kinetic method

V.Yu. GUSEV, V.N. VAULINA, A.V. RADUSHEV

COMPLEXATION OF COPPER(II) IONS WITH 2′,2′-DIHEXYLBENZOHYDRAZIDE

The complexation of copper (II) ions with 2′,2′-dihexylbenzohydrazide was studied. Composition and structure of complexes formed the pH-region of their existing and their stability constants were determined. The data obtained were compared with the data for copper(II)-complex with 2′,2′-diethylbenzohydrazide.

Key words: 2′,2′-dihexylbenzohydrazide, copper (II), complexation

I.N. MEZHEVOIY, V.G. BADELIN

INFLUENCE OF STRUCTURE OF SIDE RADICALS OF L-ALANINE, L-SERINE AND L-ASPARAGINE ON INTERACTION ENTHALPIC CHARACTERISTICS IN WATER SOLUTIONS OF POLYOLS

The integral enthalpies of dissolution $\Delta_{sol}H^{m}$ of L-alanine, L-serine and L-asparagine in mixtures of water with glycerol, ethylene glycol, and 1,2-propylene glycol under the concentration of organic solvents up to 0.42 mole fraction were measured by means of calorimetry. The standard values of the dissolution enthalpies ($\Delta_{sol}H^{0}$) and transfer enthalpies ($\Delta_{tr}H^{0}$) of amino acids from water to the mixed solvent were calculated. The data obtained were interpreted from the viewpoint of prevalence of different types of interactions in the solutions and influence of the cosolvents nature on the thermochemical characteristics of amino acid dissolution.

Key words: amino acids, polyols, dissolution enthalpies, solutions

D.A. FILIMONOV, I.V. TURCHANINOVA, M.I. BAZANOV, S.V. EFIMOVA, O.I. KOIFMAN

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF TETRA-2,3-PYRIDINOPORFIRAZINE AND ITS ACETOAMIDE-SUBSTITUTED METAL COMPLEXES

The investigation of electrochemical and electrocatalytical properties of derivatives of pyridinoporfirazine was carried out using the cyclic voltammetry method. The values of redox potentials associated with the process of transformation of metal central ion and organic ligand were obtained and the calculation the effective number of electrons was carried out. The electrocatalytic activity of the compounds in the reaction of reduction of molecular oxygen in alkaline solution was evaluated

Key words: voltammetry, porphyrines, electro reduction, molecular oxygen

U.G. MAGOMEDBEKOV, U.G. GASANGADZHIEVA, Kh.M. GASANOVA, N.Kh. MAGOMEDBEKOV

PARAMETRIZATION OF TIME SERIES OBTAINED AT HOMOGENEOUS OXIDATION OF GLUTATHIONE IN OSCILLATORY MODE BY METHOD OF FLICKER-NOISE SPECTROSCOPY

The results of describing the dynamics of the process of glutathione oxidation in the presence of oxygenated complexes of iron (II) with dimethylglyoxime and cytosine in an oscillatory mode obtained by the methods of flicker-noise spectroscopy are given. The time series was obtained to represent with the set of own parameters that shows on the possibility of parameterization of the measured signals.

Key words: glutathione oxidation, flicker-noise spectroscopy, parameterization

E.A. KURGANOVA, Yu.B. RUMYANTSEVA, A.A. IVANOVA, V.V. PLAKHTINSKIY, G.N. KOSHEL

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF LIQUID-PHASE OXIDATION REACTIONS OF ETHYLBENZENE AND IZOPROPYLBENZENE TO HYDROPEROXIDES IN PRESENCE OF PHTALIMIDE CATALYSTS

With the quantum-chemical method PM6 the energy difference between the singly-occupied molecular orbital of the substrate and the radical catalyst -$\Delta E_{ozmo}$was calculated. The correlation of ΔE_{ozmo} with the values of initial oxidation rate (W_o) of ethylbenzene and isopropylbenzene and the values of rate constants of hydrogen atom abstraction from N-hydroxyphthalimid molecule were established.

Key words: quantum-chemical calculations, liquid phase oxidation, isopropylbenzene, ethylbenzene, N-hydroxyphthalimid

A.S. KONOVALOV, S.N. GOLUBEV, A.N. IVANOV, D.A. SHUTOV, S.A. SMIRNOV, V.V. RYBKIN

PARAMETERS OF LOW PRESSURE PLASMA WITH LIQUID CATHODE IN AIR ATMOSPHERE

The properties of the liquid water cathode glow discharge in air in the pressures range of 76-760 torr were studied. The electric field strength, cathode voltage drop, effective emission coefficient of the electrons, current density, emission intensity of some N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) and NO ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma$) bands were measured. On the base of the obtained experimental data the reduced electric field strength, effective vibrational temperature of N_2 ($C^3\Pi_u$), NO ($A^2\Sigma^+$) and rotational temperature of N_2 ($C^3\Pi_u$) were determined.

Key words: low pressure plasma with liquid cathode, emission spectrometry, vibrational and gas temperature, reduced electric field strength

E.S. BOBKOVA, Ya.V. KHODOR, V.V. RYBKIN

WATER MOLECULE INFLUENCE ON ELECTRON PARAMETERS IN NON-EQUILIBRIUM OXYGEN PLASMA

The results of calculations of electron energy function distributions, kinetic and transport parameters of electrons are considered for non-equilibrium oxygen plasma with addition of water molecules. Additives of water molecules were shown to influence strongly on electron parameters in the range of reduced electric field strengths E/N of (1-8) 10^{-16} V cm^2 though than E/N is less than the influence degree is more. The increase in water content results in the decrease in rate constants of processes with electron participation, in their average energy and drift velocity.

Key words: plasma, oxygen, water, electron energy function distribution, electron kinetic parameters

G.O. EREMEEVA, E.P. SUROVOYI

THERMOSTIMULATED TRANSFORMATIONS IN NANO-SCALE SIZE INDIUM LAYERS

Depending on the indium films (2 – 147 nm) thick, temperature (473 – 873 K) and time of thermal treatment (0 – 120 min) the kinetic curves of the transformation degree were established to describe satisfactorily in the frame of linear, inverse logarithmic, parabolic, or logarithmic laws. Contact difference of potentials for In, In_2O_3 layers and photo-electromotive force for In-In_2O_3 – systems were measured. The diagram of energetic bands for In-In_2O_3 system was built. The model of In films transformation including the stepes of oxygen adsorption, charge carrier redistribution in the In – In_2O_3 contact field and indium (III) oxide formation was proposed.

Key words: indium, indium (III) oxide, nano-scale size films, optical properties, thermal transformation

A.A. KHRAMOV, S.V. GUROV, O.L. KOZINA, Yu.L. GUNKO, M.G. MIKHALENKO

MATHEMATICAL SIMULATION OF DISCHARGE OF NICKEL-IRON ACCUMULATOR WITH DIFFERENT CONSTRUCTIONS OF ELECTRODES

Results of computer simulation of discharge of nickel-iron accumulator with different positive and negative constructions of electrodes are given.

Key words: lamellar iron electrode, extruded iron electrode, lamellar oxide nickel electrode, metal-ceramic oxide nickel electrode, model, discharge, specific capacitance

V.V. EGOROV, E.N. LAZAREVA, L.N. OLSHANSKAYA

ELECTRODES FOR NICKEL – CADMIUM AND NICKEL - IRON ACCUMULATORS BASED ON GALVANIC SLUDGE

Results on extraction of nickel hydroxide from the nickel containing galvanic sludge and its use as a positive electrode of a nickel-cadmium accumulator are presented.

Key words: galvanic sludge, nickel hydroxide, accumulator electrode

O.G. KHELEVINA, A.S. MALYASOVA

LOW TEMPERATURE VULKANIZATION OF LIQUID POLYDIMETHYLSILOXANEDIOLS

Kinetics of vulcanization of liquid low-molecular siloxan rubbers with the end silanol groups (polydimethylsiloxanediole) was studied in the precence of tin-organic catalysts. The structuring reaction of rudders is described with the first order kinetic equation. The apparent rate constants as well as activation energies were calculated at the temperature of 20 – 40^0C. Consideretaions on reaction mechanism were delivered.

Key words: polydimethylsiloxanediols, kinetics, vulcanization

V.I. CHURSIN

OBTAINING AND PROPERTIES WATER-DILUTED EPOXIDE COMPOSITION

Components for obtaining a water diluted composition on the base of epoxide resins ED-20 were chosen. The influence of type and quantity of emulgator and the stabilizer on properties of composition was investigated. Possibility of composition application for tanning technology was shown.

Key words: epoxide resin, emulsifier, stabilizer, composition

T.E. ABRAMOVA, I.A. BAZHENOV, N.S. MINEEVA, B.S. TUROV

CHEMICAL MODIFICATION OF OLIGOBUTADIENES OF DIFFERENT MICROSTRUCTURE

The process of modifying with organic hydroperoxides epoxidation followed by amination of oligobutadienes of different microstructure was studied. The possibility of introducing into the molecular chain of oligobutadienes of different microstructure the amino groups with the interaction of synthesized epoxyoligomers with diethanolamine and morpholine in the amounts providing the solubility of polyfunctional olygomers in waterway was shown. The properties of epoxydized oligodienes and of products of their modification with amines were studied.

Key words: oligobutadiene, epoxydation, hydroperoxide, amination, molecular weight, viscosity

A.N. REZNIKOV, V.A. OSYANIN, Yu.N. KLIMOCHKIN

ENANTIOSELECTIVE CATALYSIS BY NICKEL (II) COMPLEXE IN SYNTHESIS OF (4R)-4-[4-METHOXY-3-(CYCLOPENTHYLOXY)PHENYL]PYRROLIDINE-2-ONE

The enantioselective synthesis of (4R)-4-[4-methoxy-3-(cyclopenthyloxy) phenyl]pyrrolidine-2-one (antidepressant (R)-rolipram) was carried out via the use of Ni-catalyzed asymmetric Michael addition of dimethyl malonate to nitroalkene. In the presence of 0.2 mol. % chiral diamine complexes the addition product nitroester was obtained with > 96 % enantioselectivity. Following hydrogenation-cyclization, hydrolysis and decarboxylation of nitroester result in the enantiomerically pure (R)-rolipram.

Key words: (R)-rolipram, enantioselective synthesis, Michael addition, transition metal catalysis

I.A. NOVAKOV, O.M. NOVOPOL'TSEVA, Yu.D. SOLOVYOVA, A.V. KUCHIN, I.Yu. CHUKICHEVA

ASSESSMENT OF STABILIZING ACTION OF TERPENOPHENOLS ON THERMOOXIDATIVE DESTRUCTION OF RUBBER MIXTURES ON BASE OF BUTADIYEN-STYRENE RUBBERS

The action of terpenophenol compounds as antiagers in rubber mixtures on the base of butadiyen-styrene rubbers of general purpose was studied. The application possibility of terpenephenols as bifunctional additive in rubber mixtures with low building tack was shown

Key words: anti-ageing agent, building tack, terpenephenols

Ya.V. CHISTYAKOV, A.A. MAKHNIN, A.V. NEVSKY

MATHEMATIC MODEL FOR DETERMINATION OF PARAMETERS OF CENTRIFUGAL INERTIAL DUST CATCHER

The paper presents the study of the gas-dynamic process of fine-dispersed dust separation in a centrifugal inertial dust catcher carried out by methods of computing experiment. Mathematic modeling was carried out for the problem set up as a two-dimensional axially symmetric one, by particle-in-cell method. With the help of the developed program the computing experiments were performed.

Key words: mathematic model, centrifugal inertial dust catcher, parameters calculation

V.K. LEONTIEV, M.A. BARASHEVA

CALCULATION OF GAS-LIQUID EJECTION DEVICE FOR PROCESS OF ABSORPTION

The description of the principle of operation of the gas-liquid ejection device with gas dispersion was presented. The method of calculating the diameter of the gas-liquid ejection devices for process of absorption was proposed.

Key words: gas-liquid ejection device, absorption process, dispersion, calculation method, the number of transfer units, transfer units height

A.A VESHCHEV, A.E. SOKOLOV, A.O. PANKRATOVSKIY

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PROCESS OF METAL CORD SEPARATION FROM FRAGMENTS OF UTILIZABLE WORN TYRES BY METHOD OF CONTINUOUS ROLLING

The experimental and calculated data on the process of separation of metal cord from the fragments of worn tyres by a method of continuous rolling on a rolling machine are presented.

Key words: rolling, roll machine, metal cord

V.A. BADOEV, M.Yu. TARSHIS, A.I. ZAIYTSEV

MATHEMATICAL MODEL OF GRINDNG OF OLD ASFALT CONCRETE IN BOLL MILL

The model of grinding the old asphalt concrete in a boll mill with use of functions of crushing is presented. The results of numerical calculations were compared with experiment.

Key words: grinding, asphalt concrete, mathematical model, boll mill

M.Yu. TARSHIS, M.V. VOLKOV, A.I. ZAITSEV

ON CALCULATION OF GRAIN MATERIALS DRUM MIXERS WITH ADDITIONAL WORKING ELEMENTS

The theoretical bases on calculation of the drum mixer with additional mixing blades are given. The data of experiments on research of influence of blades parameters on mixture homogeneity were compared with results of calculations.

Key words: mixer, drum, calculation, homogeneity

O.Yu. SOLOVYOVA, D.V. OVSYANNIKOVA, I.S. KAMENSKIY

STUDY OF EFFICIENCY OF EPOXY RESIN ACTION IN COMPOSITES BASED ON NITRILE BUTADIENE RUBBER AND SILICATE FILLER

Effect of epoxy resin on the rheometrical characteristics of the blends and stress-strain properties of sulfuric vulcanizates based on nitrile butadiene rubber and silicate filler were investigated. It was shown that the process of cross-linking in inductive period is suppressed with the resin. At the same time the main period starts earlier, but on the initial stage it proceeds with lower rate. The character of resin effect on the stress-strain properties is largely defines by composition of vulcanization group.

Key words: butadiene-nitrile rubber, silicate filler, curing group, epoxy resin

Yu.V. RUMYANTSEVA, R.E. KUZNETSOV, A.N. MUDROV, T.A. AGEEVA, O.I. KOIFMAN

INFLUENCE OF MICROWAVE IRRADIATION ON ACRYLAMIDE RADICAL POLYMERIZATION IN SOLUTION IN MODE OF DYNAMIC POWER

The influence of the microwave irradiation (MWI) on the acrylamide radical polymerization and the properties of the obtained polymer was shown. The comparative analysis for the production of the polyacrylamide by MWI and thermal heating at the different acrylamide concentrations in solution was performed. On the base of the obtained results the conclusions on the kinetic regularities of the acrylamide radical polymerization in solution at MWI were done. The acrylamide obtaining under MWI action allows decreasing the synthesis time and to obtaine a polymer soluble in water.

Key words: polymers, synthesis, molecular mass, kinetics, radical polymerization, microwave irradiation

I.G. PUKHOV, D.N. SMIRNOVA., A.P. ILYIN., N.N. SMIRNOV

STUDY OF ACID-BASE PROPERTIES OF SURFACE OF CARBON ADSORBENTS BY POTENTIOMETRIC TITRATION

The approach to data processing the potentiometric titration of aqueous suspensions of carbon materials, enabling to construct of desorption isotherms of the proton, the pK spectra, determining the point of zero charge, i.e parameters which are a measure of acidic and basic properties of the carbon surface in aqueous solution. The experimental technique and calculation was worked out on the activated carbon BAU and technical carbon P 514.

Key words: adsorbent, carbon material, potentiometric titration, pK spectrum, functional groups, zero charge point

M.V. POSTNOVA, Yu.B. RUMYANTSEVA, N.V. LEBEDEVA, E.A. KURGANOVA, G.N. KOSHEL, N.D. KUKUSHKINA

SYNTHESIS OF 2-HYDROXY-5-BIPHENYLCARBOXYLIC ACID ON BASE OF p-CRESOL

The method of synthesis of 2-hydroxy-5-biphenylcarboxylic acid on the base of p-cresol acceptable for the technical implementation was developed.

Key words: p-cresol, hydroperoxide, selectivity, conversion, 2-hydroxy-5-biphenylcarboxylic acid

I.V KUZNETSOVA., S.S. KHMELEV

SYSTEM FORMING ROLE OF LECTURE IN MODERN CONCEPT OF TEACTING INORGANIC CHEMISTRY COURSE

The system forming role of a lecture has been revealed to be increasing in the modern educational situation. Based on the internal interconnection of concepts, phenomena and properties being studied and skills and abilities being formed the principle how to choose educational material has been proposed. The pedagogical technology of conducting lectures which provides the understanding of discipline and presupposes the lecture text to be given in the form of proofs and instructions and writing by the students there own textbook on inorganic chemistry has been worked out.

Key words: lecture, understanding, own textbook, pedagogical technology

I.V. ARTAMONOVA, E.O. ZABENKINA

USE OF INNOVATIONAL TECHNOLOGIES AT TRAINING CHEMISTRY OF BACHELORS IN TECHNICAL COLLEGES

The technique of use of modern mathematical programs, as innovational technologies is offered during studying the general chemistry in a technical college.

Key words: bachelors training on chemistry, mathematic programs application

S.A. SYRBU, T.P. KUSTOVA, M.V. KLYUEV

PREPARATION FOR STUDYING GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY IN HIGH SCHOOL IN ALL-YEAR-ROUND PROFILE SCHOOL «NATURAL SCIENCES FOR INGUISITIVE» IN IVANOVO STATE UNIVERSITY

Structure and problems of profile school «Natural Sciences for inguisitive» and its role in pupils' preparation for studying general and inorganic chemistry in Ivanovo State University were considered.

Key words: general and inorganic chemistry, profile school, pupils' preparation for high school

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:

- **<u>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!)</u>**
- 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

<u>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).</u>

(см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

- <u>Для журнальной статьи</u> 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**