ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 56 (3) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2013

УДК 547.341+547.725

О.Г. Карманова, П.П. Муковоз, В.О. Козьминых, Е.Н. Козьминых

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 2,3-*БИС*-(2-ОКСОАЛКИЛИДЕН)-1, 2, 3, 4-ТЕТРАГИДРОХИНОКСАЛИНОВ

(Пермский государственный педагогический университет)
e-mail: o_karmanova@mail.ru, kvonsctu@yahoo.com

Конденсацией алкилметилкетонов с диэтилоксалатом и 1,2-диаминобензолом получены 2,3-бис-(2-оксоалкилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалины. С помощью спектральных методов выявлены четыре изомерные формы, обсуждаются особенности строения полученных соединений.

Ключевые слова: 2,3-*бис*-(2-оксоалкилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалины, алкилметилкетоны, 1,2-диаминобензол, однореакторный синтез

Известно, что легко доступные 1,3,4,6-тетракарбонильные соединения (**1**) [1, 2] взаимодействуют с 1,2-диаминобензолом с образованием 2,3-*бис*-оксоилиденпроизводных 1,3,4,6-тетрагидрохиноксалинов (**2**) [1, 3, 4]. Так, действие 1,2-диаминобензола на 1,3,4,6-тетракетоны, имеющие в своем составе ароильные и сложноэфирные фрагменты, приводит к их гетероциклизации в биологически активные 2,3-*бис*-(2-оксоилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалины [4].

Нами впервые получены практически значимые 2,3-*бис*-(2-оксоилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалины (**2a-e**), имеющие различные алкильные заместители в ацилметиленовых звеньях, в результате кратковременного нагревания 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионов (**1a-e**) с 1,2-диаминобензолом в этаноле (метод А) (схема).

Синтезированные соединения (**2a-e**) представляют собой желтые или оранжевые кристаллические вещества, растворимые в хлороформе, диметилсульфоксиде, трудно растворимые в этаноле, нерастворимые в воде.

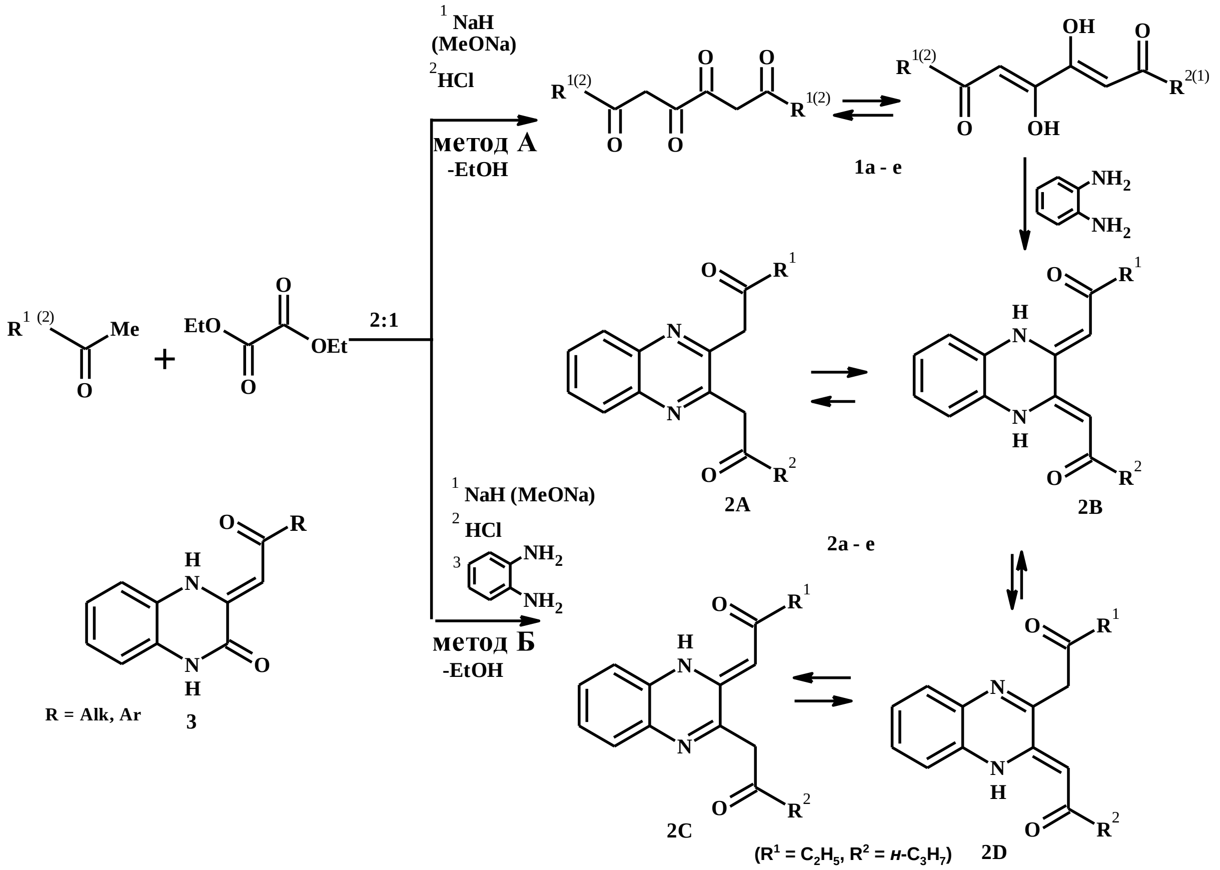
Выходы и константы хиноксалинов (**2a-e**) представлены в таблице. С помощью спектральных методов у соединений (**2a-e**) обнаружено несколько таутомерных форм (схема).

Ранее нами было установлено, что некоторые метилкетоны вступают в конденсацию с образованием моно-оксоилиденовых аналогов – 3-оксоилиден-2-хиноксалонов (**3**), которые образуются в результате конденсации метилкетонов с диэтилоксалатом и *орто*-фениледиамина при эквимолярных соотношениях [5].

Нам впервые удалось осуществить конденсацию алкилметилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии метилата натрия при соотношении 2:1 с последующей нейтрализацией и действием 1,2-диаминобензола, в результате которой были выделены новые *бис*-(оксоилиден)хиноксалины (**2**) (метод Б). Преимущества метода Б заключаются в том, что процесс получения 2,3-*бис*-(2-оксоилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалинов (**2a-e**) является более технологичным, чем метод А, и протекающим в одну стадию.

Соединения (**2a-e**) в твердом состоянии существуют в форме 2,3-эндо-C=N- изомера **2A**, о чем свидетельствует отсутствие полос поглощения в области 3100-3400 $см^{-1}$ группы *NH* и сигналов в области сильного поля карбонильных групп ацильных звеньев при 1705-1737 $см^{-1}$ в ИК спектрах. Эти данные согласуются с литературными сведениями [3]. В полярных растворителях у соединений (**2a-e**) преобладающей и наиболее устойчивой является форма **2B** (86-99%), стабилизированная двумя *NH*-хелатными циклами.

Так, в спектрах ЯМР ^{1}H хиноксалинов (**2a-e**), записанных в ДМСО-d_6, присутствуют сигналы двух магнитно-эквивалентных (1*Z*,1'*Z*)-ориентированных метиновых C(1,1')H протонов при 6,05-6,10 м.д. Данные сигналы соответствуют метиновым группам фрагментов C(2)-C(1)H и C(3)-C(1')H, объединяющих ацильные звенья с гетероциклом, и относятся к преобладающим изомерам (**2a**, форма **B**, 86 %), (**2b**, форма **B**, 98 %), (**2c**, форма **B**, 92 %), (**2d**, форма **B**, 99 %), (**2e**, форма **B**, 99 %). Наличие формы **2B** подтверждается также присутствием в ЯМР ^{1}H спектрах соединений (**2a**, **b**, **d**, **e**) сигналов двух магнитно-эквивалентных *N*(1,4)*H*-протонов *бис*-хелатных фрагментов преобладающего изомера **2B**, в области 13,95-14,03 м.д.



$R^1 = R^2 = C_2H_5$ (**1a, 2a**); $R^1 = R^2 =$ *н*-C_3H_7 (**1b**, **2b**); $R^1=C_2H_5$, $R^2 =$ *н*-C_3H_7 (**1c, 2c**); $R^1= R^2 =$ *н*-C_5H_{11} (**1d, 2d**); $R^1= R^2 =$ *н*-C_6H_{13} (**1e, 2e**)

Схема. Синтез 2,3-*бис*-(2-оксоилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалинов (**2a-e**)

Scheme. Synthesis of 2,3-*bis*-(2-oxoylidene)-tetrahydro-1,2,3,4-quinoxalines (**2a-e**)

Таблица

Константы и выходы 2,3-*бис*-(2-оксоилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалинов (2a-e)

***Table.* Constants and yields of 2,3-*bis*-(2-oxoyliden)-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalines (2a-e)**

Соединение	Alk^1	Alk^2	$T_{пл.}$, °C	Выход, %		Брутто-формула (мол. масса)
				Метод А	Метод Б	
2a	C_2H_5	C_2H_5	122-124	61	39	$C_{16}H_{18}N_2O_2$ (270,33)
2b	*н*-C_3H_7	*н*-C_3H_7	114-116	61	43	$C_{18}H_{22}N_2O_2$ (298,38)
2c	C_2H_5	*н*-C_3H_7	100-102	51	27	$C_{17}H_{20}N_2O_2$ (284,35)
2d	*н*-C_5H_{11}	*н*-C_5H_{11}	64-66	42	31	$C_{22}H_{30}N_2O_2$ (354,49)
2e	*н*-C_6H_{13}	*н*-C_6H_{13}	58-59	46	37	$C_{24}H_{34}N_2O_2$ (382,54)

В ЯМР ^{1}H спектре соединения (**2c**), имеющего различные алкильные заместители в ацильных звеньях, присутствуют сигналы равной интегральной интенсивности двух магнитно-неэквивалентных *NH*-протонов преобладающего изомера **2B**, что является следствием различного влияния пропильного и этильного фрагментов этих звеньев. Максимальное дезэкранирование *NH*-протона должно наблюдаться при максимальном положительном заряде на углероде карбонильной группы

NH-хелатного фрагмента и, следовательно, при минимальном положительном индуктивном эффекте алкильного заместителя ацильного звена. Индуктивный эффект этильной группы (+I, 6,30) меньше пропильной (+I, 6,68), что обусловливает более слабопольный сдвиг *N*(4)*H*-протона при 14,03 м.д. и находящийся в относительно более сильном поле сдвиг *N*(1)*H*-протона при 13,96 м.д.

Незначительное содержание минорных таутомеров (**2a**, форма **D**, 9 %) и (**2b**, форма **D**, 3 %) подтверждается присутствием в ЯМР ^{1}H спектрах соединений (**2a**, **b**) сигналов двух магнитно-эквивалентных метиленовых $C(1)H_2$ протонов в области 4,14-4,15 м.д. и сигнала одного (1'*Z*)-ориентированного метинового C(1')H протона в области 5,62-5,64 м.д. с сопоставимыми интегральными интенсивностями. В растворе ДМСО-d_6 соединения (**2c**) присутствуют два аналогичных изомера с одним *NH*-хелатным фрагментом в виде минорных таутомеров **2C**, **2D**, содержание которых составляет около 3%. Присутствие этих таутомеров подтверждается парными сигналами метиленовых протонов $C(1')H_2$ (форма **2D**) и $C(1)H_2$ (форма **2C**) при 4,15 м.д., а также сигналами (1*Z*)-ориентированного метинового протона C(1)H, при 5,62 м.д. (форма **2D**) и (1'Z)-ориентированного метинового протона C(1')H, при 5,65 м.д. (форма **2C**) соответственно.

Химический сдвиг *N*(1,4)*H*-протонов изомера **2B** соединений (**2**) является значительно более сильнопольным (на 0,7 м.д.) по сравнению с химическим сдвигом *N*(4)*H*-протонов минорных изомеров **2D** и **2C** (для соединения **2c**). Причина этого, вероятно, связана с большим сопряжением ароматического гетероцикла с *NH*-монохелатным фрагментом изомеров **2D** и **2C**, обусловленным наличием N(1)=C(2)-эндоциклической двойной связи по сравнению с *бис*-хелатными изомерами **2B**. Большее сопряжение *NH*-хелата с ароматическим кольцом приводит к возрастанию анизотропного дезэкранирующего эффекта и смещению сигнала *NH*-протонов в слабое поле.

Небольшое содержание эндоциклических изомеров (**2a**, форма **A**, 5%) и (**2c**, форма **A**, 2%) в растворе соединений (**2a**, **c**) подтверждается присутствием в ЯМР ^{1}H спектрах сигналов двух метиленовых $C(1,1')H_2$ протонов при 4,24 м.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры хиноксалинов (**2a-e**) записаны на спектрофотометре "Инфралюм ФТ-02" в пасте с вазелиновым маслом. Спектры ЯМР ^{1}H соединений (**2a-e**) получены на приборе "MERCURYplus-300" (300,05 МГц) в ДМСО-d_6, внутренний стандарт – ТМС. Индивидуальность соединений (**2a-e**) подтверждена методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан-ацетон, 10:1, проявление парами йода.

Синтез 2,3-*бис*-(2-оксоилиден)-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалинов (2). Метод А. К 8,8 мл (100 ммоль) 2-бутанона (для синтеза соединения **1a**), или 10,8 мл (100 ммоль) 2-пентанона (для синтеза соединения **1b**), или 14,2 мл (100 ммоль) 2-гептанона (для синтеза соединения **1d**), или 15,6 мл (100 ммоль) 2-октанона (для синтеза соединения **1e**), или смеси 4,4 мл (50 ммоль) 2-бутанона и 5,4 мл (50 ммоль) 2-пентанона (для синтеза соединения **1c**), 6,8 мл (50 ммоль) диэтилоксалата и 200 мл толуола добавляют при перемешивании и охлаждении 4,0 г (100 ммоль) 60% суспензии гидрида натрия в минеральном масле, 0,1 мл абсолютного метанола и нагревают 1,5-2 часа. Растворитель выпаривают, к остатку при перемешивании добавляют 100 мл охлажденной 15% HCl, выпавший осадок соединений (**1a-e**) отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из этилацетата или этанола. К 25 ммоль полученных соединений (**1a-e**) в 50 мл этанола добавляют 2,7 г (25 ммоль) 1,2-диаминобензола при непродолжительном нагревании. Растворитель выпаривают, остаток растирают с диэтиловым эфиром, сушат, получают соединения (**2a-e**), которые перекристаллизованы из этилацетата или этанола.

Метод Б. К 4,4 мл (50 ммоль) 2-бутанона (для синтеза соединения **2a**), или 5,4 мл (50 ммоль) 2-пентанона (для синтеза соединения **2b**), или 7,1 мл (50 ммоль) 2-гептанона (для синтеза соединения **2d**), или 7,8 мл (50 ммоль) 2-октанона (для синтеза соединения **2e**), или смеси 2,2 мл (25 ммоль) 2-бутанона и 2,7 мл (25 ммоль) 2-пентанона (для синтез соединения **2c**), 3,4 мл (25 ммоль) диэтилоксалата и 100 мл толуола добавляют при перемешивании и охлаждении 2,0 г (50 ммоль) 60% суспензии гидрида натрия в минеральном масле, 0,1 мл абсолютного метанола и нагревают 1,5-2 часа. Растворитель выпаривают, к остатку при перемешивании добавляют 50 мл 15% HCl и 2,7 г (25 ммоль) 1,2-диаминобензола. Через 1-1,5 часа выпавший осадок соединений (**2a-e**) отфильтровывают, сушат. Перекристаллизация – из этилацетата или этанола.

(1Z,1'Z)-1,1'-(1,4-Дигидрохиноксалин-2,3-диилиден)дибутан-2-он (2a, форма **B).** Выход (**метод А**) 3,58 г (53%), (**метод Б**) 2,63 г (39%), т. пл. 122-124°С. Найдено, %: C 71,38; H 6,43; N 10,65. $C_{16}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: C 71,09; H 6,71; N 10,36. *M* 270. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3082 слаб. (CH, C_6H_4), 1705 (C(2,2')=O), 1603, 1585 ушир. (C=C, C_6H_4), 1544 (N(1,4)=C(2,3)), 1482 δ_{as} (CH_3), 1431 $\delta_{крутильные}$ (CH_2), 1385, 1358 δ_s (CH_3), 1283, 1214 $\delta_{\text{веерные}}$ (CH_2), 1188, 1118, 1087, 1052, 1029, 945, 940 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C-C), 783 $\delta_{\text{маятниковые}}$ (CH_3), 640, 584 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C-C). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1,01 т (6H, 2C(4,4')H_3, *J* 7,3 Гц, **2a**, форма **A**), 1,03 т (3H, C(4)H_3, *J* 7,2 Гц, **2a**, **D**), 1,12 т (6H, 2C(4,4')H_3, *J* 7,3 Гц, **2a**, **B**), 1,13 т (3H, C(4')H_3, *J* 7,3 Гц, **2a**, **D**), 2,45 к (4H, 2C(3,3')H_2, *J* 7,3 Гц, **2a**, **A**), 2,52 к (4H, 2C(3,3')H_2, *J* 7,3 Гц, **2a**, **B**), 2,53 к (2H, C(3')H_2, *J* 7,3 Гц, **2a**, **D**), 2,69 к (2H, C(3)H_2, *J* 7,2 Гц, **2a**, **D**), 4,14 с (2H, C(1)H_2, **2a**, **D**, 9 %), 4,24 с (4H, 2C(1,1')H_2, **2a**, **A**, 5 %), 5,64 с (1H, C(1')H, **2a**, **D**), 6,06 с (2H, 2C(1,1')H, **2a**, **B,** 86 %), 7,12 два д, 7,30 два д (4H, C_6H_4, **2a**, **B**), 7,40-7,75 м (4H, C_6H_4, **2a**, **D**), 7,85 два д, 8,06 два д (4H, C_6H_4, **2a**, **A**), 13,95 с (2H, 2N(1,4)H, **2a**, **B**), 14,72 с (1H, N(4)H, **2a**, **D**).

(1*Z*,1'*Z*)-1,1'-(1,4-Дигидрохиноксалин-2,3-диилиден)дипентан-2-он (2b, форма **B). Выход** (**метод А**) 4,54 г (61%), (**метод Б**) 3,20 г (43%), т. пл. 114-116°С. Найдено, %: С 72,64; Н 7,21; N 9,58. $C_{18}H_{22}N_2O_2$. Вычислено, %: С 72,46; Н 7,43; N 9,39. *M* 298 ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3084 слаб. (CH, C_6H_4), 1737 (C(2,2')=O), 1594, 1568 ушир. (C=C, C_6H_4), 1543 (N(1,4)=C(2,3)), 1491 δ_{as} (CH_3), 1438 $\delta_{\text{крутильные}}$ (CH_2), 1377, 1364 δ_s (CH_3), 1321, 1297, 1283, 1215 $\delta_{\text{веерные}}$ (CH_2), 1172, 1138, 1117, 1075, 1063, 1025, 967, 937 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C-C), 749 $\delta_{\text{маятниковые}}$ (CH_3), 619, 590 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C-C). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,78 т (3H, C(5)H_3, *J* 7,1 Гц, **2 b**, форма **D**), 0,96 т (6H, 2C(5,5')H_3, *J* 7,0 Гц, **2 b**, **B**), 1,19 т (3H, C(5')H_3, *J* 7,0 Гц, **2 b**, **D**), 1,66 м (4H, 2C(4,4')H_2, **2b**, **B**), 1,66 м (4H, 2C(4,4')H_2, **2b**, **D**), 2,47 т (4H, 2(C3,3')H_2, *J* 7,0 Гц, **2b**, **B**), 2,47 т (2H, C(3')H_2, *J* 7,0 Гц, **2b**, **D**), 2,67 т (2H, C(3')H_2, *J* 7,1 Гц, **2b**, **D**), 4,15 с (2H, C(1)H_2, **2b**, **D**, 2 %), 5,62 с (1H, C(1')H, **2b**, **D**), 6,05 с (2H, 2H, 2C(1,1')H, **2b**, **B**, 98 %), 7,12 два д, 7,28 два д (4H, C_6H_4, **2b**, **B**), 7,40-7,80 м (4H, C_6H_4, **2b**, **D**), 14,02 с (2H, 2N(1,4)H, **2b**, **B**), 14,76 с (1H, N(4)H, **2b**, **D**).

(1*Z*)-1-[(3*Z*)-3-(2-Оксобутилиден)-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден]пентан-2-он (2c, форма **B).** Выход (**метод А**) 3,62 г (51%), (**метод Б**) 1,92 г (27%), т. пл. 100-102°С. Найдено, %: С 72,08; Н 6,93; N 10,07. $C_{17}H_{20}N_2O_2$. Вычислено, %: С 71,81; Н 7,09; N 9,85. *M* 284. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3084 слаб. (CH, C_6H_4), 1732 (C(2,2')=O), 1600, 1586 ушир. (C=C, C_6H_4), 1557 (N(1,4)=C(2,3)), 1492 δ_{as} (CH_3), 1435 $\delta_{\text{крутильные}}$ (CH_2), 1377, 1363 δ_s (CH_3), 1323, 1281, 1214 $\delta_{\text{веерные}}$ (CH_2), 1162, 1133, 1119, 1056, 936 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C-C), 766 $\delta_{\text{маятниковые}}$ (CH_3), 600, 551 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C-C). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,75 т (3H, C(5)H_3, *J* 7,4 Гц, **2c**, форма **A**), 0,89 т (3H, C(5)H_3, *J* 2,6 Гц, **2c**, **D**), 0,91 т (3H, C(4')H_3, *J* 2,6 Гц, **2c**, **C**), 0,96 т (3H, C(5)H_3, *J* 7,5 Гц, **2c**, **B**), 1,01 т (3H, C(4')H_3, *J* 2,9 Гц, **2c**, **A**), 1,12 т (3H, C(4')H_3, *J* 7,7 Гц, **2c**, **B**), 1,21 т (3H, C(5)H_3, *J* 7,0 Гц, **2c, C**), 1,33 т (3H, C(4')H_3, *J* 7,4 Гц, **2c**, **D**), 1,57 м (2H, C(4)H_2, **2c**, **D**), 1,57 м (2H, C(4)H_2, **2c**, **A**), 1,66 м (2H, C(4)H_2, **2c**, **B**), 1,86 м (2H, C(4)H_2, **2c**, **C**), 2,32 т (2H, C(3)H_2, *J* 7,4 Гц, **2c**, **A**), 2,38 т (2H, C(3)H_2, *J* 2,6 Гц, **2c**, **D**), 2,42 к (2H, C(3')H_2, *J* 2,6 Гц, **2c**, **C**), 2,42 к (2H, C(3')H_2, *J* 2,9 Гц, **2c**, **A**), 2,48 т (2H, C(3)H_2, *J* 7,5 Гц, **2c**, **B**), 2,55 к (2H, C(3')H_2, *J* 7,7 Гц, **2c**, **B**), 2,65 т (2H, C(3)H_2, *J* 7,0 Гц, **2c**, **C**), 2,70 к (2H, C(3')H_2, *J* 7,4 Гц, **2c**, **D**), 4,15 с (2H, C(1')H_2, **2c**, **D**, 3 %), 4,15 с (2H, C(1)H_2, **2c**, **C**, 3 %), 4,24 с (4H, 2C(1,1')H_2, **2c**, **A**, 2 %), 5,62 с (1H, C(1)H, **2c**, **D**), 5,65 с (1H, C(1')H, **2c**, **C**), 6,07 с (2H, 2H, 2C(1,1')H, **2c**, **B**, 92 %), 7,13 два д, 7,32 два д (4H, C_6H_4, **2c**, **B**), 7,40-7,80 м (4H, C_6H_4, **2c**, **D**), 7,40-7,80 м (4H, C_6H_4, **2c**, **C**), 7,82 два д, 8,09 два д (4H, C_6H_4, **2c**, **A**), 13,96 с (1H, N(1)H, **2c**, **B**), 14,03 с (1H, N(4)H, **2c**, **B**), 14,77 с (1H, N(1)H, **2c**, **D**), 14,72 с (1H, N(4)H, **2c**, **C**).

(1*Z*,1'*Z*)-1,1'-(1,4-Дигидрохиноксалин-2,3-диилиден)дигептан-2-он (2d, форма **B). Выход** (**метод А**) 3,72 г (42%), (**метод Б**) 2,74 г (31%), т. пл. 64-66°С. Найдено, %: С 74,81; Н 8,27; N 8,07. $C_{22}H_{30}N_2O_2$. Вычислено, %: С 74,54; Н 8,53; N 7,90. *M* 354. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3147 слаб. (CH, C_6H_4), 2922 ν_{as} (CH_3), 2853 ν_s (CH_2), 1601 ушир. (C=C, C_6H_4), 1575 (N(1,4)=C(2,3)), 1492 δ_{as} (CH_3), 1441 $\delta_{\text{крутильные}}$ (CH_2), 1361 δ_s (CH_3), 1327, 1223 $\delta_{\text{веерные}}$ (CH_2), 1153, 1118, 1103, 1063, 937, 907 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C-C), 836, 752$\delta_{\text{маятниковые}}$($CH_3$), 596, 501 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C-C). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,92 т (6H, 2C(7,7')H_3, *J* 7,5 Гц, **2d**, **B**), 1,34 м (4H, 2C(6,6')H_2, **2d**, **B**), 1,34 м (4H, 2C(5,5')H_2, **2d**, **B**), 1,64 м (4H, 2C(4,4')H_2, **2d**, **B**), 2,50 т (4H, 2(C3,3')H_2, *J* 7,5 Гц, **2d**, **B**), 6,10 с (2H, 2H, 2C(1,1')H, **2d**, **B,** 99 %), 7,13 два д, 7,32 два д (4H, C_6H_4, **2d**, **B**), 14,03 с (1H, N(1,4)H, **2d**, **B**).

(1*Z*,1'*Z*)-1,1'-(1,4-Дигидрохиноксалин-2,3-диилиден)диоктан-2-он (**2e**, форма **B). Выход** (**метод А**) 4,39 г (46%), (**метод Б**) 3,53 г (37%), т. пл. 58-59°С. Найдено, %: С 75,51; Н 8,83; N 7,46. $C_{24}H_{34}N_2O_2$. Вычислено, %: С 75,35; Н 8,96; N 7,32. *M* 382. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3157 слаб. (CH, C_6H_4), 2923 ν_{as} (CH_3), 2853 ν_s (CH_2), 1741 (C(2,2')=O), 1598 ушир. (C=C, C_6H_4), 1573 (N(1,4)=C(2,3)), 1491 δ_{as} (CH_3), 1442 $\delta_{\text{крутильные}}$ (CH_2), 1348 δ_s (CH_3), 1325, 1282, 1229 $\delta_{\text{веерные}}$ (CH_2), 1177, 1158, 1134, 1109, 1068, 1029, 981, 943 $\nu_{\text{скелетные}}$ (C-C). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,91 т (6H, 2C(8,8')H_3, *J* 7,2 Гц, **2e**, **B**), 1,32 м (4H, 2C(7,7')H_2, **2e**, **B**), 1,32 м (4H, 2C(6,6')H_2, **2e**, **B**), 1,32 м (4H, 2C(5,5')H_2, **2e**, **B**), 1,63 м (4H, 2C(4,4')H_2, **2e**, **B**), 2,48 т (4H, 2(C3,3')H_2, *J* 7,2 Гц, **2e**, **B**), 6,05 с (2H, 2H, 2C(1,1')H, **2e**, **B**, 99 %), 7,12 два д, 7,28 два д (4H, C_6H_4, **2e**, **B**), 14,03 с (1H, N(1,4)H, **2e**, **B**).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Poje M., Balenović K.** // J. Heterocycl. Chem. 1979.V. 16. N 3.P. 417-420.
2. **Кириллова Е.А., Муковоз П.П., Виноградов А.Н., Козьминых В.О., Дворская О.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 18-22;
   Kirillova E.A., Mukovoz P.P., Vinogradov A.N., Kozminykh V.O., Dvorskaya O.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P. 18-22 (in Russian).
3. **Козьминых В.О., Муковоз П.П., Кириллова Е.А.** // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2009. Вып. 5. С. 155-166;
   Kozminykh V.O., Mukovoz P.P., Kirillova E.A. // Vestnik Orenburg State University. 2009. V. 5. P. 155-166 (in Russian).
4. **Козьминых В.О., Игидов Н.М., Андрейчиков Ю.С., Семёнова З.Н., Колла В.Э., Дровосекова Л.П.** // Хим.-фарм. журнал. 1992. Т. 26. № 9-10. С. 59-63;
   Kozminykh V.O., Igidov N.M., Andreiychikov Yu.S., Semenova Z.N., Kolla V.E., Drovosekova L.P. // Khim. Pharm. Zhurnal. 1992. V. 26. N 9-10. P. 59-63 (in Russian).
5. **Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н.**// ЖОХ. 2006. Т. 42. № 11.С. 1727-1730;
   Kozminykh V.O., Goncharov V.I., Kozminykh E.N. // Zhurnal Org. Khimii. 2006. V. 42. N 11. P. 1727-1730 (in Russian).

Кафедра химии

УДК 504.054:504.064.2

А.Г. Бубнов, С.А. Буймова, В.И. Гриневич, Н.И. Журавлёва

ОЦЕНКА УЩЕРБА ЗДОРОВЬЮ НАСЕЛЕНИЯ ИЗ-ЗА ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ И ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: bub@isuct.ru; Byumova@mail.ru; grin@isuct.ru; zhuravlyeva.gsha@mail.ru

Представлены сведения о несоответствии качества ряда продуктов питания нормативным требованиям, на примере мясомолочной продукции, производимой на четырех сельскохозяйственных предприятиях Ивановской и Костромской областей, а также воды из родников, расположенных в городах Иваново и Кохма Ивановской области. Проведена оценка величины риска и сокращения ожидаемой средней продолжительности жизни населения, а также предложена методика оценки экономического ущерба, наносимого здоровью населения от употребления в пищу указанных продуктов.

Ключевые слова: экономический ущерб, риск для здоровья, мясомолочная продукция, качество воды, родник

ВВЕДЕНИЕ

Анализ и менеджмент экологических рисков являются актуальными задачами и выходят на первый план в процессах планирования тех или иных направлений развития регионов, техники и технологий [1]. Особенностью этих видов риска является их очень тесная взаимосвязь с другими рисками, в частности, с рисками для здоровья населения [2]. Так, при употреблении воды и пищи в наш организм могут попадать и разнообразные загрязняющие вещества [3].

Отметим, что имеется большое количество результатов исследований по установлению зависимости состояния здоровья населения от степени загрязнения различных компонентов ОС (в частности, атмосферного воздуха, воды), техногенной нагрузки, неблагоприятных условий проживания и несбалансированного питания (например, [4]). В большинстве регионов России основным источником питьевой воды является водопроводная вода, которая по своим санитарно-химическим показателям не всегда соответствует нормативным требованиям, поэтому население больше доверяет родниковой воде [5]. Однако в последние десятилетия, в условиях растущей техногенной нагрузки на ОС, поверхностные и подземные водоисточники России подвергаются все большему интенсивному антропогенному загрязнению и истощению [6]. Вместе с тем, несмотря на наличие информации о загрязнении экотоксикантами объектов биосферы (воздух, вода, почвы), уровень содержания тяжелых металлов (ТМ) и других загрязняющих веществ (ЗВ) в пищевом сырье и продуктах питания, а также родниковой воде, степень их влияния на состояние здоровья населения выраженная в экономических характеристиках (необходимых для лиц, принимающих решения) практически неизвестны. Расчетные величины экономического ущерба от рисков позволят оценить масштабы уровня загрязнения и необходимый темп реагирования уполномоченных органов в целях защиты здоровья населения и создания благоприятной ОС для его проживания. Поэтому выявление величин экономического ущерба, наносимого из-за данных рисков (загрязнение питьевых (родниковых) вод, молока и мяса крупного рогатого скота (КРС)), определение рисков для здоровья от употреблении указанных выше продуктов являются актуальными задачами.

Объектами исследований в данной работе явились родниковая вода, а также мясо КРС и цельное сырое молоко, производимое на сельскохозяйственных предприятиях Ивановской и Костромской областей (молоко и мясо входят в потребительскую корзину и являются, наряду с водой, исходными для большинства продуктов питания). Важно отметить, что на сегодняшний день в России отсутствует методология единой интегральной оценки качества вышеуказанных продуктов и, соответственно, их негативном влиянии на организм человека (такая ситуация характерна, например, для родниковых вод [7]). Оценка качества продуктов питания, включая питьевую воду, ограничивается определением конкретных основных и дополнительных показателей качества, указанных в нормативной документации (НД). Для родниковой воды, используемой в питьевых целях такими НД являются: СанПиН 2.1.4.1074-01 и СанПиН 2.1.4.1175-02 [8, 9], а для мяса и молока – СанПиН 2.3.2.560-96 [10].

В связи с этим, целью настоящей работы являлось рассмотрение возможности применения методики выявления и оценки величины вероятного ущерба для жителей населенных пунктов рассматриваемых регионов от неблагоприятного воздействия при употреблении продуктов питания.

МЕТОДИКА

Отбор и пробоподготовку образцов мяса и молока осуществляли методами, предусмотренными ГОСТ 26929-94 [11]. Контроль качества проб осуществлялся в аккредитованной лаборатории ИГХТУ. Каждый из отобранных образцов был проанализирован на содержание ТМ (Pb, As, Cd, Hg) методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии по ГОСТ 30178-96 [12].

Отметим, что согласно требованиям НД, показателями безопасности рассматриваемой сельскохозяйственной продукции (мясо КРС и цельное сырое молоко) кроме ТМ являются: антибиотики, нитрозамины, пестициды (ДДТ, γ-ГХЦГ), радионуклиды (Cs^{137}, Sr^{90}). Но в связи с благополучной радиационной обстановкой в исследуемых районах (уровень радиационного фона не превышает 12 – 14 мкР/ч) [13], отсутствием ДДТ и γ-ГХЦГ в перечне применяемых препаратов на изучаемых сельскохозяйственных предприятиях, контроль качества осуществлялся только на содержание ТМ, т.к. именно их поступление в молоко и мясо, могло быть связано с влиянием ряда экологических факторов. Из-за существенных сезонных особенностей сельскохозяйственного производства, исследование продукции осуществляли два раза в год: зимний и летний периоды времени года. Всего для анализа было отобрано по 16 проб мяса и молока из 4-х хозяйств Ивановской и Костромской областей (в течение 2006 – 2007 и 2009 – 2010 гг.). Для анализа питьевой воды были отобраны пробы из трех наиболее популярных родников, расположенных в городах Иваново и Кохма Ивановской области РФ (район водосбора реки Волга). Отбор проб и пробоподготовка образцов производились в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 и ГОСТ Р 51593-2000 [14, 15]. Одновременно с пробами родниковых вод анализировалась вода из городской системы водопровода. Пробы воды из исследованных родников отбирались ежемесячно в течение 8 лет (2003 – 2008, 2010, 2011 гг.). Каждый из отобранных образцов воды был проанализирован по 52 показателям качества (на соответствие гигиеническим нормативам). На основании данных химического анализа родниковых вод аналогично [7] была проведена оценка величины вероятного риска (или потенциальной опасности – ПО) от употребления в питьевых целях родниковой воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты анализа мяса и молока в исследуемые периоды довольно существенно отличались. Так, пробы продукции, отобранной в период 2006 – 2007 гг. полностью соответствовали требованиям НД по санитарно-гигиеническим показателям, а загрязнение некоторых проб в 2009 – 2010 гг. значительно превышало допустимые уровни (ДУ) [16]. Отметим, что содержание соединений As и Hg в образцах мяса и молока находилось на уровне «ниже предела обнаружения» использованной методики (< 0,025 мг/кг и < 0,003 мг/кг в мясе и молоке соответственно). Химический и бактериологический анализ проб родниковой воды показал, что, в большинстве случаев, на протяжении всего периода исследований (2003 – 2008, 2010, 2011 гг.) в источниках были обнаружены превышения нормативных требований по следующим показателям качества [17]:

- для родника № 1 – по величине перманганатной окисляемости, общей жесткости и минерализации, содержанию СПАВ, NO_3^-, металлов (Na^+, Pb^{2+} и $Mn_{общ}$), а также количеству бактерий и микроорганизмов, присутствующих в воде;

- для родника № 2 – по всем показателям, перечисленным для воды из источника № 1, а также наличию K^+;

- для родника № 3 – по величине перманганатной окисляемости, общей жесткости, содержанию металлов (Pb^{2+}, $Fe_{общ}$ и $Mn_{общ}$), а также бактериологическим показателям.

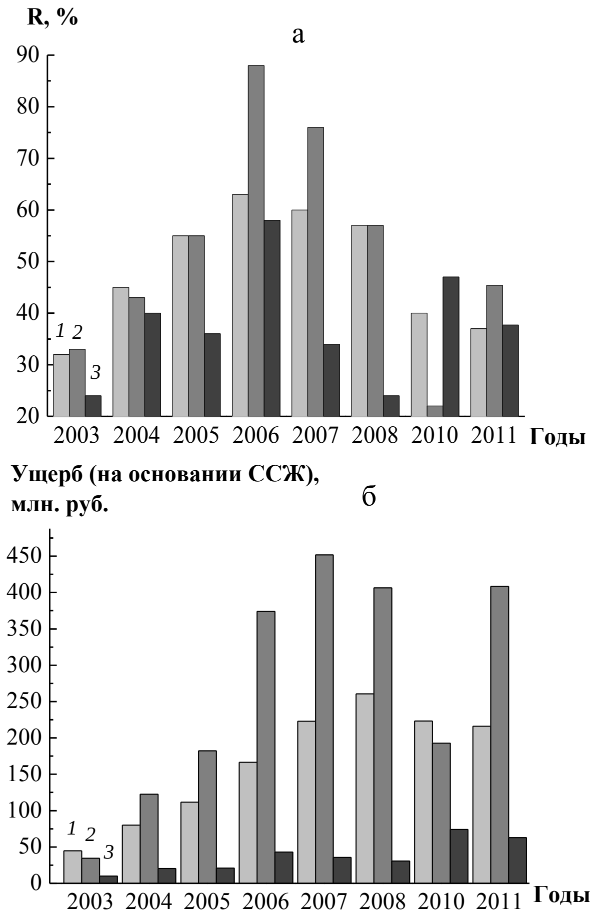


Рис. 1. Риск возникновения негативных эффектов (а) и величина ущерба, наносимого здоровью индивидуума (б), от перорального употребления воды из родников, расположенных в г. Иваново и г. Кохма (период наблюдений 2003 – 2008, 2010, 2011 гг.): 1– родник №1 (г. Иваново, район городского бассейна), 2– родник № 2 (г. Кохма), 3– родник № 3 (г. Иваново, парк отдыха «Харинка»)

Fig. 1. The risk of negative effects appearence (a) and the value of detriment caused to the health of person (б) due to the drinking use of water from springs located in the city Ivanovo and Kokhma (observation period is 2003 – 2008, 2010, 2011): 1– spring N 1 (Ivanovo, the area of the city pool), 2– spring N 2 (Kokhma), 3– spring N 3 (Ivanovo, recreation park «Harinka»)

Оценка величины вероятного риска (или ПО) от употребления в питьевых целях родниковой воды (примеры таких оценок приведены в [7]) на основании полученных данных химического и микробиологического состава исследуемых образцов, представлена на рис. 1 (а).

Ущерб (*Y*, руб.*)*, наносимый здоровью человека от употребления рассматриваемых продуктов ненадлежащего качества, может быть рассчитан с учетом величины риска (*R*, %*)* возникновения различных заболеваний, а также на основании величины статистической стоимости жизни (*ССЖ*, руб. – поскольку стоимость жизни на законодательном уровне в России не определена) по формуле:

$$Y = R \cdot ССЖ\ . \qquad (1)$$

Расчет *ССЖ* можно проводить по формуле:

$$ССЖ = \frac{ВВП \cdot T_{cp}}{N}\ , \qquad (2)$$

где *ВВП* – внутренний валовый продукт региона, руб.; T_{cp} – средняя продолжительность жизни, лет; *N* – количество населения в исследуемом регионе, человек.

Данные о *ССЖ* для одного жителя городов Ивановской и Костромской областей за период 2003 – 2008, 2010, 2011 гг. были приняты по официальным сведениям Росстата [18]. Результаты расчета значений популяционного риска вероятной смерти жителей рассматриваемых регионов России при условии употребления населением в пищу мяса и молока КРС только с территории указанных областей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Популяционный риск (R_{popul}) от употребления в пищу мяса и молока крупного рогатого скота, загрязненных Pb и Cd [3]

Table 1. Population risk (R_{popul}) from the consumption of cattle meat and milk polluted by Pb and Cd

Металлы в:		R_{popul}, возможное число смертей			
		Ивановская область		Костромская область	
		лето	зима	лето	зима
2006 – 2007 гг.					
мясе	Pb	6	6	14	4
	Cd	6	1	1	-
молоке	Pb	12	11	8	6
	Cd	13	6	13	-
2009 – 2010 гг.					
мясе	Pb	22	8	21	14
	Cd	43	9	28	8
молоке	Pb	29	13	14	13
	Cd	32	18	56	6

Ранее, нами было показано, что, при анализе качества молока и мяса могут использоваться: R_{popul} – популяционный риск [3], $Y_{см}$ – наносимый ущерб от вероятной смерти, а в случае родниковых вод под *R* и *Y* подразумеваются индивидуальный риск заболеваемости и наносимый при этом ущерб (выраженный в денежном эквиваленте) [17].

Отметим, что, приведенные на рис. 1 и табл. 1, величины R, R_{popul} и Y – это расчетные значения (довольно условные и изменяющиеся от года к году). Дать характеристику риска на основании данных, представленных на рис. 1 и табл. 1 сложно, так как для этого не разработаны его критерии.

Вместе с тем, для рассматриваемых нами целей, в мире наибольшее распространение получил подход, предложенный Б. Коэном (B.L. Cohen), для определения величины ущерба, наносимого здоровью людей от тех или иных неблагоприятных факторов путем расчета сокращения ожидаемой продолжительности жизни из-за ухудшения ее качества (*LLE*) [1]. Нами с учетом [3 и 17] были проведены расчеты *LLE* для населения Ивановской и Костромской областей, от употребления им мяса, молока и родниковой воды, содержащих те или иные поллютанты (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Сокращение ожидаемой продолжительности жизни индивидуума для каждой из рассматриваемых групп потребителей родниковой воды в 2011 г*

Table 2*. The reduction of life time of person for every groups under consideration of consumers of spring water in 2011

Показатель	Источник № 1		Источник № 2		Источник № 3	
	г. Иваново, р-н ул.Смирнова		г. Кохма		г. Иваново, парковая зона	
	мужчины	женщины	мужчины	женщины	мужчины	женщины
Средняя продолжительность жизни $T_{ср}$, год	59,2	73,1	59,2	73,1	59,2	73,1
Средний возраст потребителей, год**	29,8	33,8	27,6	34,3	28,3	36,5
Ожидаемый остаток жизни L, год	29,4	39,3	31,6	38,8	30,9	36,6
Риск общетоксический (суммарный) R, при пероральном употреблении не кипяченой родниковой воды, доли отн. ед.***	0,37		0,45		0,38	
LLE = L·R, год	10,8	14,5	14,2	17,5	11,8	14,0

Примечание: * Аналогично нами были рассчитаны значения для всего периода исследований качества воды из родников (2003 – 2008, 2010, 2011 гг.); ** средний возраст приведён на основании опроса, проводимого среди потребителей родниковой воды; *** риск для здоровья населения при краткосрочном и долговременном употреблении воды (общетоксический суммарный риск)

Note: * Similarly, values for all period of research of water quality from springs (2003 – 2008, 2010, 2011) were calculated; ** The average age is given on the base of poll conducted among the consumers of spring water; *** The risk to the health of the population at the short-term and long-term use of water (general toxic total risk)

Таблица 3

Сокращение ожидаемой продолжительности жизни и соответствующего ущерба при употреблении в пищу мяса и молока, загрязненных Pb и Cd

***Table 3*. The reduction of expected life time and the appropriate detriment at the eating meat and milk polluted by Pb and Cd**

Металлы в:		*LLE*, сут./ч				Y, млн. руб.			
		Ивановская область		Костромская область		Ивановская область		Костромская область	
		лето	зима	лето	зима	лето	зима	лето	зима
2006 – 2007 гг.									
мясе	Pb	0,06/1,4	0,05/1,2	2,0/48	0,06/1,4	0,35	0,22	10,12	0,3
	Cd	0,05/1,2	0,02/0,5	0,02/0,5	-				
молоке	Pb	0,11/2,7	0,08/1,9	0,1/2,4	0,08/1,9	0,73	0,51	1,5	0,4
	Cd	0,12/2,8	0,08/1,9	0,2/4,8	-				
Итого (∑ Y):						1,81		12,32	
2009 – 2010 гг.									
мясе	Pb	0,2/4,8	0,08/1,9	0,3/7,2	0,2/4,8	3,21	0,86	5,54	2,06
	Cd	0,4/9,6	0,08/1,9	0,4/9,6	0,06/1,4				
молоке	Pb	0,3/7,2	0,12/2,9	0,2/4,8	0,2/4,8	4,82	1,44	7,91	2,21
	Cd	0,6/14,4	0,15/3,6	0,8/19,2	0,08/1,9				
Итого (∑ Y):						10,33		17,72	

Отметим, что в России критерии оценки риска по *LLE* от употребления пищевых продуктов и питьевой воды, несоответствующих санитарно-гигиеническим нормативам, на законодательном, нормативно-правовом и методическом уровнях не разработаны [19]. Однако, зная величину *LLE*, можно рассчитать ущерб [20], выраженный в денежном эквиваленте, наносимый здоровью населения (ущерб от *LLE*):

$$Y = LLE \cdot ССЖ\,. \qquad (3)$$

Подробнее методика расчета данного показателя приведена в [3, 17].

Результаты расчета ущерба от сокращения ожидаемой продолжительности жизни населения Ивановской и Костромской областей, употребляющего в пищу мясо и молоко, загрязненных Pb и Cd, приведены в табл. 3, а родниковой воды – на рис. 1 (б). Отметим, что полученные величины ущербов, являются ориентировочными. В соответствии с классификацией, приведенной в [1], их можно оценить как максимальные (или недопустимые).

Оцененные нами по предложенной схеме величины экономического ущерба от рисков указывают, что масштабы уровня загрязнения мясомолочной продукции в анализируемых хозяйствах Ивановской и Костромской областей относительно незначительны, а современное состояние употребляемой жителями г. Иваново и г. Кохма родниковой воды (без кипячения), может привести к ухудшению их здоровья и, как следствие, к существенному сокращению продолжительности жизни (табл. 2 и рис. 1б).

Предложенный вариант методики по расчету вероятного ущерба от ухудшения качества жизни населения, а именно от употребления мясомолочной продукции, а также перорального употребления предварительно не подготовленной родниковой воды, может быть использован для обоснования затрат на проведение природоохранных мероприятий, а также мер для обеспечения безопасности населения органами, уполномоченными в области защиты здоровья и обеспечения благополучия населения России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Человек-Риск-Безопасность / Под. ред. П.А. Ваганова. С-Пб.: С-Пб. ун-т. 2002. 160 с.;
   Man-Risk-Safety / Ed. P.A. Vaganov. SPb.: St. Petersburg University. 2002. 160 p. (in Russian).
2. Комплексная оценка качества родниковых вод на примере Ивановской области. / Под. ред. С.А. Буймовой, А.Г. Бубнова. Иваново: ИГХТУ. 2012. 463 с.;
   Complex assessment of the quality of spring water on the example of the Ivanovo region. / Ed. S.A. Buiymova, A.G. Bubnov. Ivanovo: ISUCT. 2012. 463 p. (in Russian).
3. **Журавлева Н.И., Гриневич В.И., Бубнов А.Г.** // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2011. № 3 (27). С. 85–93;
   Zhuravleva N.I., Grinevich V.I., Bubnov A.G. // Sovremennye naukoyomkie tekhnologii. Regional'noe prilozhenie. 2011. N 3 (27). P. 85–93 (in Russian).
4. **Рослякова Е.В.** // Здравоохранение Российской Федерации. 2009. № 3. С. 30–34;
   Roslyakova E.V. // Zdravokhranenie Rossiiyskoiy Federatsii. 2009. N 3. P. 30–34 (in Russian).
5. **Buymova S.A.** Assessing the quality of Russia's spring water / S.A. Buyimova, A.G. Bubnov // Water 21. 2012. August. P. 74.
6. **Бубнов А.Г., Буймова С.А., Костров В.В., Куприяновская А.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 8. С. 86–92;
   Bubnov A.G., Buymova S.A., Kostrov V.V., Kupriyanovskaya A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 8. P. 86–92 (in Russian).
7. **Бубнов А.Г., Буймова С.А.** // Методы оценки соответствия. 2012. № 9. С. 25–33;
   Bubnov A.G., Buiymova S.A. // Metody otsenki sootvetstviya. 2012. N 9. P. 25–33 (in Russian).
8. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества;
   SanPiN 2.1.4.1074-01.Potable water. Hygienic requirements to quality of water of centralized systems of drinking water supply. Quality check (in Russian).
9. СанПиН 2.1.4.1175-02. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников;
   SanPiN 2.1.4.1175-02. Hygienic requirements to quality of water of not centralized water supply. Sanitary protection of sources (in Russian).
10. СанПиН 2.3.2.560-96. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов;
    SanPiN 2.3.2.560-96.Hygienic requirements to quality and safety of food raw materials and foodstuffs (in Russian).
11. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов;
    GOST 26929-94. Raw materials and food products. Preparation of tests. Mineralization for determination of content of toxic elements (in Russian).
12. ГОСТ 30178-96. Сырьё и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов;
    GOST 30178-96. Raw materials and food products. Atomno-absorbtion method of determination of toxic elements (in Russian).
13. Доклад о состоянии и об охране окружающей природной среды Ивановской области в 2010 году. Иваново: Департамент государственного контроля Ивановской области. 2011. 116 с.;
    Report on the state and the protection of the natural environment of Ivanovo region in 2010. Ivanovo: Department of state control of Ivanovo region. 2011. 116 p. (in Russian).
14. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб;
    GOST R 51592-2000. Water. General requirements for sampling (in Russian).
15. ГОСТ Р 51593-2000. Вода питьевая. Отбор проб;
    GOST R 51593-2000. Potable water. Sampling (in Russian).
16. **Журавлёва Н.И., Бубнов А.Г., Гриневич В.И.** // Безопасность в техносфере. 2011. № 3. С. 13–19;
    Zhuravleva N.I., Bubnov A.G., Grinevich V.I. // Bezopasnost v tekhnosphere. 2011. N 3. P. 13–19 (in Russian).
17. **Бубнов А.Г., Буймова С.А.** // Современные наукоёмкие технологии. Региональноеприложение. 2012. № 3. С. 82–89;
    Bubnov A.G., Buiymova S.A. // Sovremennye naukoyomkie tekhnologii. Regional'noe prilozhenie.2012. N 3. P. 82–89 (in Russian).
18. http://www.gks.ru. Регионы России. Социально-экономические показатели за 2003–2008, 2010, 2011 гг.;
    http://www.gks.ru. The Regions of Russia. Social-economic indicators for 2003–2008, 2010, 2011.
19. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду (утв. Главным гос. санитарным врачом РФ 5 марта 2004г.). Р 2.1.10.1920-04;

Guide to assessing the risk to health of the population under the action of chemical substances polluting the environment (approved by the Chief state sanitary doctor of the Russian Federation. March 5. 2004). R 2.1.10.1920-04. (in Russian).
20. Методические рекомендации по анализу и управлению риском воздействия на здоровье населения вредных факторов окружающей среды./ Под. ред. А.А. Быкова, Л.Г. Соленовой, Г.М. Земляной, В.Д. Фурман. М.: АНКИЛ. 1999. 72 с.;
Methodological recommendations on the analysis and risk management of impact on population health of harmful factors of the environment. / Ed. A.A. Bykov, L.G. Solenova, G.M. Zemlyanaya, V.D. Furman. M.: ANKIL. 1999. 72 p. (in Russian).

Кафедра промышленной экологии

УДК 665. 662. 3. + 66. 061. 5: 669. 28

М.З. Зарифянова*,, И.Ш. Хуснутдинов*,**, И.В. Аристов**, П.И. Грязнов*, С.Д. Вафина**, А.В. Константинова****

НЕФТЯНЫЕ СУЛЬФОКСИДЫ. СООБЩЕНИЕ 1. УСТАНОВЛЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЗАРЯДА НА АТОМЕ КИСЛОРОДА ЭКСТРАГЕНТА И ЕГО ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

(*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН,
** Казанский национальный исследовательский технологический университет)
e-mail: pavelgr@iopc.ru, zmuslimaz@mail.ru

Методами квантово-химического расчета MNDO и B3LYP/6-31G(d,p) определены заряды на атомах в молекулах ацетофенона, трибутилфосфата, циклических сульфоксидов и показано, что в молекулах циклических сульфоксидов наблюдается наибольшая величина отрицательного заряда на атоме кислорода. Установлена корреляционная зависимость между зарядом на атоме кислорода экстрагента и его экстракционной способностью.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, заряд на активном атоме, экстракционная способность, сульфоксиды, молибден

Одним из наиболее перспективных экстрагентов цветных металлов являются нефтяные сульфоксиды (НСО) [1]. Наиболее технологичным способом получения этих экстрагентов является окисление сульфидов, присутствующих в дистиллятных фракциях, и выделение из оксидата нефтяных сульфоксидов. Однотипность состава сульфидов среднедистиллятных фракций различных нефтей облегчает освоение их в качестве сырья для получения концентратов сульфоксидов. В процессе окисления структура молекулы сульфида не изменяется, к атому серы присоединяется один атом кислорода, образуя группу >S=O, происходит смещение электронной плотности на кислород, вызывающей повышение экстракционной активности молекулы сульфоксида [2].

Образец НСО-1 получен окислением пероксидом водорода концентрата сульфидов [3], приготовленного предварительной экстракцией дизельной фракции 190-360 ºС арланской нефти серной кислотой. Содержание сульфоксидной серы в образце НСО-1 составляет 7,11 % мас. Образец НСО-2 получен окислением гидропероксидом этилбензола сульфидов дизельной фракции 240-360 ºС смеси западно-сургутской и высокосернистой татарстанской нефтей с последующим извлечением сульфоксидов из оксидата метиловым эфиром пропиленгликоля [4]. Содержание сульфоксидной серы в образце НСО-2 – 8,1 % мас. Образец НСО-3 получен окислением пероксидом водорода сульфидов дизельной фракции 225-350 ºС ашальчинского природного битума с последующим извлечением сульфоксидов из оксидата изопропиловым спиртом [5]. Содержание сульфоксидной серы в образце НСО-3 – 8,68 % мас.

Для извлечения молибдена из солянокислых растворов использовались растворы НСО в полиалкилбензольной фракции (ПАБ), растворы ацетофенона и трибутилфосфата в керосине. В качестве разбавителя НСО можно также использовать керосин с добавкой высших жирных спиртов не менее 20 % об. Результаты экстракции приведены в табл. 1. Сравнение экстракционной способности экстрагентов по отношению к молибдену показало более высокую эффективность нефтяных сульфоксидов по сравнению с трибутилфосфатом и ацетофеноном [6].

Таблица 1

Экстракция молибдена из солянокислых растворов различными экстрагентами (концентрация молибдена в исходном растворе, C^o_{Mo} 900 мг/л)

***Table 1.* Extraction of molybdenum from hydrochloric acid solutions by different extractants (the concentration of molybdenum in the initial solution is C^o_{Mo} -900 mg/l)**

№	Экстрагенты, % об.	$C^э_{Mo}$ в экстракте, мг/л	Степень извлечения Mo, %
1	Ацетофенон 100 %	852	94,7
2	Ацетофенон (80 %) + керосин	725	80,5
3	Трибутилфосфат (10 %) + керосин	816	90,7
4	Образец НСО-1 (10 %) + ПАБ	892	99,1
5	Образец НСО-2 (10 %) + ПАБ	882	98,0
6	Образец НСО-3 (10 %) + ПАБ	891	99,0

Таблица 2

Ацетофенон: дипольный момент (μP), рассчитанный квантово-химическими методами, и его отклонение от экспериментальной величины (Δ μ = 3,02 D - μP)

***Table 2.* Acetophenone: the dipole moment (μP) calculated with quantum-chemical methods and its deviation from the experimental value (Δ μ = 3,02 D - μP)**

№	Метод/базис	μ^P, D	Δ μ, D
1	MNDO	1,063	1,957
2	b3lyp/sto-3g	1,754	1,265
3	B3LYP/3-21G	2,862	0,159
4	B3LYP/6-31G	3,361	-0,341
5	B3LYP/6-31G(d,p)	2,983	0,037
6	B3LYP/6-31G(3df,2p)	3,162	-0,142
7	B3LYP/6-31G(3df,3pd)	3,175	-0,155
8	B3LYP/6-31+G(d,p)	3,285	-0,265
9	B3LYP/6-31+G(3df,2p)	3,179	-0,159
10	B3LYP/6-31+G(3df,3pd)	3,184	-0,164

Анализ данных табл. 1 показывает, что на свойства НСО, как экстрагентов молибдена, не оказывают влияния исходное сырье и технология их получения; при этом степень извлечения молибдена при одноступенчатой экстракции составляет 98-99,1 %.

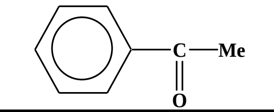
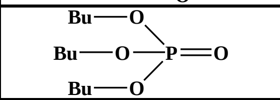
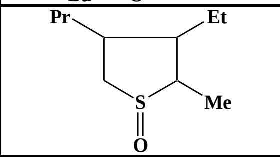
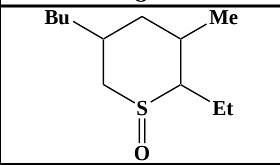
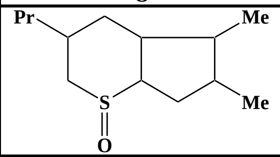
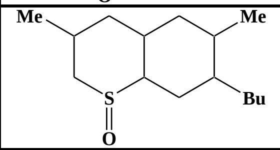
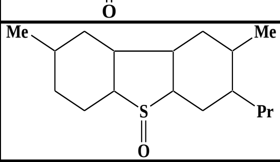
Известно [2], что экстракционная способность экстрагентов определяется строением молекулы, распределением электронной плотности, и, в конечном итоге, величиной отрицательного заряда на атоме кислорода.

С целью выбора оптимального метода для расчетов значений зарядов на атомах экстрагентов были рассчитаны значения дипольного момента (μ^P) ацетофенона и определено отклонение (Δ μ) вычисленных значений от экспериментальной величины (μ 3,02 D [7]). Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 3

Заряды на атомах молекул экстрагентов, рассчитанные квантово-химическими методами *MNDO* и *B3LYP/6-31G(d,p)*

Table 3.* Charges on atoms of molecules of extractants calculated with quantum-chemical methods *MNDO* and *B3LYP/6-31G(d,p)

№	Структурная формула	Заряд на атоме (*транс-*/*цис-*изомеры), ē *MNDO* C, P, S	*MNDO* O	*B3LYP/ 6-31G(d,p)* C, P, S	*B3LYP/ 6-31G(d,p)* O
1		0,259	-0,280	0,393	-0,454
2		1,396	-0,640	1,235	-0,557
3		0,923	-0,718	0,747 0,748	-0,639 -0,647
4		0,918 0,920	-0,718 -0,720	0,751 0,768	-0,644 -0,653
5		0,932	-0,719 -0,721	0,756 0,774	-0,647 -0,663
6		0,922 0,928	-0,718 -0,719	0,751 0,776	-0,641 -0,661
7		0,942	-0,718	0,742 0,766	-0,635 -0,653

Минимальное значение отклонения Δ μ, 0,037 D, было получено при расчетах квантово-химическим методом функционала плотности *B3LYP* с неэмпирическим базисом *6-31G(d,p)*, пакет программ Gaussian-03. Метод *B3LYP/6-31G(d,p)* прошел значительную апробацию [8-10] и является основой современных методов, дающих наиболее точные значения энергий и зарядов.

Методами *MNDO* и *B3LYP/6-31G(d,p)* были рассчитаны заряды на атомах в молекулах ацетофенона, трибутилфосфата, сульфоксидов. В ряду сульфоксидов были выбраны моно-, би- и трициклические сульфоксиды с C_1-C_4 алкильными заместителями в различных положениях по отношению к атому серы, соответствующие по структуре нефтяным сульфидам, представленным в дизельных фракциях [11]. Нефтяные сульфоксиды и индивидуальные циклические сульфоксиды проявляют близкую по величине экстракционную способность по отношению к цветным металлам [12]. В табл. 3 приведены значения зарядов на атоме кислорода и атомах углерода, фосфора, серы, связанных с атомом кислорода в молекулах экстрагентов.

В результате квантово-химических расчетов, выполненных методами *MNDO* и *B3LYP/6-31G(d,p)*, показано, что заряд на атоме кислорода в молекулах сульфоксидов имеет большее отрицательное значение по сравнению с зарядом на атоме кислорода в молекулах ацетофенона и трибутилфосфата.

Сравнение данных по экстракционной способности экстрагентов и величин зарядов на атомах в их молекулах, представленных в табл. 1, 3 показывает, что сульфоксиды, обладающие более высоким значением заряда на атоме кислорода, являются более эффективными экстрагентами по отношению к молибдену.

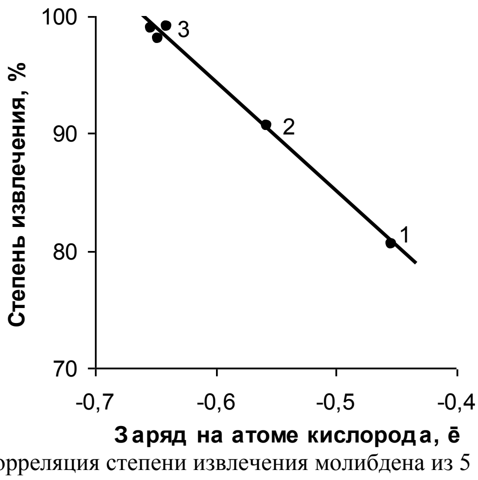


Рис. Корреляция степени извлечения молибдена из 5 М солянокислого раствора и заряда на атоме кислорода в молекулах экстрагентов: *1* – ацетофенон, *2* – трибутилфосфат, *3* – нефтяные сульфоксиды

Fig. Correlation of extraction degree of molybdenum from 5 M hydrochloric acid solution and the charge on the oxygen atom in molecules of extractants: *1* - acetophenone, *2* - tributyl phosphate, *3* - oil sulfoxides

На рисунке представлена корреляционная зависимость степени извлечения молибдена и заряда на атоме кислорода экстрагента, рассчитанного квантово-химическим методом *B3LYP/6-31G(d,p)*.

Сопоставление данных по степени извлечения молибдена и рассчитанных величин зарядов на атоме кислорода экстрагента показывает, что существует корреляционная зависимость между зарядом на атоме кислорода экстрагента и его экстракционной способностью. Полученные зависимости могут быть использованы для выбора эффективных экстрагентов для извлечения цветных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шарипов А.Х.** // Нефтехимия. 2004. Т. 44. Вып. 1. С. 3-10; **Sharipov A.Kh.** // Neftekhimiya. 2004. V. 44. N 1. P. 3-10 (in Russian).
2. **Розен А.М., Муринов Ю.И., Никитин Ю.Е.** // Радиохимия. 1970. Т. 12. Вып. 2. С. 355-361;
Rozen A.M., Murinov Yu.I., Nikitin Yu.E. // Radiokhimiya. 1970. V. 12. N 2. P. 355-361 (in Russian).
3. **Загряцкая Л.М., Земцов В.П., Масагутов Р.М.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 1973. Вып. 2. С. 39–42;
Zagryatskaya L.M., Zemtsov V.P., Masagutov R.M. // Neftepererabotka i Neftekhimiya. 1973. N 2. P. 39-42 (in Russian).
4. **Харлампиди Х.Э., Зарифянова М.З., Чиркунов Э.В., Мирошкин Н.П., Хисматуллина Г.Р., Ильясова Г.Р., Мустафин Х.В., Крохин Ю.В., Шепелин В.А., Сафин Д.Х.** Патент РФ № 2144916. 2000.
Kharlampidi Kh.E., Zarifyanova M.Z., Chirkunov E.V., Miroshkin N.P., Khismatullina G.R., Il'yasova G.R., Mustafin Kh.V., Krokhin Yu.V., Shepelin V.A., Safin D.Kh. RF Patent N 2144916. 2000. (in Russian).
5. **Козин В.Г., Дияров И.Н., Комлева Л.Э., Веселкова Л.Б., Окружнов М.А., Бурмистрова Т.П., Масагутов Р.М., Шарипов А.Х., Емекеев А.А., Колычев В.М.** А.С. 1162182 РФ // Б.И. 1985. № 22. С. 237;
Kozin V.G., Diyarov I.N., Komleva L.E., Veselkova L.B., Okruzhnov M.A., Burmistrova T.P., Masagutov R.M., Sharipov A.Kh., Emekeev A.A., Kolychev V.M. RF invention certificate 1162182 B.I. 1985. N 22. P. 237. (in Russian).
6. **Зарифянова М.З., Константинова А.В., Николаева Е.В., Харлампиди Х.Э.** // Вестник Казан. технолог.ун.-та. 2006. Вып. 1. С. 198-201;
Zarifyanova M.Z., Konstantinova A.V., Nikolaeva E.V., Kharlampidi Kh.E. // Vestn. Kazan. Tekhnol.Univ. 2006. N 1. P. 198-201 (in Russian).
7. **Рабинович В.А., Хавин З.Я.** Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1977. 127 с.;
Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Short chemical handbook. L.: Khimiya. 1977. 127 p. (in Russian).
8. **Храпковский Г.М., Чачков Д.В., Шамов А.Г.** // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 1835-1841;
Khrapkovskiy G.M., Chachkov D.V., Shamov A.G. // Zhurn. Obshcheiy. Khim. 2004. V. 74. N 11. P. 1835-1841 (in Russian).
9. **Михайлов О.В., Чачков Д.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 3-6;
Michaiylov O.V., Chachkov D.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 3-6 (in Russian).
10. **Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J.** // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. N 42. P. 10439-10452.

11. **Файзрахманов И.С., Шарипов А.Х.** Получение нефтяных серосодержащих реагентов для гидрометаллургии. Уфа. 2000. 88 с.;
Faiyzrakhmanov I.S., Sharipov A.Kh. The obtaining oil sulfur containing reagents for hydrometallurgy. Ufa. 2000. 88 p. (in Russian).
12. **Розен А.М., Муринов Ю.И., Никитин Ю.Е.** // Радиохимия. 1972. Т. 14. Вып. 5. С. 754-755;
13. **Rozen A.M., Murinov Yu.I., Nikitin Yu.E.** // Radiokhimiya. 1972. V. 14. N 5. P. 754-755 (in Russian).

УДК 544.354-128:539.266

О.В. Гречин*, П.Р. Смирнов, В.Н. Тростин****

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА И НИТРАТА ЛАНТАНА

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

Представлена интерпретация рентгенодифракционных данных для водных растворов хлорида и нитрата лантана в широкой области концентраций. Происхождение малоугловых максимумов интенсивности объясняется проявлением межионных расстояний, последовательно изменяющих вклады при разбавлении.

Ключевые слова: водные растворы лантанидов, структура, рентгенодифракционный анализ, малоугловые пики, функции радиального распределения

ВВЕДЕНИЕ

Растворы солей лантана до сих пор являются интенсивно изучаемыми объектами посредством разнообразных структурных методов. При этом, по сравнению с другими представителями лантанидного ряда, именно для растворов лантана имеется наибольшее количество публикаций. В основном, приводимые результаты касаются параметров ближнего окружения катиона. Из всей совокупности отчетов предварительно можно обозначить интервал значений координационного числа (КЧ) для иона лантана, располагающийся в пределах от восьми до двенадцати [1-9]. В тоже время следует отметить, что сформировалось статическое представление о модели его гидратного окружения, основанное на наиболее вероятном значении КЧ лантана, равным девяти, описываемой в виде тригональной триграненцентрированной призмы, при этом расстояния от иона до вершинных и экваториальных молекул воды различны [10-14].

Отмечаемой особенностью в первичных рентгенодифракционных данных на растворах лантанидов, и лантана в частности, является наличие максимумов интенсивности в области малых углов рассеяния (до 10 нм$^{-1}$), так называемых предпиков [11,13,15]. Проявление таких пиков отражает сравнительно дальнюю упорядоченность в растворах. Для оценки расстояний предполагаемых взаимодействий, исходя из положения предпиков, ранее была предложена формула R=7.725/s (1) [13]. Несмотря на проводимые попытки интерпретации этих максимумов, природа их окончательно не выяснена. Задача, поставленная в данной работе, в первую очередь, состояла в исследовании причин проявления предпиков в дифракционных картинах водных растворов лантана с двумя структурно различными анионами на основе динамики их преобразования в зависимости от концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Близкие к насыщению при 25°C растворы хлорида и нитрата лантана ($LaCl_3{\cdot}13.38H_2O$ и $La(NO_3)_3{\cdot}12.98H_2O$) готовились растворением кристаллогидратов квалификации "х.ч." в подкисленных (0,1 М) растворах соответствующих кислот с целью подавления гидролиза по катиону.

Более разбавленные растворы мольных соотношений соль : вода, равных 1:20, 1:40, 1:80, 1:120 готовились путем последовательного разбавления. Состав всех указанных растворов контролировался в соответствие с известными зависимостями их плотности от концентрации [16, 17].

Рентгенодифракционный эксперимент был проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Mo-*Kα*-излучения (λ=0,07107 нм), монохроматизированного циркониевым *β*-фильтром, в диапазоне углов 4–130° (2Θ) с шагом 0,103° по рентгенооптической схеме Брегга – Брентано. Для съемки растворов использовались специально выполненная глубокая кювета и регулируемый свинцовый экран, установленный над свободной поверхностью жидкости, что позволило удерживать проекцию падающего излучения при малых углах в границах кюветы и отсечь сопутствующее паразитное рассеяние. Интенсивность рассеяния от образцов регистрировалась позиционно-чувствительным детектором VÅNTEC-1 (*Bruker*). Первичные экспериментальные данные сглаживались в программе Origin 7.5 посредством FFT-фильтрации [18], исправлялись на фон и поглощение в образце. При расчете функций радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРР), выражаемых в виде $RDF=4\pi r^2(\rho - \rho_o)$, использовался математический аппарат, реализованный в алгоритме программного пакета KURVLR [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1,2 представлены экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в растворах лантана от значения волнового вектора $s=4\pi\sin\Theta/\lambda$ (2) (кривые интенсивности – КИ). Детальное рассмотрение этих зависимостей позволяет говорить о том, что КИ высококонцентрированных растворов сильно отличаются от КИ разбавленных растворов, что, естественно, отражает принципиальные изменения в структуре растворов, происходящие при разбавлении. При этом для зависимостей рассеяния разбавленных растворов обоих солей (соотношений 1:80 и 1:120) отмечается близкое подобие форм, обусловленное проявлением собственной структуры растворителя. В тоже время зависимости рассеяния для растворов с мольными соотношениями 1:40, а точнее перераспределение интенсивности в пиках, можно рассматривать как свидетельство граничного перехода от структур с недостатком растворителя к структуре разбавленных растворов.

Особый интерес в представляемых кривых заслуживают их начальные участки, а точнее предпики, располагающиеся в области малых углов рассеяния. Для растворов хлорида лантана при их разбавлении от состояния насыщенного раствора до соотношения 1:40 отмечается смещение положения предпиков к меньшим значениям (от 9.50 до 8,23 нм$^{-1}$), а при дальнейшем разбавлении их деградация до слабо выраженного плеча на левом склоне КИ со смещением к бóльшим угловым значениям. Следует сказать, что факт смещения предпиков в сторону малых углов для растворов галогенидов лантана отмечался и ранее [11, 13]. Причину проявления предпиков в картинах рассеяния авторы объясняли устойчивыми межкатионными взаимодействиями. В этом контексте наблюдаемый малоугловой сдвиг вписывался в логику увеличения расстояний катион – катион с ростом содержания воды. В то же время указывается на малую вероятность внутрисферной ассоциации катиона с ионом хлора [20-22]. В отношении интерпретации проявления предпиков на КИ высококонцентрированных растворов наше мнение в общих чертах совпадает с проводимыми ранее объяснениями. В данном случае имеет смысл говорить о некоторой псевдопериодичности распределения катионов и удерживаемого ими координационного окружения из молекул воды и ани-

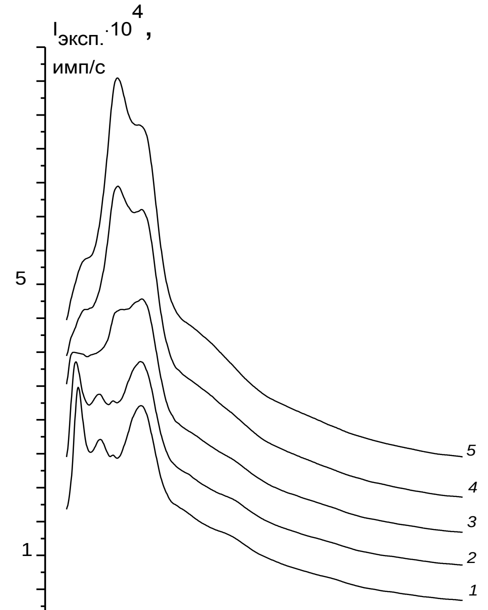


Рис. 1. Экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в растворах хлорида лантана мольных соотношений 1:13.38 (*1*), 1:20 (*2*), 1:40 (*3*), 1:80 (*4*), 1:120 (*5*) от значения волнового вектора *s*. Кривые последовательно смещены на величину 10^4 имп./сек

Fig. 1. Experimental dependences of x-ray scattering intensities in aqueous solutions of lanthanum chloride of molal ratios 1:13.38 (*1*), 1:20 (*2*), 1:40 (*3*), 1:80 (*4*), 1:120 (*5*) on wave vector *s*. Curves are consequently shifted on 10^4 imp/s

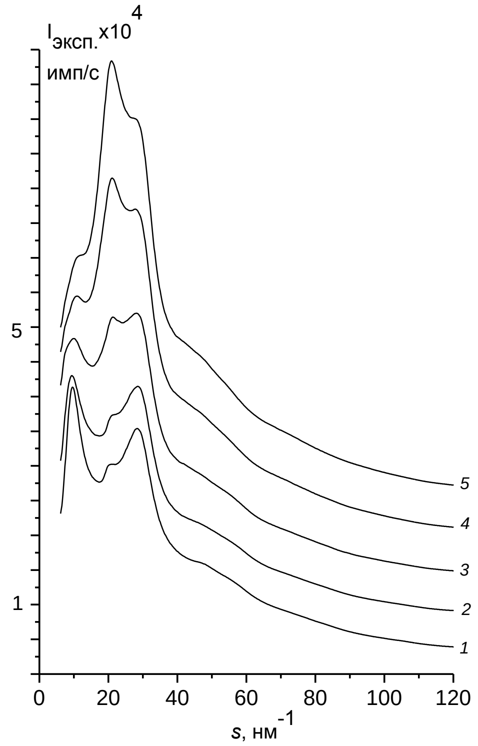


Рис. 2. Экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в растворах нитрата лантана мольных соотношений 1:12.98 (*1*), 1:20 (*2*), 1:40 (*3*), 1:80 (*4*), 1:120 (*5*) от значения волнового вектора *s*. Кривые последовательно смещены на величину 10^4 имп./сек

Fig. 2. Experimental dependences of x-ray scattering intensities in aqueous solutions of lanthanum nitrate of molal ratios 1:12.98 (*1*), 1:20 (*2*), 1:40 (*3*), 1:80 (*4*), 1:120 (*5*) on wave vector *s*. Curves are consequently shifted on 10^4 imp/s

онов в структуре раствора, определяемого, в первую очередь, дефицитом растворителя. Ограниченная возможность для формирования полных гидратных оболочек у анионов позволяет рассматривать их как составные части комплексов катионов, достаточно жестко зафиксированных в определенных положениях на уровне вторых координационных оболочек катионов. Сравнительно узкая форма предпиков свидетельствует о том, что расстояния типа катион-катион и анион-анион имеют близкие значения. При этом естественно ожидаемые, но имеющие меньшие расстояния, катион-анионные взаимодействия находят отражение во вторых пиках на КИ наиболее концентрированных хлоридных растворов.

Наблюдаемое вырождение предпиков до незначительного плеча на КИ разбавленных хлоридных растворов и их смещение свидетельствует о значительном разбросе в межионных расстояниях. Наряду с усиливающимся проявлением сеточной структурной составляющей воды, вокруг ионов (как катионов, так и анионов) формируются полногидратные окружения. При этом в силу бóльшего стехиометрического соотношения анионов по отношению к катионам межанионные расстояния имеют значительно меньшие величины, по сравнению с межкатионными. Поэтому, в силу бóльшей межанионной составляющей в интегральную интенсивность, происходит перетяжка максимумов предпиков к бóльшим значениям s.

При подробном рассмотрении экспериментальных КИ растворов нитрата лантана следует отметить, что незначительное смещение предпика в меньшую сторону наблюдается лишь для раствора с соотношением 1:20, по сравнению с насыщенным раствором (от 9,66 до 9,35 нм$^{-1}$). Далее по мере разбавления наблюдается смещение положения предпиков в бóльшую сторону (до 10,93 нм$^{-1}$ для раствора соотношения 1:120), с соответствующим уменьшением их высоты. Характер подобного смещения недостаточно ясно подтверждает концепцию о преобладающих вкладах в рассеяние от межкатионных расстояний, по сравнению с хлоридными растворами. В тоже время слабый перегиб слева у предпика на КИ раствора 1:40 может свидетельствовать о проявлении межкатионной компоненты. Еще одной отмечаемой деталью являются более широкие основания предпиков для нитратных систем по сравнению с хлоридными. Очевидно, что в данном случае причину подобного наблюдения следует искать в особенностях встраивания нитратного иона в образуемые структуры, обусловленных плоскотреугольным строением этого иона. В частности, из выводов ряда публикаций относительно межионного взаимодействия в лантан-нитратных водных растворах [21,23-26] следует, что в данных системах наличествуют контактные катион-анионные пары. Имеется мнение о наличии в составе катионных комплексов от одного до двух нитратных ионов, координированных как в моно-, так и в бидентатном вариантах [25]. Естественно, что по сравнению с хлоридными растворами структура катионных комплексов в высококонцентрированных нитратных системах представляется более сложной в своей неоднозначности.

От качественного рассмотрения КИ перейдем к интерпретации полученных функций радиального распределения.

На ФРР высококонцентрированных нитратных растворов (рис. 3) первый слабовыделяющийся максимум отмечается при 0.125 нм. Его происхождение связывается только с проявлением расстояний N-O в структуре нитратного иона [27, 28]. К сожалению, следующий за ним максимум при 0.265 нм (для растворов высоких концентраций) и смещающийся при разбавлении до 0.275 нм, исходя из несимметричности его формы, является многосоставным. Данный максимум формируется вкладами от расстояний $O(NO_3^-)$-$O(NO_3^-)$ в структуре нитратного иона (~0.21-0.22 нм), расстояний La^{3+}-$O(H_2O)$ и, возможно, La^{3+}-$O(NO_3^-)$ в первой координационной оболочке катиона (~0.25-0.26 нм), расстояний $O(NO_3^-)$-$O(H_2O)$ и $N(NO_3^-)$-$O(H_2O)$ в ближайшем окружении аниона (~0.28 и ~0.32-0.34 нм), а также ближайших расстояний $O(H_2O)$-$O(H_2O)$ (~0.27-0.29 нм). По этой причине представляется затруднительным физически обоснованно выделить значения координационных чисел ионов и расстояний взаимодействий в их первых координационных оболочках. Третий максимум ФРР при 0.47 нм, не изменяющий положения, отражает расстояния взаимодействий ионов (как катионов, так и анионов) с их вторыми координационными оболочками. Кроме прочего, по мере разбавления и, соответственно, проявления собственной структуры воды в него вкладываются расстояния, образованные ребрами тетраэдрических фрагментов в сетке растворителя. В проявлении уширенной группы с максимумами при 0.67-0.70 нм, имеющей явно сложный состав по типам межчастичных расстояний, в качестве одной из составляющих мы усматриваем отражение расстояний катион-катион. В этой же области следует ожидать и расстояния межанионных взаимодействий.

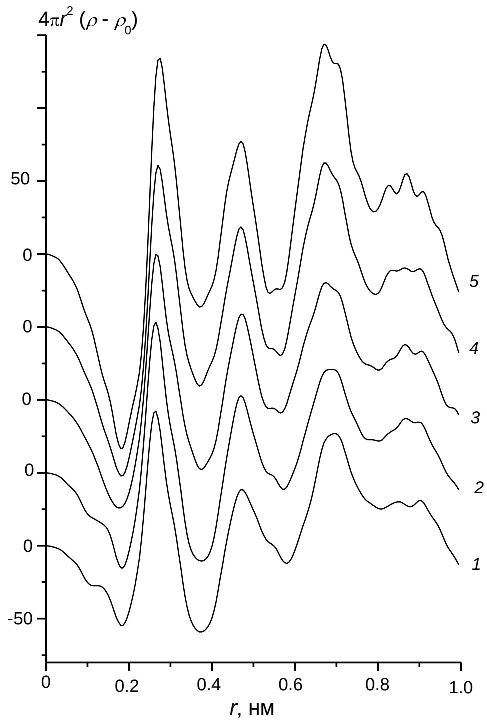


Рис. 3. Функции радиального распределения водных растворов нитрата лантана мольных соотношений 1:12.98 (*1*), 1:20 (*2*), 1:40 (*3*), 1:80 (*4*), 1:120 (*5*). Кривые последовательно смещены на величину 50 единиц

Fig. 3. Radial distribution functions of aqueous solutions of lanthanum nitrate of molal ratios 1:12.98 (*1*), 1:20 (*2*), 1:40 (*3*), 1:80 (*4*), 1:120 (*5*). Curves are consequently shifted on 50 units

Следует сделать замечания по поводу формализма предлагавшейся формулы (1). При ее использовании в отношении насыщенных растворов и растворов соотношений 1:20 получаем ориентировочные значения 0.80-0.81 и 0.83 нм. Величины определяемых этой формулой предположительных межкатионных расстояний в действительности не находят удовлетворительного соответствия с областями электронной плотности на функциях радиального распределения в области от 0.8 – 0.95 нм. К тому же эти области выражены недостаточно интенсивно, чтобы предполагать отражение ими взаимодействий между такими интенсивными рассеивателями излучения, как ионы лантана. В тоже время при сопоставлении КИ насыщенных растворов с расчетными образами дифрактограмм соответствующих солей, кристаллизующихся в триклинной сингонии [29,30], отмечается, что положение отмечаемых предпиков КИ в целом совпадают с наиболее интенсивными линиями дифрактограмм. Происхождение данных линий определяется отражением от кристаллографических плоскостей ((110), (0-11) в $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ и (1-10) в $La(NO_3) \cdot 6H_2O$), образованных ионами лантана. Межплоскостные расстояния, определяемые ими, составляют, соответственно, для хлорида 0.680 и 0.665 нм и 0.670 нм для нитрата, то есть эти значения попадают в области повышенной электронной плотности, наблюдаемые на функциях радиального распределения. Из данного наблюдения напрашивается вывод о том, что более реалистичные оценки межкатионных расстояний, исходя из положения предпиков, следует производить с привлечением формулы Вульфа – Брегга.

ФРР хлоридных растворов лантана представлены на рис. 4. Так же, как и для ФРР нитратных систем, имеющиеся на них группы максимумов рассматриваются нами как многосоставные. Первый максимум при 0.265 нм для насыщенного раствора и закономерно смещающийся до 0.280 нм при конечном разбавлении ответственен за два типа взаимодействий в ближайшем окружении ионов: La^{3+}-$O(H_2O)$ (~0.25-0.27 нм), Cl^--$O(H_2O)$ (~0.31-0.32 нм). Также в его состав входят расстояния прямых контактов $O(H_2O)$-$O(H_2O)$ (~0.29-0.31 нм). Второй максимум ФРР, имеющий тенденцию смещения от 0.490 до 0,470 нм с разбавлением, возможно приписать расстояниям взаимодействий ионов со вторыми координационными оболочками. В случае высококонцентрированных растворов для ионов лантана состав таких оболочек следует рассматривать состоящими, как из молекул воды, так и из хлоридных ионов. Смещение данного пика влево определенно связано с усиливающимся проявлением тетраэдрической упорядоченности воды. Как уже обсуждалось выше, наблюдаемые группы максимумов с основаниями в области ~0.6-0.8 нм можно соотнести с проявлением вклада от межкатионных расстояний. Двугорбая форма пиков, реализуемая с разбавлением, косвенно указывает на проявление межионных составляющих. Кроме прочего, сопоставление ФРР более разбавленных растворов с ФРР для чистой воды, на которой отмечается избыток электронной плотности в этой области, позволяет предположить, что в данных пиках присутствует и структурная составляющая воды.

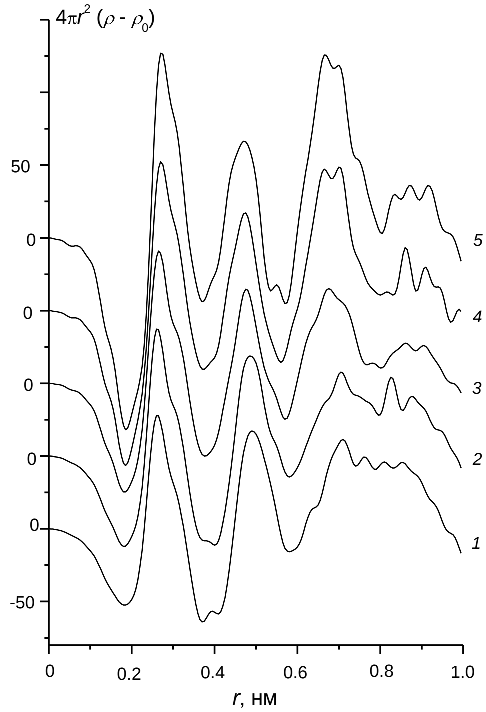


Рис. 4. Функции радиального распределения водных растворов хлорида лантана мольных соотношений 1:13.38 (*1*), 1:20 (*2*), 1:40 (*3*), 1:80 (*4*), 1:120 (*5*). Кривые последовательно смещены на величину 50 единиц

Fig. 4. Radial distribution functions of aqueous solutions of lanthanum chloride of molal ratios 1:13.38 (*1*), 1:20 (*2*), 1:40 (*3*), 1:80 (*4*), 1:120 (*5*). Curves are consequently shifted on 50 units

Областям со сравнительно невысокой электронной плотностью, располагающихся на ФРР в пределах 0.8-1.0 нм, не находится достаточно логичного объяснения.

Подводя итог, можно сказать, что природа малоугловых пиков на КИ определяется совокупностью межионных расстояний, дающих различные вклады в предпики в зависимости от разбавления. Для высококонцентрированных растворов псевдопериодическое распределение катионных комплексов определяет превалирующий вклад от межкатионных расстояний. При разбавлении растворов вследствие образования ионами полногидратных оболочек и локального проявления структуры растворителя межкатионная составляющая размывается усиливающимися вкладами от межанионных и водных взаимодействий. Исходя из этого, оценка межкатионных расстояний возможна лишь для высококонцентрированных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Smith L.S., Wertz D.L.** // J. Am. Soc. 1975. V. 97. N 9. P. 2365-2368.
2. **Smith L.S., Wertz D.L.** // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. N 1. P. 95-98.
3. **Johanson G., Wakita H.** // Inorg. Chem. 1985. V. 25. N 19. P. 3047-3052.
4. **Habenschuss H., Spedding F.H.** // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 8. P. 3758-3763.
5. **Grigoriew H., Siekierski S. //** J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 20. P. 5400-5402.
6. **Meier W., Bopp Ph., Probst M.M., Spohr E., Lin J.I.** // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. N 11. P. 4672-4682.
7. **Solera J.A., Garcia J., Proietti M.G.** // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. N 5. P. 2678-2686.
8. **Ishiguro S.-I., Umebayashi Y., Kato K., Takahashi R., Ozutsumi K.** // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. N 24. P. 3607-3613.
9. **Allen P.G., Bucher J.J., Shuh D.K., Edelstein N.M.,Craig I.** // Inorg. Chem. 2000. V. 39. N 3. P. 595-601.
10. **Näslund J., Lindqvist-Reis P., Persson I., Sandström M.** // Inorg. Chem. 2000. V. 39. N 18. P. 4006-4011.
11. **Alves Marques M., Cabaço I.M., de Barros Marques M.I., Gaspar A.M., de Morais C.M.** // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. N 20. P. 4367-4385.
12. **Anderson A.J., Jayanetti S., Mayanovic R.A., Bassett W.A., I-Ming Chou** // Am. Mineralogist. 2002. V. 87. P. 262-268.
13. **Дорош А.К.** Структура конденсированных систем. Львов: Вища школа. 1981. 176 с.;
Dorosh A.K. Structure of condensed systems. L'vov: Vishcha shkola. 1981. 176 p. (in Russian).
14. **Persson I., D'Angelo P., De Panfilis S., Sandström M., Eriksson L.** // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 3056-3066.
15. **Гречин О.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 42-45;
Grechin O.V., Smirmov P.R., Trostin V.N. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 42-45 (in Russian).
16. **Spedding F.H., Saeger V.W., Gray K.A., Boneau P.K., Brown M.A., DeKock C.W., Baker J.L., Shiers L.E., Herman O.W., Habenschuss A.** // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. N 1. P. 72-81.
17. **Spedding F.H., Shiers L. E., Brown M.A., Derer J.L., Swanson D.L., Habenschuss A.** // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N 11. P. 1087-1096.
18. **Johansson G., Sandström M.** // Chem. Scr. 1973. V. 4. N 5. P. 195.
19. **Mundy W.C., Spedding F.H.** // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. N 5. P. 2183-2190.
20. **Reuben J.** // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N 20. P. 2154-2157.
21. **McCain D.C.** // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42. N 8. P. 1185-1188.
22. **Rinaldi P.L., Khan S.A., Choppin G.R., Levy G.C.** // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. N 5. P. 1350-1351.
23. **Yaita T., Ito D., Tachimori S.** // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. N 20. P. 3836-3891.
24. **Kanno H., Hiraishi J.** // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 13. P. 2787-2792.

25. **Волейшене Б., Волейшис А., Яронис Э.** // Науч. труды вузов Литов. ССР. Ультразвук. 1978. Т. 10. С. 69-72; **Voleiyshene B., Voleiyshis A., Yaronis E.** // Nauch. Trudy Vuzov Litov. SSR. Ultrazvuk. 1978. V. 10. P. 69-72 (in Russian).
26. **Валеев А.Х., Смирнов П.Р., Тростин В.Н., Крестов Г.А.** // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 2. С. 352-356; **Valeev A.K., Smirnov P.R., Trostin V.N., Krestov G.A.** // Zhurn. Phys. Khimii. 1988. V. 62. N 2. P. 352-356 (in Russian).
27. **Vchirawongkwin V., Kritayakornupong C., Tongraar A., Rode B.M.** // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 12527-12536.
28. Pattern 01-084-2192. PDF-2 Database. Release 2008. ICDD.
29. Pattern 00-022-1126. PDF-2 Database. Release 2008. ICDD.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ,
кафедра неорганической химии

УДК 543.57

В.В. Ясинецкий, В.А. Огородников, Ю.В. Матвейчук

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА

(Могилевский государственный университет продовольствия)
e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Термолиз гидроксокарбоната, аморфного и кристаллического гидроксидов цинка исследован методами ТГ/ДТА, ДСК и дополнительно − методом ИК-Фурье-спектроскопии. Определены минимальные температуры разложения, величины тепловых эффектов, что имеет практическое значение при разработке способов получения оксидов цинка.

Ключевые слова: гидроксид цинка, гидроксокарбонат цинка, ИК-Фурье-спектроскопия, термогравиметрия, калориметрия

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка находит применение в качестве катализатора, в керамике, косметической, шинной, лакокрасочной промышленности, электронике, оптике и др. Одним из основных способов получения оксида цинка является термолиз его оксалата, карбоната, гидроксокарбоната, что обусловливает интерес к условиям их термического разложения [1–3]. При выборе варианта регенерации цинка из отходов промышленных производств в качестве исходного соединения для получения оксида цинка может быть его гидроксокарбонат. Предлагаемый нами способ регенерации цинка может быть изменен на конечных стадиях и ZnO можно получать не только из гидроксокарбоната, но и из аморфного либо кристаллического гидроксидов [4, 5].

В литературе недостаточно данных по термическому анализу аморфного и кристаллического гидроксидов цинка. Имеющиеся результаты по температурам разложения гидроксосоединений неоднозначны [6–8], а для аморфного гидроксида практически отсутствуют. В [6] сказано, что аморфный гидроксид цинка превращается в оксид при температуре красного каления. Для практики важно определение минимальных температур разложения гидроксосоединений, поскольку в некоторых способах оксид цинка получают из гидроксосульфата при температурах 900–950°C. С целью снижения температуры обжига осадок гидроксосульфата обрабатывают раствором карбоната или гидрокарбоната аммония с получением гидроксокарбоната цинка, что позволяет снизить температуру обжига до 750°C [8]. Кроме того, практически отсутствуют данные о величинах тепловых эффектов разложения аморфного и кристаллического гидроксидов. Известно, что теплота реакции разложения гидроксокарбоната цинка составляет 127,9 кДж/моль [9].

Цель настоящей работы − определение минимальных температур разложения, величин тепловых эффектов и описание кривых ТГ/ДТА, ДСК гидроксосоединений цинка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований применяли синтетические образцы гидроксидов, полученных по методике [6]. В раствор, содержащий 2,8 г KOH в 50 мл воды, медленно, по каплям, прибавляли 1 н раствор $ZnSO_4$. В результате образуется порошок кристаллического $Zn(OH)_2$ (раствор $ZnSO_4$ приливали к раствору KOH).

Аморфный $Zn(OH)_2$, не содержащий посторонних ионов, получали при добавлении к раствору нитрата цинка гидроксида калия (раствор KOH приливали к $Zn(NO_3)_2$) в количестве меньшем, чем стехиометрическое.

Для получения гидроксокарбоната цинка вливали тонкой струей при постоянном перемешивании раствор 2 масс. ч. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в кипящий раствор 9 масс. ч. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, смесь кипятили 5–10 мин и после отстаивания фильтровали. Осадок промывали декантацией горячей водой до удаления сульфат-ионов (проба с Ba^{2+}) [6].

Осадки гидроксидов и гидроксокарбоната отделяли от раствора на вакуум-фильтре, промывали декантацией и сушили, распределив тонким слоем на чашках Петри, при 36°C и 100°C соответственно. Время сушки составляло 16 часов. Для синтеза гидроксосоединений цинка использовали реактивы квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.».

Синхронный термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили в динамическом режиме на дериватографе NETZSCH STA 409 EP. Диапазон измерений: 20–1000°C. Условия анализов: скорость нагрева 5°C/мин, масса навески 40–80 мг, термопара Pt10%Rh–Pt, атмосфера – воздух, материал тиглей – алунд.

Определение величин тепловых эффектов методом ДТА (табл. 1) проводили по методике [10]. Площадь пиков рассчитывали с помощью прикладной программы NETZSCH Proteus–Thermal Analysis–Version 4.8.1.

Определение величин тепловых эффектов методом ДСК (табл. 1) проводили на калориметре METTLER STAR^{e}SW 9.01 с помощью прикладной программы. Образцы массой 7–11 мг нагревали на воздухе со скоростью 5°C/мин. Диапазон измерений: 30–300°C.

ИК спектры исходных соединений, промежуточных и конечных продуктов их термолиза регистрировались на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в диапазоне волновых чисел 2000–400 см$^{-1}$ и обрабатывались с помощью прикладной программы СпектраЛЮМ (SpectraLUM). Для записи ИК спектров использовалась методика, описанная в [11].

Размер частиц оксида цинка (d_{50} средний диаметр) определяли на лазерном дифрактометре LS-100Q методом динамического светорассеяния в потоке дистиллированной воды. Для предотвращения агрегации частиц использовали ультразвук.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 (кр. 1) видно, что уменьшение массы гидроксокарбоната цинка в интервале температур 50–200°C связано с частичным дегидроксилированием и практически полным удалением координационной воды, при этом потеря массы составляет около 5,5 (до 6,5%). В ИК спектре исходного соединения не зарегистрировано полос, характерных для кристаллизационной воды; в интервале 1000–700 см$^{-1}$ обнаружены полосы, характерные для координационной воды и OH-групп (рис. 2, а). В ИК спектре гидроксокарбоната цинка, выдержанного до постоянной массы при 180 °C (рис. 2, б), исчезают полосы 735, 884, 955 см$^{-1}$ и остаются полосы 710, 838, 1052 см$^{-1}$, характерные для молекулярных либраций OH-групп [7, 12].

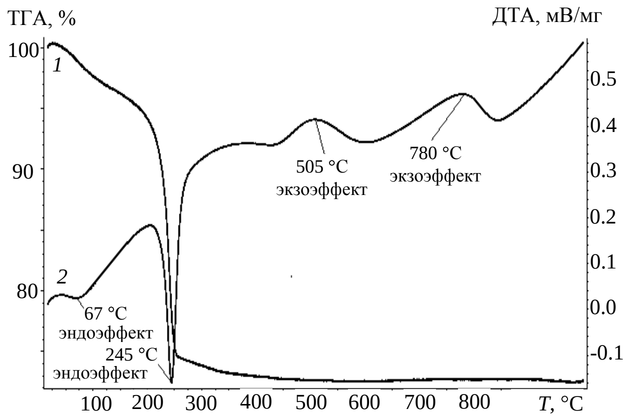


Рис. 1. Кривые ТГ (*1*) и ДТА (*2*) гидроксокарбоната цинка
Fig. 1. TG (*1*) and DTA (*2*) curves of zinc carbonate hydroxide

В интервале температур 200–250°C происходит разложение карбонатной (декарбонизация) и оставшейся гидроксидной составляющей (потеря массы 19–20%), завершающееся при температурах 300–560°C. В интервале температур от 250 до 300–560°C потеря массы составляет около 1,5% (до 3,5%) (рис. 1, кр. 1). Общая потеря массы составляет 27 – 29%.

После прокаливания гидроксокарбоната при 300°C в его ИК спектре (рис. 2, в) обнаружена очень слабая полоса 710 см$^{-1}$, характерная как для координационной воды и OH-групп [7, 12], так и для CO_3-групп [1, 2]. В ИК спектре ZnO, полученного из гидроксокарбоната цинка при 600–700°C, не зафиксировано этих полос. С увеличением температуры обжига исходного гидроксокарбоната (а также гидроксидов) усиливается широкая полоса 600–400 см$^{-1}$, характерная для валентных колебаний связи Zn–O.

Разложение гидроксокарбоната цинка сопровождается эндотермическими эффектами (рис.

1, кр. 2) с пиками при 67°С (очень слабый эффект) и 245°С и экзотермическими эффектами с пиками при 505°С и 780°С. На кривой ДСК (рис. 3, а) разложение гидроксокарбоната цинка представляет собой одностадийный процесс с эндоэффектом при 246°С.

Полученные результаты согласуются с данными [1], где интенсивное разложение гидроксокарбоната состава $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ происходит при температуре более 200°С и завершается при 350°С. Общая потеря массы составила 25,88%. В [2] процесс термолиза гидроксокарбоната цинка представлен следующим образом: при 22–177°С происходит процесс дегидратации (потеря массы 1,6%), при 177–245°С – дегидроксилирования и декарбонизации (22,5%), при 245–367 и 245–546°С – декарбонизации (1,7%).

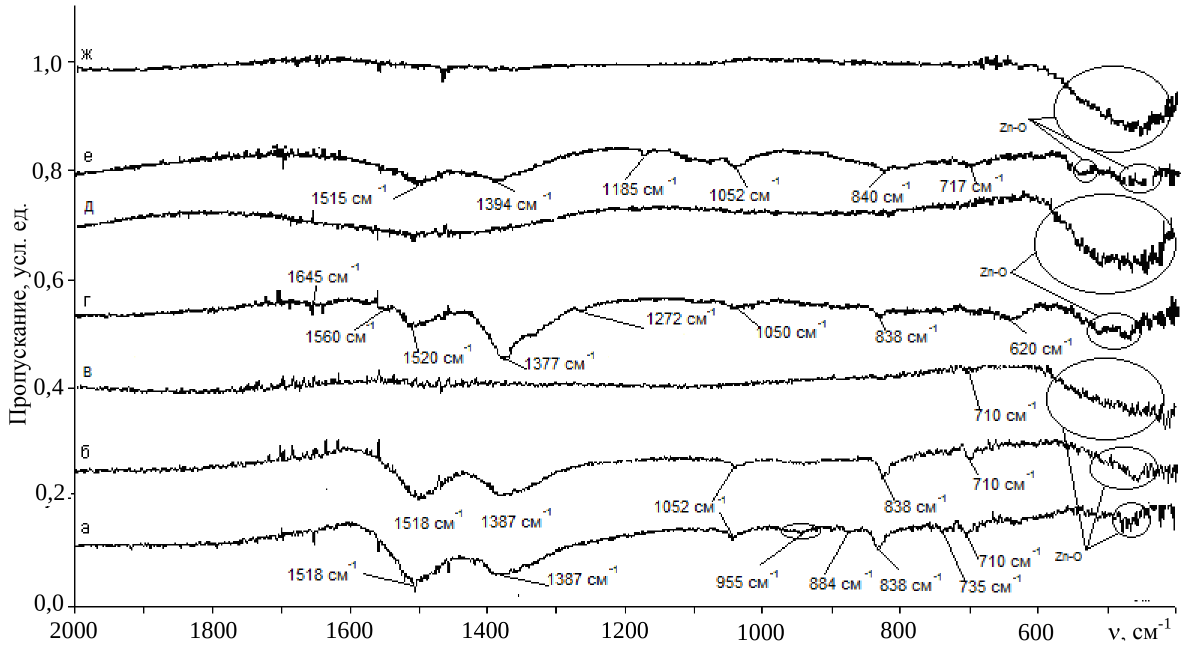


Рис. 2. ИК спектры: а, г, е– исходных гидроксокарбоната, аморфного и кристаллического $Zn(OH)_2$ соответственно; б – продукта термолиза гидроксокарбоната при 180°С; в, д, ж – продуктов термолиза гидроксокарбоната, аморфного и кристаллического $Zn(OH)_2$, соответственно, при 300°С

Fig. 2. IR spectra: а, г, е – zinc carbonate hydroxide, amorphous and crystalline $Zn(OH)_2$ respectively; б – product of thermal decomposition of zinccarbonate hydroxide at 180°С; в, д, ж – products of thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide, amorphous and crystalline $Zn(OH)_2$, respectively at 300°С

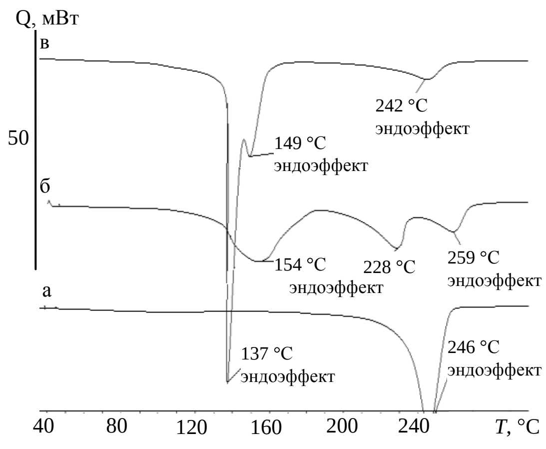


Рис. 3. Кривые ДСК: а – гидроксокарбоната цинка, б – аморфного $Zn(OH)_2$, в – кристаллического $Zn(OH)_2$

Fig. 3.Curves of DSC: а − zinc carbonate hydroxide, б− amorphous $Zn(OH)_2$, в− crystalline $Zn(OH)_2$

В спектрах аморфного и кристаллического гидроксидов, гидроксокарбоната цинка полосы 453, 485, 492, 523, 527, 556, 600 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связи Zn-O, Zn-OH. Полосы 1520 и 1560 $см^{-1}$ являются характерной особенностью ромбической структуры $Zn(OH)_2$ [7, 13]. Полосы 620, 838, 1050, 1272, 1377 $см^{-1}$ относятся к либрационным и деформационным колебаниям воды и OH-групп [7, 12, 13].

Термолиз аморфного $Zn(OH)_2$ (рис. 4, а, кр. 1) протекает ступенчато при температурах 40–130°С, 130–180°С, 180–300°С. В интервале температур 300–700°С разложение вещества замедляется (потеря массы около 3–3,5%). Общая потеря массы составляет 30,5–32,5%. В ИК спектре исходного аморфного гидроксида обнаружена слабая полоса 1645 $см^{-1}$, характерная для кристаллизационной воды [7,12] (рис. 2, г). В спектрах аморфного гидроксида, прокаленного при температуре 300°С, обнаружена широкая полоса 1700–1300 $см^{-1}$, которая указывает на присутствие остаточных количеств гидроксида (рис. 2, д).

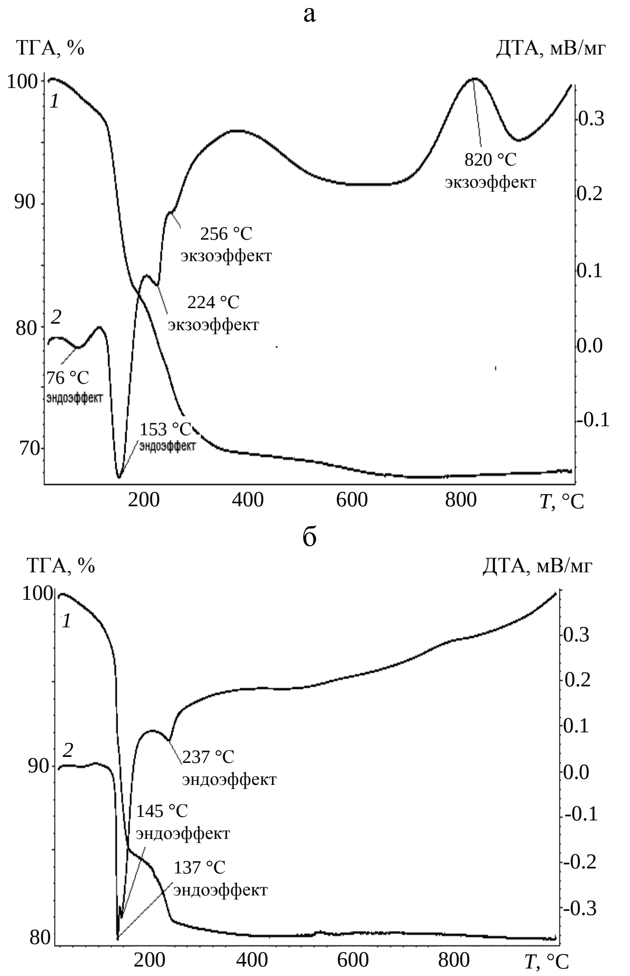


Рис. 4. Кривые ТГ (*1*) и ДТА (*2*) аморфного (а) и кристаллического (б) $Zn(OH)_2$

Fig. 4. TG (*1*) and DTA (*2*) curves of amorphous $Zn(OH)_2$ (a) and crystalline $Zn(OH)_2$ (б)

Термолиз аморфного $Zn(OH)_2$ сопровождается эндотермическими эффектами (рис. 4, а, кр. 2) при температурах 76, 153, 224, 256°С. Зафиксирован экзоэффект при 820°С. Из кривой ДСК (рис. 3, б) видно, что разложение аморфного $Zn(OH)_2$ сопровождается эндоэффектами при температурах 154, 228, 259°С.

Разложение кристаллического $Zn(OH)_2$ (рис. 4, б, кр. 1) протекает ступенчато при температурах 50–135, 135–160, 160–250°С. При температуре 250°С потеря массы составляет 19–20%, а в диапазоне от 250°С до 400–480°С – около 1,5%. Общая потеря массы составляет 20,5–21,5%. При температурах 160–200°С наблюдалось замедление процесса разложения. В ИК спектрах исходного гидроксида не обнаружено полос, характерных для кристаллизационной воды. Зарегистрированы полосы 717, 840, 1052, 1185, 1394, 1515 $см^{-1}$, относящиеся к либрационным и деформационным колебаниям воды или ОН-групп (рис. 2, е). В ИК спектрах кристаллического $Zn(OH)_2$, прокаленного при 300°С, исчезают полосы, характерные для ОН-групп (рис. 2, ж).

Термолиз кристаллического $Zn(OH)_2$ сопровождается эндоэффектами (рис. 4, б, кр. 2) при 137, 145 и 237°С, экзоэффекты отсутствуют. На отсутствие кристаллизационной воды указывает то, что до 125°С на кривой ДТА отсутствуют тепловые эффекты. Из кривой ДСК (рис. 3, в) видно, что разложение кристаллического $Zn(OH)_2$ протекает в три стадии и сопровождается эндоэффектами при 137, 149 и 242°С.

Согласно [7] разложение $Zn(OH)_2$ протекает в одну стадию и сопровождается эндоэффектом при 228°С. В ИК спектрах ZnO, полученного из кристаллического $Zn(OH)_2$ при 400, 500, 600, 700°С, наблюдаются полосы в области 1300–1050 $см^{-1}$, характерные для кристаллической фазы или упорядоченных группировок ZnO_4 (ZnO_6) [1,7, 12−14]. Величины тепловых эффектов разложения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Величины тепловых эффектов

***Table 1*. The values of heat effects**

Вещество	Величина теплового эффекта, кДж/кг (ДСК)	Величина теплового эффекта, кДж/кг (ДТА)
Гидроксокарбонат	441±6	535±21
Крист. $Zn(OH)_2$	436±4	446±18
Аморфный $Zn(OH)_2$	411±4	421±34

Особенности термолиза обусловлены наличием в структуре различных типов воды: неструктурной в виде молекул H_2O и, главным образом, структурной в форме ОН-групп. При наличии структурной воды температурный интервал разложения соединений сдвигается в высокотемпературную область. Термолиз аморфного $Zn(OH)_2$, в ИК спектре которого зарегистрированы полосы, характерные для структурной воды (полосы 655, 710, 753, 840, 1052, 1272, 1340, 1382, 1457 $см^{-1}$ характерны для либрационных и деформационных колебаний ОН-групп) завершается только при 700°С, причем потеря массы в интервале 300–700°С невелика, около 3–3,5% («хвост»). Наблюдаемый результат согласуется с литературными данными [7], где сказано, что в структуре гидроксидов вода в виде ОН-групп может удерживаться при 700–750°С.

Наличие на кривых ДТА гидроксокарбоната, аморфного $Zn(OH)_2$ экзоэффектов может быть связано с переходом оксида цинка из аморфного в кристаллическое состояние, либо с укрупнением (спеканием) частиц [15]. Однако, результаты исследования распределения частиц оксида цинка по размерам (табл. 2) показали, что при увеличении температуры обжига их размер уменьшается, поэтому объяснить появление экзо-эффектов спеканием нельзя.

Таблица 2

Значения среднего диаметра d_{50} оксида цинка

***Table 2*. The mean diameter d_{50} of zinc oxide**

Вещество	Температура обжига, °С						
	300	400	500	600	700	800	900
	d_{50}, мкм						
Гидроксо-карбонат	3,3	2,9	2,4	2,0	2,0	0,9	0,7
Крист. $Zn(OH)_2$	-	1,7	1,7	1,8	1,3	0,6	0,5
Аморф. $Zn(OH)_2$	-	-	-	-	0,6	0,6	0,5

Также проводились дополнительные исследования по влиянию продолжительности сушки на температуру полного разложения гидроксосоединений цинка. Было установлено, что она оказывает заметное влияние на температуру разложения только аморфного $Zn(OH)_2$. При увеличении времени его сушки до 23 часов полное разложение вещества наступает только при 870°С, что для практических целей невыгодно.

ВЫВОДЫ

Гидроксокарбонат и кристаллический $Zn(OH)_2$ предпочтительны для получения оксида цинка из-за относительно низких температур полного разложения: 300 и 400°С соответственно. Полученные методами ДТА и ДСК тепловые эффекты реакций разложения кристаллического и аморфного $Zn(OH)_2$ согласуются. Описаны кривые ТГ, ДТА, ДСК разложения гидрокосоединений цинка и установлено, что разложение гидроксидов цинка представляет собой многостадийный процесс с эндо- и экзотермическими эффектами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kanari N., Mishra D., Gaballah I., Dupre B.** // Thermochimica Acta. 2004. V. 410. P. 93-100.
2. **Ray L. Frost, Hales Matthew C., Martens Wayde N., Vagvolgyi V., Kristof J., Horvath E.** // J. Thermal Anal. Calorimetry. 2008. V. 92. N 3. P. 911-916.
3. **Добрыднев С.В., Капаев Г.И., Замуруев О.В., Бесков В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 25-28;
Dobrydnev S.V., Kapaev G.I., Zamuruev O.V., Beskov V.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 6. P. 25-28 (in Russian).
4. **Матвейчук Ю.В., Оботуров А.В., Ясинецкий В.В.** // Хим. волокна. 2011. № 3. С. 53-56;
Matveiychuk Yu.V., Oboturov A.V., Yasinetskiy V.V. // Khim. volokna. 2011. N 3. P. 53-56 (in Russian).
5. **Матвейчук Ю.В.** Химия процессов регенерации сульфидных и карбонатных отходов цинка. Дис. … магистр. хим. наук. Могилев: Мог. гос. ун-т продовольствия. 2010. 72 с.;
Matveiychuk Yu.V. Chemistry of regeneration processes of sulphide and carbonate wastes of zinc. Dissertation for Master degree on chemical sciences. Mogilev: Mogilev State food-stuffs University. 2010. 72 p. (in Russian).
6. **Карякин Ю.В., Ангелов И.И.** Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 408 с.;
Karyakin Yu.V., Angelov I.I. The pure chemical compounds. M.: Khimiya. 1974. P. 408 (in Russian).
7. **Чалый В.П.** Гидроокиси металлов (закономерности образования, состав, структура и свойства). Киев: Наукова думка. 1972. 158 с.;
Chalyi V.P. Metal hydroxides (regularities of formation, composition, structure and properties). Kiev: Naukova dumka. 1972. P. 158 (in Russian).
8. **Воропанова Л.А., Баратов Л.Г.** // Вестник Владикавказского научного центра. 2009. Т. 9. № 3. С. 59- 63;
Voropanova L.A., Baratov L.G. // Vestnik Vladikavkazskogo nauch. tsentra. 2009. V. 9. N 3. P. 59-63 (in Russian).
9. **Książek K., Waske S., Gorecki T., Gorecki Cz.** // J. Physics: Conference Series. XIII Int. Seminar on Physics and Chemistry of Solids. 2007. V. 79. P. 1-6.
10. **Уэндландт У.** Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 527 с.;
Wendlandt U. Thermal methods of analysis. M.: Mir. 1978. P. 527 (in Russian).
11. **Максе Л.П., Томов А.В., Марков П.И.** Патент BY № а20071435. 2009;
Maxe L.P., Tomov A.V., Markov P.I. BY Patent N a20071435. 2009 (in Russian).
12. **Полторак О.М., Ковба Л.М.** Физико-химические основы неорганической химии. М.: МГУ. 1984. 288 с.;
Poltorak O.M., Kovba L.M. Physical-chemical bases of inorganic chemistry M.: MGU. 1984. P. 288 (in Russian).
13. **Беньяш Е.Я., Булахова В.И., Вершинина Ф.И., Шокарев М.М.** // Журн. неорг. химии. 1981. Т. 26. Вып. 6. С. 1646-1650;
Ben´yash E.Ya., Bulak hova V.I., Vershinina F.I., Shokarev M.M. // Zhurn. Neorg. Khimii 1981. V. 26. N 6. P. 1646-1650 (in Russian).
14. **Уэллс А.Ф.** Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир. 1987. С. 696;
Wells A.F. Structural inorganic chemistry. V. 2. M.: Mir. 1987. C. 696 (in Russian).
15. **Соколов П.С., Баранов А.Н., Алиханян А.С., Никитин М.И., Доброхотова Ж.В**. // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52. № 12. С. 2080-2084;
Sokolov P.S., Baranov A.N., Alikhanyan A.S., Nikitin M.I., Dobrokhotova Zh.V. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2007. V. 52. N 12. P. 2080-2084 (in Russian).

Кафедра химии

УДК 547.979.733

О.В. Малкова, В.Г. Андрианов

КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛКИЛФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНОВ С АЦЕТАТОМ ЦИНКА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

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

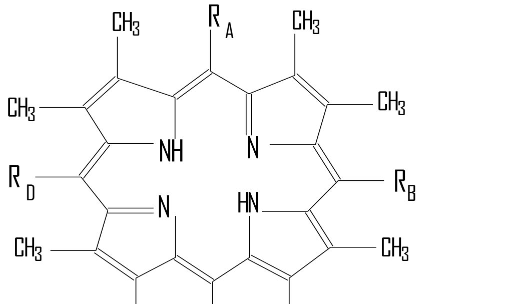
Проведено исследование кинетики комплексообразования 5,10-ди-(3,5-ди-tBu) октаметилпорфина, 5,10,15-три-(3,5-ди-tBu)октаметилпорфина, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-tBu)октаметилпорфина, тетра-4-(tBu)фталоцианина с ацетатом цинка в среде ацетонитрила. Рассчитаны эффективные константы скорости реакции и кинетические параметры процесса (энергия активации и энтропия переходного состояния).

Ключевые слова: алкилфенилпорфирин, комплексообразование, ацетонитрил, ацетат цинка

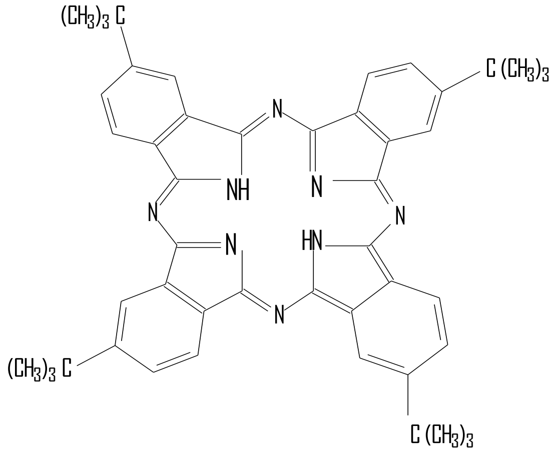
Особенностью реакций образования металлопорфиринов является их низкая скорость по сравнению с реакциями других лигандов [1]. Она обусловлена особенностями лиганда-порфирина. Закономерности комплексообразования в общем виде описываются суммарным стехиометрическим уравнением реакции :

$$M\,(solv)_{n-m}X_m + H_2П(solv)_p \rightarrow MП(solv)_q + 2HX(solv)_r + (n-m+p-q-2r)\cdot solv \qquad (1)$$

В среде органических растворителей соль-реагент выступает и подавляющем большинстве случаев в неионизированном состоянии. Соль может быть димерна. Порфириновая молекула во всех случаях, рассматриваемых нами, является мономерной. С целью продолжения исследований кинетики комплексообразования в среде ацетонитрила с ацетатом цинка были выбраны следующие порфирины: 5,10-ди(3,5-ди*трет*бутилфенил)-октаметилпорфин (5,10-di(3,5-di-*t*-Bu)Ph(CH_3)$_8$P), 5,10,15-три-(3,5-ди-*трет*бутилфенил)октаметилпорфин (5,10,15-tri(3,5-di-*t*-Bu)Ph(CH_3)$_8$P), 5,10,15,20-тетра(3,5-ди-*трет*бутилфенил)октаметилпорфин (5,10,15,20-tetra(3,5-di-*t*-Bu)Ph(CH_3)$_8$P) и тетра-4-*трет*бутилфталоцианин (tetra-4-*t*-Bu-Pc) с ацетатом цинка в среде ацетонитрила.



5,10-di(3,5-di-*t*-Bu)Ph(CH_3)$_8$P, R_A = 3,5-di-*t*-Bu Ph, R_B= R_C =R_D=H
5,10,15-tri(3,5-di-*t*-Bu)Ph(CH_3)$_8$P, R_A = R_B= 3,5-di-*t*-Bu Ph, R_C =R_D= H
5,10,15,20-tetra(3,5-di-*t*-Bu)Ph(CH_3)$_8$P, R_A = R_B= R_C = =3,5-di-t-Bu Ph, R_D= H



tetra-4-*t*-Bu-Pc

Синтез и очистка исследуемых порфиринов осуществлялись по методикам, представленным в работе [2]. Ацетонитрил, выбранный в качестве растворителя, очищали и осушали по методике, описанной в [3]. Содержание воды после осушки не превышало 0,2%. Исследование комплексообразующих свойств синтетических порфиринов в среде ацетонитрила проводилось с использованием ацетата цинка ($Zn(Ac)_2$) марки "х.ч.". Выбор этой соли обусловлен большей ее растворимостью в среде ацетонитрила по сравнению с солями других металлов (ацетата и хлоридов меди, никеля, кадмия, магния и т.д.). Использовалась концентрация соли $1{,}997\cdot10^{-3}$ моль/л. В качестве лиганда использовался 4-(t-Bu)Фц и производные октаметилпорфина. Их концентрация колебалась от $1\cdot10^{-5}$ до $2\cdot10^{-5}$ моль/л опыты проводились при температурах 298, 308, 318, 328 К. Для спектрофотометрических измерений использовался «Spectrofotometer U-2001». Методика кинетических измерений описана в [4,5].

Электронные спектры поглощения 5,10-ди-(3,5-ди-t-Bu) октаметилпорфина с ацетатом цинка в среде ацетонитрила представлены на рис. 1.

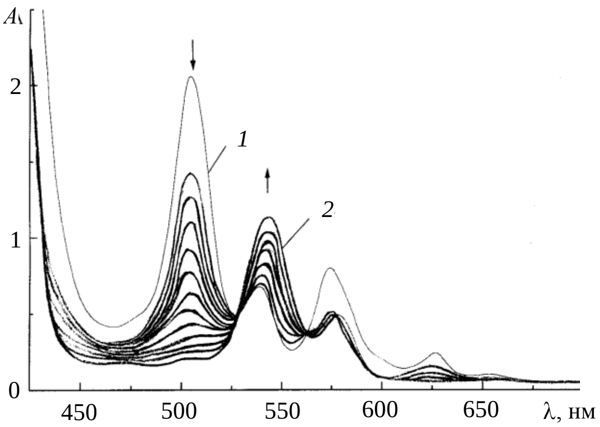


Рис. 1. Изменения ЭСП для 5,10-ди-(3,5-ди-t-Bu) октаметилпорфина в среде ацетонитрил - $Zn(Ac)_2$ при температуре 298 К
Fig. 1. Change in electronic absorbtion spectra of 5,10-di-(3,5-di-t-Bu)oktamethyl porphyrin in acetonitrile-$Zn(Ac)_2$,298K

На основании экспериментальных данных (время (τ), оптическая плотность (А)) рассчитывались эффективные константы скорости комплексообразования ($k_{эф}$) по уравнению (2):

$$k_{эф}=\frac{1}{\tau}\cdot\ln\frac{C_0}{C\tau}=\frac{1}{\tau}\cdot\ln\frac{A_0-A_\infty}{A_\tau-A_\infty}, \qquad (2)$$

где A_0 – оптическая плотность в момент времени τ=0; A_τ– оптическая плотность в момент времени τ; A_∞ – конечная оптическая плотность.

Константы скорости образования Zn-комплексов исследованных порфиринов и 4(tBu)Pc приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения эффективных констант скорости реакции координации исследуемых порфиринов с ацетатом цинка в AN

***Table 1*. The apparent kinetic constants of coordination reaction of porphyrins under study with $Zn(Ac)_2$ in AN**

Соединение	$k_{эф.}\cdot10^5$, $с^{-1}$			
	298 К	308 К	318 К	328 К
5,10-di(3,5-di-*t*-Bu)Ph$(CH_3)_8$P	21,21 ±1,70	-	-	-
5,10,15 – tri (3,5-di-*t*-Bu)Ph$(CH_3)_8$P	4,00 ±1,30	20,00 ±0,50	37,00 ±6,30	55,00 ±2,00
5,10,15,20-tetra(3,5-di-*t*-Bu)Ph$(CH_3)_8$P	0,69 ±0,13	3,04 ±1,20	12,97 ±0,10	52,56 ±0,60
tetra-4-t-Bu-Pc	1,00 ±0,100	6,00 ±2,80	11,50 ±0,20	17,00 ±5,30

Данные таблицы свидетельствуют о том, что с наибольшей скоростью с $Zn(Ac)_2$ реагирует 5,10-дифенилалкилпроизводное порфирина.

Как известно, алкильные группы, находясь в составе макромолекулы проявляют +I индукционный эффект, тем самым увеличивая σ-электронную плотность в фенильных фрагментах мезоположений порфирина, а, следовательно и на внутрициклических атомах азота. Скорость реакции координации с металлом должна при этом возрастать, однако мы имеем противоположную картину: при увеличении количества алкилфенильных групп скорость реакции координации значительно уменьшается. Это может быть связано, прежде всего, с тем, что фенильные кольца, имеющие в своем составе по две *трет*-бутильные группы повернуты вокруг своей оси. При этом они выходят из сопряжения с π-системой макрокольца, уменьшая электронную плотность на внутрициклических атомах азота. Кроме того, наличие больших фрагментов в мезо-положениях порфирина приводит к искажению плоскости сопряжения порфирина, в результате чего π-электронная плотность в макрокольце еще более уменьшается.

На основании данных табл. 1 можно предположить, что наиболее искаженным является тетраалкилфенильное производное.

Молекула тетра-(4-t-Bu)фталоцианина представляет из себя жесткую плоскостную систему, в результате чего электронная плотность на внутрициклических атомах азота больше, чем в молекулах порфиринов.

На основании экспериментальных данных рассчитывались значения энергии активации ($E_а$) и изменения энтропии переходного состояния ($\Delta S^{\neq}$) процесса комплексообразования.

В табл. 2 представлены кинетические параметры процесса комплексообразования исследованных порфиринов с $Zn(Ac)_2$, а также значения энергий активации и изменения энтропии при образовании переходного состояния системы.

Таблица 2

Значения k_v, E_a, $\Delta S^{\neq}$ для реакции координации исследованных порфиринов с $Zn(Ac)_2$ в AN

***Table 2*. Values of k_v, E_a, $\Delta S^{\neq}$ for coordination reaction of porphyrins under study with $Zn(Ac)_2$ in AN**

Соединение	k_v, $с^{-1}\cdot л\cdot моль^{-1}$	E_a, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/моль·К
тетра-4-t-Bu-Pc	0,51	137±14	-6,8
5,10-di-(3,5-di-t-Bu)Ph$(CH_3)_8$P	16,70	-	-
5,10,15-tri-(3,5-di-t-Bu)Ph$(CH_3)_8$P	2,04	123±12	-14±1
5,10,15,20-tetra-(3,5-di-t-Bu)Ph$(CH_3)_8$P	0,63	113±11	137±14

Данные таблицы свидетельствуют о том, что с уменьшением скорости реакции возрастает энергия активации при образовании переходного состояния. Изменения энтропии реакции характеризуют процессы сольватации при образовании переходного состояния. Как видно из табл. 2, при переходе от ди- к тетраалкилпорфирину изменение энтропии увеличивается. Положительное значение $\Delta S^{\neq}$ свидетельствуют о том, что беспорядок в реагирующей системе возрастает при переходе от исходного состояния к переходному, т.е. сольватация переходного состояния меньше, чем исходного порфирина.

Для фталоцианина изменение $\Delta S^{\neq}$ имеет отрицательное значение, т.е. сольватация переходного состояния больше, чем исходного состояния системы.

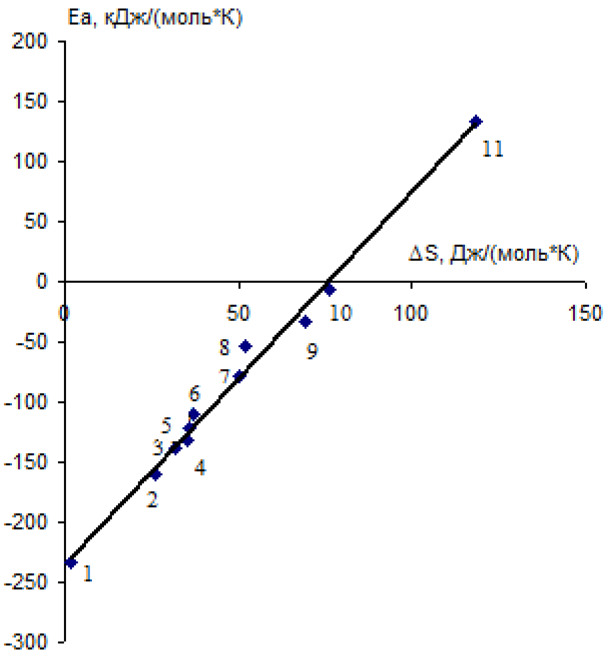


Рис. 2. Кинетический компенсационный эффект процесса комплексообразования алкилфенилпорфиринов с ацетатом цинка в ацетонитриле. Соединения 1-7 литературные данные [6,7] 1) 10,20-di-(2-CH_3OPh)$(CH_3)_6(C_4H_9)_2P$; 2)10,20-di-(4-CH_3OPh)$(CH_3)_4(C_4H_9)_4P$, 3) $H_2P(CH_3)_6(C_4H_9)_2$, 4) H_2P $(CH_3)_4(C_4H_9)_4$, 5) H_2P (5-(2-OCH_3Ph)) $(CH_3)_6(C_4H_9)_2$ 6) H_2P (5-C_2H_5)($C_2H_5)_8$ 7) H_2P ($C_2H_5)_8$ 8) H_2P (5-(3-OCH_3Ph)) $(CH_3)_6(C_4H_9)_2$ 9) 5,10,15 – три (3,5-ди-t-Bu) Ph $(CH_3)_8P$ 10) тетра- 4- t-Bu-Pc 11) 5,10,15,20 – тетра (3,5-ди-t-Bu) Ph $(CH_3)_8P$

Fig. 2. Kinetic compensation effect of complexation process of porphyrins with $Zn(Ac)_2$ in AN. Ccompounds 1-7 – are literature data [6,7] 1) 10,20-di-(2-CH_3OPh)$(CH_3)_6(C_4H_9)_2P$; 2)10,20-di-(4-CH_3OPh)$(CH_3)_4(C_4H_9)_4P$, 3) $H_2P(CH_3)_6(C_4H_9)_2$, 4) H_2P $(CH_3)_4(C_4H_9)_4$, 5) H_2P (5-(2-OCH_3Ph)) $(CH_3)_6(C_4H_9)_2$ 6) H_2P (5-C_2H_5)($C_2H_5)_8$ 7) H_2P ($C_2H_5)_8$ 8) H_2P (5-(3-OCH_3Ph)) $(CH_3)_6(C_4H_9)_2$ 9) 5,10,15 – three (3,5-di-t-Bu) Ph $(CH_3)_8P$ 10) tetra- 4- t-Bu-Pc 11) 5,10,15,20 – tetra (3,5-di-t-Bu) Ph $(CH_3)_8P$

Сольватационные процессы облегчают образование переходного состояния, что приводит к уменьшению энергетических затрат на реакцию.

Для исследования порфиринов в системе AN – $Zn(Ac)_2$ наблюдается кинетический компенсационный эффект (рис. 2), обусловливающий компенсацию энергетических затрат на образование переходного состояния за счет процессов сольватации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лэнгфорд К., Грей Г.** Процессы замещения лигандов. М.: Мир. 1969. С. 51-53;
   Langford K., Grey G. Processes of ligands substitution. M.: Mir. 1960. P. 51-53 (in Russian).
2. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука. 1985. С. 143-174;
   Porphirines: structure, properties,synthesis / Ed. Enikolopyan N.S. M.: Nauka. 1985. P. 143-174 (in Russian).
3. **Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Bhowmik Jr.** // Analyt. Chem. I967. V. 39. N 13. P. 1627-1633.
4. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.;
   Berezin B.D. Coordination compounds of porphirines and phtalozianines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
5. **Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 11. С. 37-39;
   Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 11. P. 37-39 (in Russian).
6. **Андрианов В.Г., Малкова О.В.** // Макрогетероциклы. 2009. Т. 2. № 2. С. 130-138;
   Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P.130-138 (in Russian).
7. **Березин Д.Б., Андрианов В.Г., Малкова О.В.** // Успехи химии порфиринов. 2001. Т. 3. С. 106-129;
   Berezin D.B., Andrianov V.G., Malkova O.V. // Uspekhi khimii porphirinov. 2001. V. 3. P. 106-129 (in Russian).

Кафедра органической химии

УДК 669.715.541.127

А.Э. Бердиев, И.Н. Ганиев, С.С. Гулов*, М.М. Сангов*

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА АК7М2, ЛЕГИРОВАННОГО ГЕРМАНИЕМ

(Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан,
*Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими)
e-mail: berdiev75@mail.ru

Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления твердого сплава АК7М2, легированного германием, кислородом из воздуха. Показано, что окисление сплава подчиняется параболическому закону. В продуктах окисления, наряду с γ–Al_2O_3, также обнаружены фазы SiO_2 и GeO_2.

Ключевые слова: сплав АК7М2, германий, термогравиметрический метод, кинетика окисления, скорость окисления, энергия активации

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий и кремний обладают различной природой межатомных взаимодействий. Так, для алюминия характерен металлический тип связей, а структура кристаллического кремния определяется ковалентной связью. При плавлении и значительном перегреве ковалентная связь металлизуется [1]. Этот процесс сопровождается затратой энергии и для данной системы характерны большие избыточные энтропии смешения и отрицательные отклонения от закона Рауля [2]. Система Al-Si характеризуется асимметрией термодинамических величин, экспериментальные точки которых соответствуют эвтектическому составу [3]. При калориметрических исследованиях установлено, что во всей области составов интегральные энтальпии смешения отрицательны. Их максимальное значение составляет 3,35 кДж/моль [4].

Сплав АК7М2 относится к системе Al-Si-Cu и применяется для отливки изделий с повышенными физико-механическими и литейными свойствами всеми способами литья. Эти сплавы нашли широкое применение при производстве изделий шахтного электрооборудования, деталей электрических автоклавов, электродвигателей, газовой аппаратуры и генераторов для автомобильных и тракторных двигателей.

Цель работы заключается в оптимизации состава конструкционного сплава АК7М2, легированного германием, путем исследования кинетики окисления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения сплавов были использованы: алюминий марки А6, кремний кристаллический, медь марки МО, германий монокристаллический. Синтез сплавов массой 20 г осуществляли в вакуумной печи сопротивления типа СНВ-1.3·1/16ИЗ в атмосфере гелия под избыточным давлением 0.5 МПа. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом, а также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследовались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2% (отн.). Полученные сплавы исследовали термогравиметрическим методом на установке, принцип действия которой описан в работе [5].

В связи с тем, что при модифицировании сплава АК7М2 количество германия не превышает 1 масс.%, сплавы были получены с содержанием последнего от 0.05 до 1.0 масс.%. Результаты исследований представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2.

Кинетические кривые окисления сплава АК7М2, легированного германием, приведены на рис. 1 в координатах $(g/S) - \tau$. Окисление протекает по параболическому закону. По углу наклона прямых рассчитана истинная скорость окисления (K). Кажущаяся энергия активации окисления (E) вычислена из зависимости логарифма скорости реакции окисления от обратной температуры $\lg K - 1/T$. С увеличением температуры скорость окисления растет.

Кинетика окисления твердого сплава АК7М2, модифицированного германием, изучалась при температурах 773, 798 и 823 К. Результирующие кривые окисления, характеризующие изменение массы во времени, приведены на рис. 1. За одинаковое время окисления изменение массы образца, отнесенное к единице поверхности, составляет 9.8-12.0 мг/см^2. Вместе с тем, имеется определенное различие в кинетике окисления в зависимости от состава образцов.

С ростом температуры повышается скорость окисления образцов (табл. 1). Однако дальнейшее окисление рассматриваемых сплавов протекает, по-видимому, по различным механизмам. Для сплава с 0.3 масс.% Ge наблюдается явная тенденция к понижению скорости окисления и после 15 мин она становится близкой к нулю. В этом случае имеет место наглядный пример проявления защитных свойств пленки, как это наблюдается при окислении сплава АК7М2, когда энергетические затруднения лимитирующего этапа настолько велики, что приводят к прекращению процесса окисления.

Таблица 1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК7М2, легированного германием

***Table 1*. Kinetic and energetic parameters of oxidation process of AK7M2 alloy doped with germanium**

Содержание германия в сплаве АК7М2, масс. %	Температура окисления, *K*	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot c^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	773	5.00	13.72
	798	5.36	
	823	5.80	
0.05	773	2.21	75.15
	798	2.49	
	823	2.77	
0.3	773	2.50	63.22
	798	2.63	
	823	2.77	
0.6	773	2.61	32.53
	798	2.70	
	823	2.80	
1.0	773	2.77	26.79
	798	2.84	
	823	2.91	

Таблица 2

Фазовый состав продуктов окисления сплава АК7М2, легированного германием

***Table 2*. Phase compositions of oxidation products of AK7M2 alloy doped with germanium**

Содержание Ge в сплаве АК7М2, масс.%	Частоты ИК спектров, $см^{-1}$	Фазовый состав продуктов окисления по данным РФА
0.0	465, 505, 670, 775, 1095	γ-Al_2O_3
	470, 590, 730, 960, 1035,1060	SiO_2
0.3	460, 610, 650, 1100, 700,	γ-Al_2O_3
	470, 590, 730, 960, 1035,1060	SiO_2
	522, 530, 555, 600, 640, 732	GeO_2
0.6	460, 610, 1100,	γ-Al_2O_3
	470, 590, 730, 960, 1035,1060	SiO_2
	522, 530, 555, 600, 640, 732	GeO_2
1.0	460, 600, 1100,	γ-Al_2O_3
	470, 590, 730, 960, 1035,1060	SiO_2
	522, 530, 555, 600, 640, 732	GeO_2

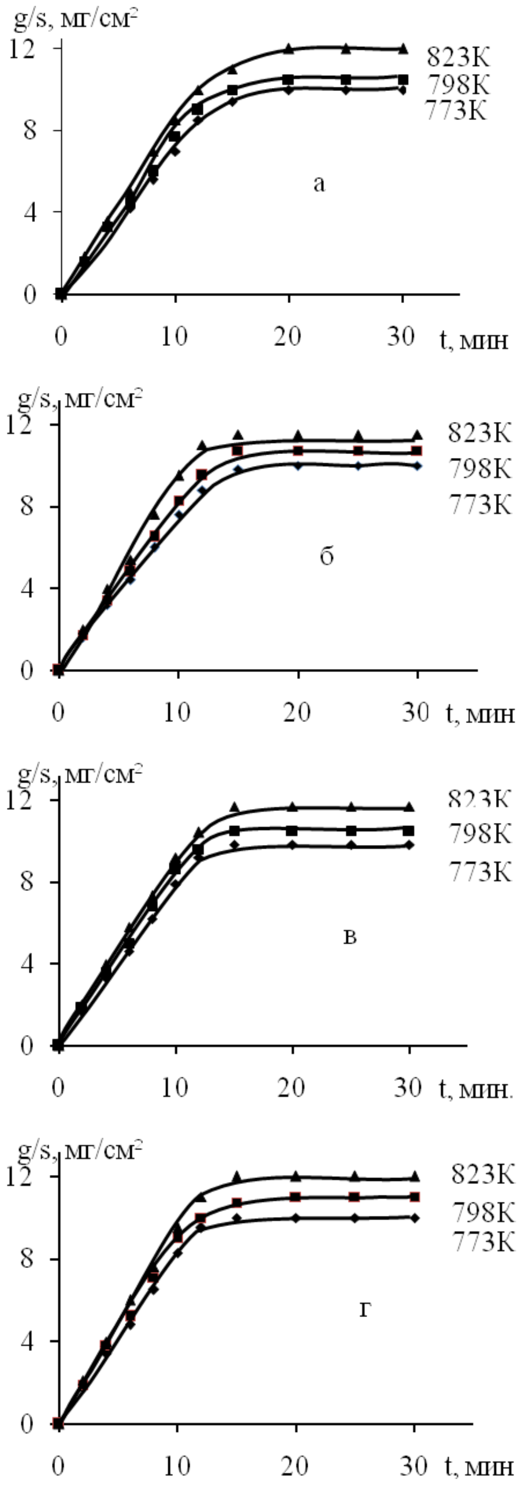


Рис. 1. Кинетические кривые окисления сплава АК7М2 (а), легированного германием, масс.%: 0.3 (б); 0.6 (в); 1.0(г)
Fig. 1. The kinetic curves of AK7M2 alloy oxidation (a) doped with germanium, mass.%: 0.3 (б); 0.6 (в); 1.0 (г)

Изохроны окисления, соответствующие температуре 823 К приведены на рис. 2. На данных кривых отмечается, во-первых, общая тенденция к увеличению скорости окисления по мере увеличения содержания германия в сплаве. На всех приведенных кривых отчетливо проявляется минимум для сплава, содержащего 0.05 масс.% Ge. Отчетливо прослеживается тенденция к уменьшению кажущейся энергии активации с увеличением содержания германия в сплаве.

Кинетические параметры процесса окисления зависят от структуры оксидной пленки. Если образующаяся оксидная пленка рыхлая, то облегчается перенос кислорода через нее и соответственно, увеличивается скорость окисления. При образовании плотной пленки затрудняется транспорт кислорода через нее, что приводит к снижению скорости процесса [6].

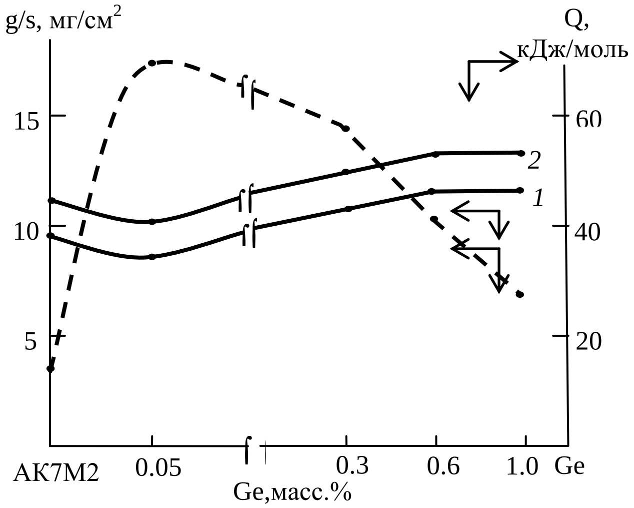


Рис. 2. Изохроны окисления сплава АК7М2, легированного германием при 823 К: *1*-10 минутная выдержка сплавов в окислительной атмосфере; *2* - 20 минутная выдержка сплавов в окислительной атмосфере

Fig. 2. Isochrones of oxidation of АК7М2 alloy doped with germanium under 823 К: *1*- 10 min ageing into oxidative medium; *2*- 20 min ageing of alloys in oxidative medium

Продукты окисления сплавов исследовались методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа. Из данных ИК спектров продуктов окисления сплава АК7М2 с германием, представленных в табл. 2, видно, что в продуктах окисления сплавов АК7М2 + Ge доминирующей фазой является γ-Al_2O_3, что подтверждается наличием частот поглощения при 427, 465, 500, 615, 650, 775, 1100 $см^{-1}$. В ИК спектрах продуктов окисления сплавов также обнаружены полосы поглощения, которые отнесены нами к оксидам SiO_2 и GeO_2. В дальнейшем, с увеличением концентрации германия в сплавах, доля оксида германия возрастает, что играет существенную роль в формировании защитной пленки, что видно из изохроны окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Григорович О.** Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука. 1965. 256 с.
   Grigorovich O. Periodic low of Mendeleev and electronic structure of metals. M.: Nauka. 1965. 256 p. (in Russian).
2. **Ростовцев С., Хитрик С., Емлин Б.И., Кандинов Е.И.** // Изв. вузов. Черная металлургия. 1971. № 2. С. 61-65;
   Rostovtsev C., Khitrik C., Emlin B.I., Kandinov E.I. // Izv. vuzov. Choyrnaya metallurgiya. 1971. N 2. P. 61-65 (in Russian).
3. **Лосева А., Альмухамедов А., Тюменцев В.Н., Лужкова М.А**. // ЖФХ. 1977. Т. 51. № 2. С. 495-496;
   Loseva A., Almukhamedov A., Tumentsev V.N., Luzhkova M.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 1977. V. 51. N 2. P. 495-496 (in Russian).
4. **Баталин Г., Белобородова Е., Сухало В.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 91.
   Batalin G., Beloborodova E., Sukhalo B. // Izv. AN SSSR.Metally. 1974. N 5 P. 91 (in Russian).
5. **Лепинских Б.М., Кисилёв В.И.** // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 51-54;
   Lepinskikh V.M., Kisilyov V.T. // Izv. AN SSSR. Metally. 1974. N 5. P. 51-54 (in Russian).
6. **Кобаса И.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 5. С. 21-24;
   Kobasa I.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 5. P. 21-24 (in Russian).

УДК 546.289.86.87.24

Г.Р. Гурбанов

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЧЕНИЙ $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ И $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $GeTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3

(Азербайджанская государственная нефтяная академия)
e-mail: ebikib@mail.ru

Впервые с помощью методов дифференциально-термического, рентгено-фазового и микроструктурного анализа, а также измерением микротвердости и плотности изучены фазовые равновесия в системе $GeTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3 по политермическим сечениям $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ и $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$, которые являются квазибинарными и частично квазибинарными разрезами. На основе исходных компонентов в разрезах были определены области твердых растворов. Исследованием температурных зависимостей некоторых электрофизических параметров соединения $GeSbBiTe_4$ и твердого раствора $(GeSb_4Te_7)_x(GeSbBiTe_4)_{1-x}$ установлено, что сплавы относятся к классу указанных полупроводников с n-типом проводимости.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые равновесия, система $GeTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3, химические транспортные реакции

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развивается направление по поиску новых термоэлектрических материалов на основе тройных или четверных халькогенидов со сложными кристаллическими решетками [1].

Известно, что для достижения высокой термоэлектрической эффективности ($Z=S^2\sigma/k$) материала необходимо сочетание высоких значений коэффициента термо-э.д.с. (S) и электропроводности (σ) с низкими значениями теплопроводности (k).

Для халькогенидов со сложными кристаллическими решетками ожидаются низкие значения теплопроводности. Это связано с тем, что большие элементарные ячейки, которые, как правило, характерны для сложных халькогенидов, способствуют уменьшению скорости распространения фононов, ответственных за перенос тепла в материале. Относительно слабые связи между слоевыми пакетами и большие атомные массы элементов также способствуют понижению теплопроводности. С этой точки зрения исследование квазитройной системы $GeTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3 по разрезам $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ и $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ представляет определенный научный и практический интерес.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия по разрезам $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ и $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ квазитройной системы $GeTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3, определение областей твердых растворов на основе исходных компонентов и изучение их некоторых электрофизических свойств.

Соединение $GeSb_4Te_7$ плавится конгруэнтно при температуре 880 К [2] и кристаллизуется в гексагональную кристаллическую решетку с параметрами a=4,21; c=23,65Å, пространственная группа симметрии $P\bar{3}m1$ [3].

Согласно [2], $Ge_2Sb_2Te_5$ плавится инконгруэнтно при 914 К и имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами a=4,20; c=16,96Å, пространственная группа симметрии $P\bar{3}m1$ [3].

Четверное соединение $GeSbBiTe_4$ плавится конгруэнтно при 850 К и кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки a=6,27; c=38,4Å. Пространственная группа симметрии $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях при 900-1200 К в течение 4 ч с последующим охлаждением на воздухе. В качестве исходных материалов использовали Ge, Sb, Bi, Te высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,999 %. Образцы отжигали при 500-600 К в течение 300-350 ч, после чего закаливали в воде со льдом.

Полученные сплавы были компактными, устойчивыми по отношению к окружающей среде, к влажности, взаимодействовали с концентрированными минеральными кислотами (например, HCl, HNO_3, H_2SO_4 и др.), органические растворители не действовали на них.

Сплавы исследовали методами ДТА, РФА, МСА путем измерения микротвердости и определения плотности.

ДТА проведен на приборе НТР-73 с использованием Pt/Pt-Rh термопары. Скорость нагрева и охлаждения составляла ~ 10 град/мин.

РФА проводился на ДРОН-3 с Ni-м фильтром и CuK_{α} -излучением.

МСА проводили на полированных и протравленных поверхностях под микроскопом МИМ-7.

Микротвердость измерялась на металлографическом микроскопе марки ПМТ-3.

Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом и в качестве наполнителя использовали толуол ($C_6H_5CH_3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разрез $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$. На основании полученных результатов физико-химического анализа построена фазовая диаграмма разреза $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$, представленная на рис. 1.

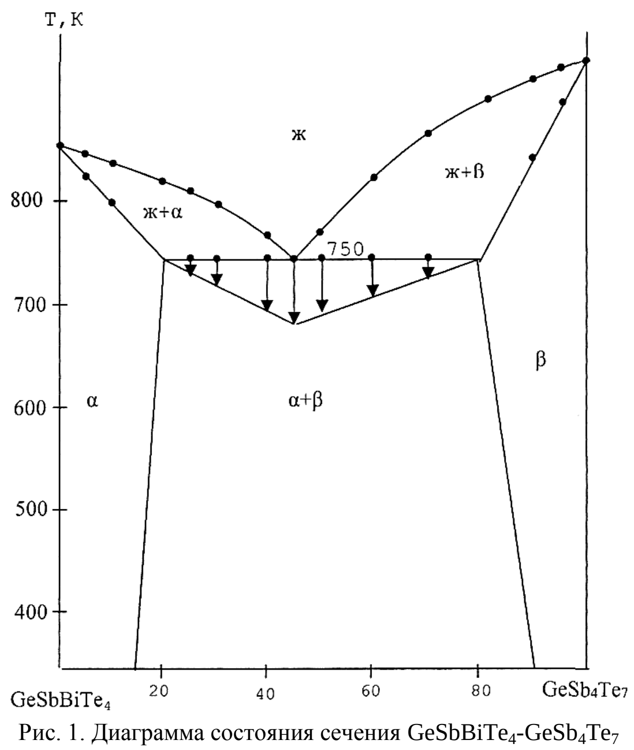


Рис. 1. Диаграмма состояния сечения $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$
Fig. 1. Phase diagram of the $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ section

Как видно из рисунка, разрез $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ является квазибинарным сечением квазитройной системы и относится к эвтектическому типу. В разрезе $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$, на основании МСА и положения линии ликвидуса, состав эвтектики принят равным 45 мол.% $GeSb_4Te_7$, а температура ее плавления, по данным ДТА, составляет 750 К. Микроструктура эвтектики представляет собой мелкодисперсные кристаллы сопряженных фаз.

По данным МСА и рентгенофазового анализов область гомогенности на основе соединения $GeSbBiTe_4$ при 300 К составляет 15 мол.%. Эти растворы относятся к структурному типу $GeSbBiTe_4$ и кристаллизуются в тригональной сингонии.

С увеличением содержания $GeSb_4Te_7$ параметры кристаллической решетки α-твердых растворов на основе $GeSbBiTe_4$ увеличиваются.

Область растворимости на основе тройного теллурида $GeSb_4Te_7$ при комнатной температуре доходит до 10 мол.%. По данным рентгеноструктурного анализа, эти растворы относятся к тетрадимитной структуре; параметры элементарной ячейки этих растворов в пределах области гомогенности изменяются следующим образом: a=4,25-4,36; c=23,85-24,12 Å, пр. гр. $P\bar{3}m1$.

Результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов разреза $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты ДТА, плотности и микротвердости сплавов разреза $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$

***Table 1*. Results of DTA, density and microhardness of alloys for $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ section**

Состав, мол.%		Термические эффекты нагрев., К	Н, мПа	Плотность, г/см^3	Фазовый состав
$GeSbBiTe_4$	$GeSb_4Te_7$				
100	0,0	850	900	7,40	однофазная
96	4,0	828, 848	910	7,36	однофазная
94	6,0	812, 845	920	7,34	однофазная
92	8,0	806, 840	928	7,30	однофазная
90	10	795, 838	935	7,27	однофазная
88	12	775, 835	940	7,25	однофазная
85	15	770, 833	952	7,21	однофазная
80	20	750, 830	930	7,21	двухфазная
70	30	750, 810	900	7,19	двухфазная
60	40	750, 780	880	7,17	двухфазная
55	45	эвтектика	эвтектика	7,16	двухфазная
50	50	750, 775	830	7,14	двухфазная
40	60	750, 815	800	7,10	двухфазная
30	70	750, 850	780	6,90	двухфазная
20	80	750, 855	760	6,80	двухфазная
10	90	820, 858	740	6,70	однофазная
8	92	830, 860	700	6,67	однофазная
5	95	840, 868	660	6,68	однофазная
2	97	850, 870	600	6,60	однофазная
0,0	100	880	550	6,50	однофазная

После уточнения химического взаимодействия между компонентами в разрезе $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ получали монокристаллы из области твердых растворов на основе $GeSb_4Te_7$ методом Бриджмена [5].

При этом получали блестящие кристаллы металлического цвета размерами 7×20 мм^2 (табл. 2).

В таблице дается режим получения монокристаллов, установленный на основании многочисленных опытов.

Таблица 2

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе $GeSb_4Te_7$

***Table 2.* Optimum regime of growing the solid solutions of mono crystals on the base of $GeSb_4Te_7$**

Состав	*T*, K	Скорость движения печи, мм/час	Вес монокристаллов, г	Размер монокристаллов, мм
$(GeSb_4Te_7)_{0,994}(GeSbBiTe_4)_{0,006}$	770-870	3	7,2	7×20
$(GeSb_4Te_7)_{0,995}(GeSbBiTe_4)_{0,005}$	770-870	3	7,5	7×20
$(GeSb_4Te_7)_{0,996}(GeSbBiTe_4)_{0,004}$	770-870	3	7,6	7×20
$(GeSb_4Te_7)_{0,997}(GeSbBiTe_4)_{0,003}$	770-870	3	7,3	7×20

Разрез $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$. Диаграмма состояния разреза $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ приведена на рис. 2. Как видно из рис. 2, разрез является частично квазибинарным разрезом квазитройной системы $GeTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3. Квазибинарность нарушается вблизи соединения $Ge_2Sb_2Te_5$, выше его температуры инконгруэнтного плавления. На фазовой диаграмме появляется поле Ж+GeTe, а на микроструктуре образцов, охлажденных из расплава и содержащих более 80 мол.% $Ge_2Sb_2Te_5$, присутствует третья фаза GeTe. После отжига при 600 К кристаллы GeTe исчезают. Ниже температуры разложения $Ge_2Sb_2Te_5$ в равновесии находятся исходные фазы $Ge_2Sb_2Te_5$ и $GeSbBiTe_4$. На дифрактограммах образцов сплавов, содержащих 0-97 мол.% $GeSbBiTe_4$ и отожженных при 600 К, присутствуют рефлексы α (твердый раствор на основе $GeSbBiTe_4$) и $Ge_2Sb_2Te_5$. Растворимость на основе $Ge_2Sb_2Te_5$ практически не установлена, а растворимость на основе $GeSbBiTe_4$ составляет 7 мол.%.

Результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов разреза $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ представлены в табл. 3.

Современная электронная, космическая и ядерная техника широко используют материалы со свойствами, которыми могут обладать только вещества, полученные осаждением из газовой фазы с участием химических транспортных реакций (ХТР) [6, 7]. Поэтому после уточнения химического взаимодействия между компонентами в разрезе $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ мы приступили к получению монокристаллов из области твердых растворов на основе $GeSbBiTe_4$ из газовой фазы методом ХТР. Для этого готовили кварцевые ампулы, вакуумировали их до 0,133 Па и запаивали. Затем ампулу в вакуумированном состоянии помещали в горизонтальную двухсекционную печь.

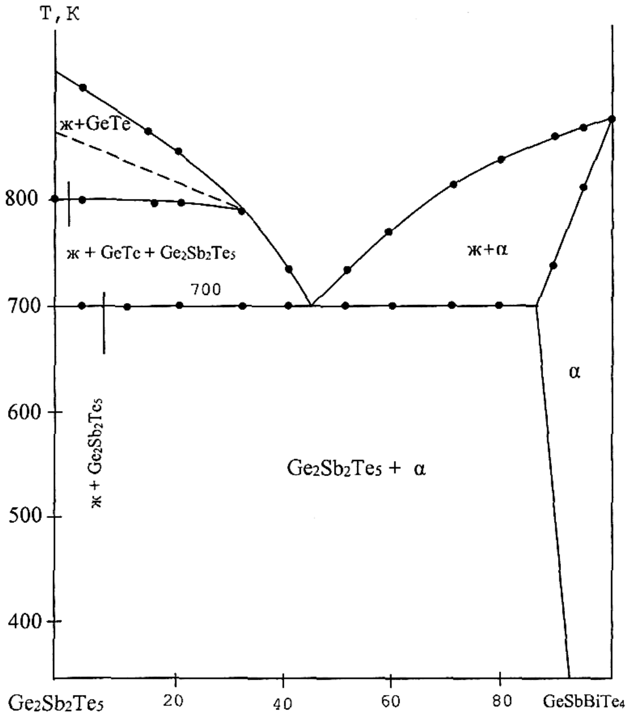


Рис. 2. Диаграмма состояния сечения $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$
Fig. 2. Phase diagram of the $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ section

Таблица 3

Результаты ДТА, плотности и микротвердости сплавов разреза $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$

***Table 3.* Results of DTA, density and microhardness of alloys for $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ section**

Состав, мол.%		Термические эффекты нагрев., К	H, мПа	Плотность, г/см^3	Фазовый состав
$GeSbBiTe_4$	$Ge_2Sb_2Te_5$				
100	0,0	850	900	7,40	однофазная
98	2,0	830, 840	106	7,20	однофазная
96	4,0	800, 835	106	7,16	однофазная
93	7,0	775, 825	108	7,12	однофазная
90	10	750, 820	108	7,08	двухфазная
80	20	700, 810	108	7,05	двухфазная
70	30	700, 780	108	6,98	двухфазная
60	40	700, 760	108	6,92	двухфазная
50	50	700, 730	108	6,86	двухфазная
45	55	эвтектика	эвтектика	6,82	двухфазная
40	60	700, 725	960	6,74	двухфазная
30	70	700, 770	940	6,70	двухфазная
20	80	700, 790, 825	890	6,64	двухфазная
15	85	700, 795, 850	820	6,58	двухфазная
10	90	700, 800, 870	810	6,50	двухфазная
0,5	95	700, 810, 895	810	6,50	двухфазная
0,0	100	903	750	6,44	двухфазная

Постоянство температуры поддерживалось включением в электрическую схему лабораторных трансформаторов и стабилизаторов напряжения. Измерение температуры проводилось с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Для выбора оптимального температурного режима было приготовлено восемь ампул с веществами, которые погружали в печь для выращивания монокристаллов твердых растворов на основе $GeSbBiTe_4$.

В разрезе $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ кристаллы из области твердых растворов на основе $GeSbBiTe_4$ для физических измерений получали методом химических транспортных реакций (ХТР).

Установлено, что наилучший температурный режим для выращивания монокристаллов из области твердых растворов на основе $GeSbBiTe_4$ из газовой фазы находится в интервале температур T_2 (650) – T_1 (550) К, концентрация J_2 ~5 мг/см^3, продолжительность опыта 70 ч (табл. 4).

Таблица 4

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе $GeSbBiTe_4$

***Table 4*. Optimum regime of growing the solid solutions of mono crystals on the base of $GeSbBiTe_4$**

Состав	Температурный режим		Носитель ~ 5 мг/см^3	Время, ч	Размер монокристаллов, мм^3
	T_1, К	T_2, К			
$(GeSbBiTe_4)_{0,999}$ $(Ge_2Sb_2Te_5)_{0,001}$	550	650	J_2	70	2×7×0,8
$(GeSbBiTe_4)_{0,998}$ $(Ge_2Sb_2Te_5)_{0,002}$	550	650	J_2	70	2×7×0,8
$(GeSbBiTe_4)_{0,997}$ $(Ge_2Sb_2Te_5)_{0,003}$	550	650	J_2	70	2×7×0,8

Изучены некоторые электрофизические свойства монокристаллов соединения $GeSbBiTe_4$ и твердых растворов на основе $GeSb_4Te_7$ и на основе $GeSbBiTe_4$ в температурном интервале 300-800 К. Установлено, что все они являются полупроводниками p-типа.

На температурных зависимостях электросопротивления четверного соединения в области температур 670-740 К проявляются аномалии в виде изгибов. В этой же области температур происходит резкое уменьшение постоянной Холла.

На основе зависимостей lnσ от $1/T$ в области развития собственной проводимости была оценена ширина запрещенной зоны для двух составов: $GeSb_{3,91}Bi_{0,03}Te_{6,91}$ (ΔE=0,22 эВ) и $GeSbBiTe_4$ (ΔE=0,19 эВ).

На рис. 3 представлены типичные температурные зависимости коэффициента термо-эдс для сплавов системы $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ в интервале температур 0-450 К.

Как видно из графика, самые низкие значения α характерны для образцов $GeSb_{3,7}Bi_{0,1}Te_{1,7}$ и $GeSb_{3,91}Bi_{0,03}Te_{0,91}$, которые имеют высокие значения концентрации дырок. Для большинства образцов (кроме $GeSb_{3,91}Bi_{0,03}Te_{6,91}$) зависимость $\alpha=f(T)$ линейна в довольно широком температурном интервале, что характерно для вырожденных полупроводников.

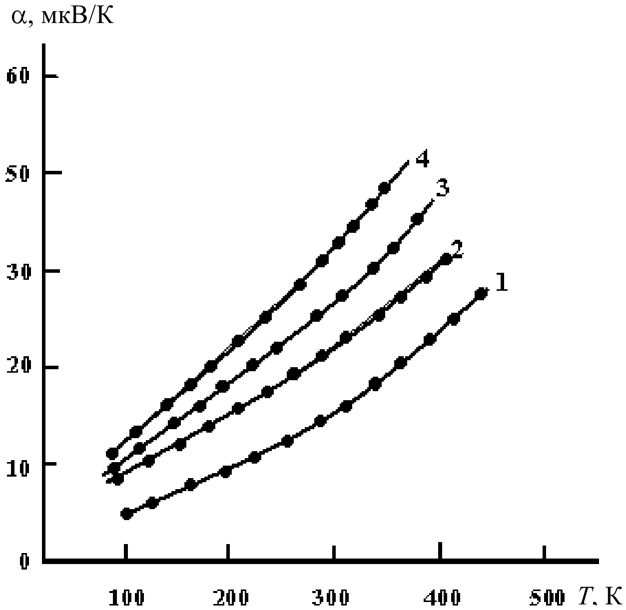


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента термо-эдс для сплавов $GeSb_{3,7}Bi_{0,1}Te_{6,7}$ (*1*), $GeSb_{3,9}Bi_{0,03}Te_{6,91}$ (*2*), $GeSb_{3,83}Bi_{0,05}Te_{6,85}$ (*3*) и $GeSb_{3,79}Bi_{0,07}Te_{6,79}$ (*4*)

Fig. 3. Temperature dependences of thermo-EMF factor for $GeSb_{3,7}Bi_{0,1}Te_{6,7}$ (*1*), $GeSb_{3,9}Bi_{0,03}Te_{6,91}$ (*2*), $GeSb_{3,83}Bi_{0,05}Te_{6,85}$ (*3*) и $GeSb_{3,79}Bi_{0,07}Te_{6,79}$ (*4*) alloys

ВЫВОДЫ

1. Впервые построены диаграммы состояния разрезов $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ и $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$. Установлено, что из них разрез $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ является квазибинарным сечением, а разрез $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ является частично квазибинарным сечением квазитройной системы $GeTe$-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3.

2. В разрезе $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ на основе $GeSbBiTe_4$ при комнатной температуре образуется 15 мол.% α, а на основе $GeSb_4Te_7$ – 10 мол.% β области твердого раствора.

3. В разрезе $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ растворимость на основе $Ge_2Sb_2Te_5$ практически не установлена, а растворимость на основе $GeSbBiTe_4$ при комнатной температуре составляет 7 мол.%.

4. В разрезе $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ монокристаллы твердых растворов на основе $GeSb_4Te_7$ были выращены по методу Бриджмена – Стокбаргера.

5. В разрезе $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ монокристаллы твердых растворов на основе $GeSbBiTe_4$ получали методом химических транспортных реакций (ХТР).

6. Исследованием температурных зависимостей некоторых электрофизических параметров

соединения GeSbBiTe4 и твердого раствора $(GeSb_4Te_7)_x(GeSbBiTe_4)_{1-x}$ установлено, что сплавы относятся к классу указанных полупроводников с электронным типом проводимости.

7. На основе зависимостей lnσ от $1/T$ в области развития собственной проводимости была оценена ширина запрещенной зоны для двух составов: $GeSb_{3,91}Bi_{0,03}Te_{6,91}$ (ΔE=0,22 эВ) и $GeSbBiTe_4$ (ΔE=0,19 эВ).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kanatzidis M.G.** The Role of Solid Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials in "Semiconductors and Semimetals". Ed. Terry M. Trit. San Diego: San Francisco: N.Y.: Boston: London: Sydney: Tokyo: Academ. Press. 2001. V. 69. P. 51-98;
2. **Скумс В.Ф., Валевский Б.Л., Пашко В.А.** // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 9. С. 2159-2162;
   Skums V.F., Valevskiiy B.L., Pashko V.A. // Zhurn. Phyz.Khim. 1985. V. 59. N 9. P. 2159-2162 (in Russian).
3. **Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Кретова М.А., Флериаль Ж.Н.** // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 3. С. 294-301;
   Karpinskiy O.G., Shelimova L.E., Kretova M.A. // Neorgan. Materialy. 1988. V. 34.N 3. P.294-301(in Russian).
4. **Гурбанов Г.Р.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 66-68;
   Gurbanov G.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 66-68 (in Russian).
5. **Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Гурбанов Г.Р.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 120-122;
   Bakhtiyarly İ.B., Azhdarova D.S, Mamedov Sh.G., Gurbanov G.R. // Izv Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 120-122 (in Russian).

УДК 620.197.3

М.Д. Плотникова, А.Б. Шеин

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

(Пермский государственный университет)
e-mail: ashein@psu.ru

В работе изложены результаты исследования методами гравиметрических, поляризационных и импедансных измерений влияния ряда ингибирующих композиций на коррозионно-электрохимическое поведение стали 3 в кислых и нейтральных растворах. Спектры импеданса описаны с помощью эквивалентных схем, учитывающих наличие ингибирующих пленок на поверхности электрода. Показано более высокое защитное действие исследованных композиций в кислых средах в сравнении с нейтральными средами.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, защитное действие, импеданс

Большинство производственных объектов химических, нефтехимических, нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий представляют собой сложные крупномасштабные металлоемкие комплексы. Поэтому огромное значение придается борьбе с коррозией материалов во всех ее проявлениях. В настоящее время экономически выгодно для защиты металлического оборудования использовать ингибиторы коррозии, которые часто являются полупродуктами или отходами различных производств [1]. В этой связи для создания новых высокоэффективных и относительно недорогих ингибиторов коррозии перспективно применение продуктов нефтехимии, включая полупродукты и отходы нефтехимических производств [2].

Ужесточение экологических и экономических требований ставит вопрос о разработке композиций, способных использоваться при весьма низких концентрациях в широком диапазоне агрессивных сред.

Целью данной работы является исследование ряда известных и новых композиций в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в кислой и нейтральной среде. Для этого использованы гравиметрический метод, а также метод поляризационных кривых и импедансной спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили в водных растворах 0,5М H_2SO_4 и 1 М HCl , а также 3% NaCl.

Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» и дистиллированной воды. Образцы изготовлены из стали марки Ст 3 состава (масс.%): Fe – 98,37; C – 0,20; Mn – 0,5; Si – 0,14; P – 0,04, S – 0,05, Cr – 0,3; Ni – 0,2, Cu – 0,2. Для гравиметрических коррозионных испытаний использовали плоские образцы размером 25×20×1мм, продолжительность эксперимента составляла 24 часа.

В качестве ингибиторов исследовали органические композиции как уже используемые в промышленности, так и новые. Концентрация ингибиторов (С) варьировалась в пределах 25–200 мг/л. Описание исследованных композиций приведено в табл. 1.

Поляризационные кривые снимали в трехэлектродной ячейке в потенциодинамичесом режиме ходом из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 0,3 мВ/с, используя электрохимический измерительный комплекс SOLARTRON 1280 C (Великобритания), состоящий из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287. Электрохимический импеданс стального электрода изучали в диапазоне частот ($\omega/2\pi$) 10 кГц – 0,01Гц с амплитудой переменного

Таблица 1

Общая характеристика исследуемых ингибиторов

***Table 1*. General characteristic of inhibitors under study**

№ п/п	Название ингибитора	Состав, характеристика, применение
1	СНПХ-6201 марка А	Маслорастворимый вододиспергируемый ингибитор коррозии, не содержащий в своем составе хлорорганических соединений. Массовая доля активной основы 35÷45 %. Смесь СЖК с кубовыми остатками бутилового спирта
2	Кв. ФЛЭК 1001	Основа - четвертичная аммониевая соль
3	ХПК-002 (120) Б	Смесь имидозолинов и амидоаминов, оксиэтилированных полиэфиров высших жирных кислот в растворителе
4	ГЕКОР 3090	Композиция на основе блок - сополимеров оксида этилена с оксидом пропилена и аминов в органических растворителях. Растворим в воде. Предназначен для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования систем сбора и транспорта водонефтяных эмульсий, а также систем поддержания пластового давления, в агрессивных нефтепромысловых средах, содержащих сероводород, углекислый газ, а также сульфатвосстанавливающие бактерии.
5	СНПХ-6030 Б	Маслорастворимый, диспергирует в воде, в том числе минерализованной. Смесь СЖК с кубовыми остатками бутилового спирта. Массовая доля активного вещества 33÷37%. Для антикоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования систем сбора нефти и утилизации сточных вод
6	Scimol ws 2111	Сложная композиция ПАВ различной химической природы – алкилимидазолинов, амидоимидазолинов, аминов, оксиалкилированных аминов, фосфорсодержащих органических соединений, четвертичных аммониевых соединений в спирто-ароматических растворителях. Водорастворим. Предназначены для антикоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов систем сбора и транспорта обводненной нефти, утилизации сточных вод и систем поддержания пластового давления.
7	ПКФ марка А	Алкилфосфат, нефтерастворим. Применяется в нефтедобывающей промышленности для борьбы с кислородной коррозией нефтепромыслового оборудования системы поддержания пластового давления (ППД) и системы сбора и подготовки нефти.
8	ПКФ марка Б	Алкилфосфат, водорастворим. Применяется в нефтедобывающей промышленности для борьбы с кислородной коррозией нефтепромыслового оборудования системы поддержания пластового давления (ППД) и системы сбора и подготовки нефти.
9	ФЛЭК ИК-201 марка А	Имидазолин
10	ФЛЭК ИК-201 марка Б	Имидазолин

напряжения 10 мВ. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный, вспомогательный – платиновый. Предварительная выдержка рабочего электрода в растворе до начала измерения частотных спектров составляла 1 час. Потенциалы приведены по шкале насыщенного водородного электрода.

Обработку результатов измерения импеданса проводили по программе ZView, позволяющей выполнять расчеты по любым эквивалентным схемам с числом элементов до 20. Критерием оценки выполнимости схем является среднее квадратичное отклонение s; эквивалентная схема считалась удовлетворительной при $s \leq 5$ %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе определено защитное действие исследуемых композиций гравиметрическим методом (табл. 2). Из результатов табл. 2 следует, что большинство композиций проявляет достаточно высокое защитное действие в 1М HCl и 0,5М H_2SO_4 (Z≈80-90%), за исключением ПКФ А, ПКФ Б, Scimol WS 2111 в 0,5М H_2SO_4. Защитный эффект Scimol WS 2111 резко возрастает с увеличением концентрации и при С=0,2 г/л достигает 90%. Иная картина наблюдается в 3% NaCl, где защитное действие данных композиций не превышает 40%, а в ряде случаев Z не превышает 25%. Можно сделать вывод, что исследованные вещества являются ингибиторами кислотной коррозии и мало эффективны в нейтральной среде.

Таблица 2

Защитное действие исследуемых ингибиторов (С=0,1 г/л) на Ст3 в 1М HCl, 0,5 М H_2SO_4 и 3% NaCl

***Table 2*. Protective action of investigated inhibitors (C=0.1 g/l) on steel St3 in 1M HCl, 0.5M H_2SO_4 and 3% NaCl**

Ингибитор	Защитное действие Z,%		
	1 M HCl	0,5 M H_2SO_4	3 % NaCl
ФЛЭК-ИК201А	87,5	93,1	36,8
ФЛЭК-ИК201 Б	91,6	91,2	29,5
ПКФ А	90,4	45,3	25,1
ПКФ Б	71,6	37,9	23,6
Кв. ФЛЭК 1001	88,1	93,4	22,0
Scimol WS 2111	84,2	31,9	35,3
ГЕКОР 3090	85,3	94,5	20,5
СНПХ – 6201 А	83,3	32,6	26,5
СНПХ – 6030 Б	82,7	78,4	23,5
ХПК – 002(120) Б	84,4	79,6	22,0

Следует отметить, что в присутствии ФЛЭК-ИК 201А, ФЛЭК-ИК 201Б, в обеих кислотах и Кв.ФЛЭК 1001 в 1 М HCl уже при концентрации ингибитора 0,025 г/л скорость коррозии уменьшается в 7 – 10 раз. В присутствии же остальных композиций также наблюдается резкий спад скорости коррозии, но максимальный ингибиторный эффект достигается лишь при концентрации 0,1 – 0,2 г/л.

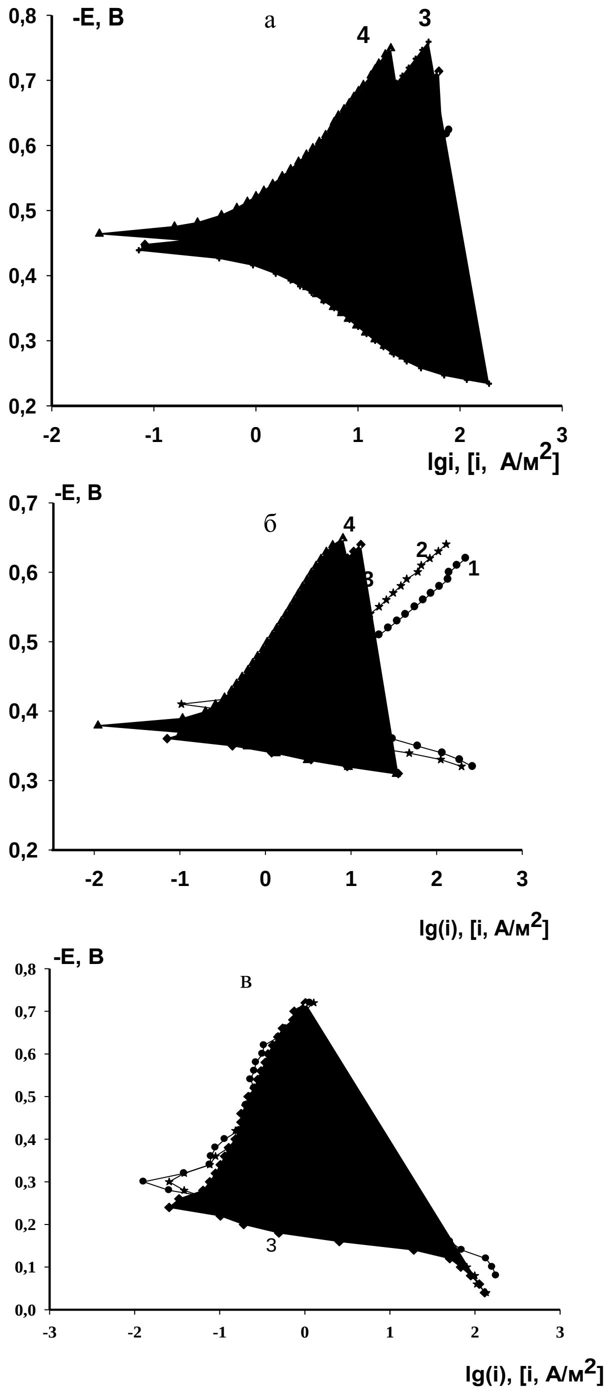


Рис.1. Поляризационные кривые Ст3 в присутствии ингибиторов (С = 0,1 г/л): а – в 1М HCl: 1 – нет; 2 – СНПХ-6201А; 3 – ФЛЭК ИК-201 Б; 4 – Scimol; б – в 0,5М H_2SO_4: 1 – нет; 2 – СНПХ-6030 Б; 3 – Кв. ФЛЭК 1001; 4 – ГЕКОР 3090; в - в 3% NaCl: 1 – нет; 2 – Кв. ФЛЭК 1001; 3 – СНПХ–6201 А

Fig. 1. Polarisation curves for St3 in inhibitors presence (C=0.1 g/l):a – in 1M HCl: 1 – no inhibitor; 2 – SNPH-6201A; 3 – FLEK IK-201 B; 4 – Scimol WS 2111; b – in 0,5M H_2SO_4:1 – no inhibitor; 2 –SNPH-6030 B; 3 – Kv. FLEK 1001; 4 – GEKOR 3090; c - in 3% NaCl: 1 – no inhibitor; 2 – Kv. FLEK 1001; 3 – SNPH–6201 A

Для оценки влияния ингибиторов на парциальные электрохимические реакции, составляющие коррозионный процесс, были получены поляризационные кривые (рис. 1, а-в), результаты их обработки (расчет коэффициентов Тафеля и защитного действия ингибиторов) представлены в табл. 3,4.

Как следует из рис. 1, а, при введении в раствор 1М HCl ингибиторов Scimol WS 2111, СНПХ-6201 м.А, ФЛЭК ИК-201м.Б наблюдается уменьшение токов и катодного, и анодного процессов, однако в случае СНПХ-6201м.А, ФЛЭК-ИК 201м.Б анодные токи снижаются в большей степени. Аналогичная картина характерна для Кв. ФЛЭК 1001, СНПХ – 6030 Б, ФЛЭК-ИК 201 м.Б, ХПК – 002(120) Б. Это указывает на принадлежность данных композиций к ингибиторам смешанного типа.

Таблица 3

Влияние ингибиторов на коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 1М HCl

***Table 3*. Influence of inhibitors on corrosion and electrochemical parameters of St3 in 1M HCl**

Ингибитор	-$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м^2	b_k, В	b_a, В	Z, %
-	0,456	2,463	0,110	0,067	
Scimol WS 2111	0,457	0,466	0,155	0,089	83,9
ГЕКОР 3090	0,463	0,302	0,138	0,082	89,1
ФЛЭК-ИК 201А	0,437	0,390	0,164	0,070	85,9
ФЛЭК-ИК 201Б	0,435	0,497	0,148	0,072	82,0
ПКФ А	0,458	2,501	0,115	0,078	-
ПКФ Б	0,463	3,224	0,104	0,084	-
Кв. ФЛЭК 1001	0,449	0,379	0,181	0,097	86,3
СНПХ–6201 А	0,450	0,615	0,125	0,081	77,7
СНПХ–6030 Б	0,454	0,510	0,119	0,089	81,6
ХПК–002(120)Б	0,464	0,565	0,162	0,084	79,6

Таблица 4

Влияние ингибиторов на коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 0,5М H_2SO_4

***Table 4*. Influence of inhibitors on corrosion and electrochemical parameters of St3 in 0.5M H_2SO_4**

Ингибитор	-$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м^2	b_k, В	b_a, В	Z, %
-	0,418	2,850	0,102	0,041	
Scimol WS 2111	0,360	0,306	0,120	0,024	89,4
ГЕКОР 3090	0,412	0,302	0,138	0,034	75,9
ФЛЭК-ИК 201А	0,366	0,181	0,182	0,031	91,9
ФЛЭК-ИК 201Б	0,392	0,286	0,106	0,039	87,3
ПКФ А	0,423	3,048	0,084	0,056	-
ПКФ Б	0,430	3,331	0,092	0,050	-
Кв. ФЛЭК 1001	0,354	0,273	0,147	0,021	90,6
СНПХ–6201 А	0,390	0,602	0,111	0,028	79,3
СНПХ–6030 Б	0,401	0,512	0,102	0,044	77,2
ХПК–002(120)Б	0,394	0,547	0,137	0,034	81,1

Аналогичная ситуация наблюдалась в растворе 0,5М H_2SO_4 (рис.1, б). Однако при введении ингибиторов в 0,5М H_2SO_4 потенциалы коррозии Ст3 были сильнее сдвинуты в анодную область, чем в 1М HCl (табл. 3, 4). Например, при введении Кв.ФЛЭК 1001 в 0,5М H_2SO_4 потенциал коррозии Ст3 увеличится на 70 мВ, а в 1М HCl – лишь на 10 мВ.

Ход поляризационных кривых Ст3 в 3% NaCl (рис. 1, в) при введении ингибирующих композиций подтверждает гравиметрические результаты, так как в этой среде исследованные смеси лишь незначительно снижают токи анодного процесса и не тормозят должным образом скорость коррозии.

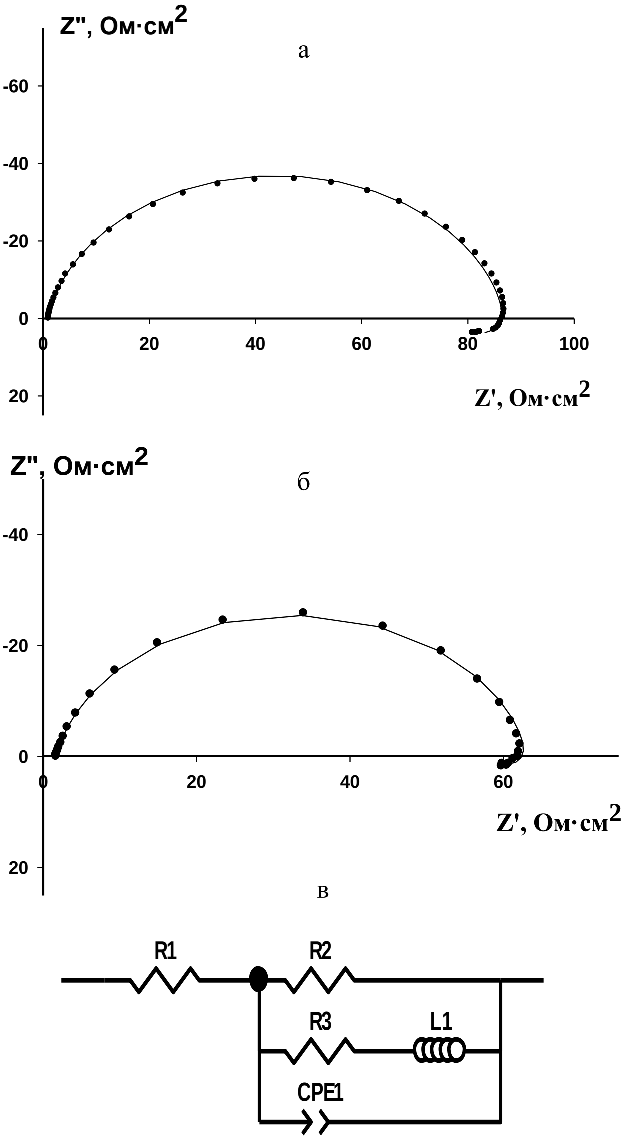


Рис. 2. Годографы импеданса Ст3 при $E_{кор}$ в 1М HCl (а) и 0,5М H_2SO_4 (б). Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия – данным, рассчитанным на основе эквивалентной схемы (в)

Fig. 2. Impedance spectra for St3 in 1M HCl (a) and 0.5M H_2SO_4 (б). Points are experimental data and solid lines are calculated data in accordance with the equivalent circuit (c)

Частотный спектр импеданса для Ст3 в 1М HCl (рис. 2, а) при $E_{кор}$ представляет собой две дуги: одна в емкостной, а другая в индуктивной полуплоскости. Индуктивный импеданс на низких частотах обусловлен анодной парциальной реакцией, так как при небольшой катодной поляризации индуктивная дуга исчезает. Индуктивная составляющая импеданса в многостадийном анодном процессе на железе в кислых растворах может быть связана с релаксацией заполнения поверхности электрода адсорбированными интермедиатами [3]. Эквивалентная схема, моделирующая поведение Ст3 в неингибированных кислых растворах, приведена на рис. 2, б. Здесь R1 – сопротивление раствора, R2 – сопротивление переноса заряда, CPE1 – емкость двойного слоя, R3-L1 – цепочка, отвечающая за адсорбцию интермедиата $FeOH_{адс}$.

Введение ингибиторов вызывает увеличение диаметра полуокружностей в емкостной полуплоскости тем большее, чем выше концентрация ингибитора, что обусловлено затруднением протекания электродных реакций.

Индуктивная составляющая в импедансе многостадийных процессов присутствует в определенной области кинетических параметров (коэффициентов переноса и констант скорости стадий), при выходе за пределы этой области импеданс становится емкостным [4]. Таким образом, при введении ингибиторов устранение индуктивного импеданса в результате адсорбции ингибитора коррозии на стали может быть обусловлено изменением только кинетических параметров электродных реакций, а не механизмом процесса.

Частотные спектры импеданса для ингибитора коррозии ФЛЭК-ИК 201А в 1 М HCl представляют собой три полуокружности в емкостной полуплоскости (рис. 3, а). Годографы импеданса в этом случае описываются эквивалентной схемой, изображенной на рис. 3, б. Здесь R3-C1-W_s –импеданс Мелик-Гайказяна. В высокочастотной области наблюдается полуокружность небольшого диаметра, которая объясняет диэлектрическую релаксацию в трехмерной пленке ингибитора, образующейся на поверхности образца [3]. Полуокружности при средних и низких частотах объясняются тем, что коррозионный процесс протекает со смешенным диффузионно-кинетическим контролем [5].

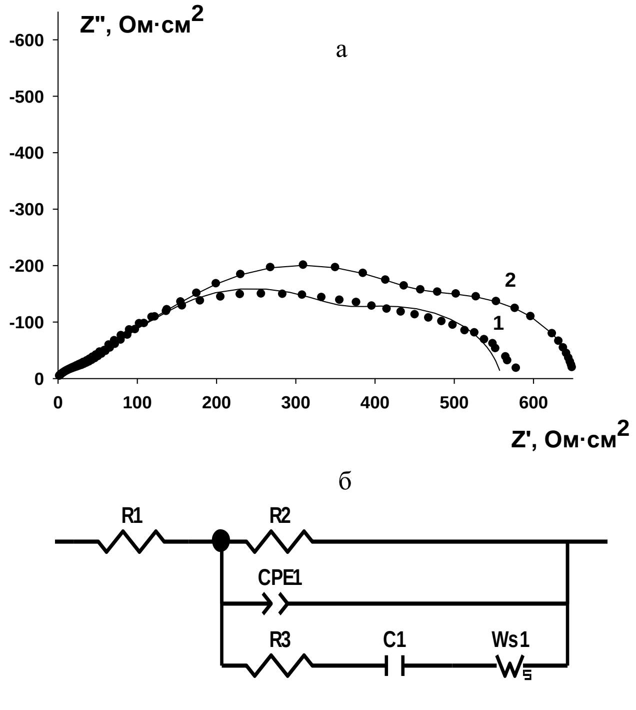


Рис. 3. Годографы импеданса (а) Ст3 при $E_{кор}$ в 1М HCl в присутствии ингибитора коррозии ФЛЭК-ИК 201 А: 1 – 0,025 г/л, 2 – 0,1 г/л (точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия– данным, рассчитанным на основе эквивалентной схемы (б).

Fig. 3. Impedance spectra (a) for St3 at E_{corr} in 1M HCl in the presence of inhibitor FLEK-IK 201A: 1 – 0.025 g/l, 2 – 0.1 g/l (points are experimental data and solid lines are calculated data in accordance with the equivalent circuit (б)

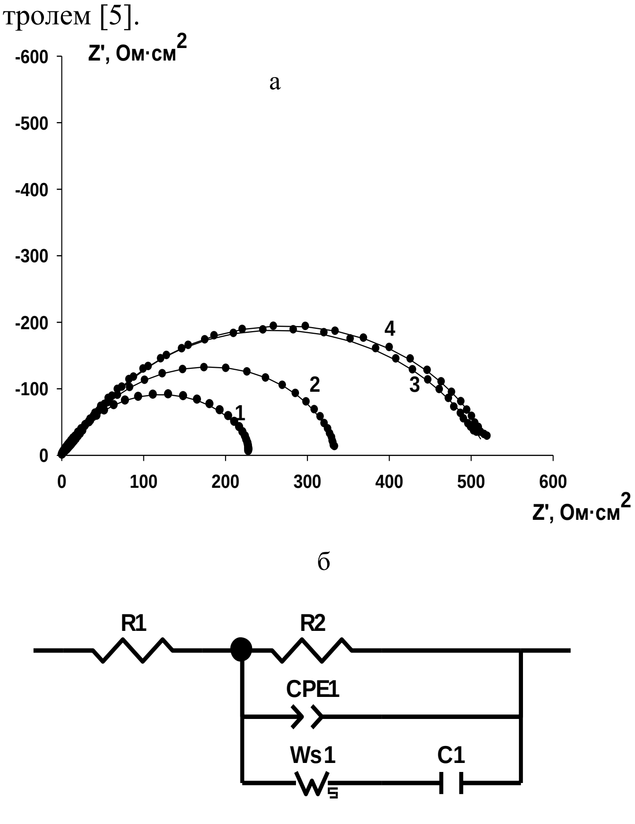


Рис. 4. Годографы импеданса (а) γСт3 при $E_{кор}$ в 0,5М H_2SO_4 в присутствии ингибитора коррозии ФЛЭК-ИК 201 Б: 1 – 0,025 г/л, 2 – 0,050 г/л, 3 – 0,1 г/л, 4 – 0,2 мг/л (точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия – данным, рассчитанным на основе эквивалентной схемы (б)

Fig. 4. Impedance spectra (a) for St3 at E_{corr} in 0.5M H_2SO_4 in the presence of inhibitor FLEK-IK 201B: 1 – 0.025 g/l, 2 – 0.05 g/l, 3 – 0.1 g/l, 4 – 0.2 g/l (points are experimental data and solid lines are calculated data in accordance with the equivalent circuit (б)

Как следует из рис. 3, 4, при увеличении концентрации ингибитора величина импеданса возрастает, что соответствует уменьшению скорости коррозии.

В большинстве случаев годографы импеданса представляют собой две полуокружности в емкостной полуплоскости, при этом увеличение концентрации ингибитора в растворе может вызывать появление третьей полуокружности. Таким образом, при высокой концентрации ингибиторов в растворе система моделируется схемой, изображенной на рис. 3, б. При более низких концентрациях используется эта же схема, но без учета сопротивления адсорбции ингибитора (рис. 4, б).

В связи с адсорбцией ингибитора на поверхности электрода в схему включается импеданс Мелик–Гайказяна [6]. Однако отсутствие в нем сопротивления говорит о том, что адсорбция ингибитора не влияет на кинетику процесса. За счет блокировки поверхности электрода молекулами ингибитора цепочка, отвечающая за адсорбцию интермедиата, устраняется.

Таким образом, предложенные эквивалентные схемы удовлетворительно описывают экспериментальные спектры импеданса в рабочем растворе, как в отсутствие, так и в присутствии ингибирующих композиций. Это следует из хорошего совпадения экспериментальных величин с рассчитанными на основе данных схем.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Вигдорович В.И., Закурнаев С.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 68-71;
   Vigdorovich V.I., Zakurnaev S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 68-71 (in Russian).
2. **Решетников С.М.** Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия. 1986. 144 с.;
   Reshetnikov S.M. Ingibitors of acid corrosion of metals. L.: Khimiya. 1986. 144 p. (in Russian).
3. **Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шеин А.Б.** Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Пермь: Изд. Пермск. гос. ун-та. 2009. 239 с.;
   Kichigin V.I., Sherstobitova I.N., Shein A.B. Impedance of electrochemical and corrosion systems. Perm: Perm State University. 2009. 239 p. (in Russian).
4. **Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M.** // Corrosion Science. 2003. V. 45. N 1. P. 33-58.
5. **Кичигин В.И., Кучукбаев Х.Г., Певнева А.В., Гимашева И.М.** // Тезисы докладов I Всесоюзной школы-семинара «Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии». Ижевск. 1990. С. 84-86;
   Kichigin V.I., Kuchukbaev Kh.G., Pevneva A.V., Gimasheva I.M. // Abstracts of I All-Russian Seminar “Physiochemical bases of corrosion inhibitors action”. Izhevsk. 1990. P. 84-86 (in Russian).
6. **Фрумкин А.Н., Мелик-Гайказян В.И.** // Докл. АН СССР. 1951. Т. 77. № 5. С. 855–858;
   Frumkin A.N., Melik-Gaiykazyan V.I. // Dokl. AN USSR. 1951. V. 77. N 5. P. 855-858 (inRussian).

Кафедра физической химии

УДК 539.543.544

Б.И. Кашкаров, С.Н. Яшкин, А.А. Светлов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСИОННОГО КОМПОНЕНТА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

(Самарский государственный технический университет)
e-mail: physchem@samgtu.ru

Методом инверсионной газовой хроматографии в условиях предельно низких концентраций адсорбата в газовой фазе при различных температурах определены значения дисперсионного компонента свободной энергии поверхности, теплот и энтропий адсорбции н-алканов на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60}. Полученные значения сопоставлены с аналогичными величинами для графитированной термической сажи.

Ключевые слова: адсорбция, молекулярные кристаллы фуллерена, углеродные адсорбенты, свободная энергия поверхности, дисперсионный компонент свободной энергии, теплота адсорбции, энтропия адсорбции, модель двумерного идеального газа

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные адсорбенты занимают лидирующее положение в современной газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) [1]. Наиболее исследованы в настоящее время адсорбционные свойства графита, саж и материалов на их основе. Адсорбенты на основе других аллотропных модификаций углерода изучены недостаточно. В частности, речь идет о молекулярных кристаллах фуллеренов, характеристики поверхности которых сильно отличаются от графитоподобных адсорбентов. Важно отметить, что исследование свойств наноразмерных углеродных материалов, к которым относятся и молекулярные кристаллы фуллерена, в последние годы представляет большой теоретический и практический интерес. Это связано с уникальными свойствами фуллеренов, во многом обусловленными электронным состоянием и геометрией их поверхности. Успехи в синтезе фуллеренов позволили получать их в достаточных для исследования количествах, что отразилось на развитии областей применения данного материала (синтез искусственных алмазов, фотопроводники, сверхпроводники, сильные окислители в химических реакциях, наполнители полимерных материалов) [2].

В последние годы наблюдается рост числа работ, посвященных изучению адсорбционных свойств наноразмерных углеродных материалов и их модификаций. В частности, авторами [3, 4] описано использование молекулярных кристаллов фуллерена C_{60} в качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии при анализе ряда органических соединений. Показана высокая селективность рассматриваемого адсорбента в отношении представителей различных классов адсорбатов. В работах [5, 6] были определены термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) большой группы органических соединений, оценены вклады различных функциональных групп в общую энергию адсорбции, а также исследована способность поверхности фуллеренов C_{60} и C_{70} к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Авторами [7, 8] было показано применение сольватационной модели Абрахама для описания спектра межмолекулярных взаимодействий ″адсорбат-фуллерен C_{60}″ в условиях газовой хроматографии.

Настоящая работа продолжает цикл проводимых нами исследований по изучению комплекса адсорбционно-хроматографических свойств непористых углеродных материалов [9-12] и посвящена анализу способности поверхности молекулярных кристаллов фуллеренов C_{60} к дисперсионным межмолекулярным взаимодействиям посредством определения величин дисперсионного компонента свободной энергии поверхности (γ_s^d) и их сравнительному анализу с аналогичными величинами для других аллотропных форм углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 представлены некоторые физико-химические характеристики исследованных *н*-алканов.

Таблица 1

Физико-химические свойства исследованных *н*-алканов

***Table 1*. Physical-chemical properties of studied *n*-alkanes**

Соединение	M, г/моль[а]	α, Å[3б]	T_c, K[в]	P_c, МПа[г]	ω_m, Å[2д]
н-Декан	142.280	19.10	618.5	2.123	60.67
н-Ундекан	156.310	21.03	638.8	1.966	65.27
н-Додекан	170.330	22.75	658.2	1.824	69.99
н-Тридекан	184.361	24.76	675.8	1.723	74.00
н-Тетрадекан	198.388	26.72	692.4	1.621	78.33
н-Пентадекан	212.415	28.42	706.8	1.520	82.89

Примечание: [а]молекулярная масса; [б]молекулярная поляризуемость; [в]критическая температура; [г]критическое давление; [д]площадь, занимаемая молекулой в плотном монослое на плоской поверхности адсорбента

Note: [а]molecular mass; [б]molecular polarizability; [в]critical temperature; [г]critical pressure; [д]square of the molecule in a dense monolayer on a plane adsorbent surface

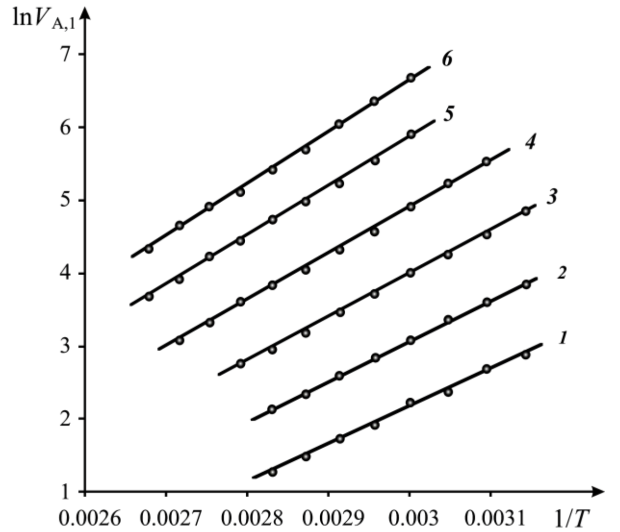


Рис. 1. Графическая зависимость $\ln V_{A,1}$ от $1/T$ в ряду исследованных *н*-алканов: *н*-декан (1), *н*-ундекан (2), *н*-додекан (3), *н*-тридекан (4), *н*-тетрадекан (5), *н*-пентадекан (6)

Fig. 1. Dependence of $\ln V_{A,1}$ on $1/T$ in the series of studied *n*-alkanes: *n*-decane (1), *n*-undecane (2), *n*-dodecane (3), *n*-tridecane (4), *n*-tetradecane (5) *n*-pentadecane (6)

Экспериментальные значения ТХА этих адсорбатов, способных только к дисперсионным межмолекулярным взаимодействиям, были определены в условиях равновесной газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе «Цвет-800» в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором. Значения ТХА были определены при предельно низких концентрациях адсорбата в газовой фазе, что позволило выполнить адсорбционные измерения в области Генри ($V_{A,1} \equiv K_{1,C}$). Применялась стеклянная насадочная колонка (2 мм × 92 см); масса адсорбента в колонке – 2.31 г.; удельная поверхность кристаллов C_{60} (S_{N_2}), измеренная статическим объемным методом по адсорбции азота при температуре 77 К составила 0.15 м^2/г. Методика выполнения хроматографического эксперимента подробно описана в предыдущих наших работах [9-12]. Температура колонки изменялась в интервале 318.15 – 373.15 К.

Экспериментальные значения удельного удерживаемого объема $V_{A,1}$ (см^3/м^2) рассчитывали по формуле [13]:

$$V_{A,1} = \frac{(t_R - t_M) j \cdot F_{P_i,T_a} \cdot P_i \cdot T}{m_A \cdot S_{N_2} \cdot P_a \cdot T_a}, \quad (1)$$

где t_R – время удерживания адсорбата (мин); t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (мин); j – коэффициент, учитывающий сжимаемость газа-носителя; P_i – давление газа-носителя на входе в колонку (атм); P_a – атмосферное давление (атм); T_a – комнатная температура (К); T – температура колонки (К); F_{P_1,T_a} – величина удельной поверхности адсорбента (м^2/г); m_A – масса адсорбента в колонке (г).

Таблица 2

Значения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) исследованных *н*-алканов

***Table 2*. The values of thermodynamic characteristics of adsorption (TCA) of studied *n*-alkanes**

Адсорбат	ΔT, К	T_{av}, К	$V_{A,1}$, (T_{av})[а]	$\bar{q}_{dif,1}$ [б]			$\Delta(\bar{S}^o_{1,C})^s_{эксп}$ [в]			
				эксп.	теор.[г]	ГТС[д]	эксп.	теор.	ГТС[д]	теор.[е]
н-Декан	318-353	335.5	7.9	43.2	43.0	60.2	-103.3	-110.1	-113.6	-111.7
н-Ундекан	318-353	335.5	19.9	46.4	46.5	65.9	-105.2	-110.4	-117.5	-112.0
н-Додекан	323-353	338.0	41.9	49.7	50.0	71.8	-107.7	-110.8	-121.5	-112.5
н-Тридекан	323-368	345.5	68.7	53.0	53.1	–	-110.0	-111.2	–	–
н-Тетрадекан	333-373	353.0	114.1	56.4	56.3	–	-112.1	-111.6	–	–
н-Пентадекан	333-373	353.0	230.9	59.7	59.6	–	-115.2	-111.9	–	–

Примечание: [а]размерность $V_{A,1}$ см^3/м^2; [б]кДж/моль; [в] Дж/(моль·К); [г]рассчитано с помощью выражения: $\bar{q}_{dif,1}$=0.3532·T_c/$P_c^{0.5}$ – 4.4279; [д]см. лит. [17]; [е]рассчитано при T_{av}, взятых из [17]

Note: [a]dimension of $V_{A,1}$ -cm^3/m^2; [б] kJ/mol; [в]J/(mol·K); [г]calculation by the equation: $\bar{q}_{dif,1}$=0.3532· T_c/$P_c^{0.5}$ – 4.4279; [д]see ref. [17]; [е]calculation by the T_{av}, given in ref. [17]

На рис. 1 показаны зависимости экспериментальных величин $V_{A,1}$ от температуры. Для определения значений мольных дифференциальных теплот $\bar{q}_{dif,1}$ (кДж/моль) и изменения энтропий $\Delta(\bar{S}^o_{1,C})^s$ (Дж/(моль·К)) адсорбции использовали линейную зависимость $\ln V_{A,1} = f(T)$ [9-10, 13]:

$$\ln V_{A,1} \approx \frac{(\Delta\bar{S}^o_{1,C})^s + R}{R} + \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} = A + B/T. \quad (2)$$

Полученные значения величин $V_{A,1}$, $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta(\bar{S}^o_{1,C})^s$ приведены в табл. 2.

Величину дисперсионного компонента свободной энергии поверхности твердого тела (γ^d_s, мДж/м^2) рассчитывали по формуле [14]:

$$\gamma^d_s = [(\Delta(\bar{G}^o_{1,C})_{(CH_2)})^2/(4 N_A^2\, \omega^2_{(CH_2)}\, \gamma_{(CH_2)})], \quad (3)$$

где $\gamma_{(CH_2)}$ (мДж/м^2) – часть свободной энергии, соответствующая адсорбции одной (CH_2)-группы: $\gamma_{(CH_2)}$=35.6+0.058·(293-T(К)); $\omega_{(CH_2)}$ – площадь поверхности одного метиленового звена в *н*-алканах (0.06 нм^2); $\Delta(\bar{G}^o_{1,C})_{(CH_2)}$ – энергия адсорбции одной (CH_2)-группы (Дж) на данном адсорбенте, которая может быть рассчитана:

$$\Delta(\bar{G}^o_{1,C})_{(CH_2)} = -RT\ln[V_{A,1}(C_{n+1}H_{2n+4})/V_{A,1}(C_nH_{2n+2})]. \quad (4)$$

Таблица 3

Значения $\Delta(\bar{G}^o_{1,C})_{(CH_2)}$ и γ^d_s исследованных адсорбентов

***Table 3*. The values of $\Delta(\bar{G}^o_{1,C})_{(CH_2)}$ and γ^d_s of studied adsorbents**

Пара *н*-алканов	$\Delta(\bar{G}^o_{1,C})_{(CH_2)}$, кДж/моль	γ^d_s, мДж/м^2	$\gamma^d_s = a + bT$		
	T=338.15 К		a	b	r^2
Молекулярные кристаллы C_{60} (S_{N_2}= 0.15 м^2/г)					
н-C_{10}/*н*-C_{11}	-2.57	35.94	97.15	-0.1806	0.9965
н-C_{11}/ *н*-C_{12}	-2.40	33.55	93.08	-0.1757	0.9965
н-C_{12}/ *н*-C_{13}	-2.32	34.92	96.88	-0.1829	0.9965
н-C_{13}/ *н*-C_{14}	-2.66	38.65	108.84	-0.2072	0.9964
Среднее значение	-2.49	35.76	98.99	-0.1866	0.9965
Молекулярные кристаллы C_{60} (S_{N_2}= 0.15 м^2/г) [6]					
н-C_8/ *н*-C_9	-2.66	40.81	80.70	-0.1177	0.9966
н-C_9/ *н*-C_{10}	-2.46	45.04	157.22	-0.3310	0.9958
Среднее значение	-2.56	42.93	118.96	-0.2244	0.9960
Молекулярные кристаллы C_{60} нанесенные на *Хромосорб* 750 [5]					
н-C_6/ *н*-C_7	-3.14	78.57	257.18	-0.5271	0.9960
Carbopack C (S_{N_2}= 10 м^2/г)					
н-C_5/ *н*-C_6	-4.94	139.84	197.26	-0.1698	0.997
Сажа марки N326 (после графитизации (T≈2000 К)) (S_{N_2}= 66 м^2/г)					
н-C_5/ *н*-C_6	-5.85	199.60	303.21	-0.3064	0.955
Сажа марки N326 (без графитизации) (S_{N_2}= 78 м^2/г)					
н-C_5/ *н*-C_6	-6.92	277.14	552.39	-0.8140	0.993

Полученные таким образом значения $\Delta(\overline{G}^{o}_{1,C})_{(CH_2)}$ и γ^{d}_{s} приведены в табл. 3. Погрешность экспериментального определения $V_{A,1}$ не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ представленных в табл. 2 значений теплот адсорбции *н*-алканов на поверхности C_{60} показывает, что вклад метиленового фрагмента в значение $\overline{q}_{dif,1}$ в среднем составляет около 3 кДж/моль. Это существенно ниже по сравнению с вкладом CH_2-группы в теплоту адсорбции на поверхности графитированной термической сажи (ГТС) (≈6 кДж/моль). Искривленная поверхность молекул фуллеренов, вероятно, не может быть основной причиной их пониженного адсорбционного потенциала в отношении *н*-алканов, поскольку конформационно гибкие молекулы линейных углеводородов могут воспроизвести рельеф неплоской поверхности C_{60}. Главным фактором, определяющим различия в адсорбционном потенциале фуллеренов и ГТС в отношении *н*-алканов, является концентрация силовых центров на поверхности указанных адсорбентов [5]. По данным работы [15] плотность (ρ) и мольный объем (V_m) молекулярных кристаллов C_{60} составляют 1.72 г/см^3 и 6.98 см^3 (на 1 моль атомов С), в то время как ρ и V_m кристаллов графита равны 2.26 г/см^3 и 5.31 см^3 соответственно.

В работе [16] было показано, что между значениями теплот адсорбции и критическими параметрами молекул адсорбата существует универсальная зависимость, которая может быть представлена простым выражением:

$$\overline{q}_{dif,1(\text{теор})}=DT_c/P_c^{0.5}\,, \qquad (5)$$

где D – константа (кДж·бар$^{0.5}$/(моль·К)); T_c и P_c – критические температура (К) и давление (бар). В рамках обсуждаемой в настоящей работе проблемы особый интерес представляет величина D, численные значения которой определяются только свойствами адсорбента. Она может быть либо теоретически вычислена посредством констант Ван-дер-Ваальса для атомов адсорбента (a_{02} и b_{02}) ($D=1.3\cdot R\cdot a_{02}^{0.5}/b_{02}$ [16]), либо определена газохроматографическим методом из зависимости $\overline{q}_{dif,1(\text{эксп})}=f(T_c,\ P_c)$. Заметим, что для различных адсорбентов значения D заметно различаются. Так, по данным работы [16] для графита и алмаза значения D составляют 0.439 кДж·бар$^{0.5}$/(моль·К) и 0.330 кДж·бар$^{0.5}$/(моль·К) соответственно. Полученное в настоящей работе значение D для молекулярных кристаллов фуллерена составило 0.353 кДж·бар$^{0.5}$/(моль·К). Сравнение величин D для графита, алмаза и кристаллов C_{60} показывает, что большей адсорбционной способностью характеризуется поверхность графита, причем адсорбционный потенциал кристаллов фуллерена C_{60} занимает промежуточное положение: D(графит)> >D(кристаллы C_{60})>D(алмаз). Последнее хорошо согласуется с полученными выше данными о величинах $\overline{q}_{dif,1}$ на кристаллах C_{60} и графите.

Проведенный анализ величин $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}$ показал, что по сравнению с адсорбцией на ГТС [17] значения $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}$ для системы C_{60} – *н*-алкан оказываются заметно ниже. Это свидетельствует о большей подвижности молекул *н*-алканов на поверхности C_{60} по сравнению с плоской поверхностью графита. В настоящей работе в рамках модели двумерного идеального газа были рассчитаны значения $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}{}_{(\text{теор})}$. Заметим, что в рамках этой модели неспецифическая адсорбция молекул газа характеризуется полной потерей одной поступательной степени свободы, что может быть описано с помощью предложенного в работах А.А. Лопаткина выражения для $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}{}_{(\text{теор})}$ [18]:

$$\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}{}_{(\text{теор.})} = R\ln(MT_{av})^{0.5} + 56.95 + R, \qquad (6)$$

где M – молекулярная масса адсорбата (г/моль); R=8.314 Дж/(моль·К).

Из данных табл. 3 видно, что экспериментальные значения $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}{}_{(\text{эксп.})}$ для адсорбции на кристаллах C_{60} ниже рассчитанных $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}{}_{(\text{теор.})}$ по уравнению (6). Это означает, что при адсорбции на искривленной поверхности C_{60} линейных молекул *н*-алканов одна поступательная степень свободы не исчезает, а переходит в колебательную, направленную по нормали к поверхности. Нужно, однако, заметить, что по мере увеличения молекулярной массы расхождение между $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}{}_{(\text{теор.})}$ и $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}{}_{(\text{эксп.})}$ сокращается. Обратная картина наблюдается в случае адсорбции *н*-алканов на ГТС: увеличение молекулярной массы адсорбата приводит к росту расхождений между $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}{}_{(\text{теор.})}$ и $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}{}_{(\text{эксп.})}$. Однако делать какие-либо качественные выводы о различии в подвижности молекул *н*-алканов на плоской (графит) и искривленной (кристаллы C_{60}) поверхностях ещё рано, поскольку к настоящему времени накоплено недостаточно экспериментальных данных по величинам $\Delta(\overline{S}^{o}_{1,C})^{s}{}_{(\text{эксп.})}$ на кристаллах C_{60}. Подробный анализ величин $\Delta(\bar{S}^{o}_{1,C})^{s}$ в рамках модели двумерного идеального газа на поверхности графита можно найти в серии работ А.А. Лопаткина [18-19].

На рис. 2 представлена зависимость, иллюстрирующая вклад энтальпийного ($\bar{q}_{dif,1}/RT$) и энтропийного (($\Delta(\bar{S}^{o}_{1,C})^{s}+R)/R$) факторов в значение свободной энергии адсорбции, непосредственно связанной с константой адсорбционного равновесия ($\Delta(\bar{F}^{o}_{1,C})^{s}=-RT\cdot\ln(K_{1,C})$). Видно, что при фиксированной температуре (T=343.15 К) доминирующим является тепловой (энтальпийный) фактор, что, в свою очередь, указывает на смещение равновесия хроматографической системы в сторону адсорбированного состояния. Стоит отметить, что с повышением числа атомов углерода в *н*-алкане этот эффект усиливается. Отсюда следует, что наблюдаемые различия в адсорбционном поведении *н*-алканов, в основном, обусловлены разницей в теплотах адсорбции и практически не зависят от влияния внутренних и внешних степеней свободы на подвижность молекул адсорбатов в поле адсорбционных сил ГТС. Отметим, что в этом смысле между адсорбцией на графите и кристаллах C_{60} имеется много общего.

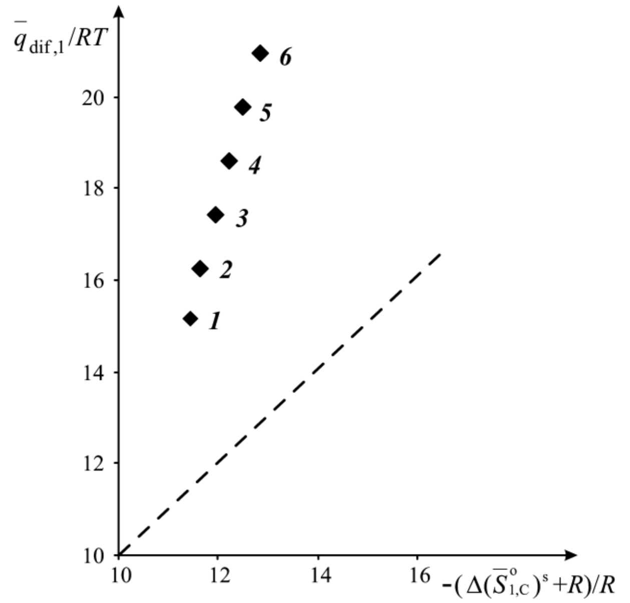


Рис. 2. Графическая зависимость вкладов энтальпийного ($\bar{q}_{dif,1}/RT$) и энтропийного (($\Delta(\bar{S}^{o}_{1,C})^{s}+R)/R$) факторов в значение константы адсорбционного равновесия при T = 343 К (штриховая линия соответствует равенству энтальпийного и энтропийного вкладов в величину $\Delta(\bar{F}^{o}_{1,C})^{s}$)

Fig. 2. Dependence of contributions of the enthalpy ($\bar{q}_{dif,1}/RT$) factor and entropy (($\Delta(\bar{S}^{o}_{1,C})^{s}+R)/R$) factors in the value of adsorption equilibrium constants at T = 343 K (dashed line corresponds to the equality of the enthalpy and entropy contributions in the value of $\Delta(\bar{F}^{o}_{1,C})^{s}$)

В табл. 3 приведены полученные в настоящей работе, а также рассчитанные из данных работы [6] значения γ^{d}_{s}. Наблюдаемое небольшое расхождение в величинах γ^{d}_{s}, вероятно, вызвано разницей в чистоте рассмотренных молекулярных кристаллов C_{60}, а также межлабораторной погрешностью хроматографического эксперимента. Вместе с тем, эти расхождения невелики и не превышают 7 мДж/м^2 по абсолютной величине. Заметим, что интервал изменения величин γ^{d}_{s} для большинства исследованных углеродных адсорбентов обычно составляет от 100 до 400 мДж/м^2 [11], что позволяет сделать вывод о высокой сходимости данных настоящей работы с результатами, полученными из первичных хроматографических величин, взятых из работы [6].

Особого упоминания заслуживают величины γ^{d}_{s}, рассчитанные из хроматографических данных работы [5]: значения γ^{d}_{s} оказались существенно выше по сравнению с полученными в настоящей работе (различие в величинах γ^{d}_{s} составило $\approx$40 мДж/м^2). Причиной наблюдаемых расхождений может быть влияние поверхности твердого носителя (*Хромосорб 750*), на который в работе [5] были нанесены кристаллы C_{60}. Из этого следует, что утверждение авторов [5] о инертности поверхности твердого носителя *Хромосорб-750* является преувеличенным, поскольку увеличение γ^{d}_{s}, по сравнению с адсорбцией на чистых молекулярных кристаллах C_{60}, непосредственно свидетельствует о реализации дополнительных межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент. Из данных таблицы 3 видно, что по сравнению с другими непористыми углеродными адсорбентами (в частности, различными типами саж) поверхность фуллеренов характеризуется самым низким адсорбционным потенциалом в отношении неспецифических межмолекулярных взаимодействий. Подробный сравнительный анализ величин γ^{d}_{s}, характеризующих адсорбционный потенциал различных аллотропных форм углерода, выполнен нами в работе [11].

В табл. 3 также приведены параметры температурных зависимостей $\gamma^{d}_{s}=f(T)$. Видно, что эти зависимости линейны и характеризуются высокими значениями коэффициента детерминации (r^2>0.99). Коэффициент a в уравнении $\gamma^{d}_{s}=a+b\cdot T$ соответствует величинам γ^{d}_{s} при $T\to0$. Видно, что при переходе от молекулярных кристаллов C_{60} к активным сажам параметр a значительно возрастает, что непосредственно указывает на увеличение адсорбционного потенциала в ряду этих адсорбентов. Для всех рассмотренных в работе адсорбентов величины $(\delta\gamma_s^d/\delta T)<0$ (соответственно параметр $b<0$), т.е. с ростом температуры значения γ_s^d монотонно уменьшаются (рис. 3). В работе [11] было показано, что увеличение степени энергетической неоднородности в ряду адсорбентов приводит к заметному росту параметра b $(\delta\gamma_s^d/\delta T)$. Из табл. 3 следует, что рассмотренные в работе молекулярные кристаллы C_{60} характеризуются значениями b, близкими к соответствующей величине для графита. Последнее является одним из важных критериев того, что поверхность C_{60} близка к энергетически однородной. Интересно отметить, что для системы C_{60}+*Хромосорб 750* значения параметра b оказываются заметно выше и приближаются к таковым для активных саж, что подтверждает сделанный нами вывод об энергетически неоднородном характере поверхности этого смешанного адсорбента. Следовательно, при оценке адсорбционно-хроматографических свойств поверхности фуллеренов, как возможно и других наноразмерных адсорбентов, использование инертных материалов в качестве твердого носителя, в целом, нежелательно, поскольку вклад "инертной подложки" может значительно исказить информацию об адсорбционном потенциале исследуемых иммобилизированных частиц.

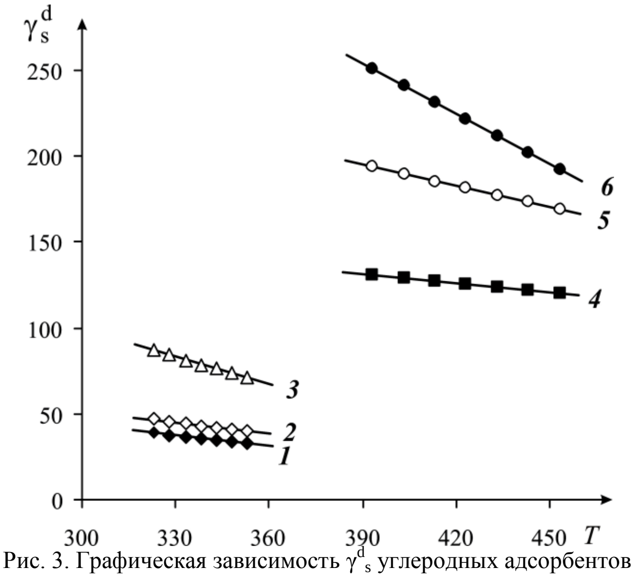


Рис. 3. Графическая зависимость γ^d_s углеродных адсорбентов от *T*: *1* - молекулярные кристаллы фуллерена C_{60}; *2* - молекулярные кристаллы фуллерена C_{60} [6]; *3* - молекулярные кристаллы фуллерена C_{60} нанесенные на *Хромосорб* 750 [5]; *4* – Carbopack C; *5* - сажа N220(графитированная); *6* - сажа N220

Fig. 3. Dependence of γ^d_s of carbon adsorbents on T: *1* - molecular crystals of fullerene C_{60}; *2* - molecular crystals of fullerene C_{60} [6]; *3* - molecular crystals of fullerene C_{60} deposited on Cromosorb 750 [5]; *4* - Carbopack C; *5* - carbon black N220 (graphitized); *6* - carbon black N220

Таким образом, анализируя полученные данные по ТХА молекул *н*-алканов на поверхности молекулярных кристаллов C_{60} можно сделать следующие выводы:

– поверхность молекулярных кристаллов C_{60} характеризуется меньшим адсорбционным потенциалом в отношении молекул *н*-алканов по сравнению с поверхностью базисной грани графита;

– показано, что фуллерены C_{60} характеризуются самыми низкими значениями дисперсионного компонента свободной энергии поверхности среди известных аллотропных форм углерода;

– из температурной зависимости параметра γ_s^d установлено, что поверхность молекулярных кристаллов C_{60} близка к энергетически однородной.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Карцова Л.А., Макаров А.А.** // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1761-1767;
   Kartsova L.A., Makarov A.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2002. V. 75. N 11. P. 1761-1767 (in Russian).
2. **Караулова Е.Н., Багрий Е.И.** // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979-998;
   Karaulova E.N., Bagriy E.I. // Uspekhi Khimii. 1999. V. 68. N 11. P. 979-998 (in Russian).
3. **Golovnya R.V., Terenina M.B., Ruchkina E.L., KarnatsevichV.L.** // Mendeleev Commun. 1993. V. 6. N 3. P. 231-233.
4. **Березкин В.И., Викторовский И.В., Вуль А.Я., Голубев Л.В., Петрова В.Н., Хорошко Л.О.** // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 802-810;
   Berezkin V.I., Viktorovskiy I.V., Vool' A.Ya., Golubev L.V., Petrova V.N., Khoroshko L.O. // Physika i Nekhnika Poluprovodnikov. 2003. V. 37. N 7. P. 802-810 (in Russian).
5. **Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Филатова Н.М., Хрусталева Н.М.** // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 10. С. 1857-1862;
   Davydov V.Ya., Roshchina T.M., Philatova G.N., Khrustaleva N.M. // Zhurn. Phys. Khimii. 1996. V. 70. N 10. P. 1857-1862 (in Russian).
6. **Давыдов В.Я., Калашникова Е.В., Карнацевич В.Л., Лопатин М.А.** // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 4. С. 712-717;
   Davydov V.Ya., Kalashnikova E.V., Karnatsevich V.L., Lopatin M.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 2000. V. 74. N 4. P. 712-717 (in Russian).
7. **Abraham M.H., Chau M.Du, Jay W. Grate, R. Andrew McGill, Wendel J. Shuely** // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. P. 1863-1864.
8. **Burg P., Abraham M.H., Cagniant D.** // Carbon. 2003. V. 41. P. 867-879.
9. **Яшкин С.Н., Светлов А.А**. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 2.С. 213-228;
   Yashkin S.N., Svetlov A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 2. P. 202-217.
10. **Яшкин С.Н., Шустер Р.Х.** // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. Т. 52. № 11. С. 2233-2240;
    Yashkin S.N., Schuster R.Kh. // Izv. RAS. Ser. Khim. 2003. V. 52. N 11. P. 2233-2240 (in Russian).
11. **Яшкин С.Н., Светлов А.А.** // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 3. С. 388-394;
    Yashkin S.N., Svetlov A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 3. P. 364-370.
12. **Яшкин С.Н., Светлов А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 9. С. 70-77;

Yashkin S.N., Svetlov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 9. P. 70-77 (inRussian).

13. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М.: МГУ. 1990. 318 с.;
Experimental methods in adsorption and molecular chromatography / Ed. Yu.S. Nikitin, R.S. Petrova. M.: MSU. 1990.318 p. (in Russian).
14. **Dorris G.M., Gray D.G.** // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 77. N 2. P. 353-362.
15. **Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н.** Фуллерены. М.: Экзамен. 2005. 688 с.;
Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Borshchevskiy A.Ya., Trushkov I.V., Ioffe I.N. Fullerens. M.: Ekzamen. 2005. 688 p. (in Russian).
16. **Березин Г.И.** // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 4. С. 843-845;
Berezin G.I. // Dokl. AN SSSR 1974. V. 217. N 4. P. 843-845 (in Russian).
17. **Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.** Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975. 384 с.;
Avgul' N.N., Kiselev A.V., Poshkus D.P. Adsorption of gases and vapors on homogeneous surfaces. M.: Khimiya. 1975. 384 p. (in Russian).
18. **Лопаткин А.А.** // РХЖ. 1996. Т. 40. № 2. С. 5-18;
Lopatkin A.A. // Russ. Khim. Zhurn. 1996. V. 40. N 2. P. 5-18 (in Russian).
19. **Лопаткин А.А.** // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 5. С. 916-919;
Lopatkin A.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 1997. T. 71. N 5. P. 916-919 (in Russian).

Кафедра аналитической и физической химии

УДК 543.421.424:547.458.88:547.854.4

Н.С. Борисова*, И.П. Королева*, Ю.С. Зимин*, А.Р. Гимадиева*, А.Г. Мустафин*, **

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УРАЦИЛОВ С ЯБЛОЧНЫМ ПЕКТИНОМ И ПРОДУКТАМИ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

(*Башкирский государственный университет,
**Институт органической химии УНЦ РАН)
e-mail: NSGuskova@rambler.ru

Методом ультрафиолетовой спектроскопии изучено комплексообразование яблочного пектина и низкомолекулярных продуктов его окисления с урацилами в водной среде. Определен состав образующихся комплексных соединений и рассчитаны их константы устойчивости. Изучено влияние природы заместителей в молекуле 6-метилурацила на устойчивость образующихся комплексов.

Ключевые слова: комплексообразование, яблочный пектин, урацил и его производные, константы устойчивости, УФ-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фармацевтическая промышленность выпускает большое количество высокоэффективных лекарственных препаратов, но зачастую многие из них токсичны и обладают целым рядом побочных эффектов. Одним из возможных путей решения данной проблемы является нанесение фармакологически активного вещества на полимерную матрицу из природного полисахарида пектина, что позволит обеспечить постепенный выход и длительное поддержание необходимой концентрации действующего вещества в организме или в определенном органе – мишени.

Поскольку пектины имеют большую молекулярную массу, то могут возникнуть затруднения в диффузии лекарственного препарата к внутренним органам человека. Для решения данной проблемы в качестве носителя лекарственных веществ можно использовать модифицированный пектин, полученный путем озонированного окисления. Такой полисахарид обладает меньшей молекулярной массой и большей комплексообразующей способностью за счет дополнительных функциональных групп. При этом использование озон-кислородной смеси в качестве окислителя позволяет избежать дополнительной очистки компонентов реакции.

В связи с вышеизложенным, в данной статье представлены результаты исследования взаимодействия яблочного пектина и его окисленной фракции с урацилом и его производными, обладающими широким спектром фармакологической активности [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах был использован яблочный пектин (ЯП) с молекулярной массой 213000 фирмы Herbstreith & Fox (Германия). В качестве растворителя использовали свежеперегнанную бидистиллированную воду. Концентрация озона в газовой смеси на выходе из озонатора составляла 1-2 об. %. Пектин окисляли в стеклянном термостатируемом реакторе барботажного типа со скоростью подачи озон-кислородной смеси 6.4 л/час при температуре 70°C в течение 25 минут.

Комплексообразование яблочного пектина (исходного полисахарида и его окисленной фракции) с урацилом и его производными (5-фторурацилом, 6-метилурацилом, 5-амино-6-метилурацилом, 5-бром-6-метилурацилом, 5-гидрокси-6-метилурацилом, 5-нитро-6-метилурацилом) изучали спектрофотометрическим методом. Концентрацию пектина и его окисленной фракции рассчитывали в единицах «моль/л» на элементарное дисахаридное звено. Комплексы получали при комнатной температуре в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов (10^{-5}–10^{-4} моль/л) в водных растворах. УФ спектры снимали на спектрофотометре UV-2401 PC фирмы “Shimadzu” в кварцевых кюветах толщиной 1 см относительно воды. Кислотность среды фиксировали с помощью pH-метра Radelkis 211/2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Комплексообразование яблочного пектина с урацилом и его производными. Согласно литературным данным [2], для урацила и его производных возможны шесть таутомерных форм. Наибольший практический интерес представляют урацилы, находящиеся в дикето-форме, так как именно эта форма пиримидинового основания обладает физиологической активностью [1, 3]. В настоящей работе установлено, что значения pH водных растворов изучаемых урацилов находятся в диапазоне 4.3–5.8. Этот факт указывает на существование производных урацила (ПУ) преимущественно в дикето-форме; концентрация енольной формы ПУ в данных условиях (при pH < <7.0) ничтожно мала [3, 4].

В УФ спектрах водных растворов урацилов имеются две полосы поглощения: первая полоса (200–220 нм) относится к поглощению хромофорной группы $-\overset{|}{C}=O$, а вторую (255–275 нм) относят к поглощению сопряжения $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O$ урацильного кольца [4, 5]. Было обнаружено, что добавление пектина к водным растворам урацилов приводит к гипсохромному сдвигу и увеличению интенсивности максимумов поглощения в данных областях спектра. Эти данные свидетельствуют о влиянии, оказываемом полисахаридом на электронную систему урацилов вследствие образования комплексных соединений.

Состав комплексов определяли двумя фотометрическими методами: методом изомолярных серий (МИС) и методом молярных отношений (ММО) [6]. Метод изомолярных серий основан на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения. Кривая зависимости выхода комплекса от состава раствора характеризуется экстремальной точкой. Такая точка отвечает максимально возможной концентрации комплекса, а ее положение (абсцисса) позволяет определить стехиометрию образующегося соединения.

На рис. 1 приведена характерная кривая, полученная МИС для комплекса ЯП с 5-бром-6-метилурацилом (5-Br-6-МУ), имеющая максимум изменения оптической плотности (ΔA) при соотношении изомолярных концентраций растворов равном 0.5. Этот факт свидетельствует о том, что в исследуемой реакционной системе образуется комплекс состава 1:1.

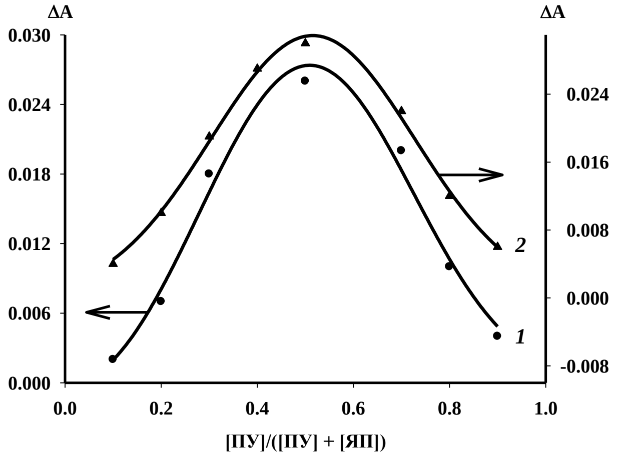


Рис. 1. Изомолярные диаграммы для комплексов яблочного пектина (ЯП) с 5-бром-6-метилурацилом (1) и окисленной фракции яблочного пектина с 5-гидрокси-6-метилурацилом (2); 23°C, [ПУ] + [ЯП] = $1\cdot10^{-4}$ моль/л. ПУ-производные урацила
Fig. 1. Isomole diagrams for complexes of apple pectin (AP) with 5-bromine-6-methyluracil (1) and oxidized apple pectin fraction with 5-hydroxy-6-methyluracil (2); 23°C, [DU] + [AP] = $1\cdot10^{-4}$ mol/l. DU-uracil derivatives

Аналогичный вид имеют зависимости ΔA от состава изомолярных растворов, построенные для комплексных соединений яблочного пектина с другими изученными урацилами. Наличие максимума изменения оптической плотности при соотношении концентраций исследуемых растворов, равном 0.5, также свидетельствует о составе получаемых комплексов 1:1.

Подтверждением состава комплексных соединений, образующихся в разбавленных водных растворах, являются данные ММО. Сущность данного метода заключается в установлении зависимости ΔA от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента. Точка излома на кривой отвечает отношению стехиометрических коэффициентов, которое равно отношению концентраций реагирующих компонентов в абсциссе точки эквивалентности. Графическая зависимость изменения оптической плотности растворов от соотношения концентраций 5-Br-6-МУ и ЯП (рис. 2) указывает на присутствие в растворе комплекса состава 1:1.

Аналогичным образом, используя ММО, установлено, что при взаимодействии яблочного пектина со всеми изученными урацилами образуются комплексные соединения состава 1:1.

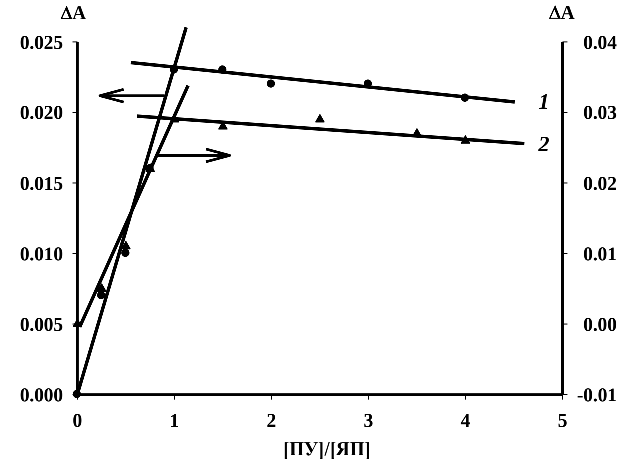


Рис. 2. Кривые насыщения для комплексов яблочного пектина с 5-бром-6-метилурацилом (1) и окисленной фракции яблочного пектина с 5-гидрокси-6-метилурацилом (2); 23°С, [ПУ] = (0.2 ÷ 8.0)$\cdot10^{-5}$ моль/л, [ЯП] = 2$\cdot10^{-5}$ моль/л

Fig. 2. Curves of saturation for complexes of apple pectin with 5-bromine-6-methyluracil (1) and oxidized apple pectin fraction with 5-hydroxy-6-methyluracil (2); 23°C, [DU] = (0.2 ÷ 8.0) $\cdot10^{-5}$ mol/l, [AP] = 2$\cdot10^{-5}$ mol/l

С помощью ММО [6] были рассчитаны константы устойчивости соединений ЯП с урацилом и его производными (табл. 1).

Таблица 1

Константы устойчивости комплексов яблочного пектина с урацилами, 23°С

***Table 1*. Stability constants for complexes of apple pectin with uracils, 23°C**

Урацил и его производные	K$\cdot10^{-4}$, л/моль
урацил	0.9 ± 0.1
5-фторурацил	7 ± 1
6-метилурацил	13 ± 2
5-амино-6-метилурацил	16 ± 3
5-бром-6-метилурацил	6 ± 1
5-гидрокси-6-метилурацил	20 ± 4
5-нитро-6-метилурацил	1.6 ± 0.1

На основании анализа табл. 1 можно сделать вывод о том, что в разбавленных водных растворах производные урацила и яблочный пектин образуют достаточно прочные комплексные соединения, устойчивость которых существенно зависит от строения урацилов. Установлено, что константы устойчивости комплексов ЯП с 6-метилурацилом и рядом его замещенных (в пятом положении) удовлетворительно описываются уравнением Гаммета (рис. 3):

$$\lg K = (5.0 \pm 0.1) - (1.0 \pm 0.2)\cdot\sigma, \qquad (I)$$

где σ – константа Гаммета [7]. Исключение, как видно из рис. 3, составляет 5-амино-6-метилурацил. Отрицательный наклон прямой свидетельствует о том, что реакция ЯП с 6-метилурацилом и его замещенными ускоряется электронодонорными заместителями.

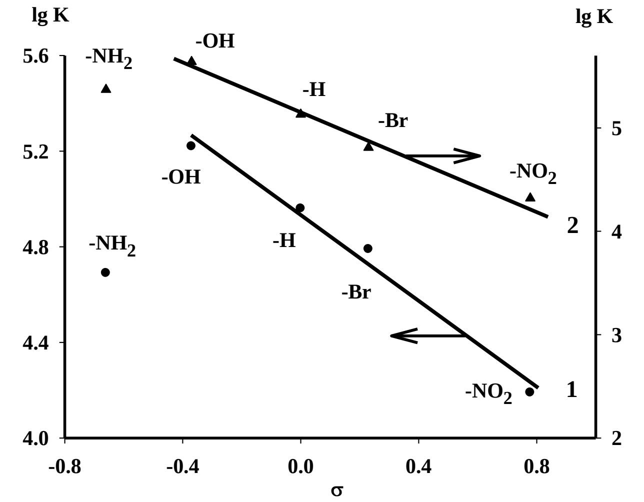


Рис. 3. Корреляционные зависимости констант устойчивости комплексов, образованных яблочным пектином (1) или его окисленной фракцией (2) и рядом замещенных 6-метилурацила, с σ-константами Гаммета, 23°С

Fig. 3. Correlation dependences of stability constants on complexes formed by apple pectin (1) or its oxydized fraction (2) and series of 6-methyluracil derivatives with σ-constants of Gammet, 23°C

Поскольку пиримидиновые основания являются слабыми кислотами, то, соответственно, введение в пятое положение урацильного кольца электронодонорных заместителей должно приводить к уменьшению кислотных свойств урацилов [3]. Поэтому в ряду 5-нитро-6-метилурацил, 5-бром-6-метилурацил, 6-метилурацил, 5-гидрокси-6-метилурацил следует ожидать уменьшения кислотных и, наоборот, увеличения основных свойств урацилов. При этом пектин, обладающий слабыми кислотными свойствами, лучше взаимодействует с теми производными 6-метилурацила, основные свойства которых выражены в большей степени.

2. Комплексообразование окисленной фракции яблочного пектина с урацилом и его производными. Ранее [8, 9] было установлено, что под действием озон-кислородной смеси происходит окисление пектина (яблочного и цитрусового), приводящее к уменьшению молекулярной массы биополимера и увеличению количества карбоксильных групп в макромолекуле. Такой окисленный полисахарид может быть использован в медицине для получения лекарственных препаратов пролонгированного действия. В связи с этим, на следующем этапе работы было изучено взаимодействие окисленной фракции яблочного пектина (M ≈ 22000) с урацилом и его производными.

Установлено, что при добавлении в водные растворы урацилов окисленной фракции ЯП также наблюдается сдвиг максимумов поглощения и изменение интенсивности пиков в областях 200–220 и 255–275 нм, что свидетельствует о равновесном образовании комплексных соединений. Для определения их состава были использованы МИС и ММО. Как следует из рис. 1 и 2, состав образующихся в разбавленных водных растворах комплексов 5-гидрокси-6-метилурацила с окисленной фракцией ЯП равен 1:1. Следует отметить, что комплексные соединения всех изученных производных урацила и окисленной фракции пектина имеют такой же состав. Константы устойчивости образующихся комплексов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы устойчивости комплексов, образованных окисленной фракцией яблочного пектина и рядом производных урацила, 23°С

***Table 2*. Stability constants for complexes formed by oxydized fraction of apple pectin and series of uracil derivatives, 23°C**

Урацил и его производные	$K \cdot 10^{-4}$, л/моль
урацил	1.2 ± 0.4
5-фторурацил	2.7 ± 0.5
6-метилурацил	16 ± 4
5-амино-6-метилурацил	24 ± 3
5-бром-6-метилурацил	6 ± 1
5-гидрокси-6-метилурацил	25 ± 2
5-нитро-6-метилурацил	2.1 ± 0.3

Анализ данных табл. 2 показывает, что константы равновесия для комплексов окисленной фракции ЯП с 6-метилурацилом и его замещенными (в пятом положении) можно описать уравнением Гаммета (рис. 3):

$$\lg K = (5.2 \pm 0.1) - (1.1 \pm 0.3) \cdot \sigma. \qquad (II)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что из данной корреляционной зависимости, как и при комплексообразовании ЯП с замещенными 6-метилурацила, выпадает 5-амино-6-метилурацил. Отрицательный знак константы реакционной серии свидетельствует о том, что электронодонорные заместители в молекуле 6-метилурацила увеличивают устойчивость комплексных соединений с окисленной фракцией биополимера.

3. Обсуждение результатов. Сравнительный анализ данных, полученных в разделах 1 и 2, свидетельствует об одинаковом характере взаимодействия урацилов с пектином и его окисленной фракцией. Действительно, состав образующихся комплексных соединений во всех случаях составляет 1:1, т. е. на одну карбоксильную группу полисахарида всегда приходится одна молекула урацила (или его производного). Константы устойчивости комплексных соединений (табл. 1 и 2), образованных урацилами и биополимерами (исходным ЯП и его окисленной фракцией), имеют близкие значения. Более того, коэффициенты уравнений (I) и (II), описывающих корреляционные зависимости lg K = f(σ) для двух типов комплексов «замещенные 6-метилурацила + ЯП» и «замещенные 6-метилурацила + окисленная фракция ЯП», совпадают в пределах погрешности их определения. Исключение, как видно из рис. 3, составляет 5-амино-6-метилурацил, для которого можно ожидать иного (за счет NH_2-группы) способа взаимодействия с пектином и его окисленной фракцией.

Следует также отметить, что найденные в настоящей работе значения K (табл. 1 и 2) достаточно хорошо согласуются с полученными ранее [10] константами устойчивости комплексных соединений, образованных галактуроновой кислотой и рядом производных урацила. Данный факт находит объяснение, если учесть, что галактуроновая кислота является структурной единицей пектиновых веществ. Действительно, остовом молекулы пектиновых веществ [11] является цепь из остатков D-галактуроновой кислоты, которая соединена 1→4–гликозидными связями в нитевидную молекулу полигалактуроновой (пектиновой) кислоты.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что исходный и окисленный яблочный пектин в водном растворе образует комплексные соединения с урацилом и его производными состава 1:1. Были рассчитаны их константы комплексообразования. Показано, что электронодонорные заместители 6-метилурацила (в пятом положении) увеличивают устойчивость образующихся комплексных соединений.

Работа выполнена при поддержке проекта № 3.1151.2011, исполняемого в рамках государственного задания Минобрнауки РФ, а также ФЦП

«Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», г/к № 02.740.11.0648.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б.** // Башк. хим. журн. 2007. Т. 14. № 3. С. 5-21;
Gimadieva A.R., Chernyshenko Yu.N., Mustafin A.G., Abdrakhmanov I.B. // Bashk. Khim. Zhhurn. 2007. V. 14. N 3. P. 5-21 (in Russian).
2. **Иванов С.П., Хурсан С.Л.** // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 7. С. 1283-1288;
Ivanov S.P., Khursan S.L. // Zhurn. Phys. Khimii. 2004. V. 78. N 7. P. 1283-1288 (in Russian).
3. **Иванов С.П.** Изучение кето-енольного равновесия некоторых производных урацила в водных растворах. Дис. … к.х.н. Уфа: ИОХ УНЦ РАН. 2003. 143 с.;
Ivanov S.P. The study of keto-enole equilibrium of some derivatives of uracil in aqueous solutions.Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ufa. IOC USC RAS. 2003. 143 p. (in Russian).
4. **Iza N., Gil M., Marcillo J.** // J. Mol. Struct. 1988. V. 175. N 1. P. 31-36.
5. **Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.** Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ 1979. 240 с.;
Kazitsyna L.A., Kuplettskaya N.B. Application of UV-, IR-, NMR- and mass- spectroscopy in organic chemistry. M.: MSU. 1979. 240 p. (in Russian).
6. **Бек М., Надьпал И.** Исследования комплексообразования новейшими методами. М.: Мир. 1989. 413 с.;
Bek M., Nadypal I. Studies of complex formation with the latest techniques. M.: Mir. 1989. 413 p. (in Russian).
7. **Гаммет Л.** Основы физической органической химии. М.: Мир. 1972. 524 с.;
Gammet L. Fundamentals of physical organic chemistry. M.: Mir. 1972. 524 p. (in Russian).
8. **Гуськова Н.С., Тимербаева Г.Р., Валиева О.И., Насретдинова Р.Н., Зимин Ю.С.** // Бутлер. сообщ. 2011. Т. 27. № 13. С. 29-35;
Gus'kova N.S., Timerbaeva G.R., Valieva O.I., Nasretdinova R.N., Zimin Yu.S. // Butler. Commun. 2011. V. 27. N 13. P. 29-35 (in Russian).
9. **Зимин Ю.С., Тимербаева Г.Р., Борисов И.М., Мударисова Р.Х., Монаков Ю.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 79-84;
Zimin Yu.S., Timerbaeva G.R., Borisov I.M., Mudarisova R.Kh., Monakov Yu. B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 79-84 (in Russian).
10. **Тимербаева Г.Р., Зимин Ю.С., Борисов И.М., Мустафин А.Г., Монаков Ю.Б.** // Вестн. Башк. ун-та. 2009. Т. 14. № 1. С. 62-64;
Timerbaeva G.R., Zimin Yu.S., Borisov I.M., Mustafin A.G., Monakov Yu. B. // Vestn. Bashk. Un-ta. 2009. V. 14. N 1.P. 62-64 (in Russian).
11. **Дегтярев А.С., Купчик М.П., Донченко Л.В., Богданова О.В.** // Изв. вузов. Пищ. технология. 2002. № 4. С. 15-18;
12. **Degtyaryov A.S., Kupchik M.P., Donchenko L.V., Bogdanova O.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Pisshch. Tekhnol. 2002. N 4. P. 15-18 (in Russian).

Кафедра физической химии и химической экологии

УДК 543.421/.424:(547.475.2+547.99.4808:547.93)

А.В. Соломонов*, Е.В. Румянцев*, Б.А. Кочергин*, Е.В. Антина*, **

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С АЛЬБУМИНОМ И ЕГО БИЛИРУБИНОВЫМ КОМПЛЕКСОМ

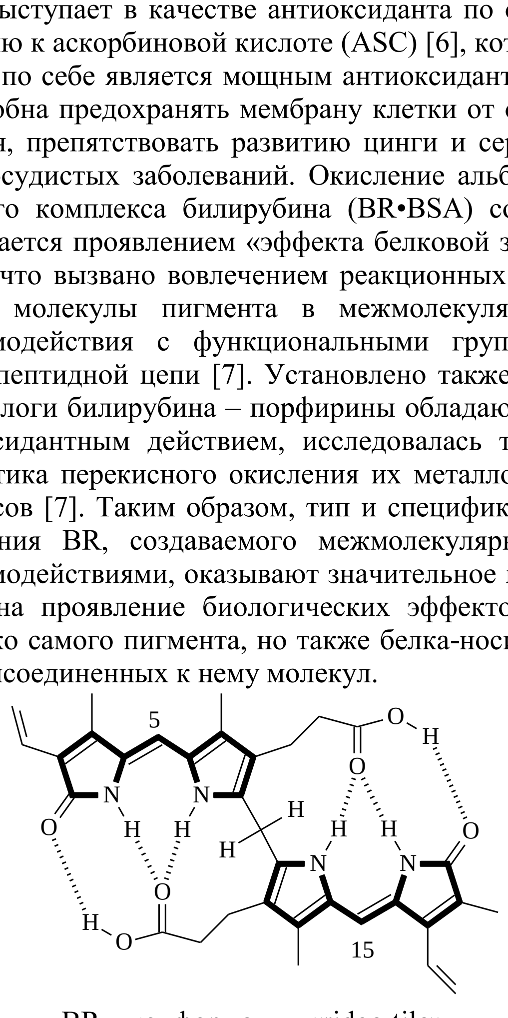
(*Ивановский государственный химико-технологический университет,
**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: evr@isuct.ru

С применением электронной абсорбционной спектроскопии, а также эмиссионной флуоресценции исследовано взаимодействие аскорбиновой кислоты (ASC) с альбумином (BSA) и его макромолекулярным комплексом с билирубином (BR•BSA). Взаимодействие между белками и ASC осуществляется путем статического тушения флуоресценции и имеет преимущественно гидрофобный характер. Численные значения констант связывания ASC с BSA и BR•BSA составили $2.2 \cdot 10^4$ и $1.5 \cdot 10^4$ л/моль соответственно. Средние расстояния между донором (белок) и акцептором (ASC) равны 1.67 и 2.07 нм соответственно. С использованием синхронной флуоресцентной спектроскопии проведен анализ влияния ASC на конформационные изменения белковых молекул.

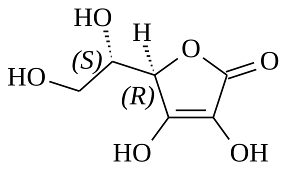
Ключевые слова: билирубин, аскорбиновая кислота, бычий сывороточный альбумин, электронная спектроскопия, синхронная и эмиссионная флуоресценция, тушение флуоресценции, уравнение Штерна-Фольмера, теория Фёрстера

Сывороточные альбумины – одни из самых распространенных белков в плазме крови. Они обладают уникальной способностью к молекулярному транспорту многих соединений – липидов, витаминов, желчных кислот, лекарственных веществ и др.[1]. Альбумины имеют в своей структуре сайты связывания для различных типов молекул, которые могут вступать во взаимодействие с белком, благодаря специфическим и неспецифическим взаимодействиям, что позволяет быстро выявить реакционные центры в молекуле и определить механизм присоединения. Это имеет важное диагностическое значение при исследовании биомолекул, представляющих интерес в качестве потенциальных лекарственных препаратов [2]. Кроме того, тушение собственной флуоресценции альбуминов под действием веществ различной природы рассматривается как основа для разработки современных тест-систем по определению типа и способности низкомолекулярных соединений к взаимодействию с белками, а также в дизайне лекарственных препаратов и молекулярном распознавании [3]. Благодаря собственной (излучение остатков триптофана) или наведенной (флуоресцентные зонды) флуоресценции белков, а также высокой чувствительности их к изменениям полярности среды для исследования взаимодействия целесообразно использовать флуоресцентную спектроскопию.

Интересной особенностью альбумина является его способность к образованию макромолекулярного комплекса с билирубином (BR) – желчным пигментом, линейным тетрапирролом, образующимся при распаде гема крови. В высоких концентрациях данный пигмент является токсичным веществом, а в низких выступает в качестве антиоксиданта, как было показано в ряде работ [4,5]. BR выступает в качестве антиоксиданта по отношению к аскорбиновой кислоте (ASC) [6], которая сама по себе является мощным антиоксидантом и способна предохранять мембрану клетки от окисления, препятствовать развитию цинги и сердечно-сосудистых заболеваний. Окисление альбуминового комплекса билирубина (BR•BSA) сопровождается проявлением «эффекта белковой защиты», что вызвано вовлечением реакционных центров молекулы пигмента в межмолекулярные взаимодействия с функциональными группами полипептидной цепи [7]. Установлено также, что и аналоги билирубина – порфирины обладают антиоксидантным действием, исследовалась также кинетика перекисного окисления их металлокомплексов [7]. Таким образом, тип и специфика окружения BR, создаваемого межмолекулярными взаимодействиями, оказывают значительное влияние на проявление биологических эффектов не только самого пигмента, но также белка-носителя и присоединенных к нему молекул.



BR в конформации «ridge-tile»



ASC (*L*-изомер)

Поэтому целью настоящей работы стало исследование молекулярного комплексообразования BSA и BR·BSA с ASK в водных растворах при pH 7.4, поддерживаемым фосфатным буфером.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы BSA (*Агат-Мед*, Россия, $M = 66\,430.3$ Да) марки «х.ч.», BR·BSA (*Агат-Мед*, Россия, $M = 67\,014.9$ Да) квалификации «х.ч.», ASC «х.ч.» (*Химмед*, Россия).

Все эксперименты проводили в фосфатном буфере при pH 7.4. Спектры флуоресценции растворов исследуемых соединений регистрировали на спектрофлуориметре «Cary Eclipse» («Varian-Agilent», США–Австралия). Спектры регистрировали в диапазоне длин волн 290–750 нм, длина волны возбуждения составляла 280 нм. Спектры синхронной флуоресценции снимали в диапазоне длин волн 190–750 нм при разнице в длинах волн возбуждения и эмиссии 15 и 60 нм. Скорость регистрации спектров составляла 1200 нм/мин при напряжении детектора в 600 В. Ширина щелей возбуждения и эмиссии во всех случаях составляла по 5 нм. Все эксперименты проводили в термостатируемой ячейке с модулем переноса тепла Пельтье PTC-2 при 298 ± 1 К.

Электронные спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали в диапазоне длин волн 190–800 нм на спектрофотометрах СФ-103, СФ-104 («Аквилон», Россия). Все исследования проводили в кварцевых кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 1 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Флуоресценция белка, как в свободном, так и в связанном состоянии, в основном, обусловлена остатками тирозина ($\lambda_{fl} = 305$ нм), триптофана ($\lambda_{fl} = 348$ нм) и приходится на 336 нм. Следует отметить, что интенсивность флуоресценции белкового комплекса в 2.5 раза меньше, чем самого белка при одинаковых концентрациях веществ. Данное тушение флуоресценции обусловлено комплексообразованием с билирубином BR и взаимодействием триптофана с BR. Важно было определить предельное значение концентрации, при котором не происходит тушения за счет собственных ассоциативных процессов, которое для данных белков составляет $\sim 1.75 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

При увеличении концентрации ASK в растворе интенсивность флуоресценции BSA и BR·BSA уменьшается (рис. 1, а) согласно закону Штерна – Фольмера [9]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + \tau_0 k_q [\mathrm{Q}] = 1 + K_{SV}[\mathrm{Q}], \qquad (1)$$

где F_0, F – относительные интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно, τ_0 – среднее время жизни флуоресценции (в отсутствие тушителя), с; k_q – константа скорости тушения флуоресценции, л/(моль·с); [Q] – концентрация тушителя, K_{SV} – константа динамического тушения (константа Штерна – Фольмера), л/моль.

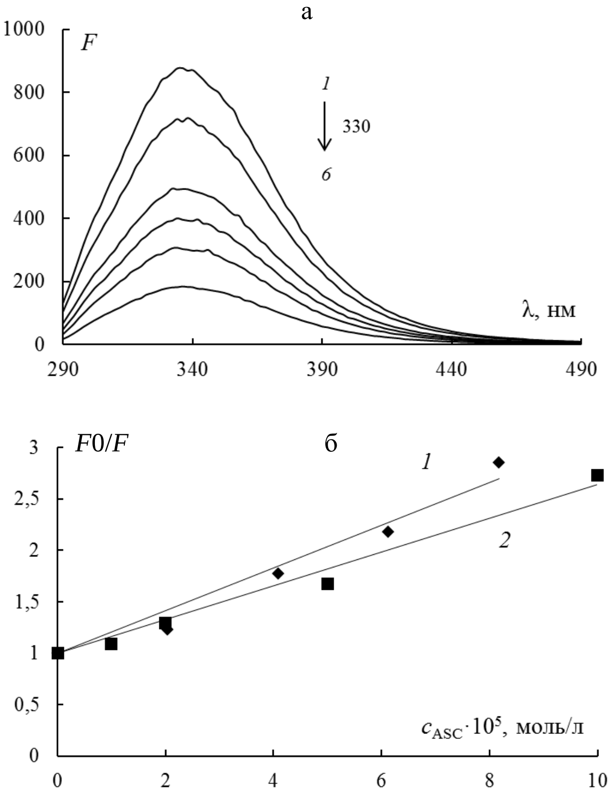


Рис.1. Спектры эмиссионной флуоресценции BSA ($c_0 = 1.25 \cdot 10^{-5}$ моль/л, *1*) в присутствии аскорбиновой кислоты (c_{ASC}, моль/л·10^5 от *1* до *6*: 0; 2.04; 4.09; 6.13; 8.18; 3.03; 1.02) при $T = 298$ К (а) и соответствующие зависимости относительной флуоресценции BSA (*1*) и BR·BSA (*2*) от концентрации тушителя (б)

Fig. 1. Fluorescence emission spectra of BSA ($c_0 = 1.25 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in the presence of ascorbic acid (c_{ASC}, mol/l·10^5) from 1 to 6: 0, 2.4, 9.4, 6.13, 8.18, 3.03; 1.02) at T = 298 K (a) and the corresponding dependence of the relative fluorescence of BSA (*1*) and BR·BSA (*2*) on the concentration of quencher (б)

Зависимости относительной флуоресценции BSA и BR·BSA от концентрации ASC в координатах уравнения Штерна-Фольмера показаны на рис. 1, б. Их линейность сохраняется только на небольшом участке концентраций тушителя, в среднем до $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, после которой наблюдается положительное отклонение от уравнения

Штерна – Фольмера. Это свидетельствует об образовании молекулярных комплексов исследуемых биополимеров с ASC, преимущественно, за счет гидрофобных взаимодействий π-систем триптофана и ASC [10]. Константы динамического тушения K_{SV}, вычисленные по уравнению (1), для BSA и BR·BSA близки по своим значениям, и равны $(2.1\pm0.2)\cdot10^4$ и $(1.6\pm0.2)\cdot10^4$ л/моль соответственно. Принимая время жизни флуоресценции BSA и BR•BSA $\tau_0=10^{-8}$ с [10], были определены константы скорости тушения k_q. Их численные значения составили $(2.1\pm0.2)\cdot10^{12}$ и $(1.6\pm0.2)\cdot10^{12}$ л/(моль·с) соответственно, что свидетельствует о большей скорости тушения флуоресценции свободного белка. Следует отметить, что величины k_q в 10 раз больше диффузионного предела тушения при максимальном разбросе столкновений различных тушителей и биополимеров [11]. Таким образом, тушение флуоресценции BSA и BR·BSA ASC вызвано образованием молекулярных комплексов, а не связано с динамическими столкновениями. В этой связи в дальнейшем была применена теория статического тушения флуоресценции.

Определение параметров образования молекулярных комплексов между BSA, BR•BSA и ASC в рамках теории статического тушения было сделано с помощью модификации уравнения Штерна – Фольмера, предполагающего наличие одного типа сайтов связывания молекул тушителя, линейная функция которого представляет собой классическое уравнение Скэтчарда (2) [12]:

$$\lg\frac{F_0-F}{F}=n\lg K_b-n\lg\frac{1}{[\mathrm{Q}]-[\mathrm{F}]\cdot\dfrac{F_0-F}{F_0}}, \quad (2)$$

где n – число сайтов связывания, K_b – константа связывания (константа статического тушения), л/моль; [F] – концентрация флуорофора (в данном случае BSA и BR·BSA), моль/л. Константы статического тушения, рассчитанные с использованием уравнения (2), для BSA и BR·BSA составили $(2.2\pm0.2)\cdot10^4$ и $(1.5\pm0.2)\cdot10^4$ л/моль соответственно. Таким образом, данные флуоресцентной спектроскопии, характеризующие взаимодействие BSA и BR·BSA с ASC, хорошо описываются в рамках модели статического тушения. Тушение происходит в результате образования в основном состоянии нефлуоресцирующего молекулярного комплекса белка с ASC. В образовании комплексов, наряду с универсальными, в том числе гидрофобными взаимодействиями, могут принимать участие донорно-водородные связи между OH- и кето-группами ASC и NH-, NH_2-группами полипептидной цепи. Следует отметить, что термодинамически комплекс BSA·ASC является более стабильным по сравнению с BR·BSA·ASC, то есть ASC эффективнее связывается с BSA по сравнению со связанным в комплекс с билирубином белком.

Однако в общем случае, статическое тушение не всегда связано с комплексообразованием, а с тем, что молекулы тушителя находятся вблизи молекул флуорофора. В связи с этим было использовано понятие «сфера тушения» – пространство вокруг флуорофора, внутри которого вероятность тушения равна единице. Уравнение, описывающее эту ситуацию, является модификацией уравнения Штерна – Фольмера с поправкой на распределение Пуассона:

$$\frac{F_0}{F}=1+K_{SV}[\mathrm{Q}]\exp\left(\frac{[\mathrm{Q}]VN_\mathrm{A}}{1000}\right)=K_{SV}[\mathrm{Q}]\exp\left([\mathrm{Q}]\frac{VN_\mathrm{A}}{500}\right), (3)$$

где V – объем сферы тушения ($V=(4/3)\pi R^3$, R – радиус сферы тушения, м).

Вычисленные параметры тушения (K_{SV} и k_q) находятся в хорошем согласии с полученными ранее. Радиус сферы тушения составил 10.9 ± 0.8 и 9.5 ± 0.8 нм для BSA и BR·BSA, соответственно, и превышает сумму максимальных размеров белковой глобулы и ASC, что свидетельствует о достаточно сильном их взаимодействии и первичности тушения перед диффузионным процессом.

Эффективность взаимодействия BSA и BR·BSA с ASC была описана также в рамках модели безызлучательного переноса энергии Фёрстера [13]:

$$E=1-\frac{F}{F_0}=\frac{R_0^6}{R_0^6+r^6}; \quad (4)$$

$$R_0^6=8.8\cdot10^{-25}k^2\eta^{-4}\Phi\frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}F(\lambda)\varepsilon(\lambda)\lambda^4d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}F(\lambda)d\lambda},$$

где R_0, см – фёрстеровский радиус, или характеристическое расстояние, при котором эффективность переноса составляет 50 %; r, см – расстояние между донором и акцептором; Φ – квантовый выход донора (для BSA Φ = 0.15 [14]); η – показатель преломления среды (для водных растворов 1.333 [15]); k^2 – фактор взаимной ориентации в пространстве дипольных моментов переходов донора и акцептора (принимается равным 2/3, что соответствует беспорядочной ориентации доноров и акцепторов за счет вращательной диффузии до переноса энергии); E – эффективность переноса энергии; $F(\lambda)$ – спектр эмиссионной флуоресценции флуорофоров; $\varepsilon(\lambda)$ – спектр поглощения тушителя. Для нахождения интеграла перекрывания спектры поглощения и флуоресценции (рис. 2) были аппроксимированы гауссовыми кривыми в области от 290 до 550 нм.

Константу скорости переноса энергии k_T, $с^{-1}$ от донора к акцептору определяли по уравнению:

$$k_T=\frac{1}{\tau}\cdot\left(\frac{R_0}{r}\right)^6. \quad (5)$$

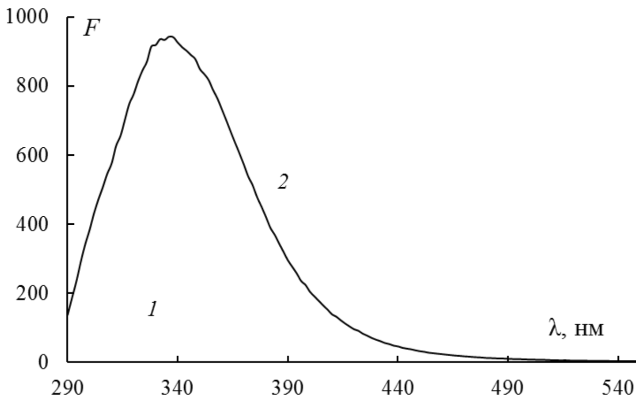


Рис. 2. Перекрывание спектра поглощения (*1*) ASC, $c = 2.86 \cdot 10^{-5}$ моль/л и спектра эмиссионной флуоресценции (*2*) BSA, $c = 1.75 \cdot 10^{-5}$моль/л ($c_{ASC} : c_{BSA} = 1.619$) при $T = 298$ K
Fig. 2. Overlapping the absorption spectrum (*1*) ASC ($c = 2.86 \cdot 10^{-5}$ mol/l) and the fluorescence emission spectrum (*2*) BSA, $c = 1.75 \cdot 10^{-5}$ mol/l ($c_{ASC} : c_{BSA} = 1.619$) at T = 298 K

Рассчитанные значения параметров взаимодействия BSA и BR·BSA с ASC в рамках модели Фёрстера приведены в таблице.

Полученные значения r лежат в пределах $0.5R_0 < r < 2R_0$, что свидетельствует о высокой вероятности переноса энергии с остатков триптофана исследуемых белков на ASC. Расстояние донор – акцептор и фёрстеровский радиус заметно меньше радиуса сферы тушения. Следует отметить, что замена BSA на BR·BSA вызывает уменьшение констант скорости тушения и связывания, уменьшается эффективность и константа скорости переноса энергии и радиус сферы тушения. Число сайтов связывания ASC на BR·BSA оказывается меньше по сравнению с BR·BSA: для BR·BSA среднее значение *n* составляет 1.21, а для BSA – 1.62. Вместе с этим наблюдается рост значений фёрстеровского радиуса и расстояния донор-акцептор. Это свидетельствует, как было отмечено выше, о лучшем взаимодействии ASC с BSA по сравнению с его билирубиновым комплексом.

Сравнение полученных данных с результатами работы [10] показывает, что замена *трис*-HCl на фосфатный буфер никак не сказывается на константе связывания ASC с BSA. Вместе с тем наблюдается рост значений K_{SV} и k_q в 1.3 раза с одновременным увеличением чисел сайтов связывания примерно в полтора раза. Параметры связывания, рассчитанные по теории Фёрстера, также имеют достаточно сильные различия. Эффективность переноса энергии увеличивается в 1.6 раза с одновременным уменьшением R_0 и r в 1.9 и 2.2 раза соответственно. Таким образом, отмечается влияние среды на параметры взаимодействия ASC с BSA. Применение фосфатного буфера положительно сказывается на геометрических параметрах связывания, причем энергетика образующихся комплексов практически не меняется.

Таблица

Параметры взаимодействия BSA и BR·BSA с ASC, рассчитанные на основании уравнения Фёрстера
***Table.* Interaction parameters of BSA and BR·BSA with ASC calculated from Forster equation**

Система	*E*	$J(\lambda) \cdot 10^{16}$, л см^3/моль	R_0, нм	*r*, нм	$k_T \cdot 10^{-7}$, с$^{-1}$	*n*; [Q]:[F]
BSA + ASC	0.2640	2.488	1.42	1.69	3.59	1.62
BR·BSA + ASC	0.2016	6.017	1.65	2.07	2.53	1.21

Высокая чувствительность откликов флуоресценции остатков триптофана на возникающие межмолекулярные контакты дают возможность изучить структурно-конформационные изменения в белковых глобулах BSA и BR·BSA при взаимодействии с ASC. Согласно [16], синхронная флуоресцентная спектроскопия при разнице в значениях длин волн возбуждения и излучения Δλ в 15 или 60 нм дает ценную информацию о вкладах, определяющих взаимодействие остатков триптофана и тирозина с низкомолекулярным лигандом. С этой целью были зарегистрированы спектры синхронной флуоресценции растворов BSA и BR·BSA с различным содержанием ASC (рис. 3). Добавление ASC вызывает тушение флуоресценции белка. Интенсивность флуоресценции тирозиновых остатков уменьшается примерно на 63% (для BR·BSA на 51%), причем максимум длины волны излучения смещается от 286 до 290 нм, в то время как флуоресценция триптофановых остатков уменьшается примерно на 60% (для BR·BSA на 46%), максимум пика также смещается от 278 до 290 нм. Таким образом, происходят аналогичные уменьшения доли флуоресценции тирозина и триптофана. В BSA триптофановые группы расположены в гидрофобных доменах IB и IIA (Trp-158, Trp-235), в то время как остатки тирозина расположены в субдоменах IA (Tyr-54, Tyr-108), IB. (Tyr-163, Tyr-171, Tyr-173, Tyr-179 и Tyr-180) и IIA (Tyr-286) [17]. Полученные результаты позволяют предположить, что ASC может связываться с BSA в этих областях и некоторые виды флуорофорных групп могут иметь равный доступ к тушителю. Кроме того, при добавлении ASC наблюдались заметные батохромные сдвиги максимумов флуоресценции обоих аминокислотных остатков. Эти смещения указывают на то, что конформация белков изменяется и остатки триптофана и тирозина оказываются расположенными в менее гидрофобной среде.

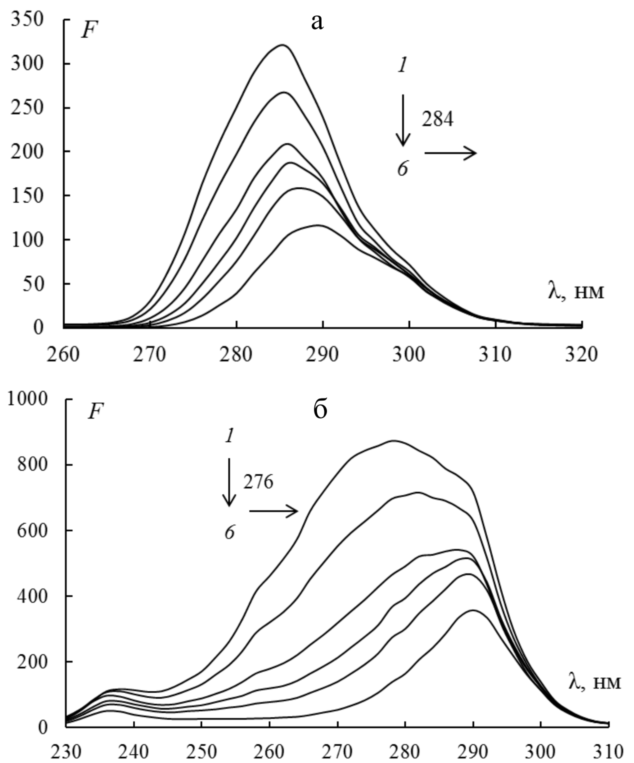


Рис. 3. Спектры синхронной флуоресценции BSA (c_0 = $1.25 \cdot 10^{-5}$ моль/л,) при $\Delta\lambda$ = 15 нм (*а*) *и* $\Delta\lambda$ = 60 нм, (*б*)в присутствии аскорбиновой кислоты (c_{ASC}, моль/л$\cdot 10^5$) от 1 до 6: 0; 2.04; 4.09; 6.13; 8.18; 3.03; 1.02) при T = 298 К

Fig. 3. Synchronous fluorescence spectra of BSA (c_0 = $1.25 \cdot 10^{-5}$ mol/l) at $\Delta\lambda$ = 15 nm (*a*) and at $\Delta\lambda$ = 60 nm (*б*) in the presence of ascorbic acid (c_{ASC}, mol/l$\cdot 10^5$) from 1 to 6 0, 2.4, 4.9, 6.13, 8.18, 3.03; 1.02) at T = 298 K

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что тушение флуоресценции BSA и BR·BSA ASC является результатом образования молекулярных комплексов. Стабилизация комплексов осуществляется посредством статического механизма тушения флуоресценции вследствие преимущественно гидрофобного взаимодействия. Образующиеся комплексы являются среднепрочными (константы связывания составляют ~10^4 л/моль), что позволяет ASC легко диссоциировать и, в дальнейшем, легко взаимодействовать с высокоспецифическими рецепторами-мишенями. Установлено, что при образовании комплексов конформация белка меняется и происходит перемещение остатков тирозина и триптофана в более гидрофильную область. Выявлено, что ASC эффективнее связывается с BSA по сравнению с BR·BSA. Также получены сведения о влиянии среды на процессы взаимодействия ASC с BSA и BR·BSA.

НИИ Макрогетероциклических соединений,
кафедра неорганической химии

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 14.740.11.0617) и гранта РФФИ (грант № 12-03-31309) в НИИ Макрогетероциклических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Пшенкина Н.Н.** // Фармакология. 2011. Т. 12. С. 1067–1091; **Pshenkina N. N.** // Pharmakologiya. 2011. V. 12. P. 1067–1091 (in Russian).
2. **Bertucci C., Cimitan S.** // J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2003. V. 32. N 4. C. 707–714.
3. **Böhm J., Schneider G.** Protein-ligand interactions: from molecular decognition to drug-design. Wiley-VCH. Germany. 2003. 262 p.
4. **Антина Е.В., Румянцев Е.В.** Химия билирубина и его аналогов. М.: Изд-во «КРАСАНД». 2009. 352 с.; **Antina E.V., Rumyantsev E.V.** Chemistry of bilirubin and its analogs. M.: KRASAND. 2009. 352 p. (in Russian).
5. **Solomonov A.V., Rumyantsev E.V., Antina E.V.** // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2010. V. 84. N 12. P. 2061–2065.
6. **Соломонов А.В., Румянцев Е.В., Кочергин Б.А., Антина Е.В.** // ЖФХ. 2012. Т. 86. Вып. 7. С. 1–6; **Solomonov A.V., Rumyantsev E.V., Kochergin B.A., Antina E.V.** // Russian Journal Physical Chemistry A. 2012. V. 85. N 7. P. 1048–1052.
7. **Chatterjee S., Srivastava T.S.** // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2000. V. 4. N 2. P. 147–157.
8. **Агеева Т.А., Глазкова М.Е., Койфман О.И., Николаева О.И., Румянцева Ю.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 104–108; **Ageeva T.A., Glazkova M.E., Koifman O.I., Nikolaeva O.I., Rumyantseva Yu.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 104-108 (in Russian).
9. **Lakowicz J.** Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd ed. Springer. New York. 2007. 954 p.
10. **Xu H., Liu Q., Zuo Y., Bi Y., Gao S.** // Journal Solution Chemistry. 2008. V. 38. N 1. P. 15–25.
11. **Trnková L., Boušová I., Ryšánková L., Vrabcová P., Dršata J.** // Proceedings of ECOpole. 2009. V.3. N 1. P. 27–35.
12. **Varlan A., Hillebrand M.** // Revue Roumaine de Chimie. 2010. V. 55. N 1. P. 69–77.
13. **Förster T., Sinanoglu O.** Modern Quantum Chemistry. V. 3. Academic Press. N. Y. 1966. 93 p.
14. **Wang N., Ye L., Zhao B.Q., Yu J.X.** // Brazilian Journal of Medical and Biological Research. 2008. V. 41. N 7. P. 589–595.
15. **Stan D., Matei I., Mihailescu C., Savin M., Matache M., Hillebrand M., Baciu I.** // Molecules. 2009. V. 14. N 4. P. 1614–1626.
16. **Miller J.N.** // Proc. Anal. Div. Chem. Soc. 1979. N 16. P. 203–208.
17. **Sulkowska A., Rownicka J., Bojkoa B., Poźyckaa J., Zubik-Skupieńa I., Sułkowski W.** // J. Mol. Struct. 2004. V. 704. N 1–3. P. 291–295.

УДК 547. 551. 1: (678.5 + 541. 12)

Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, С.В. Осадченко, А.Р. Долотко

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИ-(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)
e-mail: valsorja@mail.ru, yukorshak@yandex.ru, shtilmanm@yandex.ru, Osad4enko@Gmail.com, adolotko@mail.ru)

Показано увеличение скорости окислительной полимеризации анилина с ростом молекулярной массы поли(N-винилпирролидона) вплоть до ее определенного значения. Предложена новая кинетическая модель окислительной полимеризации анилина до глубоких конверсий с учетом гетерогенности системы.

Ключевые слова: полианилин, анилин, кинетика, поли-(N-винилпирролидон)

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что олигомеры анилина, начиная с тетрамера не растворимы в реакционной среде – кислом водном растворе [1-4]. Однако в литературе при анализе кинетики окислительной полимеризации анилина исходят из предположения о псевдогомогенности этого процесса, что, в общем случае, неверно [1-4]. В этом отношении, особый интерес представляет окислительная полимеризация анилина в водном растворе поли-(N-винилпирролидона) (ПВП), приводящая к образованию стабильной дисперсии полианилина с размером частиц 300 – 400 нм [5]. Вместе с тем следует ожидать, что образование устойчивой дисперсии полианилина в водном растворе ПВП окажет значительное влияние на скорость окислительной полимеризации анилина. В настоящей работе изучена кинетика окислительной полимеризации анилина в водных растворах ПВП различных молекулярных масс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В четырех мерных стаканах растворяют по 1,11 г ПВП «Fluka», молекулярными массами 8000, 24000, 40000 и 360000 г/моль в 50 мл дважды дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. Далее в приготовленных растворах растворяют по 1,29 г. (0,01 моль) солянокислого анилина «ч.д.а.». Пероксидисульфат аммония «ч.д.а.» массой 2,85 г (0,0125 моль) также последовательно растворяют в 50 мл дважды дистиллированной воды в четырех мерных стаканах. Приготовленные растворы термостатируют в течение 30 минут, затем смешивают. За ходом реакции следят, измеряя pH реакционной системы (pH-метр Экотест 2000) через каждую минуту до достижения постоянного значения pH.

Для приготовления образца системы полианилин – ПВП (40000), с целью предотвращения выпадения осадка полианилина, окислительная полимеризация анилина была проведена в десятикратном мольном избытке ПВП по составным повторяющимся звеньям по отношению к солянокислому анилину. Солянокислый анилин «ч.д.а.», массой 0,645 г (0,005 моль) растворяют в 100 мл водного раствора, содержащего 5,55 г ПВП (0,05 моль в расчете на составное повторяющееся звено) с молекулярной массой 40000. Пероксидисульфат аммония, квалифицированный «ч.д.а.», массой 1,425 г (0.00625 моль) растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Приготовленные водные растворы солянокислого анилина и пероксидисульфата аммония термостатируют при 25°C в течение 30 мин, затем их смешивают и выдерживают 24 ч. Полученный раствор в количестве 10 мл подвергают диализу в течение 3 дней, затем лиофильно сушат (CHRIST RLPHA 1-4LD).

ИК спектры полианилина, ПВП (40000), а также системы полианилин – ПВП (40000) были сняты с таблеток, полученных прессованием 1 мг каждого образца со 100 мг бромида калия (ИК-спектрометр NICOLET-380).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее авторами был предложен механизм окислительной полимеризации анилина (схема), предполагающий образование комплекса с переносом заряда между мономером и хинондииминными фрагментами цепи *n*-меров анилина [6].

Окислительная полимеризация анилина начинается со стадии медленного одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксодисульфат-ион с образованием катион-радикалов анилина, подверженных быстрой рекомбинации с образованием димера. Димер (*п*-аминодифениламин) далее вступает в акт одноэлектронного переноса с образованием соответствующего катион-радикала, который быстро рекомбинирует с катион-радикалом мономера с образованием тримера и т.д. Рост цепи полианилина рекомбинацией катион-радикалов *n*-меров анилина с катион-радикалами анилина надежно установлен [1]. Аминобензойные фрагменты олигомеров анилина подвержены быстрому окислению до электронодефицитных хинондииминных фрагментов, которые, как ранее показали авторы, медленно образуют комплекс с переносом заряда (КПЗ) с электроноизбыточным мономером [6]. Далее следует стадия быстрого окисления КПЗ с образованием катион-радикалов анилина и исходных хинондииминных фрагментов, выступающих в качестве катализатора.

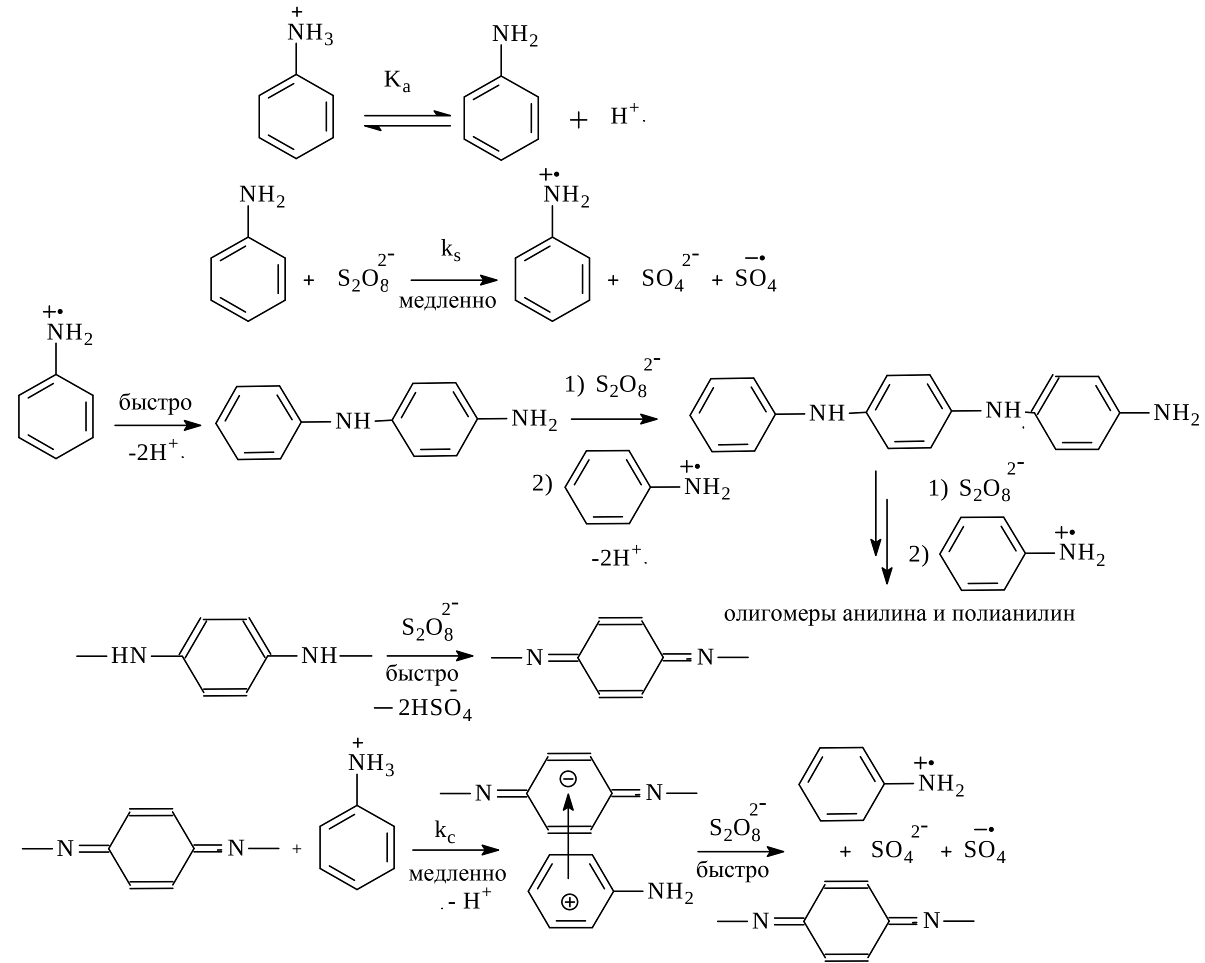


Схема. Механизм окислительной полимеризации анилина
Scheme. Mechanism of aniline oxidative polymerization

Суммарная скорость окислительной полимеризации анилина (W) представляет сумму скоростей медленных стадий одноэлектронного переноса (W_s) и комлексообразования (W_c) и подчиняется уравнению (1).

$$W = W_s + W_c \qquad (1)$$

Общеизвестно, что в одноэлектронном переносе участвует только основная форма анилина, тогда как протонированная форма совершенно неактивна, а скорость одноэлектронного переноса подчиняется уравнению (2) [2-7].

$$W_s = k_s[\mathrm{Ani}][\mathrm{Ox}] = K_a k_s[\mathrm{AniH}^+][\mathrm{Ox}]/[\mathrm{H}^+]\,, \qquad (2)$$

где k_s – константа скорости одноэлектронного переноса; [Ani] – текущая концентрация анилина (основания); [Ox] – текущая концентрация окислителя; $[H^+]$ – текущая концентрация протонов; $[AniH^+]$ – концентрация протонированной формы анилина; K_a – константа кислотности катиона фениламмония.

Так как олигомеры анилина, начиная с тетрамера не растворимы в реакционной среде [1], то большая часть хинондииминных фрагментов, доступных для комплексообразования с мономером находится на поверхности их агрегатов. В настоящей работе предполагается, что адсорбционное равновесие устанавливается быстро, а скорость образования КПЗ лимитируется взаимодействием хинондииминных фрагментов и мономера в адсорбционном слое, причем процесс комплексообразования может происходить как с непротонированной, так и с протонированной формами анилина, вызывая индуцированную диссоциацию последней. Указанные предположения находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными, приведенными в настоящей работе.

Скорость комплексообразования пропорциональна доле поверхности частицы, занятой мономером (θ_m) и числу таких частиц в единице объема реакционной системы (уравнение 3).

$$W_c = k\theta_m N/V, \quad (3)$$

где k – константа скорости образования комплекса с переносом заряда между хинондииминными фрагментами и адсорбированным мономером; N – суммарное число частиц n-меров анилина; V – объем системы.

Зависимость степени заполнения поверхности от концентрации адсорбата в растворе подчиняется изотерме Лэнгмюра (4), а число частиц (агрегатов олигомеров) очевидно пропорционально количеству прореагировавшего мономера и подчиняется уравнению (5), если допустить их сферическую форму:

$$\theta_m = K[AniH^+]/(1 + K[AniH^+]), \quad (4)$$

$$N = m/m_p = 3([AniH^+]_0 - [AniH^+])VM/(4\pi\rho r^3). \quad (5)$$

где K – константа адсорбционного равновесия; m – суммарная масса всех частиц n-меров анилина; m_p – средняя масса одного агрегата; r – средний радиус одного агрегата; ρ – плотность полианилина; M – молекулярная масса мономера.

Подставляя уравнения (4) и (5) в уравнение (3), получим уравнение (6) для расчета скорости комплексообразования:

$$W_c = 3KkM([AniH^+]_0 - [AniH^+])[AniH^+]/(4\pi\rho r^3(1 + K[AniH^+])) \quad (6)$$

Принимая, что в процессе окислительной полимеризации анилина средний размер частиц сохраняется постоянным значительное время, а увеличивается лишь их концентрация, вводя суммарную константу скорости (k_c), определяемую уравнением (7):

$$k_c = 3KkM/4\pi\rho r^3, \quad (7)$$

получим уравнение (8)

$$W_c = k_c([AniH^+]_0 - [AniH^+])[AniH^+]/(1+K[AniH^+]). \quad (8)$$

С учетом уравнений (1), (2) и (8) суммарная скорость окислительной полимеризации анилина подчиняется уравнению (9):

$$W = K_a k_s[AniH^+][Ox]/[H^+] + k_c([AniH^+]_0 - [AniH^+])[AniH^+]/(1 + K[AniH^+]) \quad (9)$$

Так как в процессе окислительной полимеризации анилина выделяются протоны, скорость одноэлектронного переноса быстро убывает с ростом конверсии мономера. Последнее обстоятельство позволяет принять скорость одноэлектронного переноса постоянной в начальный момент времени (t=0) и незначительной уже при малых конверсиях анилина (менее 1%). С учетом последнего приближения уравнение (9) трансформируется в уравнение (10):

$$-d[AniH^+]/dt = W_s + k([AniH^+]_0 - [AniH^+])[AniH^+]/(1 + K[AniH^+]) \quad (10)$$

Допуская высокое значение константы адсорбционного равновесия (K), такое, что выполняется условие ($1<<K[AniH^+]$), и вводя обозначение ($k_{c1} = k_c/K$), получаем уравнение (11):

$$-d[AniH^+]/dt = W_s + k_{c1}([AniH^+]_0 - [AniH^+]), \quad (11)$$

где k_{c1} – константа скорости комплексообразования первого порядка.

Интегрируя дифференциальное уравнение (11) в пределах от начальной концентрации солянокислого анилина ($[AniH^+]_0$) до текущей концентрации ($[AniH^+]$), а также от 0 до t, принимая во внимание условие: $W_s<<k_2([AniH^+]_0 - [AniH^+])$ при $t>0$, получим расчетное уравнение (12):

$$\ln([AniH^+]_0 - [AniH^+]) = \ln(W_s/k_{c1}) + k_{c1}t \quad (12)$$

Ранее в работе [7] были определены константы скорости одноэлектронного переноса и комплексообразования при полимеризации солянокислого анилина в 0,1 М растворе при температуре 25°С, составляющие $1{,}3.10^{-2}$ л/(моль·с) и $3{,}75 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$.

Однако уравнение (12) не согласуется с экспериментальными данными по текущей концентрации анилина в условиях его полимеризации в водном растворе ПВП. Вместе с тем, если допустить, что константа адсорбционного равновесия мала ($K[AniH^+]<<1$), то уравнение (10) трансформируется в уравнение (13), находящееся в хорошем согласии с экспериментом.

$$-d[AniH^+]/dt = W_s + k_{c2}([AniH^+]_0 - [AniH^+])[AniH^+] \quad (13)$$

где k_{c2} – константа скорости комплексообразования второго порядка.

С целью проверки адекватности уравнения (13) экспериментальным данным, была проведена окислительная полимеризация солянокислого анилина в водном растворе ПВП четырех различных молекулярных масс. Экспериментальные зависимости pH реакционной среды от времени приведены на рис. 1.

Текущие концентрации мономера в любой момент времени могут быть рассчитаны исходя из pH реакционной системы по уравнению (14):

$$[AniH^+] = [AniH^+]_0 - (10^{-pH} - [H^+]_0)/k, \quad (14)$$

где $[AniH^+]_0$, $[AniH^+]$ – начальная и текущая концентрации солянокислого анилина; $k = ([H^+]_к - [H^+]_0)/[AniH^+]_0$ – количество протонов, выделяющихся на один моль вступившего в реакцию солянокислого анилина; $[H^+]_0$, $[H^+]_к$ – начальная и конечная концентрации протонов в реакционной системе.

Уменьшение константы адсорбционного равновесия связано с экранированием хинондииминных фрагментов фрагментами цепи ПВП, взаимодействующего с полианилином с образованием водородных связей C=O---H-N. Последний факт согласуется с появлением новой полосы поглощения в ИК спектре системы полианилин – ПВП в области 1639 $см^{-1}$, отсутствующей как в ИК спектре ПВП, так и полианилина.

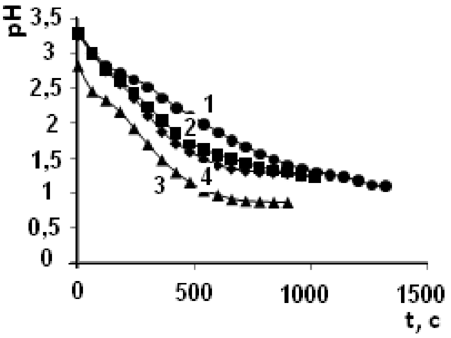


Рис. 1. Зависимости текущих значений pH реакционной среды в условиях окислительной полимеризации солянокислого анилина пероксидисульфатом аммония в водном растворе ($[AniH^+]_0$=0,1моль/л, $[Ox]_0$=0,125моль/л), содержащем ПВП четырех различных молекулярных масс: 1-8000; 2-24000; 3-40000; 4-360000. Концентрация ПВП в расчете на составное повторяющееся звено $[PVP]_0$ = 0,1 моль/л

Fig. 1. Dependencies of pH current values of reaction media in the process of oxidative polymerization of aniline with ammonia peroxidisulfate in an aqueous solution ($[AniH^+]_0$=0.1mol/l, $[Ox]_0$=0,125 mol/l), containing PVP of four various molecular weights: 1-8000; 2-24000; 3-40000; 4-360000. PVP concentration in account of constitutional repeating unit $[PVP]_0$ = 0.1 mol/l

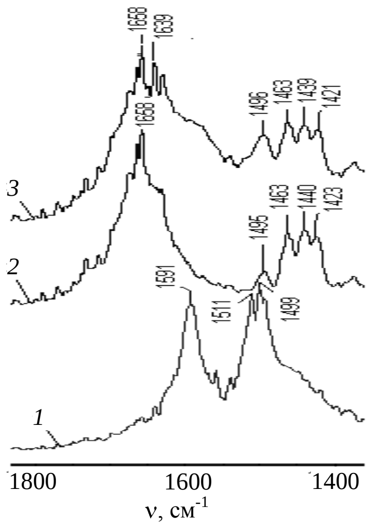


Рис. 2. ИК спектры: *1*-полианилина, *2*- ПВП, *3*- системы полианилин – ПВП, полученные в таблетках бромида калия

Fig. 2. IR spectrum of: *1*-polyaniline, *2*- PVP, *3*-polyaniline-PVP system obtained in potassium bromide tablets

Интегрируя уравнение (13) с учетом условия $W_s << k_{c2}([AniH^+]_0 - [AniH^+])[AniH^+]$ при $t>0$, получим расчетное уравнение (15):

$$\ln(([AniH^+]_0 - [AniH^+])/[AniH^+]) = a + k_{c2}[AniH^+]_0 t \quad (15)$$

$$a = \ln((([AniH^+]^2_0 + 4W_s/k_{c2})^{1/2} - [AniH^+]_0)/(([AniH^+]^2_0 + 4W_s/k_{c2})^{1/2} + [AniH^+]_0))) \quad (16)$$

Экспериментальные данные по текущей концентрации анилина в процессе его окислительной полимеризации в водных растворах ПВП различных молекулярных масс, обнаруживают линейность в координатах «$\ln(([AniH^+]_0 - [AniH^+])/[AniH^+])$ – t» в соответствии с уравнением (15), как показано на рис. 3.

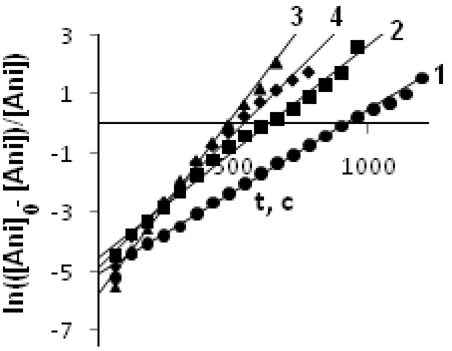


Рис. 3. Зависимости в координатах «$\ln(([AniH^+]_0 - [AniH^+])/[AniH^+])$ – t» для ПВП четырех различных молекулярных масс: *1*-8000; *2*-24000; *3*-40000; *4*-360000. ($[AniH^+]_0$=0,1моль/л, $[Ox]_0$=0,125моль/л), $[PVP]_0$ = 0,1 моль/л)

Fig. 3. Dependencies in «$\ln(([AniH^+]_0 - [AniH^+])/[AniH^+])$ – t» coordinates for PVP of four various molecular weights: *1*-8000; *2*-24000; *3*-40000; *4*-360000. ($[AniH^+]_0$=0.1 mol/l, $[Ox]_0$=0.125 mol/l), $[PVP]_0$ = 0.1 mol/l

Константы скорости комплексообразования были определены по тангенсу угла наклона прямых в координатах «$\ln(([AniH^+]_0 - [AniH^+])/[AniH^+]) - t$» и составляют $5{,}38 \cdot 10^{-2}$; $7{,}22 \cdot 10^{-2}$; $12 \cdot 10^{-2}$; $8{,}67 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) при молекулярных массах ПВП в растворе 8000, 24000, 40000, 360000 г/моль соответственно и температуре 25°C.

С увеличением молекулярной массы ПВП увеличивается его поверхностная активность, что приводит к частичной дезагрегации полианилина и росту скорости окислительной полимеризации анилина в соответствии с уравнением (6). Однако с увеличением молекулярной массы ПВП растет вязкость его растворов, что в итоге приводит к замедлению скорости реакции в водном растворе ПВП молекулярной массой 360000.

Константы скорости одноэлектронного переноса (k_s) были рассчитаны по уравнению (17) и составляют $0{,}62 \cdot 10^{-2}$; $1{,}28 \cdot 10^{-2}$; $1{,}79 \cdot 10^{-2}$; $1{,}55 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) при молекулярных массах ПВП в растворе 8000, 24000, 40000 и 360000 соответственно и температуре 25°C.

$$k_s = (k_{c2}[AniH^+]_0[H^+]_0/4K_a[Ox]_0)((1+e^a)^2/(1-e^a)^2 - 1) \quad (17)$$

Теоретические кинетические кривые, рассчитанные по уравнению (14) с учетом констант скоростей, определенных для четырех различных молекулярных масс ПВП в растворе, приведены на рис. 4. и обнаруживают хорошее совпадение с результатами эксперимента.

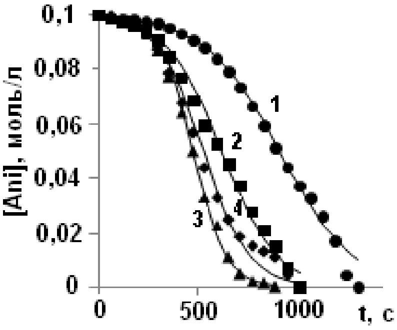


Рис. 4. Экспериментальные и теоретические кинетические кривые в условиях окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВП четырех различных молекулярных масс: *1*-8000; *2*-24000; *3*-40000; *4*-360000. ($[AniH^+]_0$=0,1моль/л, $[Ox]_0$=0,125моль/л), $[PVP]_0$ = 0,1 моль/л

Fig. 4. Experimental and theoretical kinetic curves in the process of oxidative polymerization of aniline in the presence of PVP of four various molecular weights: *1*-8000; *2*-24000; *3*-40000; *4*-360000. ($[AniH^+]_0$=0.1 mol/l, $[Ox]_0$=0.125 mol/l), $[PVP]_0$ = 0.1 mol/l

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что окислительная полимеризация анилина протекает автокаталитически в водном растворе ПВП.

2. Методом ИК спектроскопии показано, что причиной стабилизации полианилина в водном растворе ПВП является образование водородных связей между аминогруппой полианилина и амидным карбонилом ПВП.

3. Предложена кинетическая модель, предполагающая быструю адсорбцию мономера на поверхности агрегатов олигомеров анилина с последующим медленным образованием КПЗ в адсорбционном слое, находящаяся в соответсвии с экспериментальными кинетическими данными.

4. Показано наличие зависимости констант скоростей одноэлектронного переноса и комплексообразования от молекулярной массы ПВП.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yen Wei, Xun Tang, Yan Sun** // J. Polymer. Sci. 1989 V. 27. P. 2385–2396.
2. **Ida Mav, Majda Zigon** // J. Polymer. Sci. 2001. V. 39. P.2471–2481.
3. **Yen Wei, Yan Sun, Xun Tang** // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P.4878-4881.
4. **Gospodinova N., Terlemezyan L.**// Prog. Polymers. Sci. 1998. V. 23. P. 1443.
5. **Armes S.P., Aldissi M.** // Mat. Res. Soc. Simp. Proc. 1990. V. 173. P. 311.
6. **Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 83–86;
   Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 83–86 (in Russian).
7. **Mezhuev Y.O., Korshak Yu.V., Piskareva A.I., Shtilman M.I., Osadchenko S.V., Solovyova I.V., Salop M.A., Shtilman M.I.** // 3st Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist's school. 6-13 May 2012. Crete-Greece. Heraklion. P. 46 - 47.

УНЦ "Биоматериалы"

УДК 678.675

Н.Н. Смирнова, А.Н. Стариков

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛЕНФТАЛАМИДОВ С ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых)
e-mail: smirnovann@list.ru

Исследовано взаимодействие в водном растворе сульфонатсодержащих полифениленфталамидов различного строения с основными красителями метиленовым голубым и метиловым фиолетовым. Показано, что комплексы полимерных электролитов с основными красителями стабилизированы преимущественно кулоновскими силами, возникающими между функциональными группами полимеров и противоположно заряженными группами красителей. На взаимодействие полиэлектролит – краситель существенное влияние оказывает строение полиэлектролита, природа противоиона в его функциональных группах и ионная сила раствора.

Ключевые слова: сульфонатсодержащие полифениленфталамиды, полиэлектролиты, красители

Исследование особенностей протекания реакций взаимодействия между полимерными электролитами и низкомолекулярными органическими соединениями, способными прочно связываться с полимерными реагентами, представляет большой интерес, т.к. эти реакции моделируют реальные процессы, в которых используются или могут быть использованы полимерные электролиты: очистка сточных вод, выделение и очистка биологически активных и лекарственных соединений, получение высокоселективных сорбентов и мембранных материалов [1 - 6].

Важных результатов, как самих исследований, так и при их реализации в практических разработках, можно ожидать при изучении закономерностей взаимодействия в системах полимерный электролит – краситель.

Способность красителей к связыванию с полимерными электролитами активно используется как в технологии водоподготовки при разработке реагентно усиленных методов мембранной очистки [7] и создании эффективных флокулянтных систем для удаления красителей из растворов [8,9], так и при решении аналитических задач, связанных с необходимостью контроля в растворах остаточных концентраций полимеров [10]. Актуальность последней проблемы обусловлена расширением областей применения полимерных электролитов в технологических процессах, в том числе в мембранной технологии [13]. Однако, несмотря на наличие в литературе значительного количества исследований, посвященных ее решению [11, 12], реакции взаимодействия полиэлектролит – краситель чрезвычайно чувствительны к целому ряду факторов, связанных как с природой взаимодействующих компонентов, так и с условиями их протекания, что обусловливает необходимость проведения дополнительных исследований.

Задача настоящей работы – изучение влияния различных факторов на взаимодействие сульфонатсодержащих полифениленфталамидов с основными красителями: метиленовым голубым (МГ) и метиловым фиолетовым (МФ), относящимися, соответственно, к группам тиазиновых и триарилметановых красителей, для определения возможности и практической целесообразности использования рассматриваемых систем с целью контроля количественного содержания данных полимерных электролитов в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе для проведения исследований использовали образцы поли-*n*(2, 2′-дисульфонат натрия) дифениленизофталамида (ПСА-1) (M_n = 22000) и поли-*n*(2, 2′-дисульфонат натрия) дифенилентерефталамида (ПСА-2) (M_n = =22100), синтезированных по методике, описанной в работе [14] поликонденсацией функционализованного диамина и дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот в водно-органической среде в присутствии соединений основного характера при комнатной температуре.

Для получения полимеров с сульфогруппами в Н-форме (**ПСА-1(Н)**, **ПСА-2(Н)**) применяли катионообменную смолу КУ-2. Полноту замещения катиона Na^+ на протон контролировали методами потенциометрического титрования и элементного анализа на содержание натрия.

Концентрацию ионов водорода в растворах полиэлектролитов и их смесей с красителями определяли с помощью иономера И-500 со стеклянным электродом в качестве измерительного.

Для изучения спектральных характеристик растворов полиэлектролитов ($6.0 \cdot 10^{-4}$ – $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и красителей ($6.0 \cdot 10^{-6}$ – $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при T=25°С в диапазоне длин волн 200 – 800 нм использовали спектрофотометр СФ-2000 с кварцевыми кюветами объемом 4 мл и длиной оптического слоя 10 мм.

Математическую обработку спектров поглощения проводили по методике, предложенной в работе [15].

Для проведения элементного анализа использовали пленочные материалы, полученные путем полива водных растворов полиамидов на стеклянную подложку с последующей сушкой при комнатной температуре.

Количество натрия в образцах определяли после сжигания их навески массой 0.5 – 1.0 г в муфельной печи при температуре 800°С. Образующийся сухой остаток растворяли в 30 мл дистиллированной воды. С помощью иономера И–500 с ионселективным электродом ЭЛИС–112 Na измеряли активность ионов натрия в приготовленном растворе.

ИК спектры воздушно-сухих образцов регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1202.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении в растворы основных красителей ПСА происходит трансформация их кривых поглощения. Прежде всего, во всех изученных системах уменьшается оптическая плотность на полосе поглощения красителя. В спектре МФ наблюдается коротковолновый сдвиг максимума поглощения с 580 нм до ~ 505 нм (рис. 1, кр. 2, 3). В спектре МГ плечо при λ ~ 611 нм трансформируется в пик (рис. 2, кр. 2, 3). Характер наблюдаемых явлений свидетельствует о наличии взаимодействия в исследованных системах полимерный электролит – краситель, следствием которого является изменение структурной организации красителей.

В таблице представлены результаты количественной оценки процесса агрегации МГ в при-

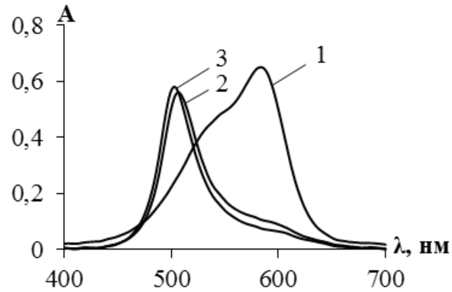


Рис. 1. Спектры поглощения метиленового фиолетового (МФ) в водном растворе (1), в присутствии ПСА-1(Н) (2) и ПСА-1(Na) (3) при φ = 1.0, сМФ= 1.5×10^{-5} моль/л, с ПСА-1 = $=6.0 \times 10^{-4}$ моль/л

Fig. 1. Absorption spectrum of methylene violet (MV) in water solution (1), in the presence of PSA-1(H) (2) and PSA-1(Na) (3) at φ = 1.0; cMV = 1.5×10^{-5} mol/l, PSA-1 = 6.0×10^{-4} mol/l

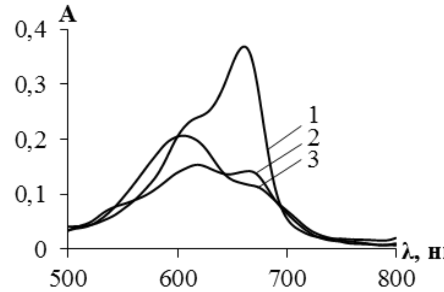


Рис. 2. Спектры поглощения МГ в водном растворе (1), в присутствии ПСА-1(Н) (2) и ПСА-1(Na) (3) при φ = 1.0, сМГ= $=6.0 \times 10^{-6}$ моль/л, с ПСА-1 = 6.0×10^{-4} моль/л

Fig. 2. Absorption spectrum of MB in water solution (1), in the presence of PSA-1(H) (2) and PSA-1(Na) (3) at φ = 1.0; cMV = $=6.0 \times 10^{-6}$ mol/l, PSA-1 = 6.0×10^{-4} mol/l

Таблица

Характеристики агрегации метиленового голубого (МГ) в присутствии полимеров с сульфогруппами ПСА-1(Н), $c_{МГ} = 6.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л

***Table.* Characteristics of aggregation of methylene blue (MB) in the presence of polymers with sulfo groups (PSA-1(H)), $c_{MB} = 6.0 \cdot 10^{-6}$ mol/l**

Среда	$c_{ПСА}/c_{МГ}$ (φ), моль-звено/ моль	Доля МГ в мономерной форме ($x_М$), %	Доля МГ в димерной форме ($x_Д$), %	Длина волны поглощения мономеров $\lambda_М$, нм	Длина волны поглощения димеров $\lambda_Д$, нм
Вода Раствор ПСА-1(Н)	-	58.75	41.25	661	611
	0.033	58.30	41.70	661	611
	0.067	57.08	42.92	661	612
	0.100	56.35	43.65	662	612
	0.133	55.39	44.61	662	612
	0.167	53.99	46.01	662	614
	0.200	52.63	47.37	663	614
	0.230	51.59	48.41	662	614
	0.270	50.95	49.05	662	614
	0.300	50.47	49.53	661	614
	0.330	50.12	49.88	662	614
	0.500	48.32	51.68	663	614
	0.670	47.36	52.64	664	615
	1.000	46.97	53.03	663	615
	1.500	47.10	52.90	664	615

сутствии полиамида. Поглощение при длине волны ~ 661 нм соответствует мономерной форме красителя, а при ~ 611 нм – его димерной форме [16].

Проведенные расчеты показывают, что введение в раствор красителя полимерного электролита и увеличение его концентрации до φ = 1.0 (φ определяется как молярное соотношение концентрации мономерных звеньев полимерного электролита и красителя) приводит к росту в растворе доли молекул, образующих агрегаты. При этом количество одиночных ионов красителя уменьшается с 58.75 до 46.97%. Поскольку именно эти ионы взаимодействуют с функциональными группами макромолекул полимерных электролитов [17], то полученные данные свидетельствуют о том, что в исследованных системах при φ = 1.0 реализуется максимальное связывание красителя полиамидом.

Для системы ПСА-1(Н) – МФ оптимальное значение φ также составляет 1.0.

Учитывая, что МГ и МФ являются катионными красителями, а макромолекулы ПСА содержат отрицательно заряженные группы, можно предположить, что основными силами, способствующими комплексообразованию, являются электростатические силы. Это подтверждает характер влияния природы противоиона в функциональных группах полиамида и ионной силы раствора на процесс взаимодействия ПСА – МГ и ПСА - МФ.

При сравнении спектров поглощения МГ в присутствии ПСА-1(Н) (рис. 2, кр. 2) и ПСА-1(Na) (рис. 2, кр. 3) следует отметить значительные изменения в положении максимумов поглощения и соотношениях интенсивности характеристических полос, соответствующих мономерной и димерной формам красителя. По всей видимости, наблюдаемые явления обусловлены изменением степени диссоциации функциональных групп полиамида, что оказывает влияние на электростатическое взаимодействие полиэлектролит – краситель. Рост степени диссоциации в случае солевой формы сульфогрупп при одинаковом соотношении полиэлектролит/краситель приводит к усилению электростатического взаимодействия, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности сигнала при 661 нм и увеличению агрегации молекул МГ, что иллюстрирует смещение в коротковолновую область и рост поглощения на полосе димерной формы красителя.

В случае системы ПСА – МФ замена ПСА-1(Н) (рис. 1, кр. 2) на ПСА-1(Na) (рис. 1, кр. 3) сопровождается смещением максимума в спектре поглощения красителя в более коротковолновую область и ростом наблюдаемой интенсивности.

Введение KCl в раствор МГ, содержащий ПСА-1(Н), в области концентраций 0.001 – 0.1 моль/л приводит к уменьшению интенсивности поглощения при 661 нм по сравнению с несодержащей низкомолекулярный электролит системой. При концентрации KCl 0.35 моль/л значения оптической плотности растворов МГ в отсутствие и в присутствии ПСА практически выравниваются. По воздействию на изученные системы низкомолекулярные электролиты могут быть расположены в следующий ряд: LiCl < NaCl < KCl, что согласуется с представленными в работе [17] результатами исследования связующей способности катионов Li^+, Na^+, K^+ по отношению к полистиролсульфонат-аниону. С высокой долей вероятности можно предположить, что изменение спектральных характеристик системы катионный краситель – полианион в присутствии ионов металлов обусловлено замещением связанного макромолекулами полимера красителя соответствующими катионами.

Результаты анализа ИК спектров пленочных образцов подтверждают тот факт, что электростатическое взаимодействие между ионогенными группами ПСА и основных красителей следует рассматривать как основной вид взаимодействия в образующихся комплексах. Введение в полимерную композицию МГ и МФ приводит к увеличению расщепления полосы, соответствующей асимметричным валентным колебаниям SO_2 в группе –SO_3Na и ее смещению с 1227 и 1202 (ПСА-1) до 1225 и 1192 (ПСА-1 – МГ); 1224 и 1194 $см^{-1}$ (ПСА-1 – МФ). Ранее проведенные исследования полистиролсульфоновой кислоты и ее солей с различными катионами [18] показали, что величину расщепления полосы асимметричных валентных колебаний SO_2 в $–SO_3^-$ можно рассматривать как относительную меру силы взаимодействия между анионом и соответствующими катионами.

Проведенный элементный анализ пленочных образцов, полученных на основе ПСА-1, показал, что процесс сорбции красителя сопровождается уменьшением концентрации в них ионов Na^+: если в исходном образце ПСА содержится 44.26 мг натрия, то выдержка пленки в течение двух часов в водно-спиртовом растворе красителя при концентрации спирта 70 об. % уменьшает количество натрия до 27.92 мг, а при снижении содержания спирта до 50 об. % – до 8.87 мг. Полученная зависимость содержания ионов Na^+ в материалах от состава водно-спиртовой смеси, вероятно, обусловлена снижением степени набухания образцов, что препятствует диффузии ионов красителя в полимерную матрицу, в результате чего в реакцию ионного обмена между ионами Na^+ сульфонатных групп полиамида и ионами красителя вступают только поверхностные слои полимера.

Необходимо отметить, что замена в системе ПСА – МГ ПСА-1 на более жесткоцепной полиамид ПСА-2, конформация макромолекул которого приближается к стержнеобразной [19], приводит к смещению спектра поглощения системы полимерный электролит – краситель в область более высоких оптических плотностей. Отношение $x_М/x_Д$ в растворах МГ в присутствии ПСА-1(Н) и ПСА-2(Н) при одинаковом φ практически не изменяется (рис. 3 кр. 2, 3).

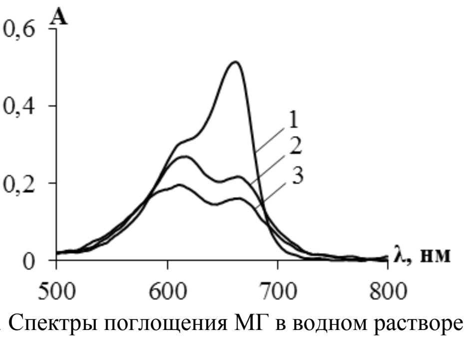


Рис. 3. Спектры поглощения МГ в водном растворе (1), в присутствии ПСА-2(Н) (2) и ПСА-1(Н) (3) при φ = 1.0, сМГ= =8.0 × 10^{-6} моль/л, сПСА = 6.0 × 10^{-4} моль/л

Fig. 3. Absorption spectrum of MB in water solution (1), in the presence of PSA-2(H) (2) and PSA-1(H) (3) at φ = 1.0; cMV = =6.0 × 10^{-6} mol/l, cPSA = 6.0 × 10^{-4} mol/l

Сравнение величин оптической плотности МГ при 661 нм в присутствии полиамидов разного строения позволяет заключить, что при добавлении в раствор красителя полифениленизофталамида наблюдается более сильное электростатическое взаимодействие ионов красителя с функциональными группами полимерного электролита, чем в системе краситель – полифенилентерефталамид. Это согласуется с результатами исследования реакций интерполимерного комплексообразования с участием полифениленфталамидов различного строения [20, 21].

Таким образом, исследованные комплексы полифениленфталамидов с основными красителями образуются, главным образом, за счет кулоновских сил, возникающих между ионогенными группами полимеров и противоположно заряженными группами красителей, на что указывают результаты проведенных спектроскопических исследований и данные элементного анализа.

С учетом природы функциональных групп в рассматриваемых красителях, может быть предложена следующая схема их взаимодействия с сульфонатсодержащими полимерами:

$$(\vdash SO_3^-Na^+)_m + n(\rangle N^+\ Cl^-) \overset{H_2O}{\leftrightarrow} [(\vdash SO_3^-\ {}^+N\langle)_x] + xNa^+ + xCl^-$$

$$(\vdash SO_3^-Na^+)_m + n(-B) \underset{H^+}{\overset{H_2O}{\leftrightarrow}} [(\vdash SO_3^-\ {}^+HB-)_y] + yNa^+ + yOH^-,$$

где B: $\rangle$NH; $\rangle$N-.

Строение полифениленфталамидов, природа противоиона в их функциональных группах и ионная сила раствора являются основными факторами, оказывающими влияние на взаимодействие в рассматриваемых системах. Введение полифениленфталамидов в водные растворы метиленового голубого и метилового фиолетового сопровождается изменением их структурной организации, что находит отражение в электронных спектрах красителей и делает возможным использование спектроскопического метода для определения содержания полиэлектролитов в растворе. Предел обнаружения изученных соединений составляет 0.2 мг/л.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Кабанов В.А.** // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5; **Kabanov V.A.** // Uspekhi Khimii. 2005. V. 74. N 1. P. 5 (in Russian).
2. **Изумрудов В.А.** // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 401; **Izumrudov V.A.** // Uspekhi Khimii. 2008. V. 77. N 4. P. 401 (in Russian).
3. **Зезин А.Б.** // Тезисы докл. Всеросс. конф. “Современные проблемы химии высокомолек. соед.: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе”. Улан-Удэ. 2002. С. 69; **Zezin A.B.** // Theses of Russian national conference “Advanced topics of chemistry of high-molecular compounds: highly efficient and ecologically safe processes of synthesis of natural and synthetic polymers and materials based on them”. Ulan-Ude. 2002. P. 69 (in Russian).
4. **Shi F., Wang Z., Zhao N., Zhang X.** // Langmuir. 2005. V. 21. N 4. P. 1599.
5. **Tsuchida E., Abe K.** // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.

Кафедра химии

6. **Tsuchida E., Abe K.** Polyelectrolyte complexes. Developments in ionic polymers. London, New York. 1983. P. 191.
7. **Zaghbani N., Hafiane A., Dhahbi M.** // Desalination. 2008. V. 222. N 1 - 3. P. 348.
8. **Petzold G., Schwarz S.** // Separ. Purif. Technol. 2006. V. 51. N 3.P. 318.
9. **Petzold G., Schwarz S., Mende M., Jaeger W.** // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 104. N 2.P. 1342.
10. **Hoots J.E., Pierce C.C., Kugel R.W.** Pat. 5389548 USA. 1995.
11. **Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А.** Катионные полиэлектролиты: получение, свойства и применение. М.: Академкнига. 2004. 229 с.; **Topchiev D.A., Malkanduev Yu.A.** Cationic polyelectrolytes: synthesis, properties and application. M.: Akademkniga. 2004. 229 p. (in Russian).
12. **Масюта З.В., Земцов В.В., Николенко Н.В.** // Вопр. химии и хим. технол. 2006. № 5. С. 16; **Masyuta Z.V., Zemtsov V.V., Nikolenko N.V.** // Vopr. Khimii and Khim.Technol. 2006. N 5. P. 16 (in Russian).
13. **Волков В.В., Мчедлишвили Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С.** // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11 – 12. С. 67; **Volkov V.V., Mchedlishvily B.V., Roldugin V.I., Ivanchev S.S.** // Russiiyskie nanotekhnologii. 2008.V. 3. N 11 – 12. P. 67 (in Russian).
14. **Федотов Ю.А., Ильин М.И., Гиттис С.С., Субботин В.А., Валгин С.В.** // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1929; **Fedotov Yu.A., Ilyin M.I., Gitis S.S., Subbotin V.A., Valgin S.V.** // Vysokomol. Soedin. Ser. B. 1995. V. 37. N 11. P. 1929 (in Russian).
15. **Мамчиц Е.Г., Насимова И.Р., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р.** // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 114; **Mamchits E.G., Nasimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.** // Vysokomol. Soedin. Ser. A. 2006. V. 48. N 1. P. 114 (in Russian).
16. **Рахимов Р.Х.** Керамические материалы и их применение. Часть II. Ташкент: УзПФИТИ. 2002. 667 с.; **Rakhimov R.H.** Ceramic materials and their application. Part II. Tashkent: UzPFITI. 2002. 667 p. (in Russian).
17. **Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е.** Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука. 1983. 208 с.; **Bekturov E.A., Legkunets R.E.** Association of polymers with small-size molecules.Alma-Ata: Nauka. 1983. 208 p. (in Russian).
18. **Цундель Г.** Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир. 1972. 410 с.; **Zundel G.** Hydration and intermolecular interaction. M.: Mir. 1969. 410 p. (in Russian).
19. **Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина (Смирнова) Н.Н., Артемов Д.Ю., Януль Н.А., Некрасова Т.Н.** // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 5. С. 1127; **Kirsh Yu.E., Fedotov Yu.A., Iudina N.N., Artemov D.Yu., Yanul N.A., Nekrasova T.N**.// Vysokomol. Soedin. Ser.A. 1991.V. 33. N 5. P. 1127 (in Russian).
20. **Смирнова Н.Н., Федотов Ю.А.** // Критические технологии. Мембраны. 2004. № 1(21). С. 29; **Smirnova N.N., Fedotov Yu.A.** // Kriticheskie Tekhnol. Membrany. 2004. N 1(21). P. 29 (in Russian).
21. **Смирнова Н.Н., Кулагина А.Ю., Федотов Ю.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 75; **Smirnova N.N., Kulagina A.Yu., Fedotov Yu.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 4. P. 75 (in Russian).

УДК 541. 138: 615. 47

С.С. Попова, О.Г. Коваленко, В.Ф. Абдуллин

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ БИОПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА ИЗ ЕГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РАСТВОРОВ

(Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина)
e-mail: nich@techn.sstu.ru; kovalenkoolga27@mail.ru; abvallius@mail.ru

В работе изучен процесс электроосаждения биополимера хитозана и определены условия его проведения. Отмечена идентичность химического строения электроосажденного хитозана и исходного порошкообразного.

Ключевые слова: хитозан, хитин, биополимер, электроосаждение, полиэлектролит, полисахарид, протонирование аминогруппы

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день использование биополимера хитозана для создания новых материалов является одним из перспективных направлений науки и технологии [1-3]. Создание новых материалов на основе хитозана требует знания их свойств во взаимосвязи с кинетическими закономерностями их получения. Полимерная структура хитозана позволяет получать материалы в виде пленок различной толщины и дефектности и регулировать их структуру и свойства, определяющие область их применения (электропроводящие мембраны, фильтрующие и упаковочные материалы, сорбенты и др.). Весьма перспективным в плане получения пленок хитозана, модифицированных различными добавками, может оказаться метод электрохимического осаждения. Известно [2], что хитозан растворяется в разбавленных растворах органических и минеральных кислот. При этом за счет протонирования аминогрупп он обратимо переходит из основной формы в солевую форму полиэлектролита [4]. Солевая форма образуется в результате взаимодействия анионов кислоты со свободными аминогруппами хитозана:

$$R\text{-}NH_2 + H^+A^- \rightarrow R\text{-}NH_3^+A^-.$$

В щелочной среде происходит отщепление анионов кислоты от аминогрупп и хитозан переходит в основную форму.

Хитозан признан одним из перспективных электропроводящих полимерных материалов, так как обладает хорошими пленкообразующими свойствами и экологичностью [5,6]. Пленко- и волокнообразующие свойства хитина и хитозана известны давно. Это связано как с потребностями различных отраслей, так и с существенным повышением качества этих полимеров как сырья и с уникальными свойствами пленок, получаемых на их основе [7,8]. Традиционно хитозановые пленки формируют по сухому способу из водных растворов кислот, в которых полимер находится в солевой форме, с последующим переводом полимера в водонерастворимую форму полиоснования обработкой раствором едкого натра. В то же время существует возможность получения прочных хитозановых пленок и формированием по мокрому способу, в том числе с приложением электрического поля, способствующего формированию высокоориентированной надмолекулярной структуры пленок [3]. В качестве растворителя используют разбавленные водные растворы летучих одноосновных карбоновых кислот: уксусной, муравьиной [4,5].

Наряду с традиционными, электрохимические способы формирования пленок из хитозана, представляют несомненный научный и практический интерес, так как позволяют получать пленки с заданными структурой и свойствами. Также с помощью электрохимического способа можно получать формы хитозана с особо высокой степенью химической чистоты для использования их как адсорбентов при получении очищенной воды [6-8].

Целью данной работы является изучение механизма и кинетики электроосаждения пленок хитозана из водных растворов уксусной кислоты на титановом электроде и оценка эффективности использования полиэлектролитных комплексов хитозана при создании электролитических конденсаторов плёночной конструкции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рабочим электродом служил титан марки ВТ1-00, поверхность которого подвергалась механической обработке. Рабочая поверхность составляла 1 см^2. Растворы хитозана готовили на основе водных растворов уксусной кислоты (УК) концентрации от 0,3% до 2%. Электрохимическую обработку титана в растворах указанного состава вели в потенциодинамическом режиме [9,10] с помощью потенциостата П-5848 в комплекте с самопишущим прибором КСП-4 и на потенциостате марки Elins P-30S при скоростях развертки потенциала 4 мВ/с и 80 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод в 1 моль/л растворе KCl. На основании литературных данных [1- 3] для обоснования выбора оптимальной концентрации уксусной кислоты, обеспечивающей достаточно высокую электропроводность растворов хитозана, были проведены измерения удельной электропроводности растворов CH_3COOH в широкой области концентраций от 0,3 до 60 % масс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным (рис.1), наиболее высокой электропроводностью обладают растворы концентраций, не превышающих 10%. масс.

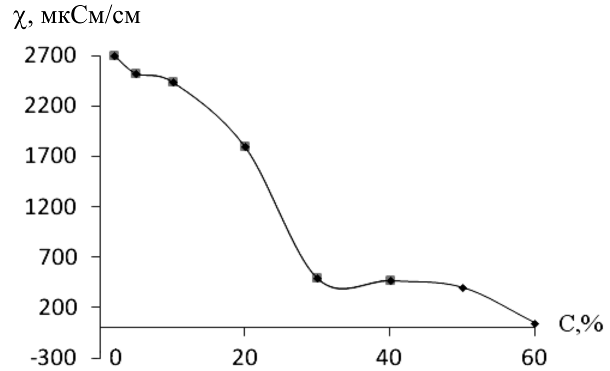


Рис. 1. Зависимость электропроводности водных растворов уксусной кислоты от концентрации при 20°С

Fig. 1. The dependence of conductivity of aqueous solutions of acetic acid on the concentration at 20°C

Резкий спад электропроводности для более концентрированных растворов связан с конкурирующей сольватационной активностью молекул H_2O и CH_3COOH и усилением свойств CH_3COOH как растворителя. Сравнение хода потенциодинамических кривых (ПДК) Ti электрода в уксуснокислых 1% растворах хитозана при 80 и 4 мВ/с показывает, что при 80 мВ/с увеличение содержания CH_3COOH от 1 до 2% практически не сказывается на величине тока при изменении направления развертки потенциала (рис. 2). При переходе из области потенциалов от $E_{б/т}$ до -1,5 В в область от ~ -1,5 до -3,0 В плотность тока на электроде возрастает на ~ 3 порядка и меняется по линейному закону. Величина углового коэффициента наклона $\Delta i/\Delta E$ составляет 30, 2,5 и 4 мА/В·см^2, соответственно, для концентраций CH_3COOH 2%, 1,5%, и 1%. При снижении скорости развертки потенциала до 4 мВ/с явно прослеживается влияние концентрации CH_3COOH на ход ПДК прямого и обратного хода в области потенциалов от -1,5 до -3,0 В, однако, процесс протекает в том же диапазоне плотностей тока (рис. 2 и 3).

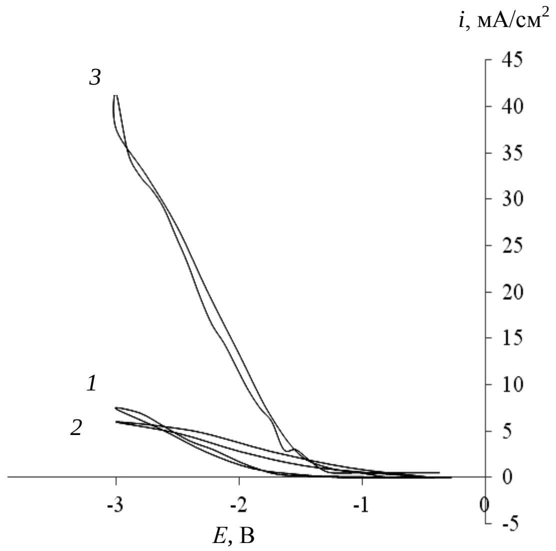


Рис. 2. Потенциодинамические кривые (ПДК) Ti- электрода в растворах CH_3COOH (УК)+1% хитозана в катодной области от $E_{б/т}$ до -3В и обратно при V=80 мВ/с: *1*-1% УК; *2*-1,5% УК; *3*-2% УК

Fig. 2. Potential dynamic curves (PDC) of Ti-electrode in solutions of CH_3COOH (AA) +1% of chitosan in the cathode region vs $E_{п/с}$ to -3V and back at V = 80 mV/s: *1*-1% AA; *2*-1,5% AA, *3*-2% of AA

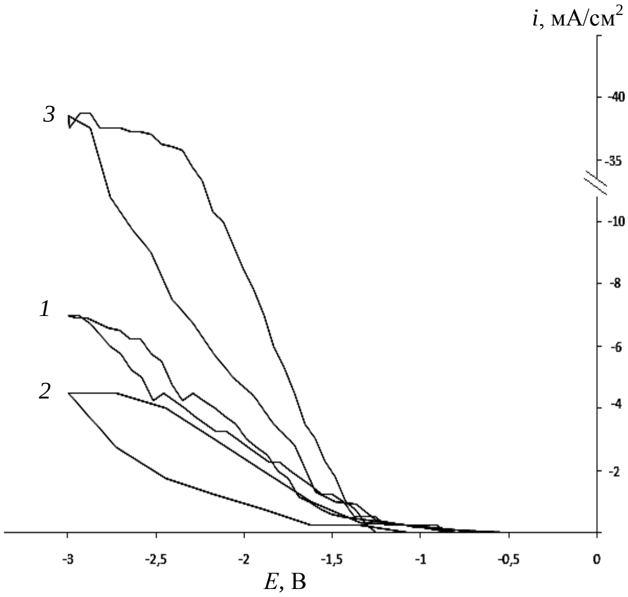


Рис. 3. ПДК Ti- электрода в растворах CH_3COOH+1% хитозана в катодной области от $E_{б/т}$ до -3В и обратно при V=4 мВ/с: *1*-0,5% УК; *2*-1% УК; *3*-2% УК

Fig. 3. PDC of Ti-electrode in solutions of CH_3COOH +1% of chitosan in the cathode region vs $E_{п/с}$ to -3V and back at V = 4 mV/s: *1*-0.5% AA; *2*-1% AA, *3*-3% of AA

Анодные ПДК в растворах 1% хитозана и уксусной кислоты 1% и 2% масс. в области потенциалов от $E_{б/т}$ до + 2В приведены на рис. 4. В анодной области потенциалов от -0,5 до +2,0 В плотность тока снижается почти на 2 порядка и не превышает 0,8 мА/см^2. Это, а также явно выраженный гистерезис ЦПДК указывают на участие в процессе оксидных слоев на титане (рис. 4).

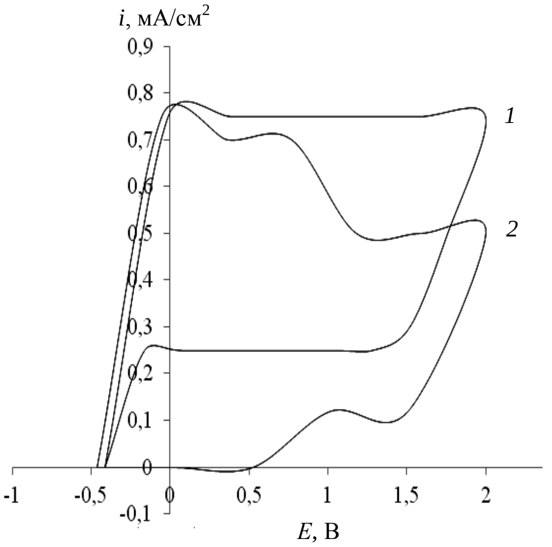


Рис. 4. ПДК Ti- электрода в растворах CH_3COOH+1% хитозана в анодной области потенциалов от $E_{б/т}$ до +2В и обратно при V=80 мВ/с: *1*-1% УК; *2*-2% УК

Fig. 4. PDC of Ti-electrode in solutions of CH_3COOH +1% of chitosan in the anodic region potential vs $E_{n/c}$ to 2V and back again at V=80 mV/s: *1*-1% AA; *2*-2% AA

Для определения области потенциалов, при которых возможен процесс пленкообразования, ПДК при скорости 80 мВ/с и 4 мВ/с снимали в 1% растворах хитозана при различном содержании уксусной кислоты (рис. 2, 3).

В результате было установлено, что, независимо от концентрации CH_3COOH, процесс электроосаждения протекает в диапазоне от -1 до -1,6 В. Это подтверждается при визуальном наблюдении процесса в реальном времени.

Хитозан, высадившийся на электроде, имел гелеобразную структуру белого цвета. После высушивания электрода на воздухе при t=25°C была получена бесцветная прозрачная хитозановая пленка.

ВЫВОДЫ

1. Установлена принципиальная возможность получения пленок хитозана на титане.

2. Определены основные параметры процесса электроосаждения хитозана на титане из уксуснокислого электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. /Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука. 2002. 368 с.
Chitin and chitosan.Receiving, properties and applications. /Ed. K.G. Skryabin, G.A. Vikhoreva, V.P. Varlamov. M.: Nauka. 2002. 368 p. (in Russian).
2. **Гальбрайх Л.С**. // Соровский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 1. С. 51-56;
Galbraiykh L.S. // Sorovskiy obrazovatelnyiy zhurnal. 2001. V. 7. N 1. P. 51-56 (in Russian).
3. **Быкова В.М.,Немцев С.В.** Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука. 2002. С. 7-23;
Bykova V.M., Nemtsev S.V. Chitin and chitosan. Receiving, properties and application. M.: Nauka. 2002. P. 7-23 (in Russian).
4. **Степнова Е.А.,Тихонов В.Е., Бабак В.Г., Краюхина М.А., Бабиевский К.К., Ямсков И.А.** // Химические волокна. 2005. № 6. С. 57-58;
Stepnova E.A., Tikhonov V.E., Babak V.G., Krayukhina M.A., Babievskiy K.K. // Khimicheskie volokna. 2005. N 6. P. 57-58 (in Russian).
5. **Горовой Л.Ф., Косяков В.Н.** Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука. 2002. С. 217-246;
Gorovoyi L.F., Kosyakov V.N. Chitin and chitosan. Receiving, properties and application. M.: Nauka. 2002. P. 217-246 (in Russian).
6. **Лопатин С.В.** Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука. 2002. С. 247-253.
Lopatin S.V. Chitin and chitosan. Receiving, properties and application. M.: Nauka. 2002. P. 2 47-253 (in Russian).
7. **Роговина С.З., Акопова Т.А., Вихорева Г.А., Горбачева И.Н., Жаров А.А., Зеленецкий А.Н.** // Высокомолекулярные соединения. 2000. Т. 42А. № 1. С. 10-15;
Rogovina S.Z., Akopova T.A., Vikhoreva G.A., Gorbachyova I.N., Zharov A.A., Zelenetskiy A.N. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. 2000. V. 42A. N 1. P. 10-15 (in Russian).
8. **Гальбрайх Л.С.** // Химические волокна. 2005. № 5. С. 21-27;
Galbraiykh L.S. // Khimicheskie volokna. 2005. N 5. P. 21-27 (in Russian).
9. **Попова С.С., Зобкова А.Ю., Бочаров Р.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 125-126;
Popova S.S., Zobkova A.Yu., Bocharov R.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 125-126 (in Russian).
10. **Щербинина О.Н., Шустова Н.Г., Попова С.С., Апостолов С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 56-60;
Shcherbinina O.N., Shustova N.G., Popova S.S., Apostolov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 12. P. 56-60 (in Russian).

Кафедра технологии электрохимических производств

УДК 677.494.674.027.42.04:547

А.А. Аль-Тахан Рана, О.В. Ковальчукова, О.В. Волянский*, К.И. Кобраков*, Д.Н. Кузнецов*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛГИДРАЗОНОВ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

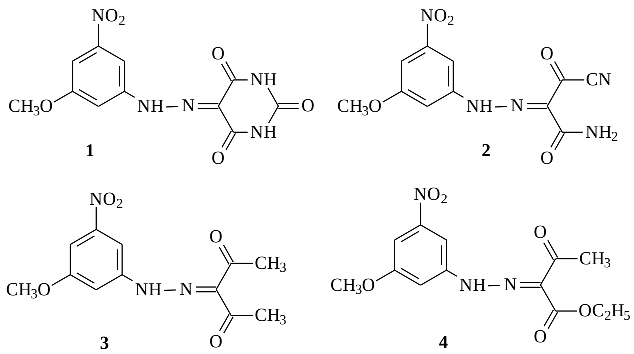
(Российский университет дружбы народов,
*Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)
e-mail: okovalchukova@mail.ru

Методом спектрофотометрического титрования изучены процессы ионизации и комплексообразования в водно-этанольных растворах для ряда функционально-замещенных арилгидразонов, рассчитаны константы диссоциации по кислотному типу органических молекул и константы образования их металлокомплексов.

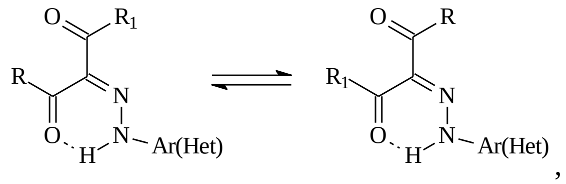
Ключевые слова: арилгидразоны, комплексообразование, спектрофотометрическое титрование, константы кислотной диссоциации, константы образования

Функционально-замещенные арилгидразоны представляют интерес в качестве реагентов в синтезе пяти- и шестичленных азотистых гетероциклов, обладающих высоким уровнем полезного биодействия [1], пигментов для пластиков, синтетических, искусственных и натуральных волокон [2-8], а также в аналитической химии для определения содержания ионов металлов в растворах [1]. В связи с этим, весьма актуальными представляются дальнейшие исследования в области спектроскопических характеристик и процессов комплексообразования различных функционально-замещенных арилгидразонов с целью выявления влияния заместителей различного типа на колористические характеристики и свойства органических соединений данного класса.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие функционально-замещенные арил(гетарил)гидразоны **1-4**, синтез которых описан в работе [9]:

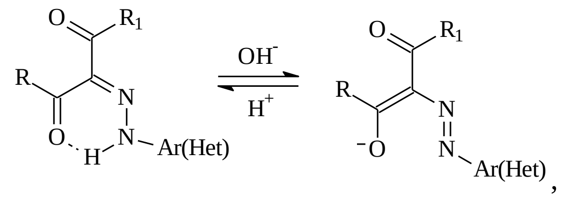


Согласно имеющимся в литературе представлениям [1, 10], для 2-арил(гетарил)гидразоно-1,3-дикарбонильных соединений характерна *син-анти*-изомерия, обусловленная различным расположением заместителей относительно C=N связи:



где R = Me, Alk; R_1 = Me, Bu^t, OMe, OEt, Ar.

Оба изомера равновероятны, так как стабилизированы внутримолекулярной водородной связью типа C=O…HN, и образуют плоский циклический фрагмент, способный к хелатообразованию. В процессе ионизации и комплексообразования ионизация NH-связи смещает равновесие в сторону азо-таутомерной формы, что приводит к сдвигу длинноволновой полосы поглощения в электронных спектрах и изменению цвета соединения [11]:



где R = Me, Alk; R_1 = Me, Bu^t, OMe, OEt, Ar.

Анализ электронных спектров поглощения водно-этанольных растворов **1-4** (рис. а, табл. 1) показал, что все они характеризуются наличием в видимой области спектра полосы поглощения средней интенсивности 333 – 392 нм. Присутствие дополнительной длинноволновой полосы в спектре **2** (501 нм) можно объяснить электронными переходами, связанными с CN-группой. Интенсивность второй полосы поглощения в видимой области (333 нм) на порядок больше, чем интенсивность аналогичных полос **1**, **3** и **4**, что может служить указанием на то, что введение циано-заместителей в состав функционально-замещенных арилгидразонов улучшает колористические свойства последних.

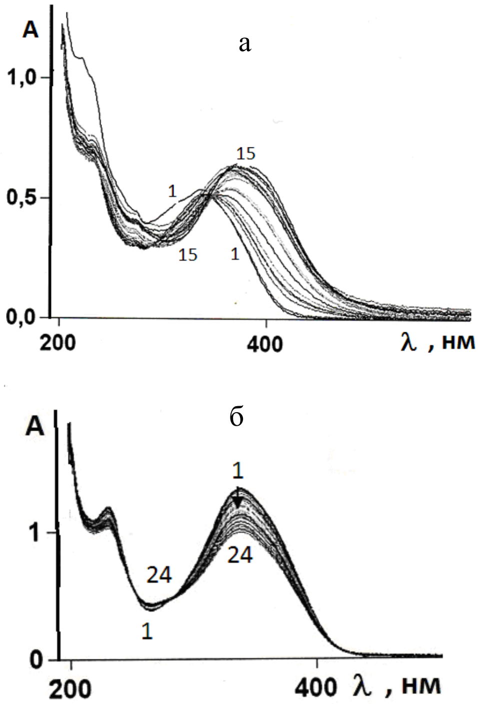


Рис. Изменение в электронных спектрах поглощения этанольных растворов (3) при постепенном добавлении растворов: а) NaOH в интервале pH от 6.0 (кривая 1) до 12.3 (кривая 15); б) $CrCl_3$ (к 10 мл 10^{-4} М раствора 3 по 20 мкл 10^{-2} М раствора $CrCl_3$)[1*]

Fig. The change in the electronic absorption spectra of ethanol solutions (3) at the gradual addition of a solutions: a) NaOH in the range of pH from 6.0 (curve 1) to 12.3 (curve 15), б) $CrCl_3$ (to 10 ml of 10^{-4} M solution (3) to 20 μ l of 10^{-2} M solution of $CrCl_3$)

Таблица 1

Характеристики длинноволновых полос поглощения нейтральных и анионных форм и величины констант кислотной диссоциации 1-4

Table 1. **Characteristics of the long-wavelength absorption bands of neutral and anionic forms and the acid dissociation constant values 1-4**

Соединение	λ_{max}, нм (lgε)		pKa
	нейтральная форма	анион	
1	392 (3.66)	407 (3.74)	12.23±0.10
2	333(4.34) 501 (3.78)	392 (4.49) 508 (4.08)	9.56±0.13
3	351 (3.70)	375 (3.79)	10.68±0.24
4	343 (3.70)	380(3.81)	10.47±0.15

Изменение pH среды в щелочную область приводит к некоторому увеличению интенсивности и батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения **1-4** (рис. а, табл. 1), который можно объяснить переходом гидразонейтрального таутомера в азо-анионную форму. Рассчитанные константы диссоциации **1-4** по кислотному типу приведены в табл. 1. Анализ их величин показывает, наличие циано-группы (соединение **2**) значительно увеличивает подвижность протона

[*] Так как спектры, полученные для всех изученных металлов однотипны, то в качестве примера приведен спектр, полученный для раствора $CrCl_3$ и красителя **3**.

Таблица 2

Положение длинноволновых полос поглощения, состав металлокомплексов 1-4 и константы их образования

Table 2. **Position long-wavelength absorption bands, the composition of the metal complexes 1-4 and their formation constants**

Соединение	M^{x+}	λ_{max}, нм	n (в ML_n)	lgβ	lgβ/n
1	Mn^{2+}	392	2	5.77±0.12	2.89
	Co^{2+}	392	2	6.54±0.22	3.27
	Ni^{2+}	392	2	6.90±0.16	3.45
	Cu^{2+}	388	2	8.64±0.15	4.31
	Zn^{2+}	390	2	7.67±0.24	3.83
	Cd^{2+}	388	1	6.11±0.12	6.11
	Ag^{+}	390	1	5.02±0.31	5.02
	Cr^{3+}	386	2	7.50±0.19	3.75
	Fe^{3+}	385	1	5.11±0.10	5.11
	Sm^{3+}	390	2	5.62±0.21	2.81
	Eu^{3+}	390	2	5.75±0.23	2.88
2	Mn^{2+}	333, 501	1	2.90±0.17	2.90
	Co^{2+}	333, 501	1	3.20±0.27	3.20
	Ni^{2+}	333, 501	1	3.22±0.14	3.22
	Cu^{2+}	331, 501	1	4.56±0.15	4.56
	Zn^{2+}	333, 501	1	4.11±0.25	4.11
	Cr^{3+}	331, 501	1	3.10±0.17	3.10
3	Mn^{2+}	352	2	6.24±0.24	3.12
	Ni^{2+}	353	2	6.54±0.15	3.27
	Cu^{2+}	350	2	6.60±0.16	3.30
	Zn^{2+}	353	2	5.12±0.23	5.12
	Cd^{2+}	348	2	6.80±0.11	3.40
	Ag^{+}	349	1	3.54±0.21	3.54
	Cr^{3+}	351	2	6.90±0.18	3.45
	Fe^{3+}	349	2	6.70±0.15	3.35
	Sm^{3+}	350	2	4.30±0.17	2.15
	Eu^{3+}	350	2	4.75±0.26	2.38
	Al^{3+}	350	2	5.90±0.23	2.95
4	Co^{2+}	344	1	4.39±0.14	4.39
	Ni^{2+}	343	1	5.35±0.12	5.35
	Cu^{2+}	342	1	6.43±0.18	6.43
	Zn^{2+}	341	1	6.33±0.23	6.33
	Cd^{2+}	342	1	4.15±0.23	4.15
	Fe^{3+}	340	2	6.54±0.13	3.27
	Sm^{3+}	339	2	5.70±0.16	2.85

гидразо-группы и способность молекулы к азо-гидразонной таутомерии. Присутствие в составе молекулы гетероциклического фрагмента (соединение **1**) уменьшает кислотные свойства гидразона.

Добавление растворов солей металлов к растворам **1-4** не приводит к значительному изменению положения длинноволновой полосы в электронных спектрах поглощения (рис. б). Вероятно, этот факт можно объяснить тем, что катион иона-комплексообразователя принимает участие в формировании металлохелатного цикла, заменяя катион водорода, то есть образует координационные связи значительной степени ковалентности. Значительно больший размер катионов металлов по сравнению с размерами иона H^+ приводит к нарушению сопряженной электронной системы за счет взаимного поворота арилгидразонного и β-дикетонного (кетонного) фрагментов молекулы и, вследствие этого, к гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения.

Наличие в спектрах изобестических точек свидетельствует о равновесии двух форм: некоординированного органического соединения и его металлокомплекса.

По результатам спектрофотометрического титрования построены кривые насыщения и рассчитаны составы комплексов в растворах (ML_n) и константы их образования (lgβ) (табл. 2).

Из анализа данных табл. 2 следует, что в случае образования комплексных соединений двухвалентных катионов первого переходного ряда максимальная устойчивость характерна для комплексов меди. Эти результаты совпадают с литературными данными: среди переходных элементов двухзарядные ионы элементов четвертого периода имеют почти не отличающиеся друг от друга ионные радиусы, а устойчивость образуемых ими комплексов изменяется в ряду $Mn^{2+}<Fe^{2+}<Co^{2+}<Ni^{2+}<Cu^{2+}>Zn^{2+}$ (так называемый ряд Ирвинга – Уильямса) [12]. В целом значения констант образования металлокомплексов **1-4** в пересчете на одну молекулу лиганда (lgβ/n) лежат в пределах 2.15 – 6.43, что указывает на невысокую стабильность металлокомплексов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры ЯМР ^{1}H исследуемых соединений записывались на спектрометре Bruker AC200 (200 Гц) в ДМСО-d_6 (внутренний стандарт ТМС); при 22-24°C. ИК спектры исследуемых соединений регистрировали на спектрометре Bruker IFS-48 в таблетках KBr с использованием призмы KBr в интервале частот 400÷4000 см$^{-1}$. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений вели с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Элементный анализ проводился с помощью прибора Carlo Erba-110. Электронные спектры поглощения водно-этанольных растворов **1-4** при различных значениях pH и в присутствии солей металлов записывали на спектрофотометре Cary 50 в интервале длин волн 200 – 700 нм. Расчет констант диссоциации органических молекул и констант образования их металлокомплексов проводили по известным методикам [13, 14].

Соединение 1. 0,84 г (5 ммоль) 3-метокси-5-нитроанилина растворяли в 10 мл воды и 1,9 мл (16,2 ммоль) 27,5 % раствора соляной кислоты (плотность 1,137), смесь охлаждали до 0 °C. Затем к ней при перемешивании в течение 5-10 минут прибавляли 0,37 г нитрита натрия (5,5 моль) в 2 мл воды. После добавления всего нитрита натрия реакционную смесь перемешивали еще 30 мин при 0-4 °C, в результате чего образуется соль диазония в виде желто-оранжевой суспензии.

Суспензию 0,70 г (5,5 моль) барбитуровой кислоты в 15 мл воды при перемешивании нагревали до 80°C до полного растворения, после чего раствор охлаждали до комнатной температуры. К полученной свежеосажденной суспензии добавляли 5 г ацетата натрия до pH 8.

При температуре 5°C к реакционной массе прибавляли в течение 15-20 минут суспензию диазосоединения. При прибавлении диазокомпонента необходимо все время поддерживать слабощелочную среду с помощью ацетата натрия (pH 8-9 по универсальной бумаге). Реакционную смесь перемешивали 1,5 -2 часа.

После завершения реакции азосочетания образовавшийся осадок отфильтровывали. Полученный продукт перекристаллизовывали из диоксана.

Получено 3,34 г (87 %), $T_{пл}$ = 236°C, R_f= =0,55 (Silufol UV-254, этилацетат). ЯМР ^{1}H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.88 (с, 3H, OCH_3), 7.51 (с, 1H, Ar-H), 7.63 (с, 1H, Ar-H), 8.02 (с, 1H, Ar-H), 11.33 (с, 1H, NH), 11.54 (с, 1H, NH), 19.91 (с, 1H, NH); ИК (KBr, ν, см$^{-1}$): 3462 (NH), 2973, 3033 (CH_3^{as}), 2826 (CH_3^{s}), 1739 (*пара*- C=O), 1709 (*орто*-C=O), 1624 (C=N), 1530 (NO_2^{as}), 1351 (NO_2^{s}). $C_{14}H_{11}N_3O$. Найдено, %: C 43,05; N 22,78; H 3,00. Вычислено, %: C 43,00; N 22,80; H 2,95.

Соединение 2. Диазокомпонент готовили аналогично методике диазотирования, описанной для синтеза соединения **1**, используя 4,2 г (25 ммоль) 3-метокси-5-нитроанилина.

В 10 мл этанола растворяли 2,1 г (26 ммоль) амида циануксусной кислоты, к полученному раствору при 5°C добавляли 5 г ацетата натрия в 10 мл воды до pH 8.

При температуре 5°C к реакционной массе прибавляли в течение 15-20 минут суспензию диазосоединения. При прибавлении диазокомпонента необходимо все время поддерживать слабощелочную среду и хорошее перемешивание с помощью ацетата натрия (pH 8-9 по универсальной бумаге). Реакционную смесь перемешивали 1,5 -2 часа.

После завершения реакции азосочетания образовавшийся осадок отфильтровывали. Полученный продукт перекристаллизовывали из водного раствора ДМФА.

Получено 5,91 г (90 %), $T_{пл}$ = 230°C, R_f= =0,81 (Silufol UV-254, хлороформ : этилацетат 1,5:1). ЯМР ^{1}H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.88 (с, 3H, OCH_3), 7.36 (с, 1H, Ar-H),7.55-7.70 (м, 3H, Ar-H+ NH_2CO), 7.95-8.11 (м, 2H, Ar-H+ NH_2CO), 11.95 (с, 1H, NH); ИК (KBr, ν, см $^{-1}$): 3284 (NH), 3420 (NH_2^{as}), 3358 (NH_2^s), 3211, 3177, 3009 (CH_3), 2217 (CN), 1684 (C=O водородная связь), 1630 (C=N), 1537 (NO_2^{as}), 1349 (NO_2^s). $C_{10}H_9N_5O_4$. Найдено, %: C 45.59; N 26,64; H 3,50. Вычислено, %: C 45,63; N 26,61; H 3,45.

Соединение 3. Диазокомпонент готовили аналогично методике диазотирования, описанной для синтеза соединения **1**, используя 4,2 г (25 ммоль) 3-метокси-5-нитроанилина.

К раствору 2,6 г (26 ммоль) ацетилацетона в 10 мл этанола при 5°C добавляли 5 г ацетата натрия в 78 мл воды до pH 8.

При температуре 5°C к реакционной массе прибавляли в течение 15-20 минут суспензию диазосоединения. При прибавлении диазокомпонента необходимо все время поддерживать хорошее перемешивание и слабощелочную среду с помощью ацетата натрия (pH 8-9 по универсальной бумаге). Реакционную смесь перемешивали 1,5 -2 часа.

После завершения реакции азосочетания образовавшийся осадок отфильтровывали. Полученный продукт перекристаллизовывают из смеси этанол – вода 5:1,5.

Получено 6,2 г (89 %), $T_{пл}$ = 141°C, R_f= =0,31 (Silufol UV-254, хлороформ). ЯМР ^{1}H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.44 (с, 6H, $2CH_3$), 3.88 (с, 3H, OCH_3), 7.45 (с, 1H, Ar-H), 7.55 (с, 1H, Ar-H), 7.97 (с, 1H, Ar-H), 13.41 (с, 1H, NH); ИК (KBr, ν, см $^{-1}$): 3442 (NH), 3107 (CH_3), 3100 (CH, Ph), 1673 (C=O водородная связь), 1709 (*орто*-C=O), 1587 (C=N), 1536 (NO_2^{as}), 1359 (NO_2^s). $C_{12}H_{13}N_3O_5$. Найдено, %: C 51,54; N 15,01; H 4,63. Вычислено, %: C 51,61; N 15,05; H 4,69.

Соединение 4. Диазокомпонент готовили аналогично методике диазотирования, описанной для синтеза соединения **1**, используя 4,2 г (25 ммоль) 3-метокси-5-нитроанилина.

К раствору 3,38 г (26 ммоль) ацетоуксусного эфира в 6 мл этанола при 5°C добавляли 5 г ацетата натрия в 6 мл воды до pH 8.

При температуре 5°C к реакционной массе прибавляли в течение 15-20 минут суспензию диазосоединения. При прибавлении диазокомпонента необходимо все время поддерживать слабощелочную среду и хорошее перемешивание с помощью ацетата натрия (pH 8-9 по универсальной бумаге). Реакционную смесь перемешивали 1,5 -2 часа.

После завершения реакции азосочетания образовавшийся осадок отфильтровывали. Полученный продукт перекристаллизовывали из этанола.

Получено 6,72 г (87 %), $T_{пл}$ = 95-97 °C, R_f= 0,80 (Silufol UV-254, хлороформ). ЯМР ^{1}H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.30 (т, 3H, *J* = 6.1, CH_3), 2.4 (с, 3H, CH_3), 3.88 (с, 3H, OCH_3), 4.30 (к, 2H, *J* = 6.1, CH_2), 7.36 (с, 2H, Ar-H), 7.80 (с, 1H, Ar-H), 11.53 (с, 1H, NH); ИК (KBr, ν, см $^{-1}$): 3468 (NH), 3087, 2988, 2947 (CH_3), 3100 (CH, Ph), 1719 (C=O водородная связь), 1709 (*орто*-C=O), 1624 (C=N), 1528 (NO_2^{as}), 1347 (NO_2^s). $C_{13}H_{15}N_3O_6$. Найдено, %: C 50,40; N 13,53; H 4,81. Вычислено, %: C 50,49; N 13,59; H 4,89.

ВЫВОДЫ

Синтезированы новые функционально-замещенные арилгидразоны, которые потенциально обладают определенными колористическими свойствами.

Методом спектрофотометрического титрования изучены колористические характеристики, процессы ионизации и комплексообразования в водно-этанольных растворах выделенных соединений.

Показано, что введение циано-группы в состав соединения **2** приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения и увеличению кислотных свойств соединения по сравнению с арил- и гетерил-замещенными соединениями.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.1088.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Щегольков Е.В., Бургарт Я.В., Худина О.Г., Салоутин В.И., Чупахин О.Н.** // Успехи химии. 2010. Т. 79. Вып. 1 С. 33;
Shegol'kov E.V., Burgart Ya.B., Khudina O.G., Caloutin V.I., Khupakhin O.N. // Uspekhi khimii. 2010. V. 79. N 1. P. 33-64 (in Russian).
2. **Takagi Kunihiko, Ando Hirohito, Mizuno Takeshi, Takagi, Koichi, Itoya Yoshio** // From Shikizai Kyokaishi. 1976. V. 49. N 3. P. 146-151.
3. **Hunger K.** Pat. DE 3412731. German. Amino azo compounds, process for their preparation and their use. Publ. 17.10.1985.
4. **Grimm F.W., Schueller J.** Pat. WO 2005056694. English. Use of a pigment preparation based on ci pigment yellow. Publ. 23.06.2005.

5. **Xia J., Miley J.W.** Pat. WO 2002044282. English. Aromatic bis-acetoacetamide intermediates . Publ. 06.06.2002.
6. **Rau M.** Pat. DE 3001266. German. Alpha -hydrazono- alpha -phenyl- acetonitrile, verfahren zu ihrer herstellung und ihre verwendung als dispersionsfarbstoffe zum faerben von kuenstlichen oder synthetischen materialien. Publ. 24.07.1980.
7. **Ho J.W., Wang I.J.** // Dyes and Pigments. 1995. V. 29. P. 295.
8. **Mustroph H**. // J. Prakt. Chem. 1988. № 330. P. 97.
9. **Кузнецов Д.Н., Ручкина А.Г., Глотова М.О., Кобраков К.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 90-94;
   Kuznetsov D.N., Ruchkina A.G., Glotova M.O., Kobrakov K.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 90 - 94 (in Russian).
10. **Shawali A.S., Harb N.M.S., Badahdah K.O.** // J. Heterocyclic Chem. 1985. N 22. P. 1397.
11. **Зайцев Б.Е.** Спектрохимия координационных соединений. М.: РУДН. 1991. 276 с.;
    Zaiytsev B.E. Spectrochemistry of coordination compounds. M.: PFUR. 1991. 276 p. (in Russian).
12. **Data D**. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. P. 1855.
13. **Альберт А., Сержент Е.** Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: Химия. 1964. 180 с.;
    Albert A., Sergeant E. Ionization constants of acids and bases. M-L: Khimiya. 1964. 180 p. (in Russian).
14. **Бек М., Надьпал И.** Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир. 1989. 413 с.;
    Beck M., Nadypal J. The study of complexation with the modern methods. M.: Mir. 1989. 413 p. (in Russian).

Кафедра органической химии и химии красителей

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 56 (3) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2013

УДК 661.183.6

А.Б. Клюнтина, Н.Е. Гордина, В.Ю. Прокофьев

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ТИПА LTA

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

Показано, что гидротермальная кристаллизация позволяет повысить содержание кристаллической фазы цеолита типа LTA, полученного с использованием методов механохимической активации, с 55 до 95%. Установлено, что рабочий раствор щелочи, используемый на стадии гидротермальной кристаллизации, можно повторно использовать не менее 15 раз. Выявлено, что динамическая активность по парам воды синтезированного цеолита от 18,9 до 20,5 г/100 г сорбента, после 10 циклов механическая прочность остается постоянной.

Ключевые слова: цеолит типа LTA, механохимическая активация, гидротермальная кристаллизация, механическая прочность, динамическая активность

ВВЕДЕНИЕ

Синтетический цеолит типа LTA в разных катионо-обменных формах, благодаря развитой поверхности, способности к катионному обмену, высокой механической прочности, термической стабильности и устойчивости к контактным ядам, широко используют в крупнотоннажных процессах для глубокой осушки и тонкой очистки от сернистых соединений и диоксида углерода газовых и жидких сред разного состава, что говорит о высокой потребности в данном продукте [1].

В настоящее время наиболее распространены два направления синтеза цеолита этого типа. В первом случае производят смешение алюмо-, натрий-, кремнесодержащих растворов с последующей кристаллизацией, и уже приготовленный высокодисперсный порошок смешивают со связующим материалом, в качестве которого зачастую используется природная глина. Однако введение связующего материала в состав гранул ухудшает характеристики цеолита, вследствие сокращения доли полезного объема пор [2, 3]. Во втором случае есть возможность получения цеолита в виде гранул, представляющих единые сростки кристаллов. Суть данного синтеза заключается в гидротермальной кристаллизации гранул, полученных на основе метакаолина. Химический состав метакаолина обеспечивает в реакционной смеси необходимое для кристаллизации цеолита LTA мольное соотношение SiO_2/Al_2O_3=2,0, поэтому дополнительно нужен только водный раствор гидроксида натрия [4,5]. Однако и в данном случае технологический процесс имеет ряд недостатков, а именно: длительность процесса (свыше 50 ч), высокая чувствительность к концентрации реагентов и образование большого количества сточных вод.

В работе [6-9] было показано, что при прямом механохимическом синтезе исходной шихты с последующим прокаливанием при 600°С получен цеолит типа LTA с содержанием кристаллической фазы около 55%. Синтез цеолита проходит по суммарной реакции:

$$6\,(Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2) + 12\,NaOH + Al_2O_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 6\,Na_2O \cdot 6\,Al_2O_3 \cdot 12\,SiO_2 + 6\,H_2O + Al_2O_3 \quad (1)$$

Избыток γ-Al_2O_3 в исходной шихте необходим на стадии механохимической активации для синтеза моноалюмината натрия, который выступает в роли структурного управляющего для образования цеолита типа LTA. Избыток оксида алюминия потом частично остается в грануле в аморфном состоянии.

Для повышения содержания кристаллической фазы в синтезированном образце предложена дополнительная обработка продукта щелочью, т.е. проведение стадии гидротермальной кристаллизации.

Таким образом, данная работа посвящена изучению влияния гидротермальной кристаллизации на синтез цеолита типа LTA, полученного без связующего, с использованием методов механохимической активации, а также исследованию свойств полученного продукта.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Объектами исследования служили цеолиты типа LTA:

- полученный с использованием методов механохимии, с последующей гидротермальной кристаллизацией [8];

- цеолит синтетический NaA («Реал Сорб» ООО Завод молекулярных сит, ТУ- 2163-002-21742510-2004);

- синтетический цеолит типа NaA-БС (ООО «Салаватский катализаторный завод», СТО 05766575-109-2008).

В первом случае механическую активацию (МА) сухих смесей (метакаолина, гидроксида натрия, оксида алюминия и 10% цеолита типа LTA, который вводился в качестве затравки) осуществляли в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 (частота колебаний 940 мин$^{-1}$, энергонапряженность 5,4 кВт/кг). Термическую обработку (ТО) активированной шихты проводили в течение 2 ч при температуре 600-800°С, далее последующую гидротермальную кристаллизацию - в растворе NaOH с концентрацией 2-4 моль/л в течение 2-4 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_{α}-излучения. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сравнения с данными базы ASTM. Содержание кристаллической фазы рассчитывали по данным рентгенофазового анализа по интегральным интенсивностям рефлексов в сравнении с эталоном (содержание кристаллической фазы 100%).

Водопоглощение, открытую пористость определяли в соответствии с ГОСТ 18847-84, а истинную плотность, закрытую и общую пористости проводили по ГОСТ 2211-65. Определение концентрации обменных катионов натрия проводили в соответствии с ГОСТ 3594.3-93. Дифференциальный термический анализ осуществляли на приборе STA 449 F3 NETZSCH.

Динамическую активность по парам воды при проскоковой концентрации, отвечающей точке росы не выше минус 60°С (г/100 г), определяли в проточном режиме из смеси с воздухом при 20-25°С, атмосферном давлении и объеме загруженного адсорбента 150 см^3. Скорость паровоздушного потока 6,0±0,2 л/мин при концентрации паров 13-15 мг/л соответственно. Индекс механической прочности на раздавливание, кг/гранулу, определяли в соответствии с ТУ 2163-00521743510-2004.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механоактивированная смесь из метакаолина, NaOH и Al_2O_3 после термической обработки при 600°С, дает цеолит типа LTA с содержанием кристаллической фазы в образце 55% [7,8]. Поэтому для повышения данного показателя в образце необходима дополнительная обработка, а именно щелочная на стадии гидротермальной кристаллизации.

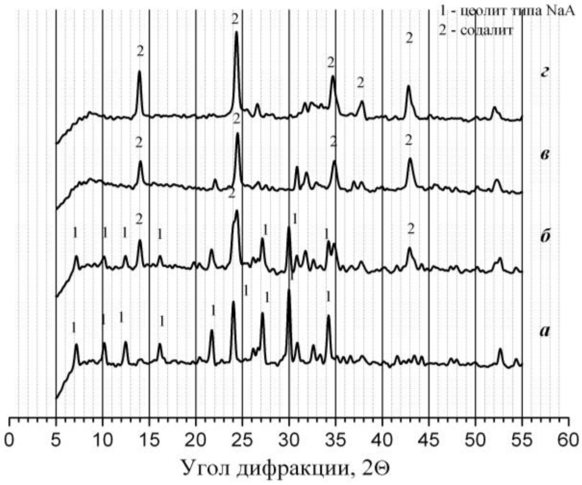


Рис. 1. Рентгенограммы (CuK_{α} – излучения) образцов, полученных при обработке механохимической активации, и прокаленные при температуре 600°С с последующей гидротермальной кристаллизацией при концентрации щелочи, NaOH, 2 (а), 4 (б), 6 (в), 8 (г) моль/л: *1*-цеолит типа NaA, *2*-содалит
Fig. 1. X-ray patterns (CuK_{α} – radiation) of samples produced with mechanochemical activation and annealed under the temperature of 600 °C followed by hydrothermal crystallization. Concentration of alkali, NaOH, 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) mol/l: *1*- zeolite of NaA type, *2*- sodalite

Образец подвергли гидротермальной кристаллизации (ГК) в щелочных растворах гидроксида натрия с концентрацией 2-8моль/л в течение 2 часов (при соотношении исследуемый образец к рабочему раствору 1/5). После чего был произведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 1), который показал, что при концентрации 2 моль/л на дифрактограмме находятся пики, характерные для цеолита типа LTA, с содержанием кристаллической фазы 90-95%. При концентрации 4 моль/л идет снижение содержания кристаллической фазы и, наряду с цеолитом типа LTA, наблюдаются пики свойственные содалиту. При более высоких концентрациях до 8 моль/л из рентгенограммы видно, что пики с данным межплоскостным расстоянием полностью соответствуют содалиту. Можно предположить, что при концентрации более 4 моль/л происходит перекристаллизация цеолита типа LTA в более простые пространственные формы.

Однако, с целью обеспечения большей экологической безопасности и экономии ресурсов, а следовательно, и удешевления производства, в данной работе исследовалась возможность повторного использования раствора щелочи на стадии гидротермальной кристаллизации.

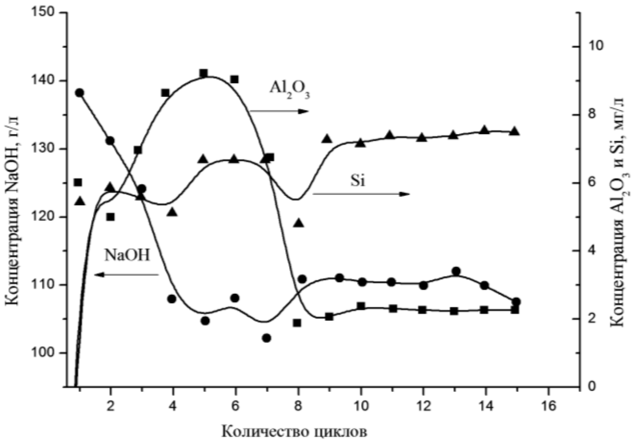


Рис. 2. Зависимость концентраций NaOH, Al_2O_3, Si и содержания кристаллической фазы от количества циклов использования раствора NaOH
Fig. 2. Dependence of concentrations of NaOH, Al_2O_3, Si and content of crystalline phase on the number of cycles of NaOH solution usage

Перед каждым повторным использованием раствора NaOH в работе проводилась корректировка концентрации раствора щелочи. Полученная зависимость концентрации щелочи от количества циклов использования этого раствора на стадии ГК носит экстремальный характер (рис. 2). При увеличении количества циклов до четырех раз концентрация щелочи уменьшается из-за насыщения образца цеолита ионами натрия, в то время как концентрация оксида алюминия увеличивается, это связано с растворением алюминия и перехода некоторой его части в раствор. После пятого цикла концентрация NaOH изменяется в пределах 105-115 г/л. Однако, дальнейшее увеличение количества циклов влечет за собой уменьшение концентрации оксида алюминия примерно от 9 до 2 мг/л и рост концентрации кремния от 0 до 8 мг/л. Кремний переходит только из структуры образца в раствор, тем самым снижая степень кристалличности и разрушая структуру образца (рис. 2).

После стадии ГК проводилось рентгенографическое исследование образцов и рассчитывалось содержание кристаллической фазы (табл.1). Установлено, что повторное использование раствора щелочи не оказывает существенного влияния на содержание кристаллической фазы, хотя колебания значений имеются, но они незначительные и находятся в пределах ошибки эксперимента. Таким образом, было выявлено, что при поддержании постоянной концентрации раствора щелочи его можно использовать не менее 15 раз, т.к. дальнейшее использование этого раствора нецелесообразно, т.к. в нем происходит увеличение содержания кремния, что приводит к перекристаллизации образца цеолита в более простые содалитовые структуры.

Таблица 1

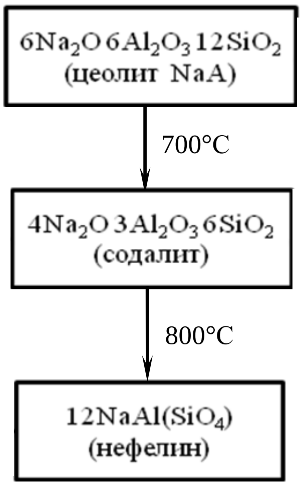
Влияние количества циклов гидротермальной кристаллизации на содержание кристаллической фазы

***Table 1*. The influence of number of hydrothermal crystallization cycles on content of crystalline phase**

Количество циклов	Содержание кристаллической фазы, %	Количество циклов	Содержание кристаллической фазы, %
1	95	11	98
2	96	12	97
3	95	13	99
4	95	14	100
5	97	15	98
6	97	16	93
7	99	17	90
8	98	18	86
9	100	19	85
10	100	20	82

С использованием методов механохимической активации получен цеолит типа LTA с содержанием кристаллической фазы 90%. Поэтому следующим этапом послужила проверка синтезированного продукта на физико-химические свойства.

Так, дифференциальный термический анализ образца, синтезированного цеолита, показал (рис 3, а), что на кривой ДТА наблюдаются два эндотермических и один экзотермический эффекты. Первый эндотермический пик находится в интервале 20-300°C с потерей массы 55 мас.%, он связан с выделением воды из образца. Дегидратированный образец полностью регидратируется в течение 12 часов, т.е. дегидратация носит обратимый и, следовательно, цеолитный характер. Второй неявный эндотермический пик в области 400-600°C соответствует в данном температурном промежутке дегидратации конституционной воды. Четко выраженный высокотемпературный экзоэффект в области 650-850°C с максимумом 730°C характеризует фазовое превращение дегидратированного цеолита в содалит, а затем в нефелин – $NaAl(SiO_4)$. Данный процесс можно представить следующей схемой:



При анализе дериватограмм цеолита, синтезированного с помощью методов механохимии, и цеолита типа NaA (РеалСорб) (рис. 3, а, б), необходимо отметить, что последний более термостабилен, так как его перекристаллизация (экзотермический эффект) приходится на температуру 850°С.

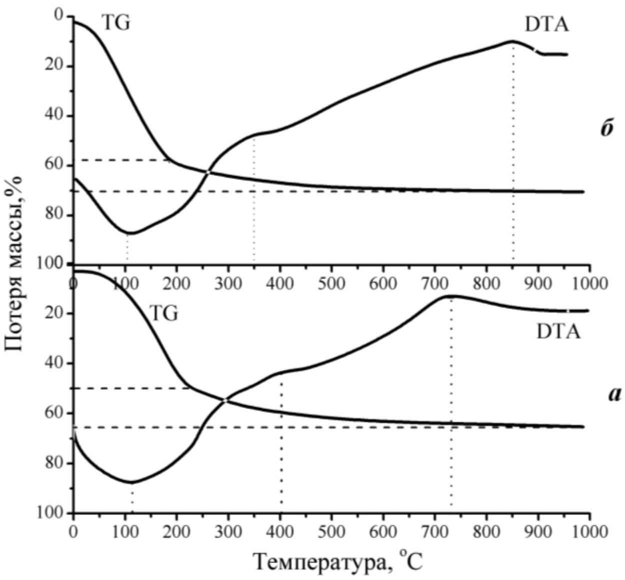


Рис. 3. Дифференциальный термический анализ LTA цеолита: а – синтезированный с использованием методов механохимии; б – промышленный аналог

Fig. 3. Differential thermal analysis of LTA zeolite: a – synthesized using mechanochemistry methods; b – industrial analog

При исследовании таких свойств, как истинная плотность, кажущаяся плотность, закрытая, открытая и общая пористость, выяснено, что значения свойств синтезированного цеолита типа LTA, и цеолита типа LTA (РеалСорб), различаются незначительно (табл. 2). Однако, было установлено, что повышение такого показателя, как концентрация обменных катионов натрия у синтезированного цеолита более чем в 2 раза, по сравнению с промышленным (табл. 2), делает его использование в процессах ионного обмена более предпочтительным, при этом значение водопоглощения синтезированного образца незначительно выше промышленного.

Таблица 2

Свойства цеолитов

***Table 2*. Properties of zeolites**

Показатели	NaA синтезированный	NaA марки РеалСорб
Истинная плотность, г/см^3	2,03	2,10
Водопоглощение, масс%	31,2	27,3
Кажущая плотность, г/см^3	1,12	1,14
Открытая пористость, об.%	54,4	54,8
Общая пористость, об.%	76,7	77,9
Закрытая пористость, об.%	22,3	23,1
Концентрация обменных катионов Na,г/л	0,08	0,03

В табл. 3. приведены показатели динамической активности по парам воды синтезированного образца**.** Значения данного параметра меняются незначительно и находятся в пределах от 18,9 до 20,5 г/100 г сорбента, что соответствует ТУ-2163-002-21742510-2004 на данный сорбент (не менее 18 г/100 г сорбента). В то время как динамическая активность по парам воды цеолита LTA марки РеалСорб составляет 20,3г/100г сорбента, а ООО «Салаватского катализаторного завода» - 18,8 г/100 г сорбента [2].

Таблица 3

Испытание сорбента на механическую прочность и динамическую активность по парам воды

***Table 3*. Tests of sorbent on mechanical strength and dynamic activity on water vapor**

Параметр	№ цикла сорбция (20°С) – регенерация (450°С)										
	Исх	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Механическая прочность, кг/гранулу	12,1	14,1	11,5	9,0	8,1	10,6	8,3	8,4	13,0	10,8	11,6
Динамическая активность по парам воды, г/100 г сорбента	–	19,0	20,5	19,7	19,7	19,5	19,7	19,3	19,0	19,7	18,9

Цеолит, полученный с использованием методов механохимии, был исследован на прочность в зависимости от количества циклов регенерации. Данные испытаний представлены в табл. 2, из которой видно, что после 10 стадий регенерации механическая прочность гранул находится в тех же пределах, что и у исходных гранул. Это свидетельствует о механической стабильности гранул и пригодности их для промышленного применения.

Повышенную концентрацию обменных катионов натрия, водопоглощение и пониженную термостабильность можно объяснить влиянием МХА. Так, процессы механохимической активации проявляются в накоплении в кристаллах дефектов различного рода в объеме и активных состояний на поверхности кристалла, которые, как известно, оказывают существенное влияние на реакционную способность твердых тел [9-12].

ВЫВОДЫ

Стадия гидротермальной кристаллизации позволяет повысить содержание кристаллической фазы цеолита типа LTA, полученного с использованием механохимической активации, с 55% до 95%, только при определенных условиях. А именно, концентрация щелочи не более 2-4 моль/л, т. к. дальнейшее повышение концентрации рабочего раствора сначала ведет к понижению содержания кристаллической фазы, а затем к перекристаллизации его в более простые формы.

С целью обеспечения большей экологической безопасности и экономии ресурсов в работе предложено раствор щелочи, применяемый на стадии ГК, использовать повторно, возвращая в цикл. Определено, что после пятнадцатого цикла использования раствора NaOH на стадии ГТК образец сохраняет свою исходную структуру и имеет при этом достаточно высокую степень кристалличности, порядка 95%.

При сравнении свойств полученного цеолита типа LTA с промышленными аналогами по большинству регламентируемых показателей значительных различий не найдено. Однако, концентрация обменных катионов натрия у синтезированного цеолита больше, что вызвано влиянием механохимической активации. Динамическая активность по парам воды соответствует ТУ (не менее 18 г/100 г сорбента), а механическая прочность остается постоянной на протяжении 10 циклов. Следовательно, цеолит типа LTA, полученный с использованием методов механохимии не уступает своим аналогам, а в ряде случаев и превосходит его, что делает его использование в процессах ионного обмена более предпочтительным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12–03–31031/12).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мовсумзаде Э.М., Павлов М.Л., Успенский Б.Г., Костина Н.Д.** Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение. Уфа: Реактив. 2000. 230 с.;
Movsumzade E.M., Pavlov M.L., Uspenskiy B.G., Kostina N.D. Natural and synthetic zeolites, their preparation and application. Ufa: Reaktiv. 2000. 230 p. (in Russian).
2. **Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И.** // Катализ в промышленности. 2011. № 4. С. 42-51;
Pavlov M.L., Travkina O.S., Kutepov B.I. // Catalys v Promyshlennosti. 2011. N 4. P. 42-51 (in Russian).
3. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. / Пер. с англ. под ред. А.Н. Афанасьева. М.: Мир. 1976. 415 с.;
Breck D. Zeolite molecular sieves. Ed. A. N. Afanasyev. M.: Mir. 1976. 415 p. (in Russian).
4. **Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Павлова И.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 10. Вып. 3. С. 132-135;
Kutepov B.I., Pavlov M.L., Pavlova I.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 10. N 3. P. 132-135 (in Russian).
5. **Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 10. С. 61-64;
Ishmiyarov M.Kh., Rakhimov Kh.Kh., Rogov M.N. // Neftepererabotka I neftekhimiya. 2003. N 10. P. 61-64 (in Russian).
6. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 81-84;
Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 81-84 (in Russian).
7. **Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Efremov A.M., Zhidkova A.B.** // Journal Materials Science. 2012. V. 47. N 14. P. 5385-5392.
8. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б.** // ЖПХ. 2012. Т. 87. № 7. С. 1108-1113;
Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A. B. // Zhurn. Prikladnoiy Khimii. 2012. V. 87. N 7. P. 1108-1113 (in Russian).
9. **Avvakumov E., Senna M., Kosova N.** Soft mechanochemical synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. N.Y.: Rluwer Academic Publishers. 2002. 220 p.
10. **Balaz P.** Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 413 p.
11. **Boldyrev V., Tkacva K.** // J. Materials Synthesis and Processing. 2000. V. 8. N 3/4. P. 121-132.
12. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.** // Стекло и керамика. 2012. № 2. С. 29-34;
Prokofiev V.Yu., Gordina N.E. // Steklo i Keramika. 2012. N 2. P. 29-34 (inRussian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра технологии неорганических веществ

УДК 620.22:621.763

Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова

РАСШИРЕНИЕ БАЗЫ НИЗКОВЯЗКИХ МИНЕРАЛИЗУЮЩИХ ДОБАВОК – ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(Сибирский федеральный университет)
e-mail: kmp198@inbox.ru; nem1950@inbox.ru

Приведены результаты исследований реологических свойств минерализаторов в интервале температур обжига строительной керамики. Сформулированные принципы оценки минерализаторов позволили выбрать, проверить и рекомендовать ряд перспективных отходов промышленности алюминиевой подотрасли, содержащих комплекс низковязких минерализаторов. Разработаны составы и технологические параметры получения облицовочных керамических масс на базе техногенного сырья.

Ключевые слова: минерализатор, отходы алюминиевого производства, вязкость, поверхностное натяжение, водопоглощение

ВВЕДЕНИЕ

Применение минерализующих добавок является во многих случаях определяющим фактором улучшения и направленного регулирования свойств керамических материалов. Обобщению теоретических представлений о механизме действия минерализаторов посвящены многочисленные работы Б.В. Волконского, П.Ф. Коновалова, С.Д. Макашова. По их мнению, минерализаторы активно участвуют в образовании минералов и сами частично входят в их состав. В противоположность этому, А.С. Гинзбург к минерализаторам относил добавки, не входящие в состав синтезируемого соединения, а только способствующие течению физико-химических процессов [1]. С энергетической точки зрения А.И. Августинник связывает действие минерализаторов с течением процессов поверхностной и объемной диффузии ионов в период твердофазных реакций [2]. П.П. Будников отмечал существенное воздействие минерализаторов на процессы спекания кристаллических тел, воздействуя при этом на скорость появления жидкой фазы в реакционной смеси [3].

Определенный интерес представляет попытка К. Маккензи связать действие минерализатора с эффективным радиусом его катиона, при этом отмечая что катионы таких добавок действуют тем эффективнее, чем меньше их радиус [2]. Приведенные механизмы действия минерализаторов весьма разнообразны и не обеспечивают общего подхода к направленному выбору минерализаторов. Как отмечают многие исследователи, положительное действие минерализатора определяется не только ускорением образования жидкой фазы в керамических дисперсных системах, но и реологическими свойствами жидкой фазы, однако оно не дает объяснения механизму снижения вязкости жидкой фазы и вязкости системы в целом как определяющего фактора интенсификации процессов формирования керамических дисперсных систем. В основу представленных исследований положена гипотеза, согласно которой активация процессов в минерализованной жидкой фазе обусловлена термореологическими свойствами собственно минерализаторов, предпочтительность использования которых оценивается динамической вязкостью, поверхностным натяжением и удельной растекаемостью минерализаторов в интервале температур обжига керамических материалов [2]. Однако нельзя исключать, что только совокупность указанных проявлений вызывает активизацию реакций фазообразований керамических дисперсных структур.

Дефицитность традиционного сырья на фоне ежегодного накопления отходов производства определяет керамическую промышленность как отрасль, для которой вопросы ресурсосбережения являются особо актуальными [4].

Для технологии самообжигающихся анодов характерно образование таких отходов производства алюминия, как пыль электрофильтров, шлам газоочистки, хвосты флотации угольной пены, сбрасываемые растворы регенерации вторичного криолита, образующие смешанные отходы шламового поля, а также угольная и шамотная футеровки электролизеров [2]. Утилизация данных отходов является важнейшей и неотложной экологической задачей. В то же время неиспользуемые отходы алюминиевых заводов являются большим резервом минерализаторов силикатных систем. Однако в большинстве случаев выбор минерализующих добавок сводится к эмпирическому подбору состава ускорителя спекания. Химический состав перспективных отходов для применения в технологии строительной керамики представлен в таблице 1.

Минералогический состав смешанных отходов шламового поля соответствует содержанию: метаморфизованных угольных частиц графита (до 75 масс. %), криолита (до 10 масс. %), корунда (до 6 масс. %), флюорита (до 6 масс. %), нефелина (до 3 масс. %), диаспора (до 2 масс. %). Шамотная футеровка электролизеров представлена цементирующей массой сажистого углерода, муллитом, корундом, кристобалитом, криолитом, флюоритом, фтористым натрием, закристаллизованным стеклом. В виде продуктов кристаллизации стекловидной массы обнаруживаются минералы псевдоволластонита и анортита.

Основной предпосылкой использования отходов является их минералогический состав, уникально сочетающий в себе общеизвестные минерализаторы керамических масс. Отходы содержат в своем составе комплекс низковязких минерализаторов с вязкостью $\eta_{(850\text{-}1050°C)}$ = (1,5–4,9) Па·с.

Таблица 1

Химический состав отходов алюминиевого производства
***Table 1.* Chemical composition of aluminum production waste**

Вид отходов	Содержание компонентов, масс. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	SO_4^{2-}	F^-	п.п.п.
Хвосты флотации угольной пены	0,13	6,2	0,06	-	-	12,44	0,1	12,14	68,93
Шламы газоочистки	0,24	18,54	3,7	0,79	0,32	23,02	3,13	26,01	24,25
Пыль электро-фильтров	0,46	18,4	2,51	0,16	0,75	15,04	1	17,00	44,59
Шамотная футеровка	65,64	20,85	2,78	0,90	0,86	4,21	0,23	2,53	2,09
Смешанные отходы шламового поля	0,68	12,53	1,13	0,73	0,6	15,89	0,64	16,38	51,42

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные минерализующие добавки условно разделены на две группы: высоковязкие с η= (10–10^{14})Па·с и низковязкие с η= (0,6–6) Па·с.

Исследование динамической вязкости осуществляли методом тела, вращающегося в расплаве (ротационный вискозиметр). Краевой угол смачивания определяли по методике сидячей капли путем оценки ее увеличенного изображения. Работу адгезии минерализаторов к керамической сырцовой массе и работу когезии расплавов минерализаторов вычисляли по уравнению Юнга-Дюпре. Коэффициент растекания минерализаторов по керамической сырцовой подложке рассчитывали как разность работ адгезии и когезии. При оценке подвижности минерализаторов использована авторская методика определения удельной растекаемости расплавов минерализаторов при температурах, на 50° превышающих температуры начала их плавления. Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре ДРОН-3 в режиме: медный антикатод, напряжение 20 кВ, ток 20 мА. Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы “Netzch”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер изменения вязкости от температуры представлен на рис. 1. Для минерализаторов характерно падение вязкости и поверхностного натяжения их расплавов с ростом температуры вследствие усиления броуновского движения, ослабления и разрыва связей между структурными группами и распада ассоциаций, определяющих активацию вязкого течения. Низковязкие минерализаторы характеризуются быстрым появлением эффекта инвариантности вязкости при увеличении температуры.

Основные термореологические характеристики низковязких минерализующих добавок представлены в табл. 2. В диапазоне низкой вязкости минерализаторов η= (0,6–6) Па·с обеспечивается их наиболее низкое межфазное натяжение $\sigma_ж$ и когезия расплава $W_к$, что обусловливает создание тонких пленок между реагирующими компонентами и способствует созданию более прочных кристаллизационных структур. С увеличением поверхностного натяжения и вязкости минерализатора уменьшение краевых углов в зависимости от температуры происходит в следующей последовательности: NaCl (1,15/108) < Na_2CO_3 (4,10/196) <$CaCl_2$ (4,80/260) < стеклобой (10^{10}/290) (в числителе – вязкость в Па·с, в знаменателе – поверхностное натяжение в Н/м·10^3 минерализаторов при температуре их плавления). Для стеклобоя, обладающего поверхностным натяжением, не отличающимся в значительной мере от поверхностного натяжения низковязких добавок (на 30–170 н/м·10^{-3}), характерно снижение краевого угла смачивания от максимальных величин (140°) при начале размягчения стекла до его минимальных значений в весьма широком интервале температур(>300°), причем при 700–800°С краевой угол смачивания стеклобоя изменяется незначительно (на 15°), что очевидно связано со значительной в данном температурном интервале вязкостью стеклобоя (10^{10}–10^{15} Па·с). Значительные краевые углы смачивания у низковязких минерализаторов объясняются достаточно высоким поверхностным натяжением их жидкой фазы (95–260 Н/м·10^{-3}).

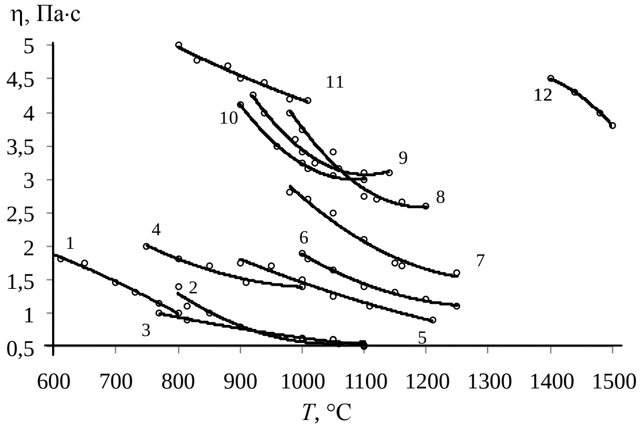


Рис. 1. Зависимость вязкости (η) исследуемых добавок от температуры (Т): *1* – LiCl; *2* – KCl; *3* –NaCl; *4* – $MgCl_2$; *5* – KF; *6* – NaF; *7* – Na_3AlF_6; *8* – $BaCl_2$; *9* – Na_2SO_4; *10* – Na_2CO_3; *11* – $CaCl_2$; *12* – CaF_2

Fig. 1. Dependence of viscosity (η) on the temperature (T) for investigated additives: *1* – LiCl; *2* – KCl; *3* –NaCl; *4* – $MgCl_2$; *5* – KF; *6* – NaF; *7* – Na_3AlF_6; *8* – $BaCl_2$; *9* – Na_2SO_4; *10* – Na_2CO_3; *11* – $CaCl_2$; *12* – CaF_2

Таблица 2

Термореологические характеристики минерализующих добавок

***Table 2*. Thermo rheological characteristics of mineralizing additives**

Наименование минерализатора	Температура плавления, °С	Экспериментальная температура растечения, $T_{эксп.р.}$, °С	Вязкость при $T_{эксп.р.}$, Па·с	Поверхностное натяжение при $T_{эксп.р.}$, Н/м·10^3	Работа когезии расплавов минерализаторов при $T_{пл}$, Н/м·10^3
KCl	768	818	0,95	95	200
NaCl	801	851	1	108	224
KF	846	896	1,6	125	260
LiCl	614	664	1,65	135	280
NaF	997	1047	1,7	133	284
$MgCl_2$	718	768	1,9	59	120
Na_3AlF_6	975	1025	2,75	148	310
$BaCl_2$	960	1010	3,7	160	330
Na_2CO_3	853	903	4,1	196	410
Na_2SO_4	884	934	4,25	204	416
CaF_2	1360	1410	4,5	216	440
$CaCl_2$	772	822	4,8	260	524
Стеклобой	980	1030	10^6	290	580

Таблица 3

Составы масс и физико-механические свойства обожженных образцов

***Table 3*. The compositions of the masses and physical-mechanical properties of annealed samples**

Индекс масс	Количество и вид отходов, содержащих минерализующие компоненты, масс. %	Содержание минерализатора по катион-кислородному компоненту, масс %	Вязкость минерализатора в интервале спекания, Па·с при 850–1050 °С	Прочность при сжатии, МПа при соответствующих температурах обжига, °С			
				900	950	1000	1050
1	Чистая глина	-	-	9,6	12,4	18,4	20,6
2	Шлам 12,6	2	4,6-1,84	16,4	20,5	29,2	43,4
3	Раствор регенерации 3,0	2	4,5-1,75	17,2	25,0	30,2	49,5
4	Футеровка электролизеров 25	2	4,42-1,7	19,0	26,5	39,9	52,0
5	«Хвосты» флотации угольной пены 17	2	4,36-1,65	21,4	32,0	46,7	58,0
6	Пыль электрофильтров12	2	4,25-1,5	30,3	40,5	55,6	79,2

В группе низковязких минерализаторов работа адгезии тем выше, чем больше их поверхностное натяжение в данном интервале температур. Для высоковязкой добавки стеклобоя к керамической сырцовой подложке работа адгезии невысока. Для низковязких минерализаторов характерно, что через весьма незначительный интервал температур (50–100°) после начала плавления коэффициент растекания становится равным нулю, что означает полное растекание минерализатора по поверхности подложки (θ=0, $W_к$=$W_а$).

По основным термореологическим свойствам в период начала плавления (табл. 2) ряд активности минерализаторов располагается в следующем убывающем порядке: KCl>NaCl>KF> >LiCl>NaF>$MgCl_2$>Na_3AlF_6>$BaCl_2$; Na_2CO_3> >Na_2SO_4 > CaF_2> $CaCl_2$> стеклобой.

В табл. 3 приведены составы масс с минерализаторами − отходами промышленности, вязкость минерализующего компонента в отходах в данном интервале температур и физико-механические свойства обожженных образцов. Отходы промышленности вводили в керамические массы в эквивалентных по содержанию низковязких минерализаторов соотношениях (1–2 % по катион-кислородному компоненту) с учетом минералогического состава отходов.

По активности своего воздействия на физико-механические свойства керамических материалов исследованные отходы могут быть расположены в следующий ряд (в скобках в числителе вязкость комбинированного минерализующего компонента отходов в Па·с, в знаменателе – прирост прочности образцов с отходами, введенными в количестве 2 масс. % по катион-кислородному минерализующему компоненту в сравнении с чистой садовой глиной в процентах) при 1050°С: пыль электрофильтров (1.50/279) > «хвосты» флотации угольной пены (1.65/181) > футеровка электролизеров (1.7/152) > сбрасываемый раствор регенерации (1.75/145) > смешанные отходы шламового поля (1.84/110).

С учетом установленных закономерностей повышения эффективности минерализаторов в зависимости от их термореологических свойств выявлены пути направленного изменения физико-технических свойств облицовочных керамических материалов на основе высококремнеземистых отходов промышленности путем создания каркасно-армированной и менее склонной к усадке и деформации структуры материала [5, 6]. При проектировании составов кварцевых масс наибольшее значение имеют модификационные превращения кварца, имеющие наибольшие объемные эффекты превращения. Для предотвращения растрескивания или разрушения изделий из-за объемных изменений при модификационных превращениях кремнезема целесообразно вводить в состав масс щелочесодержащие или комплексные добавки (R_2O и R_2O+RO), обеспечивающие образование жидкой фазы не менее 35 %. В качестве кварцсодержащего компонента в облицовочных керамических массах перспективными представляются хвосты флотации руд Сорского молибденового комбината, а также горелые формовочные земли машиностроительных производств (табл. 4).

Таблица 4

Химический состав сырьевых материалов

***Table 4*. Chemical composition of raw materials**

Материал	Содержание оксидов, масс. %						
	$SiO_{2св}$	Al_2O_3+TiO_2	CaO+MgO	Fe_2O_3+FeO	K_2O+Na_2O	SiO_2 (включая $SiO_{2св}$)	п.п.п
Суглинок садовый	25,00	13,61	11,39	6,60	4,39	56,20	9,99
Стеклобой	-	5,81	10,59	1,56	14,70	67,40	-
Сорские «хвосты»	62,05	16,52	6,73	4,18	8,12	62,05	2,40
Горелая «земля»	79,15	3,68	4,56	10,14	2,47	79,15	-

В целом, модель композиционного облицовочного материала представляется в следующем виде. В качестве наполнителя композита выступает свободный оксид кремния. Источниками свободного оксида кремния являются кварц-полевошпатовый сорский песок, высококремнеземистая горелая земля, а также кремнеземистые примеси из глинистого компонента. В качестве связующей матрицы выступают глинистые минералы, плавни из кварц-полевошпатового сорского песка, стеклобой. Для усиления реакционной способности образующейся в процессе спекания жидкой фазы в состав керамической смеси введен низковязкий минерализатор в количестве 2 масс. % по катион-кислородному компоненту. Основными факторами, влияющими на процессы структурообразования высококремнеземистых масс являются: соотношение $SiO_{2св}/\sum_{пл}$ – X_1 (1,36 и менее), давление формования X_2 (28–35 МПа), температура обжига X_3 (950–1100°С). На фиксированном уровне поддерживали размер частиц глины и стеклобоя (менее 0,056 мм), размер фракций отходов (–0,5+0,315 мм), содержание стеклобоя (25 масс.%), время изотермической выдержки при максимальной температуре (30 мин), формовочная влажность шихты (10 %). Параметрами оптимизации выбраны водопоглощение спеченных образцов (y_1) и их плотность (y_2).

Результаты оптимизации технологических параметров получения композиционного материала методом планирования (полный факторный эксперимент) представлены в программе «Статистика» (рис. 2, а и б) и в соответствующих уравнениях регрессии. Уравнения регрессии в натуральном выражении имеют вид для масс на основе сорских «хвостов»:

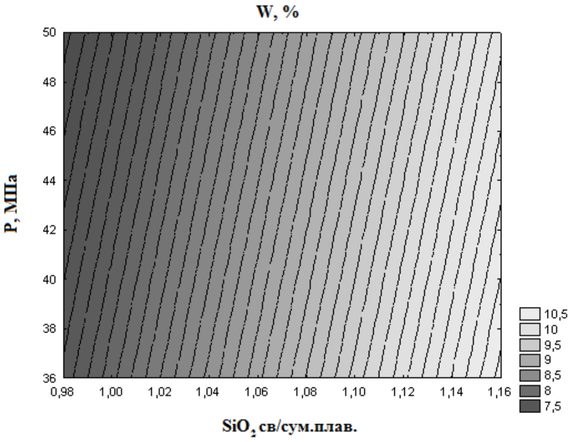
$$Y_1 = 2{,}07 - 0{,}24\ X_1 + 0{,}003X_2$$

$$Y_2 = 17{,}18 + 13X_1 - 0{,}05X_2 + 0{,}02X_3;$$

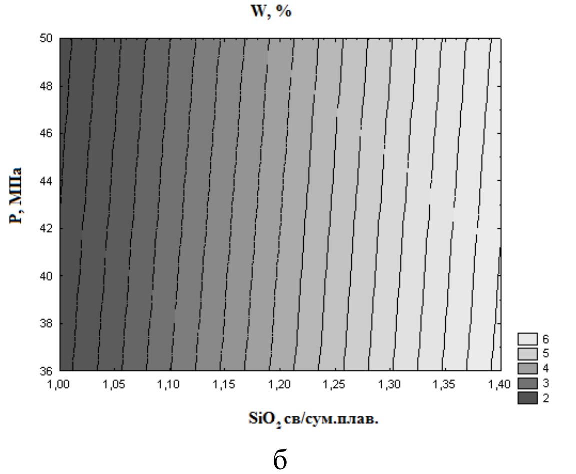
горелой земли:

$$Y_1 = 2{,}19 - 0{,}55\ X_1 + 0{,}003X_2,$$

$$Y_2 = 16{,}2 + 12{,}2X_1 - 0{,}02X_2 + 0{,}03X_3.$$



а



б

Рис. 2. Проекции линии равного водопоглощения (W) образцов на основе сорских “хвостов” и садовой глины в зависимости от давления прессования (P) и соотношения свободного кремнезема к сумме плавней ($SiO_{2св}/_{сум.плав}$.) при температуре обжига 950ºС (а), горелой земли и садовой глины при температуре обжига 950ºС (б)

Fig. 2. Projections of lines of equal apparent water absorption (W) of samples on the base of Sorsk tails and Sadovaya clay depending on the compaction pressure (P) and the ratio of free silica to the total flux (SiO_{2free}/total flux.) at annealing temperature of 950 ºC (a), burnt sand and Sadovaya clay at annealing temperature of 950 ºC (б)

Улучшение свойств керамических материалов с уменьшением соотношения $SiO_{2св}/\sum_{плавней}$ связано с увеличением количества жидкой фазы и интенсификацией процесса спекания. Достигнутая плотная упаковка прессовки на стадии формования также способствует в значительной мере получению менее пористых структур с низким водопоглощением.

С введением низковязких минерализаторов фазовый состав обожженных образцов изменяется, в основном, за счет превращений в системе кремнезема. Продукты распада глинистых минералов и стеклобой, находящиеся в тонкодисперсном состоянии, обладают большой удельной поверхностью соприкосновения с расплавом. При этом расплавы минерализаторов обладают низкой вязкостью (0,60–3) Па·с, хорошей смачиваемостью относительно кремнезема. Все это обусловливает интенсивное растворение свободного кремнезема в расплаве минерализатора, о чем свидетельствует существенное снижение рефлексов кварца на дифрактограмме (d/n = 0,334 нм). Избыточный аморфный кремнезем, как продукт муллитизации в процессе обжига, образующий в результате кристаллизации основное количество кристобалита, также растворяется в расплаве, о чем свидетельствует отсутствие или значительное снижение рефлексов кристобалита, фиксирующихся пиком d/n = 0,407 нм.

Установленный ранее М.М. Сычевым [1] ряд растворимости кварца в расплавах минерализаторов KF>NaF>LiF, связываемый автором с уменьшением радиуса катионов от K к Li, нашел экспериментальное подтверждение исходя из оценки активности минерализаторов в отношении растворимости SiO_2 по их динамической вязкости: KF (η=1,50 Па·с) > NaF(η=1,50 Па·с) >LiF (η=1,50 Па·с). Данный ряд активности по воздействию низковязких минерализаторов на кварцевые превращения совпадает с приведенным ранее рядом активности минерализаторов. Эффективное воздействие отходов алюминиевого производства на кварцевые превращения в облицовочных керамических массах очевидно связано с образованием из комбинированных минерализаторов, содержащихся в отходах, жидкой фазы с низкой динамической вязкостью (η=1,07–4,90 Па·с) при температурах, ниже температур плавления отдельных минерализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минерализаторы в цементной промышленности. / Под ред. Б.В. Волконского, Н.Ф. Коновалова, С.Д. Макашова. М.: Лит.-ра по стр- ву. 1964. 199 с.;

Mineralizers in cement industry. / Ed. B.V. Volkonskiy, N.F. Konovalov, S.D. Makashov. M. Lit. po strointel'stvu. 1964. 199 p. (in Russian).
2. **Никифорова Э.М.** Минерализаторы в керамической промышленности. Красноярск: ГУЦМиЗ. 2004. 108 с.; **Nikiforova E.M.** Mineralizers in Ceramics Industry. Krasnoyarsk: KSU. 2004. 108 p. (in Russian).
3. **Будников П.П., Гинстлинг А.М.** Реакция в смесях твердых веществ. М.: Изд-во лит-ры по стр-ву. 1971. 487 с.; **Budnikov P.P., Ginstling A.M.** Reaction in mixtures of solids substance. M.: Lit. po strointel'stvu. 1971. 487 p. (in Russian).
4. **Абдрахимова Е.С., Ковков И.В., Сайбулатов С.Ж., Абдрахимов В.З.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 84-87; **Abdrakhimova E.S., Kovkov I.V., Saiybulatov S.Zh., Abdrakhimov V.Z.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 84-87 (in Russian).
5. **Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И.** Патент РФ. № 2405756. 2010; **Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Nikiforov A.I.** RF Patent. N 2405756. 2010. (in Russian).
6. **Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И.** Патент РФ. № 2412129. 2011; **Nikiforova E.M., Eromasov R.G., Nikiforov A.I.** RF Patent. N 2412129. 2011 (in Russian).

Кафедра композиционных материалов и физико-химии металлургических процессов

УДК 547.458.61:661.185.232

С.М. Бутрим, Т.Д. Бильдюкевич, Н.С. Бутрим, Т.Л. Юркштович

ПОЛУЧЕНИЕ КАТИОННЫХ КРАХМАЛОВ ПОЛУСУХИМ МЕТОДОМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Белорусский государственный университет)
e-mail: butryms@bsu.by

Исследованы закономерности полусухой катионизации кукурузного крахмала с использованием 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорида и катализаторов – оксид кальция и/или гидроксид натрия. Показана возможность применения синтезированных образцов катионного крахмала в качестве внутримассной добавки с целью повышения водоотдачи и увеличения прочности в сухом состоянии тест-лайнера и флютинга.

Ключевые слова: катионный крахмал, степень замещения, полусухая катионизация, катализатор, тест-лайнер, флютинг

Катионные эфиры крахмала, применяемые, в основном, в качестве внутримассной добавки при производстве бумаги и картона, производятся на протяжении многих лет [1, 2]. Использование таких модифицированных крахмалов в целлюлозно-бумажной промышленности дает возможность существенно увеличить удержание мелочи, наполнителя, оптических отбеливающих веществ, клея и самого крахмала как в кислых, так и в нейтрально-щелочных средах, а также повысить их удержание на волокне при переработке оборотного брака и макулатуры. Следствием этого является уменьшение потерь компонентов бумажной массы с оборотной водой, увеличение числа циклов ее использования и уменьшение загрязнения сточных вод. Мелочь, наполнители и пигменты определяют показатели мутности, химические вспомогательные вещества – показатели химического и биологического потребления кислорода. Сопоставление этих показателей в стоках бумажного производства свидетельствует о значительно большей экологической безвредности модифицированных крахмалов по сравнению с нативным крахмалом.

Несмотря на более высокую стоимость модифицированных крахмалов по сравнению с нативным крахмалом, их использование возрастает с каждым годом и оказывается экономически целесообразным в результате их меньшего расхода, а также возможности достижения таких преимуществ, как увеличение зольности бумаги и применение волокна более низкой стоимости при сохранении требуемых характеристик готовой продукции, улучшении удержания, ускорении обезвоживания, увеличении прочностных характеристик бумажного листа [3].

Катионные крахмалы могут быть получены следующими методами:

- реакцией в органическом растворителе (в суспензии или в гомогенном растворе) [4, 5];
- реакцией в водной суспензии или пасте [3, 6, 7];
- экструзионным способом [8];
- реакцией в полусухом состоянии, проводимой смешиванием катализатора, катионного реагента и крахмала [9, 10].

В коммерческих целях в настоящее время катионный и другие виды модифицированных крахмалов [11] синтезируются преимущественно в водной суспензии. Такой способ модификации требует больших затрат на технологическое оснащение производственной линии и большого расхода воды как для проведения самой реакции, так и для последующей отмывки готового продукта. Поэтому в последнее время за рубежом, особенно при строительстве новых заводов, наблюдается постепенная тенденция перехода к «полусухой катионизации» - то есть проведению реакции крахмала с этерифицирующим реагентом с минимальным количеством воды. При этом можно привести много аргументов, которые говорят в пользу именно «полусухой катионизации»:

- более высокая эффективность реакции катионизации и возможность получения катионных крахмалов с более высокой степенью замещения (до $СЗ_{кат.}$ = 0,5), так как с повышением $СЗ_{кат}$ катионный крахмал становится более растворимым в холодной воде и его выделение при синтезе в водной суспензии приводит к значительным проблемам;
- минимальные потери крахмала и отсутствие проблем со сточными водами, как результат отсутствия стадий промывки (как следствие экологически более безопасный процесс);
- меньшие затраты на оснащение технологической линии и меньшее время нахождения смеси в реакторе (0,5-1 ч при полусухой катионизации против 8-24 ч при проведении реакции в суспензии);
- отсутствие необходимости использования антиклейстеризаторов (NaCl или Na_2SO_4) и экономия энергии, так как реакция может быть проведена при температуре окружающей среды.

Цель данной работы – изучение влияния различных факторов (мольное соотношение и вид реагентов, температура, время реакции, содержание воды в смеси) на процесс полусухой катионизации кукурузного крахмала и возможности применения синтезированных катионных крахмалов с целью повышения водоотдачи и увеличения прочности в сухом состоянии тест-лайнера и флютинга.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использовали кукурузный (ГОСТ 7697-82) крахмал высшего сорта производства Гольшанского картофельного завода (Беларусь) с содержанием влаги 12,3 %, а в качестве катионного реагента - 65 % водный раствор 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорида («Fluka»). Все остальные применяемые в работе реактивы были квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.».

Общая методика полусухой катионизации. К навеске нативного кукурузного крахмала, помещенного в реактор-смеситель, при перемешивании добавляют оксид кальция, затем распыляют раствор 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорида (ХГПТМАХ), при необходимости предварительно смешанный с раствором щелочи. Полученную смесь перемешивают 15-20 мин, после чего выдерживают при комнатной или повышенной температуре в течение заданного времени. В таком виде без дополнительной отмывки синтезированный катионный крахмал используют при выработке тест-лайнера и флютинга.

Анализ образца на содержание связанного азота проводили методом Кьельдаля после его нейтрализации 15 % раствором HCl, промывки водно-спиртовой смесью (1 : 4 по объему) и сушки при T = 60 °C. При этом предварительно определяли содержание связанного азота в нативном кукурузном крахмале ($N_{исх.}$), после чего по разности содержания азота в катионном ($N_{общ.}$) и нативном крахмалах рассчитывали содержание катионного азота в модифицированном крахмале: $N_{кат.} = N_{общ.} - N_{исх.}$ Степень замещения по катионным группам ($СЗ_{кат.}$) и эффективность реакции (RE) рассчитывали по формулам:

$$СЗ_{кат.} = \frac{162{,}2 \times N_{кат.}}{1401 - 151{,}6 \times N_{кат.}},\ RE = \frac{СЗ_{кат.}}{СЗ_{теор}} \times 100\% \cdot$$

Измерения динамической вязкости (η) 2%-ных водных клейстеров катионного крахмала проводили на вискозиметре Брукфильда LV DV-II+Pro (США) при T = 50°C и скорости сдвига $\gamma = 5{,}6\ с^{-1}$.

Порядок выполнения испытаний при выработке тест-лайнера и флютинга:

- отбор волокнистой массы – подслой КДМ-2, после МДС-24;
- разбавление массы водой до рабочей концентрации 1 %;
- приготовление рабочих растворов химикатов: заданная концентрация крахмального клея – 2 % (варка до температуры 90-95°C при постоянном перемешивании 500 $мин^{-1}$ на лабораторной мешалке MR-25), 0,1%-ный раствор флокулянта Percol 3035, 1%-ные растворы коагулянтов Polymin SK и Полвак-40;

- расход химикатов: 0,8 - 1,2 % катионный крахмал, 0,2 % Polymin SK, 0,01 % Percol 3035 (от массы сухих веществ волокна);

- точки дозирования крахмального клея:

1-й способ: в разбавленную до рабочей концентрации массу добавляли крахмальный клей, перемешивали 5 мин, затем в каждую отливку дозировали Polymin SK и Percol 3035;

2-й способ: в разбавленную до рабочей концентрации массу добавляли Полвак-40 (1 кг/т), перемешивали 3 мин, затем дозировали крахмальный клей, перемешивали 5 мин, потом в каждую отливку дозировали рабочие растворы Percol 3035 и Polymin SK;

3-й способ: в разбавленную до рабочей концентрации массу непосредственно перед отливом дозировали одновременно крахмальный клей, Percol 3035 и Polymin SK;

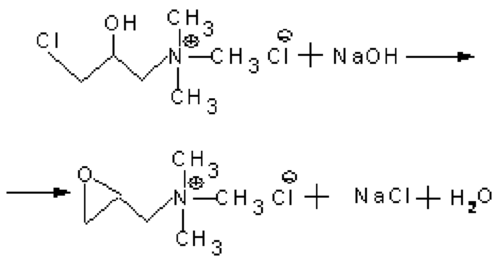
- изготовление отливок на листоотливном аппарате RK B-2, масса отливки 4,5 ± 0,2 г, что соответствует массе 140 г/м^2;

- определение физико-механических показателей образцов по ГОСТ 7376-89;

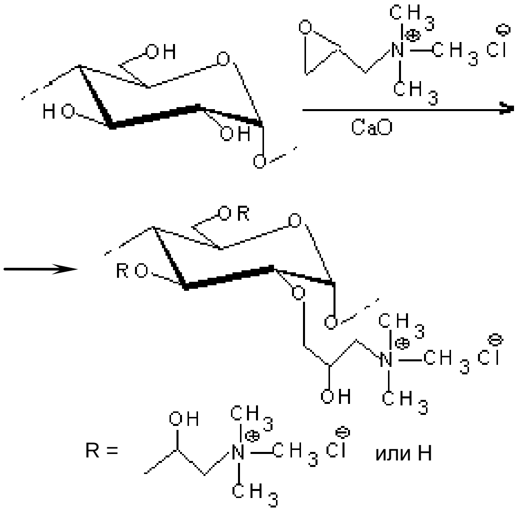
- определение скорости водоотдачи волокнистой массы на аппарате СР-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая схема реакции полусухой катионизации крахмала при активации на первой стадии катионного реагента гидроксидом натрия может быть представлена следующим образом:

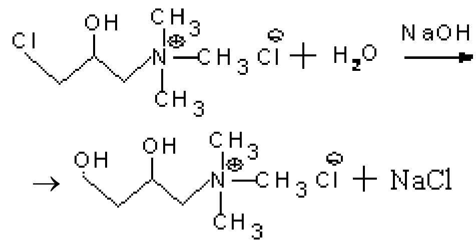


(1)



(2)

Нужно отметить, что проведение кватернизации крахмала в водно-щелочной суспензии связано также с протеканием побочной реакции (3) гидролиза ХГПТМАХ с образованием 2,3-гидроксипропилтриметиламмоний хлорида, который не реагирует с крахмалом, что, в свою очередь, приводит к повышенному расходу катионного реагента для достижения требуемой степени замещения по катионным группам.



(3)

Катионизация крахмала полусухим методом позволяет в том числе минимизировать протекание этой побочной реакции, что увеличивает эффективность основной реакции.

Результаты экспериментальных данных полусухой катионизации кукурузного крахмала представлены в табл. 1. В качестве активаторов катионизации использовали как по отдельности, так и совместно оксид кальция и гидроксид натрия. Как видно из представленных данных, использование в качестве активатора только CaO позволяет получать катионные крахмалы, однако эффективность реакции при различных температурах не превышает 43%. Дополнительное применение на первой стадии, согласно реакции (1), водного раствора NaOH и перевод при этом ХГПТМАХ в более активную эпоксиформу позволяет в значительной степени увеличить степень замещения по катионным группам и, как следствие, повысить эффективность реакции катионизации. Как видно из табл. 1, в такой системе при T=25°C реакции катионизации завершаются за 48 ч, а скорость реакции в зависимости от содержания воды в смеси носит экстремальный характер и достигает своего максимума при 31,2 % содержании последней. Невысокое содержание влаги в реакционной смеси уменьшает скорость и степень набухания крахмальных гранул, что, в свою очередь, сказывается на степени катионизации крахмала. Такое поведение крахмальных гранул является одной из причин невысокой эффективности катионизации кукурузного крахмала с использованием только CaO, где содержание воды в смеси не превышает 16 %. Видно, что увеличение молярного соотношения катализатор: ХГПТМАХ от 2,0 до 3,2 при T=25°C и фиксированном содержании воды увеличивает скорость реакции катионизации, при этом предельная степень замещения по катионным группам, достигаемая за 48 ч, даже несколько снижается. Это связано с тем, что, с одной стороны, увеличение концентрации щелочного катализатора (CaO) в смеси приводит к возрастанию скорости основной реакции, но с другой стороны, скорости побочных реакций также увеличиваются, что нивелирует равновесную степень замещения.

Исследования, проведенные при использовании в качестве активатора катионизации только раствора NaOH, который непосредственно смешивался с ХГПТМАХ, показали его достаточно

Таблица 1

Условия получения полусухим способом и свойства катионных кукурузных крахмалов

***Table 1*. The conditions of reception by a semi dry method and properties of cationic corn starches**

№ п/п	Условия получения*						Физико-химические свойства			
	n (кат-р), моль	n (ХГПТМАХ), моль	*t*, ч	$\frac{n(кат-р)}{n(ХГПТМАХ)}$	T, °C	*w* (воды) в смеси, %	$N_{кат.}$, %	$СЗ_{кат.}$	RE, %	η, сП
1	0,093 CaO	0,043	5,5	2,2	60	15,3	0,23	0,027	38,9	174
2			1		85	15,3	0,25	0,029	42,4	22
3			2				0,24	0,028	41,1	22
4	0,093 CaO, 0,043 NaOH	0,043	5,5	3,2	60	20,4	0,38	0,046	67,1	7
5			24		25		0,30	0,036	51,4	186
6			48				0,39	0,048	69,0	99
7			72				0,39	0,047	67,5	70
8			24	3,2	25	26,1	0,32	0,039	56,0	141
9			48				0,43	0,052	75,2	69
10			24	3,2	25	31,2	0,36	0,043	62,8	111
11			48				0,42	0,050	72,9	106
12			24	3,2	25	36,0	0,33	0,040	57,9	366
13			48				0,40	0,049	70,2	96
14	0,093 CaO,. 0,031 NaOH	0,031	24	4,0	25	17,6	0,18	0,021	41,6	231
15			48				0,25	0,030	59,6	201
16	0,093 CaO, 0,043 NaOH	0,043	24	3,2	25	26,1	0,40	0,049	69,2	162
17			48				0,43	0,053	74,7	6
18	0,067 CaO, 0,043 NaOH		24	2,6			0,37	0,044	63,8	357
19			48				0,42	0,052	74,7	27
20	0,042 CaO, 0,043 NaOH		24	2,0			0,34	0,041	60,0	609
21			48				0,48	0,058	84,0	87
22	0,043 NaOH	0,043	24	1,0	25	23,7	0,038	0,004	6,3	72
23			48				0,031	0,003	5,3	54
24	0,086 NaOH	0,043	24	2,0	25	26,1	0,33	0,040	57,3	520
25			48				0,37	0,045	64,8	333
26			72				0,37	0,045	65,2	250
27	0,062 NaOH	0,031	24	2,0	25	26,1	0,25	0,030	59,1	462
28			48				0,36	0,043	85,8	280
29	0,046 NaOH	0,023	24	2,0	25	26,1	0,13	0,016	42,6	399
30			48				0,17	0,020	54,9	351
31	0,062 NaOH	0,031	0,2	2,0	85	26,1	0,19	0,022	44,7	375
32			0,3				0,22	0,026	51,7	240
33			0,5				0,39	0,047	95,3	63
34			1				0,40	0,048	96,3	45

Примечание: * Масса крахмала во всех опытах 100 г (0,62 моль)
Note: * Weight of starch is 100 g (0,62 mol) in all experiences

высокую эффективность по сравнению с использованием CaO при сопоставимых количественных соотношениях последних (табл. 1). Такие различия в катионизации при использовании двух разных катализаторов подтверждают высказанные выше предположения о сильном влиянии на протекание реакции степени набухания крахмальных гранул, а также о необходимости активации ХГПТМАХ еще перед добавлением к крахмалу. Из приведенных данных также видно, что при эквимолярном соотношении NaOH и ХГПТМАХ реакция катионизации крахмала практически не протекает (табл.1, опыты № 22, 23), т.е. щелочности среды недостаточно, чтобы активировать гидроксильные группы крахмала для взаимодействия с образовавшимся 2,3-эпоксипропилтриметиламмоний хлоридом по схеме 1. Как видно, уменьшение количества ХГПТМАХ в смеси при сохранении постоянным мольного соотношения NaOH: :ХГПТМАХ приводит к уменьшению степени замещения по катионным группам, при этом эффективность реакции изменяется экстремально. Процесс полусухой катионизации может проходить как при комнатной, так и при повышенной температуре. При комнатной температуре катионизация кукурузного крахмала с использованием в качестве катализатора NaOH завершается за 48 ч, в то время как при T = 85°C реакция заканчивается уже за 0,5 ч, при этом ее эффективность превышает 95 %.

Характер изменения динамической вязкости клейстеров катионного крахмала, как видно из табл. 1, в сильной степени зависит от условий проведения реакции катионизации. При увеличении температуры синтеза и времени реакции происходит сильное уменьшение вязкости клейстеров независимо от типа используемого катализатора. Возрастание количества щелочного катализатора в смеси также приводит к закономерному снижению вязкости крахмальных клейстеров. В то же время варьирование содержания воды в исходной системе не позволяет говорить о каком-то закономерном изменении вязкости клейстеров синтезированных образцов. В настоящее время нет однозначных данных, позволяющих утверждать, что лучше использовать на производстве: низко- или высоковязкие клейстеры катионного крахмала, так как улучшая один показатель бумаги или технологического процесса, другой параметр при этом можно ухудшить. Во всей технологии производства бумаги и картона важен сбалансированный подход в выборе катионного крахмала с учетом вязкости его клейстеров.

Результаты испытаний двух синтезированных образцов катионного кукурузного крахмала (№ 9 и № 24) приведены в табл. 2 и 3, из которых можно сделать следующие выводы:

Таблица 2

Прирост/снижение физико-механических показателей лабораторных образцов (тест-лайнера и флютинга – 140 г/м^2) с применением синтезированных катионных крахмалов

***Table 2*. Increase/decrease in physical-mechanical characteristics of laboratory samples (the test liner and fluting - 140 g/m^2) with the application of synthesized cationic starches**

№ кат. крахмала* (кг/т)	Индекс SCT, Н·м/г (+/ –, %)	RCT, Н (+/ –, %)	Индекс продавл, кПа·м^2/г (+/ –, %)	Индекс CCT, Н·м/г (+/ –, %)	Сопр. плоск. сжат. CMT$_{30}$, Н (+/ –, %)
Х. п.	25,8	207	2,95	13,2	240
	1-й способ дозирования				
24 (8,0)	26,0 (+0,8)	257 (+19,5)	3,02 (+2,4)	14,7 (+11,4)	285 (+18,8)
24 (10,0)	25,9 (+0,8)	243 (+17,4)	3,11 (+5,4)	16,3 (+23,5)	309 (+28,8)
24 (12,0)	27,1 (+5,0)	247 (+19,3)	3,06 (+3,7)	16,5 (+25,0)	297 (+23,8)
9 (8,0)	25,9 (+0,4)	245 (+18,4)	2,91 (-1,4)	16,2 (+22,7)	300 (+25,0)
9 (10,0)	25,6 (-0,8)	252 (+21,7)	3,15 (+6,8)	16,6 (+25,8)	298 (+24,2)
9 (12,0)	25,0 (-3,1)	267 (+29,0)	3,13 (+6,1)	17,8 (+34,8)	293 (+22,1)
	2-й способ дозирования				
24 (10,0)	28,0 (+8,5)	257 (+24,2)	3,18 (+7,8)	15,9 (+20,5)	289 (+20,4)
9 (10,0)	26,7 (+3,5)	266 (+28,5)	3,31 (+12,2)	16,5 (+25,0)	297 (+23,8)
	3-й способ дозирования				
24 (10,0)	27,0 (+4,7)	266 (+28,5)	3,27 (+10,8)	15,2 (+15,2)	282 (+17,5)
9 (10,0)	27,2 (+5,4)	283 (+36,7)	2,98 (+1,0)	16,0 (+21,2)	274 (+14,2)

Примечание: * № 24 - катионный кукурузный крахмал СЗ$_{кат.}$ = 0,040; № 9 - катионный кукурузный крахмал СЗ$_{кат.}$ = 0,052 (номера соответствуют табл.1).Расход: Полвак-40 - 1 кг/т (используется только для 2 способа дозирования), PolyminSK - 2 кг/т, Percol 3035 - 0,1 кг/т. Х.п. – холостая проба

Note: * N 24 - cationic corn starch DS$_{кat.}$ = 0.040; N 9 - cationic corn starch DS$_{кat.}$ = 0.052 (the numbers correspond to tab. 1). The expense: Polvak-40 - 1 кg/t (it is used only for 2 way of dosage), Polymin SK - 2 кg/t, Percol 3035 – 0.1кg/t. Х.п. - bare testing

1) при использовании 1-ого способа (дозирование крахмальных клеев по действующей схеме картонного производства – в машинные бассейны) для выпуска:

- тест-лайнера, применение образцов № 24 и № 9 приводит к повышению разрушающего усилия при сжатии кольца (RCT) в среднем на 19 и 23 %, соответственно, индекса абсолютного сопротивления продавливанию в среднем на 4 % и не оказывает значительного влияния на индекс усилия сжатия на коротком расстоянии (SCT);

- флютинга, применение образцов № 24 и № 9 приводит к повышению индекса сопротивления торцевому сжатию (ССТ) в среднем на 20 и 28 %, соответственно, сопротивления плоскостному сжатию (CMT_{30}) – в среднем на 24 %;

2) при использовании 2-ого и 3-ого способов дозирования крахмального клея для выпуска:

- тест-лайнера, применение образцов № 24 и № 9 приводит к повышению разрушающего усилия при сжатии кольца (RCT) в среднем на 29 и 37 %, соответственно, индекса абсолютного сопротивления продавливанию - в среднем на 8 %, индекса усилия сжатия на коротком расстоянии (SCT) - в среднем на 5 %;

- флютинга, применение образцов № 24 и № 9 приводит к повышению индекса сопротивления торцевому сжатию (ССТ) в среднем на 18 и 23 % соответственно, сопротивления плоскостному сжатию (CMT_{30}) – в среднем на 19 %;

Таблица 3

Данные по водоотдаче подслоя КДМ-2 при различных дозировках клейстера на основе катионных крахмалов

***Table 3*. Data on water yield of intermediate layer KDM-2 at the various paste dosages on a base of cationic starches**

№ кат. крахмала*	Водоотдача, с				
	100 мл	150 мл	200 мл	250 мл	300 мл
Х. п.	7	16	28	44	63
	1-й способ дозирования				
24	8	17	29	44	62
9	8	16	26	40	56
	2-й способ дозирования				
24	8	16	28	40	57
9	6	14	24	37	54
	3-й способ дозирования				
24	6	11	22	35	51
9	5	10	19	30	44

Примечание: *Расход: Полвак-40 - 1 кг/т (используется только для 2 способа дозирования), катионный крахмал- 10 кг/т, Polymin SK - 2 кг/т, Percol 3035 - 0,1 кг/т

Note: *The expense: Polvak-40 - 1 кg/t (it is used only for 2 way of dosage),cationic starch- 10 кg/t, Polymin SK - 2 кg/t, Percol 3035 – 0.1 кg/t

3) оптимальный расход образцов катионного крахмала № 24 и № 9 составляет 10 кг/т;

4) дозирование клея на основе образцов катионного крахмала № 24 и № 9 непосредственно сразу перед отливом одновременно с катионным полимером и полиакриламидом может повышать скорость водоотдачи на 31 и 37 % соответственно;

5) данные образцы катионных кукурузных крахмалов можно рекомендовать к применению при выработке тарных видов продукции и флютинга.

Таким образом, предложенный способ позволяет получать полусухим методом с высокой эффективностью реакции катионные кукурузные крахмалы с необходимым содержанием катионного азота и различной вязкостью, что позволяет их использовать без дополнительной отмывки в качестве эффективной добавки при получении бумаги и картона.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Solarek D. B.** Cationic starches, in Modified starches: Properties and uses (Eds. O.B. Wurzburg), CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida. 1986. P. 113–129.
2. **Ruthenberg M. W., Solarek D. B.** Starch derivatives: production and uses, in Starch, Chemistry and Technology, 2nd Ed. (Eds. R. L. Whistler, J. N. BeMiller, E.F. Paschall), Academic Press. Inc., San Diego, California. 1984. P. 354–364.
3. **Lim W.J., Liang Y.T., Seib P.A.** // Cereal. Chem. 1992. V. 69.N3. P. 237–239.
4. **Kweon M.R., Sosulski F.W., Han H.S.** // Starch/Starke. 1997. V. 49. P. 202–207.
5. **Heinze T., Haack V., Rensing S.** // Starch/Starke. 2004. V. 56. P. 288–296.
6. **Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л.** // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 11. С. 1911–1916;
   Butrim S.M., Bil′dyukevich T.D., Butrim N.S., Yurkshtovich T.L. // Russ.J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 11.P. 2026-2032.
7. **Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л.** // Хим. прир. соед.2011. Т. 47. № 2. С. 172–175;
   Butrim S.M., Bil′dyukevich T.D., Butrim N.S., Yurkshtovich T.L. // Chem. Nat. Comp. 2011. V. 47. N 2. P. 185–189.
8. **Tara A., Berzin F., Tighzert L., Vergnes B. //** J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93. P. 201–208.
9. **Hellwig G., Bischoff D., Rubo A.** // Starch/Starke. 1992. V. 44. P. 69–74.
10. **Hamerstrand G.E., Phillips B.S., Rankin J.C., Hofreiter B.T.** // TAPPI. 1978. V. 61. N 9. P. 59–61.
11. **Литвяк В.В., Бутрим С.М., Москва В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 78-82;
    Litvyak V.V., Butrim S.M., Moskva V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 78-82 (in Russian).

Лаборатория лекарственных средств на основе модифицированных полисахаридов

УДК 66.0

Р.Ш. Суфиянов

ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТОВ НИЗКОКИПЯЩИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

(Московский государственный университет инженерной экологии)
e-mail: surasch@yandex.ru

Рассмотрены вопросы, связанные с экстрагированием углеводородов нефти, содержащихся в нефтезагрязненных грунтах, низкокипящим растворителем.

Ключевые слова: нефтезагрязненный грунт, очистка, низкокипящий растворитель

Отечественная нефтяная промышленность оказывает значительное негативное воздействие на окружающую природную среду. При нефтедобыче, подготовке нефти к переработке и ее транспортировке, в результате аварий на нефтепроводах, а также несоблюдения установленных нормативов и т.д. происходит нефтяное загрязнение земель (грунтов).

Десятки лет, с начала разработки отечественных нефтяных месторождений загрязненные нефтью грунты размещали в шламонакопителях. Однако при этом не были соответствующим образом организованы ни учет их количества, ни фиксирование мест размещения шламонакопителей.

По данным Комитета по природным ресурсам и экологии Государственной Думы РФ потери углеводородов в 2007 году в России составили ~4 %, а по данным российского отделения Greenpeace в нашей стране ежегодно теряется 5…10 % всей добытой нефти.

Учитывая, что РФ ежегодно добывает сотни млн. т нефти (свыше 510 млн. т добыто в 2011 г), количество нефти, загрязняющей окружающую природную среду, составляет более 20 млн. т, и значительная часть этих потерь сосредоточена в нефтезагрязненных грунтах (НЗГ).

По составу НЗГ весьма разнообразны и представляют собой сложные гетерогенные системы, состоящие из механических примесей (песок, глина, ил и т.д.), минерализованной воды и нефти (нефтепродуктов). Соотношение данных компонентов зависит от источника образования НЗГ, продолжительности их хранения и меняется в широком диапазоне.

Снижение техногенного негативного воздействия этих опасных отходов на окружающую природную среду является важной и актуальной экологической задачей. Не случайно, наиболее значительную часть экологических штрафов нефтяные компании платят именно за загрязнение земель, что вполне объяснимо, так как почва принимает на себя неблагоприятное воздействие нефтяных загрязнений и аккумулирует вредные химические вещества, вследствие чего повышается уровень токсичности продукции растениеводства, в том числе пищевых и кормовых культур.

Сравнение различных известных методов обезвреживания НЗГ показывает, что к одним из наиболее удовлетворяющих условию эффективность/стоимость с наибольшей вероятностью может быть отнесено обезвреживание НЗГ методом реагентного капсулирования (РК), но при условии предварительного извлечения из них углеводородов нефти.

Расходы, связанные с предварительным экстрагированием углеводородов из НЗГ, могут быть уменьшены возвращением в оборот извлеченных вторичных сырьевых ресурсов и снижением количества затрачиваемого оксида кальция, применяющегося при их последующем обезвреживании методом РК.

В качестве экстрагента для извлечения углеводородов может быть использован метиленхлорид (МХ). В работе [1] на основе сопоставления плотности, вязкости и температуры кипения ряда растворителей, среди них МХ, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и гексан обоснован выбор использования для этих целей именно метиленхлорида. Выбор данных критериев обусловлен тем, все они оказывают значительное влияние на затраты энергии при проведении процессов, а следовательно, и на эффективность рассматриваемого процесса извлечения углеводородов из НЗГ. Плотность растворителя влияет на процесс последующего разделения смеси экстракт – рафинат, вязкость определяет мощность смесителя, а его температура кипения влияет на затраты при регенерации растворителя.

Однако следует отметить (в данной работе автором проведены исследования процесса извлечения нефтепродуктов из вод, загрязненных нефтью), что в связи с растворимостью некоторой доли МХ в воде (~2%), его применение для очистки, именно нефтезагрязненных вод, является необоснованно затратным.

На рис. 1 представлена принципиальная

схема экспериментальной установки, на которой проводилось определение параметров экстракции углеводородов МХ.

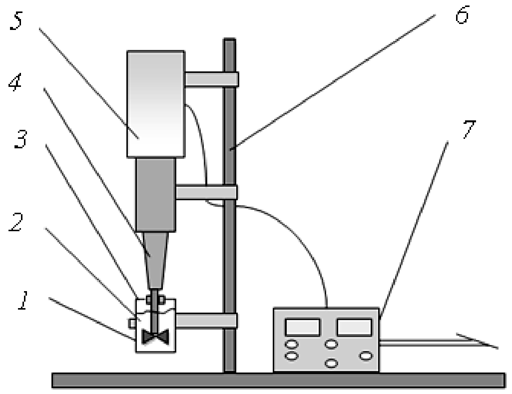


Рис. 1. Схема экстракционной установки: *1*– емкость для экстракции; *2*– нефтезагрязненный грунт (НЗГ); *3*– герметичная крышка; *4*– устройство для перемешивания; *5*– электродвигатель; *6*– штатив; *7*– блок управления

Fig. 1. The scheme of extraction set up: *1* - extraction container; *2* – polluted soils; *3* - sealed cover; *4* - mixing device; *5* – electric motor; *6* – stand; *7* - control unit

Были проведены исследования по определению влияния кратности соотношения растворитель / НЗГ и температуры на эффективность экстракции при различных условиях процесса извлечения углеводородов из НЗГ метиленхлоридом. Образцы НЗГ с различной степенью загрязнения были подготовлены на основе промытого от примесей и просушенного речного песка с добавлением нефти. В каждой серии экспериментов были проведены три параллельных опыта и относительная погрешность измерений не превышала 5%.

Согласно директиве Евросоюза 1999/13/ЕС по летучим органическим соединениям (ЛОС, англ. VOC), все органические соединения, имеющие температуру кипения меньше или равную 250°С, должны быть заменены на менее безопасные. Но при этом, директивой разрешено применение даже самых опасных растворителей, при условии, что их использование не приводит к превышению предельного допустимого выброса [2].

В Российской Федерации, в настоящее время, отсутствуют какие-либо жесткие ограничения по применению ЛОС, но можно предположить, что подобные законы могут быть приняты и в нашей стране, подобно евростандартам на автомобильные топлива.

Таким образом, применение низкокипящих органических растворителей, даже в отдаленной перспективе, когда возможно введение в действие вышеуказанной директивы Евросоюза и в России, может быть обосновано с экологической точки зрения, при условии минимизации их выбросов в окружающую природную среду.

Это может быть достигнуто при условии обеспечения герметичности оборудования и возможности регенерации растворителя для многократного повторного использования в технологическом цикле.

На рис. 2 представлены зависимости количества извлекаемых углеводородов от нефтесодержания исходных образцов при разной кратности соотношения. Степень очистки НЗГ определялась по разности известной (добавленной в образец) массы нефти, содержащейся в пробе и оставшейся в экстракте после выпаривания из него метиленхлорида. Подобным образом может осуществляться отделение МХ от извлеченных им углеводородов и в условиях производства.

Было установлено, что при увеличении соотношения от 2/1 до 4/1 для грунта с 5 % содержанием нефти эффективность экстрагирования углеводородов возрастает с 76 до 92 %, а для грунта с 15% содержанием нефти – с 57 до 88 %. При этом влияние кратности разбавления заметнее всего проявляется при повышении содержания нефти: для грунта с 5 % нефти степень извлечения углеводородов при повышении кратности возросла на 21 %, а для грунта с 15 % нефти – на 54 %.

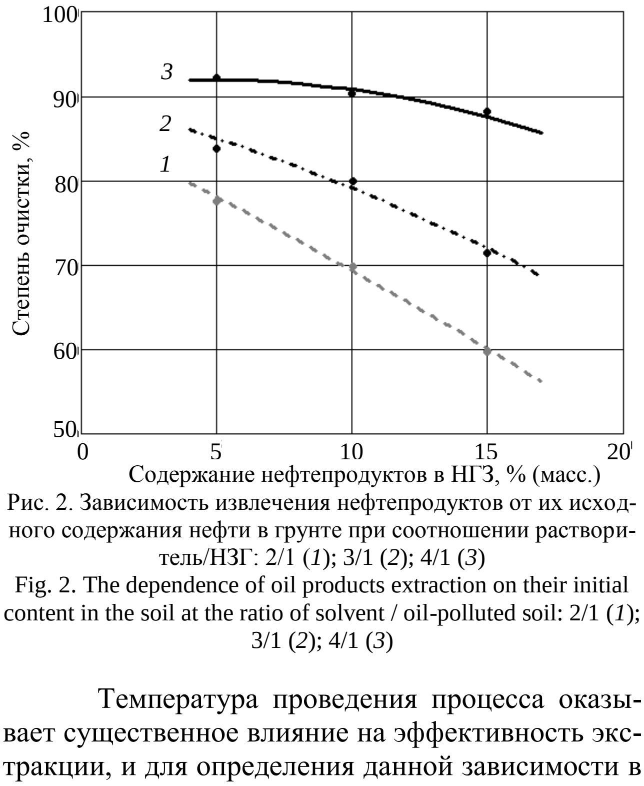


Рис. 2. Зависимость извлечения нефтепродуктов от их исходного содержания нефти в грунте при соотношении растворитель/НЗГ: 2/1 (*1*); 3/1 (*2*); 4/1 (*3*)

Fig. 2. The dependence of oil products extraction on their initial content in the soil at the ratio of solvent / oil-polluted soil: 2/1 (*1*); 3/1 (*2*); 4/1 (*3*)

Температура проведения процесса оказывает существенное влияние на эффективность экстракции, и для определения данной зависимости в исследуемом процессе были проведены соответствующие эксперименты. Полученные результаты представлены на рис. 3 и 4.

Минимальный процент извлечения углеводородов (43%) получен при температуре проведения процесса 10°С из грунта с процентным содержанием нефти 15 % (при соотношении растворитель / НЗГ = 2/1), а максимальное извлечение углеводородов (94 %) достигнуто при температуре 30 °С из грунта с содержанием нефти 5 % (при соотношении растворитель / НЗГ = 4/1).

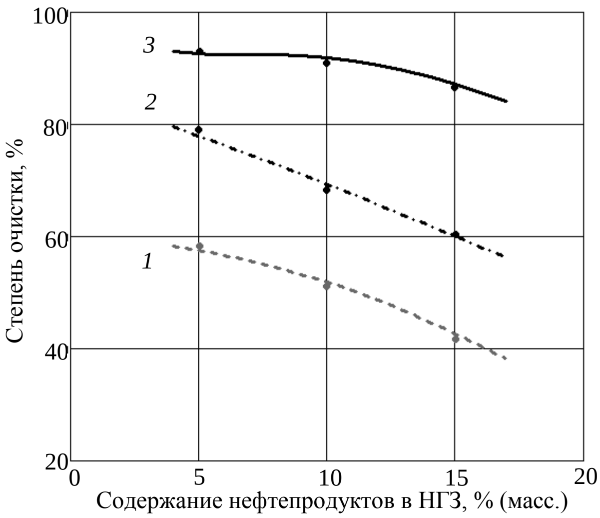


Рис. 3. Влияние температуры процесса экстрагирования на эффективность извлечения нефтепродуктов из НЗГ при соотношении растворитель/НЗГ= 2/1. Температура, °С: 10 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*)

Fig. 3. Influence of extraction temperature on the extraction efficiency from oil-polluted soil at the ratio of solvent / substrate = =2/1. Temperature, °C: 10 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*)

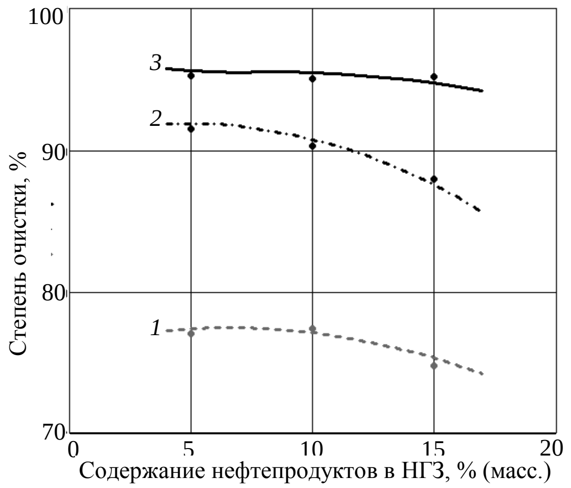


Рис. 4. Зависимость количества извлеченных нефтепродуктов от функция температуры процесса при соотношении растворитель/НЗГ= 4/1. Температура, °С: 10 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*)

Fig. 4. The dependence of extracted oil products amount on the process temperature at the ratio of solvent / substrate = 4/1. Temperature, °C: 10 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*)

Наибольший градиент извлекаемости углеводородов (с 57 до 88 %) получен в интервале температур 20–30°С для грунта с 15 % нефти при соотношении растворитель / НЗГ = 2/1 и в интервале температур 10–20 °С (с 75 до 88%) для грунта с 15% нефти, при соотношении растворитель / /НЗГ = 4/1.

При соотношении растворитель / НЗГ = 4/1 процесс экстракции устойчивее к изменениям нефтесодержания грунта, что особенно важно в реальных условиях проведения процесса, когда содержание нефти в НЗГ нестабильно.

На извлечение нефтепродуктов при максимальной температуре проведения эксперимента (30°С), содержание нефтепродуктов в НЗГ оказывает незначительное влияние вне зависимости от соотношения растворитель / НЗГ.

При температуре проведения процесса 30 °С и при соотношении растворитель/НЗГ = 4/1 в исследованном интервале содержания нефти в грунте 5–15 % получено, что средняя извлекаемость углеводородов достигает 95 %, что соответствует низкому уровню загрязнения (0,25–0,75 %).

Процесс можно осуществлять в условиях производства при организации соответствующих регенерации и циркуляции МХ на промышленной установке, в том числе наложением ультразвукового воздействия [3].

Таким образом, метиленхлорид может применяться для очистки НЗГ, но при проведении процесса в связи с его высокой летучестью, необходимо использовать оборудование в герметичном исполнении.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванов Д.А.** Очистка сточных вод от нефтепродуктов низкокипящим растворителем. Параметры процесса и аппарата.: Автореф. Дис. … к.т.н. МГУИЭ. 2010. 16 с.;
   Ivanov D.A. The sewage purification from oil products with the low boiling solvent. Process and apparatus parameters. Extended abstract of candidate dissertation for technical science. MSUIE. 2010. 16 p. (in Russian).
2. Краткое объяснение директив по ЛОС. Всесторонний обзор существующих в Европе законодательных норм по ЛОС. Таллинн. Varvjaseadmed.ee>hempel. Официальный сайт компании ХЕМПЕЛЬ.
   HEMPEL Co official Web-site.Varvjaseadmed.ee hempel.A brief explanation of Directives on Volatile Organic Solvents (VOS).All-round survey of European legal rules for VOS. Tallinn. Estonia.
3. **Селиванова Е.В., Прутенская Е.А. Сульман М.Г., Сульман Е.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 32-34;
4. **Selivanova E.V., Prutenskaya E.A., Sul’man M.G., Sul’man E.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 32-34 (in Russian).

Кафедра техники переработки природных топлив

УДК 37.523.9

А.С. Чернявская, С.П. Бобков

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСКРЕТНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: mayananas@mail.ru, bsp@isuct.ru

Рассматривается применение метода решетчатого газа Больцмана как альтернативы реального физического эксперимента при моделировании движения жидкости. Приведены результаты моделирования, позволяющие наблюдать образование турбулентных потоков.

Ключевые слова: моделирование жидкости, клеточные автоматы, решетчатый газ, метод Больцмана, ячейка, скоростной канал, граничные условия

Моделирование движения жидкостей и газов является очень важной прикладной задачей при исследовании процессов в промышленных аппаратах. Эта задача относится к механике сплошных сред и привлекает пристальное внимание исследователей. Существует множество теорий, описывающих движение сплошной среды. К ним относятся представления классической гидродинамики, статистической физики, различные эмпирические теории.

Увидеть реальную картину протекания жидкости и образования в ней турбулентных вихрей позволяет только физический эксперимент, заключающийся в визуализации потока жидкости. Однако, с развитием вычислительной техники получила свое развитие новая методика, способная заменить реальный эксперимент компьютерным моделированием.

В основе такого моделирования лежит концепция клеточных автоматов, позволяющая рассматривать изучаемый процесс в дискретном пространстве и времени [1, 2]. Использование указанного подхода дает возможность моделировать макроскопические явления, изучая поведение микроскопических объектов – элементарных клеток-автоматов.

Традиционное моделирование движения жидкости (как и других физических процессов) обычно базируется на использовании дифференциальных уравнений в частных производных. В процессе анализа дифференциальные уравнения переводят в дискретный вид, заменяя производные конечными разностями. Полученная система алгебраических уравнений решается стандартными численными методами. В гидродинамике таким базовым классическим уравнением является уравнение Навье – Стокса.

Традиционный подход вносит в результаты моделирования определенную погрешность, допускаемую при переходе к конечным разностям, а также при использовании численных методов. Стоит отметить, что трудоемкость использования классического подхода существенно возрастает при описании поведения среды с нелинейными границами или препятствиями, что ограничивает его применимость к реальным практическим задачам.

Идея, что интеграция микроскопических взаимодействий может приводить к тем же формам макроскопических уравнений, из которых исходит традиционное моделирование, привела к развитию дискретного подхода.

Первые дискретные модели жидкостей и газов (HPP и FHP) симулировали поведение каждой частицы вещества (молекулы или группы молекул), движущейся по квадратной (HPP) или шестиугольной (FHP) регулярной решетке и сталкивающейся с другими частицами [3]. Основным критерием при разработке данных моделей было соблюдение законов сохранения. Макроскопические параметры, такие как плотность, скорость, момент импульса, вычисляли путем усреднения величин, получаемых на микроскопическом уровне. Очевидно, что указанные модели являются очень ресурсоемкими, и применение их на практике к реальным объемам жидкости проблематично. Положительным моментом явилось то, что уже модель FHP дала результаты, которые соответствовали классическим представлениям, а именно уравнению Навье–Стокса, что свидетельствовало о правомерности существования дискретного подхода и привело к его дальнейшему развитию.

Продолжением и развитием дискретного подхода стала модель решетчатого газа Больцмана (LBM). В основу этой модели положены совершенно иные микроскопические представления.

Предыдущие модели решетчатого газа (HPP и FHP) содержали много упрощений. Один из наиболее значимых недостатков состоит в том, что частицы, движущиеся по схеме столкновений, имеют значительную длину свободного пробега. Даже когда длина свободного пробега сводится к одной ячейке, это не всегда дает возможности моделировать жидкость [4].

Чтобы преодолеть эту трудность, понятие конкретной частицы целесообразно заменить плотностью распределения частиц, а вместо итерационных правил взаимодействия использовать оператор столкновений, смысл которого будет рассмотрен ниже.

В модели LBM плоская сплошная среда разбивается на малые объемы-ячейки жидкости (газа). Количество материальных частиц в каждой ячейке характеризуется локальной плотностью $\boldsymbol{\rho}$. Для каждой ячейки предусмотрено наличие девяти направлений (скоростных каналов), по которым могут двигаться частицы. Это сама клетка и восемь ее соседей. Такая решетка получила название D2Q9 (2 измерения, 9 соседей) [4].

Векторы c_i имеют единичную длину и задают следующие направления скоростных каналов:

$$\boldsymbol{c}_0 = (0;0),\ \boldsymbol{c}_{1,3} = (\pm 1;0),\ \boldsymbol{c}_{2,4} = (0;\pm 1),\ \boldsymbol{c}_{5,6,7,8} = (\pm 1;\pm 1) \quad (1)$$

Количество частиц, движущихся по каждому из скоростных каналов i, характеризуется плотностью распределения частиц по скоростным каналам $\boldsymbol{f_i(r,t)}$, где $\boldsymbol{r}$ и $\boldsymbol{t}$ – координаты ячейки потока в пространстве и времени соответственно.

Локальная плотность потока для ячейки, в целом, вычисляется как сумма значений плотности распределения по всем скоростным каналам:

$$\rho = \sum f_i(r,t). \quad (2)$$

Сумма произведений плотности распределения потока на векторы скоростных каналов составляет плотность импульса. Разделив плотность импульса на плотность частиц, мы получим вектор локальной скорости для ячейки потока:

$$\upsilon = \frac{1}{\rho}\sum c_i f_i(r,t). \quad (3)$$

Итерацию клеточного автомата, функционирующего по методу решетчатого газа Больцмана, можно записать следующим образом:

$$f_i(r + c_i, t+1) - f_i(r,t) = \Omega_i(f), \quad (4)$$

где $\Omega_i(f)$ - оператор столкновений.

Выражение (4) является дискретным аналогом известного из статистической физики уравнения Больцмана.

Физический смысл оператора столкновений можно трактовать, как релаксацию плотностей распределения к равновесному состоянию. Поэтому он вычисляется следующим образом:

$$\Omega_i(f) = -\frac{1}{\tau}\left[f_i(r,t) - \overline{f}_i(r,t)\right], \quad (5)$$

где τ - время релаксации, которое связано с вязкостью жидкости ν следующей формулой [4]:

$$\nu = \frac{\tau - 0,5}{3}. \quad (6)$$

Функция $\overline{f}_i(r,t)$ обозначает равновесное распределение частиц по скоростным каналам и зависит от локальной скорости и плотности среды. Для решетки 2D9Q ее можно вычислить, используя методику [5] по следующей формуле:

$$\overline{f_i} = W_i\rho\left(1 + 3c_i\upsilon + \frac{9}{2}(c_i\upsilon)^2 - \frac{3}{2}\upsilon^2\right). \quad (7)$$

Коэффициенты W_i выбираются исходя из распределения Максвелла таким образом, чтобы получаемые моменты импульса соответствовали моментам импульса по распределению Максвелла-Больцмана вплоть до четвертого порядка. Они равняются следующим величинам:

$$W_0 = \frac{4}{9},\quad W_{1,2,3,4} = \frac{1}{9},\quad W_{5,6,7,8} = \frac{1}{36}. \quad (8)$$

Таким образом, проверяется выполнение законов сохранения массы, импульса и энергии.

Не менее важной и трудоемкой, чем поиск самого алгоритма вычислений, является задача поиска граничных условий. Трудность их определения связана, в первую очередь, с тем, что даже с точки зрения классической гидродинамики реальные граничные условия еще не были поняты до конца.

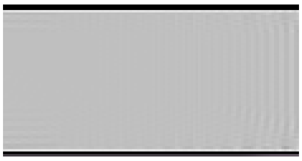
На практике подбор граничного условия определяется поставленной задачей. Проблема поиска оптимального способа задания граничных условий остается открытой и требует дальнейшего изучения.

Для реализации метода решетчатого газа Больцмана было создано программное приложение, моделирующее движение жидкости в двухмерном пространстве по вышеуказанному методу. Данное приложение позволяет отслеживать поведение жидкости при различных параметрах, таких как вязкость, плотность, молярная масса и скорость, варьировать размеры моделируемого потока и помещать в него препятствия.

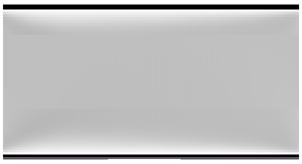
Для описания поведения жидкости у стенок потока и препятствий использовался метод отражения «на полпути» от стенки. Фактически граница потока и стенки располагается между первым и вторым рядами ячеек. При этом в крайнем ряду не происходит никаких столкновений и перераспределений, а попавшие туда частицы принудительно возвращаются на следующем шаге назад в поток по классическим правилам отражения. Для задания движения потока левому граничному слою ячеек задавались постоянная скорость и плотность.

Был проведен ряд компьютерных экспериментов, связанных с анализом влияния параметров жидкости на характеристики потоков.

На рис. 1 показаны два фрагмента модельного потока, движущегося между параллельными стенками. В обоих случаях движение потока происходит с одинаковой начальной скоростью (2 м/с) слева направо. Оттенками серого на рис. 1 обозначен модуль скорости. Белый цвет соответствует нулевой скорости. С увеличением скорости цвет становится более насыщенным. На рис. 2, а представлено течение воды, кинематическая вязкость которой составляет 1 см^2/с, а плотность – 1 г/см^3; на рис. 2, б – течение скипидара, кинематическая вязкость которого составляет порядка 100 см^2/с, а плотность – 1,47 г/см^3. Можно видеть, что при движении жидкости ее скорость уменьшается вблизи стенок (приграничный слой практически белый), причем с увеличением вязкости жидкости уменьшение скорости у стенок более значительно (ширина белой области на рис. 2, б шире), что соответствует аналитическим и эмпирическим представлениям о движении реальной жидкости.

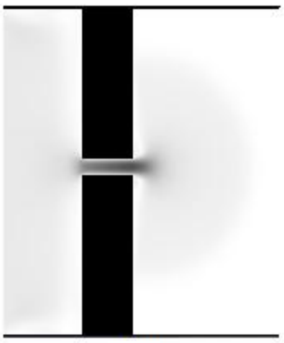


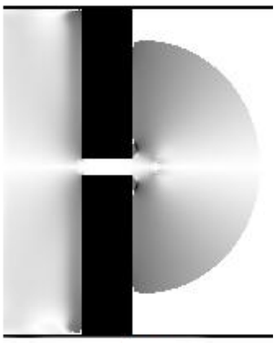
а



б

Рис. 1. Течение жидкостей между параллельными стенками: а – вязкость 1 см^2/с; б – вязкость 100 см^2/с
Fig. 1. Fluid flow between parallel walls: a – viscosity is 1 cm^2/s; б – viscosity is 100 cm^2/s





а б

Рис. 2. Протекание жидкости через щель: а – величина скорости; б – угол отклонения от горизонтали
Fig. 2. The fluid flow through the slit: a – velocity value; б – the angle of inclination from the horizontal

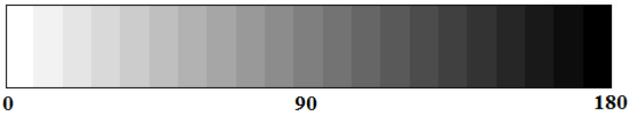
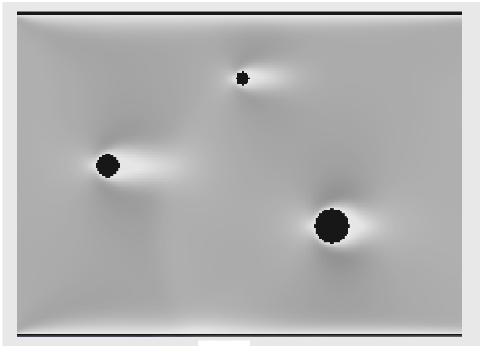
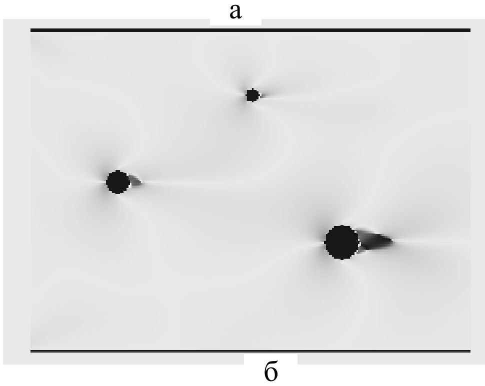


Рис. 3. Шкала соответствия оттенков серого и угла вектора скорости
Fig. 3. Scale of correspondence of color of grey and angle of velocity vector



а



б

Рис. 4. Вихревые дорожки при обтекании препятствий: а - величина скорости; б - угол отклонения от горизонтали
Fig. 4. Vortexes tracks at flow around obstacle: a - absolute velocity; б - the angle of inclination from the horizontal

При компьютерном исследовании движения жидкости наблюдались модельные турбулентные потоки при обтекании препятствий, в том числе вихри на выходе из щели и вихревые дорожки Кармана. Данные явления представлены на примере потока скипидара.

На рис. 2, а показано изменение величины скорости при движении жидкости через щель. Условные обозначения соответствуют рис. 1. Начальная скорость жидкости в данном примере составляла 2 м/с. При этом внутри щели жидкость разгонялась до 3,3 м/с.

На рис. 2, б показано изменение направления вектора скорости. Белым цветом обозначены ячейки потока, в которых направление движения основной массы частиц совпадает с направлением движения потока (угол равен 0). Отклонение от оси движения потока обозначается оттенками серого. Соответствие между цветом и углом отклонения показано на рис. 3. Можно видеть, что в самой щели скорость максимальна и направлена строго горизонтально (вправо). Модель показывает, что перед стенкой скорость падает (светлая полоса на рис. 2, а) и жидкость движется вдоль стенки (серая полоса на рис. 2, б соответствует углу примерно в 90 градусов). Непосредственно на выходе из щели можно наблюдать значительные изменения направления движения (вихри).

На рис. 4 показан процесс обтекания жидкостью небольших препятствий (так называемые дорожки Кармана). Условные обозначения соответствуют рис. 2.

В ходе компьютерного моделирования было выявлено соответствие модельных результатов существующим представлениям о реальном течении жидкости. Это, в свою очередь, позволяет говорить о возможности применения метода решетчатого газа Больцмана для имитации турбулентных потоков. Преимущества практического применения данного метода, с одной стороны, заключаются в отсутствие необходимости проведения реального физического эксперимента, а с другой стороны – позволяет предсказать поведение жидкости в системах сложной геометрической формы, что затруднительно при использовании классических математических моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Toffoli T. Cellular** Automata Machines. Massachusetts Institute of Technology. M.: Mir. 1987. 253 p. (in Russian).
2. **Бобков С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 109-114;
   Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 109-114 (in Russian).
3. **Chopard B., Dupuis A., Masselot A., Luthi P.** // Advances in Complex Systems. 2002. V. 5. N 2. P. 1-144.
4. **Dieter A.** Wolf-Gladrow. Lattice-Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models: An Introduction. Editors: A. Dold, Heidelberg **F. Takens, Groningen B.** Teissier, Paris. Lecture Notes in Mathematics. Berlin: Springer-Verlag, 2000. P. 1725- 2005.
5. **Erlend Magnus Viggen.** The Lattice Boltzmann Method with Applications in Acoustic. E.M. Viggen; NTNU; Department of Physics. 2009. 156 p.

Кафедра информационных технологий

УДК 621.9

М.П. Цыганков, Д.С. Кручинин

ОСОБЕННОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: cigg@rambler.ru, sashadima85-86@yandex.ru

Рассматриваются особенности построения математических моделей теплообменников в условиях высокотемпературного теплообмена. Указывается на необходимость учитывать распределение значений коэффициента теплопередачи вдоль поверхности теплообмена во избежание искажения температурных профилей, приводящего к ошибкам математического моделирования теплообменной аппаратуры, выполняемого в целях оптимизации технологических режимов ее эксплуатации и технического диагностирования.

Ключевые слова: высокотемпературный теплообменник, схема движения теплоносителя, функциональная диагностика, тепловой баланс, математическая модель, теплообмен, коэффициент теплопередачи

Техническое диагностирование высокотемпературных теплообменных аппаратов по данным автоматического контроля температур и расходов материальных потоков – важнейшее условие их безаварийной эксплуатации. В [1] проанализированы возможности и предложен алгоритм технического диагностирования путем использования данных контроля их технологических режимов в рабочих условиях протекания процессов теплообмена. Диагностирование выполняется на базе использования ячеечной математической модели теплообменника, включающей, в частности, выражения теплопередачи от горячего теплоносителя к нагреваемой среде.

При моделировании принимается допущение о независимости коэффициента K теплопередачи от пространственных координат поверхности теплообмена. Следует заметить, что значение K в условиях существенного изменения температуры вдоль поверхности теплообмена, характерного для высокотемпературных теплообменников, нельзя считать постоянным во избежание искажения расчетного профиля температуры, приводящего к росту вероятности ложного принятия решения об источнике возможного дефекта в аппарате.

Таким образом, к существенным особенностям математических моделей теплообменной аппаратуры, эксплуатирующейся в указанных условиях, относится необходимость учитывать широкодиапазонное варьирование параметров (объемных расходов, вязкостей и др.) по пространственной координате, связанное со значительным изменением температур нагреваемой и охлаждаемой сред и влияющее на распределение значений K по этой координате.

Согласно известному выражению для расчета K [2-3], он является функцией коэффициентов α_1 и α_2 [Вт/м^2·К] теплоотдачи со стороны теплоносителей: $K=f(\alpha_1, \alpha_2)$. С учетом аддитивности термических сопротивлений:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + r_{з1} + r_{з2} + \frac{1}{\alpha_2}, \qquad (1)$$

где $\lambda_{ст}$ – теплопроводность материала стенки Вт/м·К; $\delta_{ст}$ – толщина стенки, м; $r_{з1}$ *и* $r_{з2}$ – термические сопротивления слоев загрязнений с обеих сторон стенки, Вт/м·К;

Коэффициенты α_i связаны с параметрами движения и свойствами нагреваемого и охлаждаемого потоков, зависимостью которых от температуры при значительных диапазонах ее варьирования пренебречь нельзя. При составлении математической модели объекта с широким диапазоном варьирования температур можно принять допущение о постоянстве теплофизических свойств теплоносителей только в пределах части объема теплообменного аппарата (одной ячейки).

На рис. 1 представлена структурная схема расчета коэффициента теплопередачи, построенная на основе использования критериальных уравнений теплового подобия, заимствованных из [2-4].

Не затененными элементами иерархической структуры на схеме отображены параметры, не зависящие от температуры теплоносителей и являющиеся постоянными. Тонированными блоками выделены переменные, находящиеся в функциональной зависимости от T. К ним относятся, прежде всего, параметры, определяющие теплофизические свойства теплоносителей: плотность $\rho=\rho(T)$, вязкость $\mu=\mu(T)$, теплоемкость $c=c(T)$, а так же объемный расход $Q=Q(T)$. Индекс "угс" относится к параметрам горячего теплоносителя, индекс "в" – к параметрам нагреваемого потока.

Предполагается, что охлаждается горячий газ, нагревающий холодную газовую смесь, что является естественным для высокотемпературного теплообмена.

Схема отражает влияние параметров движения и характеристик потоков на коэффициенты теплоотдачи α в условиях сложного теплообмена согласно взаимосвязи критериев Нуссельта $Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}$, Рейнольдса ($Re$), и Прандтля ($Pr$). Действительно, $\lambda=B \cdot c_v \cdot \mu$ и, например, при значениях $Re >$ 1000 для коридорных пучков: $Nu=0.22 \cdot \varepsilon_\varphi \cdot Re^{0.65} \times Pr^{0.36} (\frac{Pr}{Pr_{ст}})^{0,25}$. Значит, перечисленные параметры существенно зависят от объемного расхода Q теплоносителя площади S проходного сечения, площади f и периметра Π поперечного сечения потока, плотности ρ_0 газа при нормальных условиях, начального и конечного давлений газа P_0 и P, начальной и конечной температур теплоносителя T и T_0, динамической вязкости μ_0 при нормальных условиях, мольной массы M_i i-го компонента газовой смеси, критической температуры $T_{крi}$ компонента, объемной доли y_i компонента в смеси. Таким образом, все перечисленные параметры теплообмена либо непосредственно характеризуют свойства конструктивных элементов и свойства нагреваемого и охлаждаемого потоков, либо зависят от этих свойств и текущих условий теплообмена.

Среди факторов, определяющих значение коэффициента теплопередачи при высокотемпературном теплообмене, в первую очередь, следует выделить объемное расширение нагреваемого теплоносителя, существенно зависящее от приращения температуры в ячейках теплообменного аппарата. Действительно, при высокотемпературном теплообмене происходит значительное увеличение объемного расхода нагреваемого теплоносителя согласно выражению $Q=Q_0(1+\beta \cdot T)$, где Q_0 – начальный объемный расход теплоносителя; β – коэффициент объемного расширения, град$^{-1}$; $\beta = \frac{1}{273}$, град$^{-1}$, T – температура теплоносителя, °С [3].

Анализ температурных режимов функционирования, приведенных в [6], [7] высокотемпературного рекуперативного теплообменника, схематично изображенного на рис. 2, показывает, что объемный расход воздуха увеличивается в ≈1,5 раза по мере нагрева от первой к N-ой ячейке (N=6). Минимальное значение объемного расхода аэрозоля соответствует ячейке номер два.

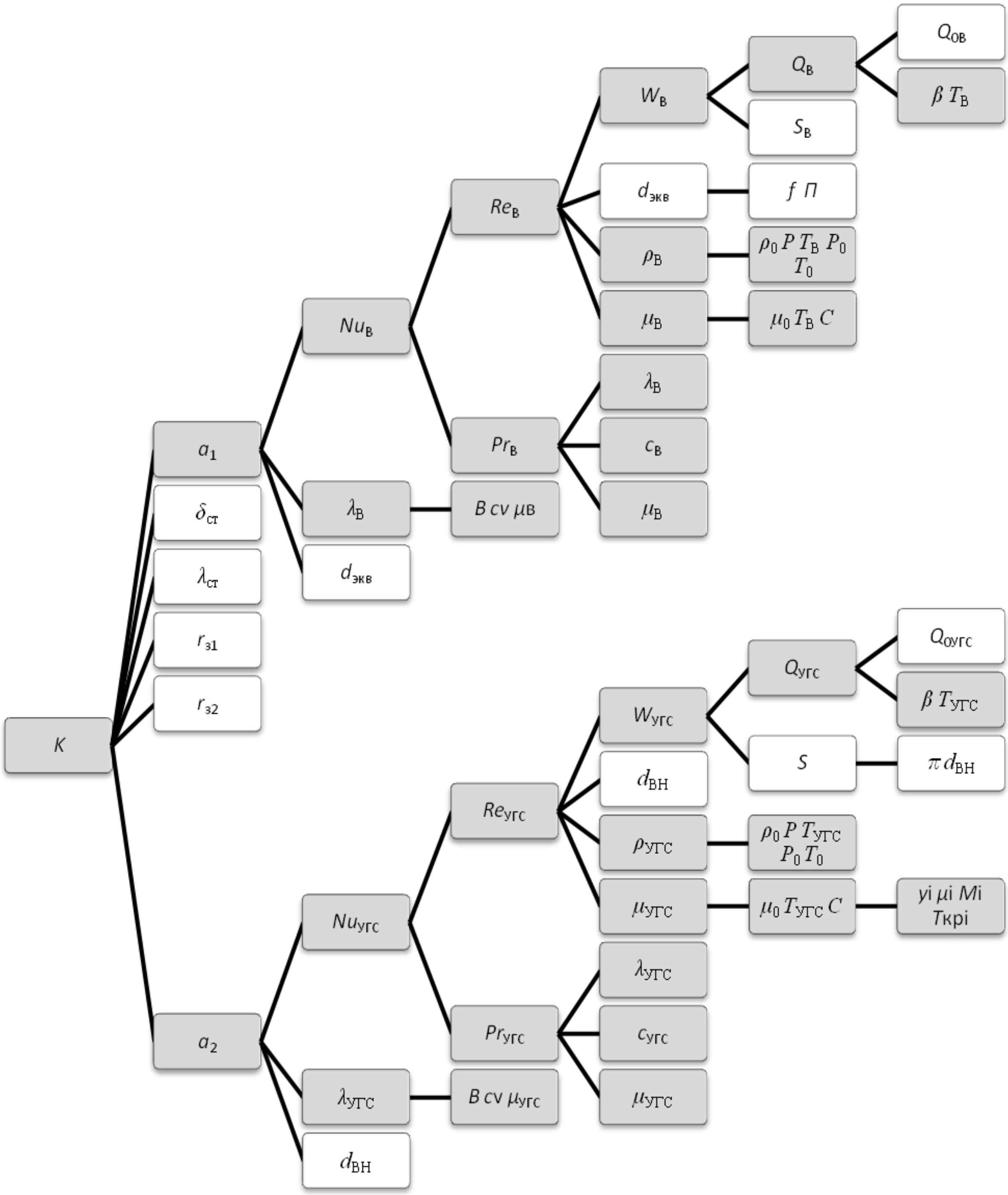


Рис. 1. Обобщенная структурная схема расчета коэффициента теплопередачи

Fig. 1. Integrated functional diagram for heat transfer coefficient calculation

Эта ячейка является выходной для тракта горячего теплоносителя, движущегося в трубном пространстве противоположно направлению отсчета противоточной части теплообменного аппарата (зачерненные прямые стрелки). Профиль значений объемного расхода воздуха монотонен (белые стрелки прямые в секциях и огибающие межсекционные перегородки межтрубного пространства в зонах перетекания воздуха из секции в секцию). Направление движения воздуха соответствует прямому порядку отсчета ячеек. Такая структура организации теплообмена характерна для высокотемпературных теплообменников с охлаждением трубной плиты (омываемой еще не охлажденным горячим теплоносителем) холодным воздухом, поступающим в теплообменник.

Рост объемной скорости газовых потоков с подъемом температуры приводит к росту интенсивности теплопередачи (рис. 1).

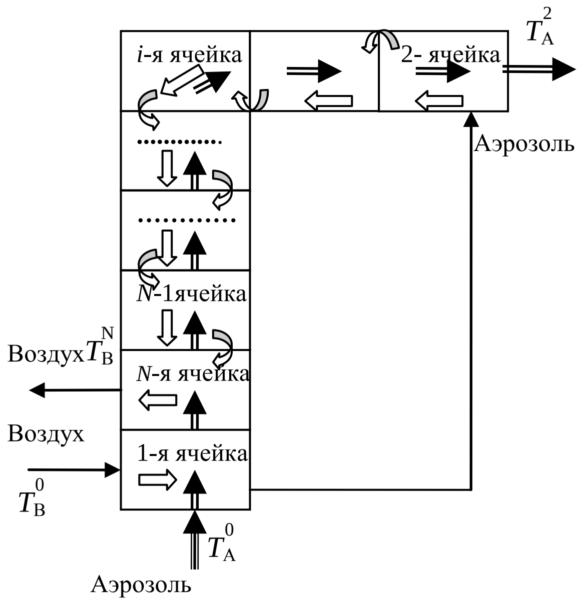


Рис. 2. Организация ячеечного движения теплоносителей
Fig. 2.Organization of cellular motion of heat carriers

Изменение плотности теплоносителей с ростом температуры, напротив, снижает интенсивность теплопередачи. Согласно уравнению Клапейрона для идеального газа, каковым можно считать газ в высокотемпературных условиях теплообмена при относительно невысоких его давлениях

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 \cdot p}{T \cdot p_0} = \frac{M}{22{,}4} \frac{273 \cdot p}{T \cdot p_0},$$

где $\rho_0 = \frac{M}{22{,}4}$ кг/м^3; M – мольная масса газа, кг/моль. При относительно небольших изменениях давления внутри аппарата падение плотности теплоносителей становится пропорциональным увеличению их скоростей. Таким образом, происходит частичная взаимная компенсация влияния изменения объемной скорости и плотности на характер теплопередачи.

Тем не менее, компенсации, которая позволила бы отказаться от учета зависимости $K(T)$ в высокотемпературных теплообменных аппаратах не происходит.

Рассмотрим, например, изменение динамической вязкости μ, влияющей на теплофизические свойства теплоносителей, с ростом температуры. Согласно [4]

$$\mu = \mu_0 \frac{273 + C}{T + C} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{3/2},$$

где μ_0 – динамический коэффициент вязкости при 0 °С; T – температура, К; C – постоянная Сатерленда. На рис. 3 изображено изменение динамической вязкости воздуха $\mu_в$ в заданном диапазоне изменения температур (динамическая вязкость аэрозоля изменяется в меньшем диапазоне согласно данным [6], [7]).

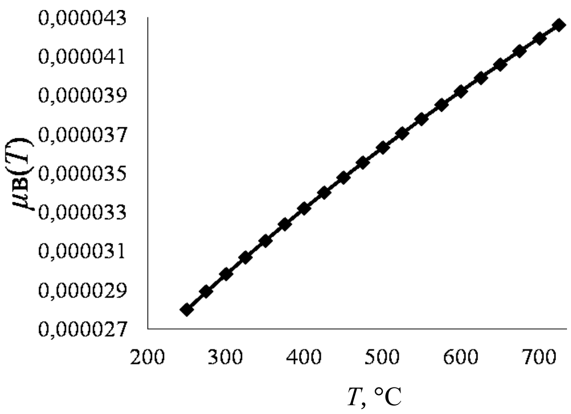


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости воздуха от температуры
Fig. 3. Dependence of air dynamic iscosity on the temperature

Существенно варьируется в рассматриваемых температурных диапазонах и теплоемкость газов. По данным [6,7] удельная теплоемкость теплоносителей изменяется на величину от 4 до 8 % для высокотемпературного аэрозоля и от 8 до 15 % – для нагреваемого воздуха.

Согласно методике расчета температурных профилей, изложенной в [1], скорректированной с учетом полученной зависимости $K(T)$, выполнены расчеты для одного из режимов функционирования высокотемпературного аппарата.

На рис. 4 изображена зависимость разности температурных профилей воздуха по длине теплообменника $\Delta T_в = T_в^* - T_в$, рассчитанных при постоянных и переменных параметрах теплопередающих сред. Здесь верхний индекс "*" соответствует профилю, рассчитанному при постоянных значениях параметров теплопередачи.

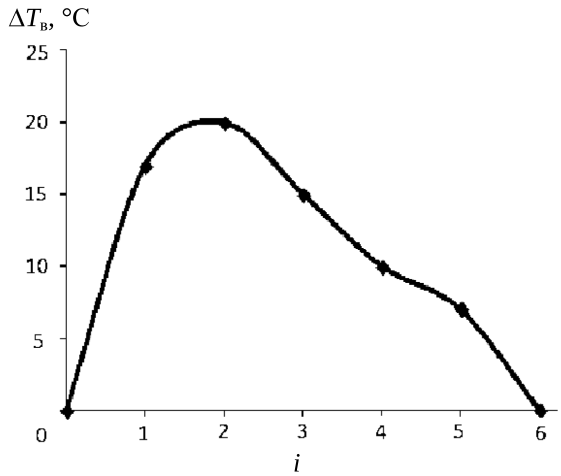


Рис. 4. Зависимость разности температурных профилей воздуха от номера секции i (ячейки) высокотемпературного теплообменника
Fig. 4. The dependence of the difference of temperature profiles on the number of sections i (cells) of high-temperature heat exchanger

Таким образом, из приведенного расчета вытекает, что при высокотемпературном теплообмене учет функциональной зависимости теплофизических свойств теплопередающих сред от температуры теплоносителей является необходимым для уточнения температурных профилей нагреваемого и охлаждаемого потоков. Такое уточнение может существенным образом повлиять на достоверность принятия решений об источнике неисправности высокотемпературного теплообменного оборудования по данным расчета температурных профилей и сопоставления расчетных и измеренных температур потоков [1, 8].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Цыганков М.П., Кручинин Д.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 106-108;
   Tsygankov M.P., Kruchinin D.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 106-108 (in Russian).
2. **Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С.** Теплопередача. Изд. 3-е перераб. и доп. М.: Энергия. 1975. 488 с.;
   Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S. Heat transfer. M.: Energiya. 1975. 488 p. (in Russian).
3. **Вукалович М.П., Новиков И.И.** Техническая термодинамика. М.: Энергия. 1968. 496 с.;
   Vukalovich M.P., Novikov I.I. Technical thermodynamics.M.: Energiya. 1968. 496 p. (in Russian).
4. http://www.chem.asu.ru/wiki/images/c/cc/Gl4.doc
5. **Бретшнайдер С.** Свойства газов и жидкостей. М.: Химия. 1966. 536 с.;
   Bretshnaiyder S. The properties of gases and fluids. M.: Khimiya. 1966. 536 p. (in Russian).
6. **Ивановский В.И.** Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО «Техуглерод». 2004. 228 с.;
   Ivanovskyi V.I. Carbon black. Processes and devices. Omsk: Tehuglerod. 2004. 228 p.(in Russian).
7. **Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А.** Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: А. Рутман. 2002. 512 с.;
   Orlov V.Yu., Komarov A.M., Lyapina L.A. Production and use of carbon black for rubber. Yaroslavl: A. Rutman. 2002. 512 p. (in Russian).
8. **Цыганков М.П., Бойков С.Ю.** // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2006. № 12. С. 42-45;
9. **Tsygankov M.P., Boiykov S.Yu. //** Pribory i sistemy. Upravlenie, control, diagnostika. 2006. N 12. P. 42-45 (in Russian).

Кафедра кибернетики

УДК 537.525

С.В. Силкин, А.И. Максимов

ОЦЕНКА КИНЕТИКИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА В ПОДВОДНОМ ТОРЦЕВОМ РАЗРЯДЕ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: SSV-bunker@rambler.ru

Изучена кинетика диспергирования графитового электрода при горении подводного торцевого разряда на переменном токе, а также при его использовании в качестве катода. Найдено, что скорость диспергирования катода линейно растет с током разряда. При горении разряда на переменном токе соответствующая зависимость нелинейная. Изучено распределение по размерам микронеровностей поверхности электрода. Найдена его зависимость от тока разряда и времени обработки.

Ключевые слова: подводный разряд, диспергирование, эрозия, кинетика, микронеровности

Изучение плазменно-растворных систем атмосферного давления является актуальной задачей в связи с возможностями их применения для очистки и стерилизации воды, водных растворов, а также модифицирования поверхности различных материалов, включая полимеры [1–4]. Процесс разрушения электродов в подводных разрядах может быть использован для нанесения покрытий на поверхности различных материалов [5]. Однако этот процесс может играть негативную роль, приводя к загрязнению раствора и обрабатываемых изделий. Ранее нами была изучена кинетика диспергирования графитового анода в подводном торцевом разряде [6]. В данной работе рассматривается процесс диспергирования графитового электрода при горении разряда на переменном токе, а также при его использовании в качестве катода.

Установка, схема которой приведена в [6], позволяла поддерживать разряд как на переменном, так и постоянном токе. Ток разряда составлял 45 – 100 мА, время эксперимента – от 10 до 60 мин.

Поскольку скорость эрозии была слишком мала для использования гравиметрического или нефелометрического метода исследования, изучалось состояние поверхности электрода, изменявшейся под действием эрозии.

Перед началом эксперимента графитовый электрод шлифовали и делали фотоснимки в специальной камере (рис. 1) с помощью фотоаппарата «Canon 450A», а также под микроскопом «ЛОМО Микмед-1» при увеличении 80. После плазменной обработки снова проводили фотосъемку графитового стержня в тех же условиях. Таким образом, в экспериментах получали набор макро- и микрофотографий графитового электрода, до и после горения разряда.

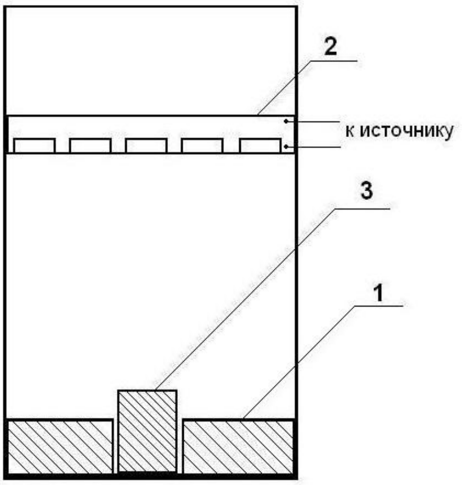


Рис. 1. Камера для фотосъемки графитовых электродов: *1* – фторопластовая подложка с отверстием для фиксирования электродов, *2* – торцевая светодиодная лента, *3* – графитовый электрод
Fig. 1. The cell for photography of graphite electrodes: *1* – teflon substrate with the hole for electrode fixation, *2* – edge LED tape, *3* – graphite electrode

По макрофотографиям с помощью программы Photoshop CS4 (Extended) определяли общее число микронеровностей, а также суммарную площадь «выгоревших» участков электрода. Линейные размеры микровпадин и их среднюю глубину изучали с помощью измерительного микроскопа ИМЦ 50×100. Гистограммы распределения микровпадин по размерам получали путем анализа микрофотографий в программе Photoshop CS4 (Extended). Результаты экспериментов позволили оценить изменение массы электрода при горении разряда. Оценка изменения массы электрода осуществлялась по выражению

$$\Delta m = \rho(Sh - S_0 h_0)\,,$$

где S_0, S – суммарная площадь исходных микровпадин и эродировавших участков электрода при горении разряда, h_0, h – средняя глубина микровпадин электрода до и после горения разряда, ρ – плотность графита.

Кинетические кривые диспергирования графитового катода в подводном торцевом разряде имеют линейный вид и показаны на рис. 2.

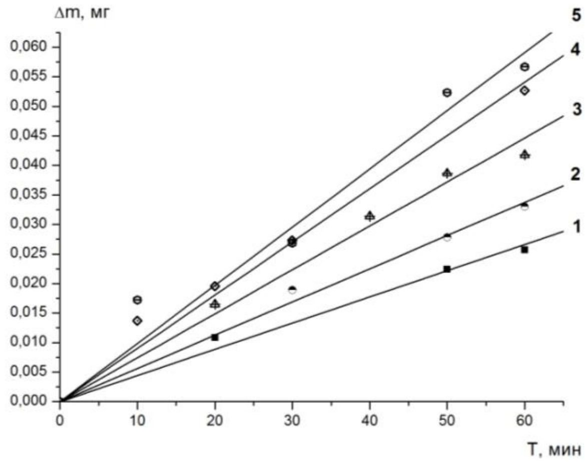


Рис. 2. Кинетические кривые диспергирования графитового катода при различных токах: *1* – 45 мА; *2* – 55 мА; *3* – 65 мА; *4* –90 мА; *5* –100 мА
Fig. 2. Kinetic curves of graphite cathode dispersion at different currents: *1* – 45 mA; *2* – 55 mA; *3* – 65 mA; *4* – 90 mA; *5* – 100 mA

Аналогичные кинетические кривые диспергирования графитового электрода были получены при горении подводного торцевого разряда на переменном токе (рис. 3).

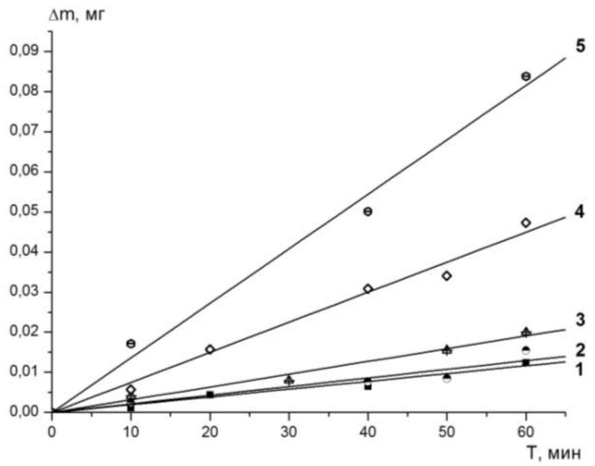


Рис. 3. Кинетические кривые диспергирования графитового электрода при горении разряда на переменном токе при различных токах: *1* – 45 мА; *2* – 60 мА; *3* – 70 мА; *4* –85 мА; *5* –100 мА
Fig. 3. Kinetic curves of graphite electrode dispersion at the action of discharge on alternating current at different currents: *1* – 45 mA; *2* – 60 mA; *3* – 70 mA; *4* – 85 mA; *5* – 100 mA

Скорость катодного распыления линейно растет с ростом тока разряда и нелинейно растет при горении разряда на переменном токе (рис. 4).

Следует отметить, что подобный излом мы наблюдали при использовании электрода в качестве анода, что связывали с переходом от тихого режима горения к активному [6].

Кривые распределения по размерам микронеровностей поверхности электрода после горения разряда в течение 60 мин показывают, что после воздействия плазмы поверхность электрода становится более развитой.

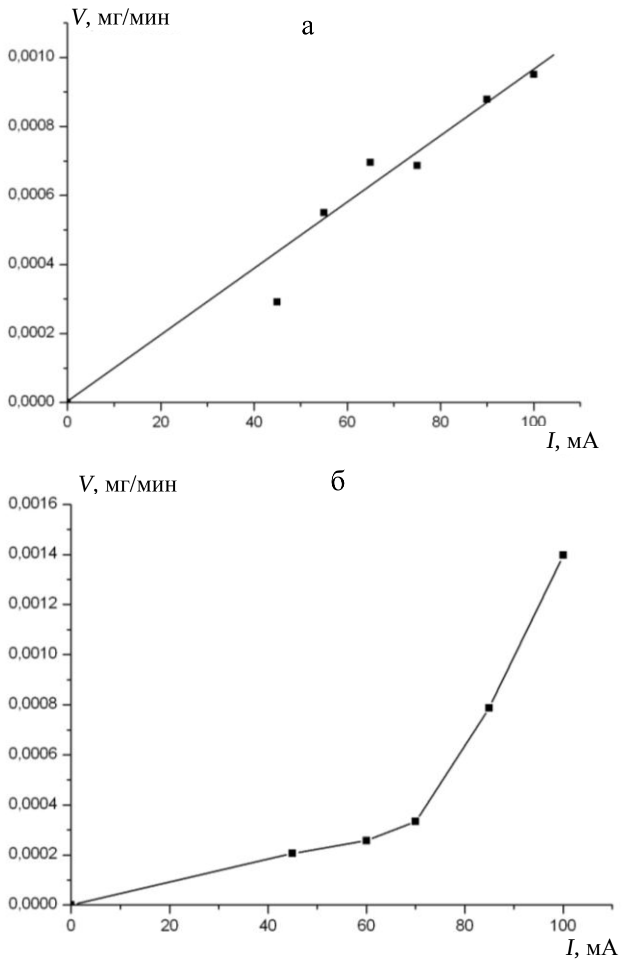


Рис. 4. Скорость диспергирования графитового электрода в зависимости от тока разряда: а – при горении на пульсирующем токе, б – при горении на переменном токе
Fig. 4. The rate of the graphite electrode dispersion as a function of discharge current: а – at the discharge on pulsed current, б – at the discharge on alternating current

С ростом тока происходит не только увеличение размеров уже имеющихся микровпадин до сотен микрон, но и образование новых мелких микровпадин с размерами до 5 мкм.

Следует отметить, что глубина микровпадин в пределах погрешности измерений не зависит от времени обработки, но возрастает с увеличением тока разряда. Глубина микровпадин после обработки достигает значений 10-20 мкм при начальной глубине (шлифованный электрод) 4-6 мкм.

Действие ионной бомбардировки на поверхностный слой электролита приводит к образованию активных частиц, основными из которых являются сильные окислители – радикалы OH [7]. Мы предположили, что их действие могло привести к химическому окислению. При этом в растворе должны появиться продукты окисления материала электрода – CO и CO_2.

Для проверки данного предположения брали пробы электролита после горения разряда в течение 60 минут и проводили качественную реакцию на растворенный CO_2 с хлоридом бария:

$$HCO_3^- + Ba^{2+} = BaCO_3 + H^+$$

Отсутствие помутнения проб, соответствующих изучаемому диапазону токов, свидетельствует о том, что химическое взаимодействие материала электрода с окислительными частицами, образующимися при горении разряда, можно исключить из процесса эрозии электрода.

При горении подводного торцевого разряда протекают электрохимические процессы. Для выяснения роли последних в диспергировании электрода были проведены эксперименты, в которых в аналогичных условиях протекал электролиз при тех же токах, но без зажигания разряда. Анализ макро- и микрофотографий поверхности электрода показал, что электрохимические процессы не принимают участие в диспергировании электрода.

Таким образом, при использовании электрода в качестве катода или на переменном токе его эрозия происходит гораздо медленнее, чем анода, при этом окисление графита активными частицами не наблюдается. В качестве механизмов диспергирования можно предположить действие ионной бомбардировки и звуковой волны.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31297-мол-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.** // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260-278;
Zakharov A.G., Maksimov A.I., Titova Yu.V. // Russian Chemical Reviews. 2007. V. 76. N 3. P. 235-251.
2. **Бобкова Е.С., Исакина А.А., Гриневич В.И., 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. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 3-17 (in Russian).
3. **Maximov A.I.** // Contr. Plasma Phys. 2007. V. 46. N 1-2. P. 1-8.
4. **Titova Yu.V., Strokozenko V.G., Maximov A.I.** // IEEET ransactions Plasma Science. 2010. V. 38. N 4. P. 933-937.
5. **Максимов А.И., Никифоров А.Ю.** // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 6. С. 1-7;
Maximov A.I., Nikiforov A.Yu. // Khimiya Vysokykh Energiy. 2007. V. 41. N 6. P. 1-7 (in Russian).
6. **Силкин С.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 1. С. 59-61;
Silkin S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 1. P. 59-61 (in Russian).
7. **Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.** Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496с.;
Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maximov A.I. Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymer materials. M.: Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).

УДК 543.257.2

Л.Г. Евсевлеева, О.Л. Свердлова, Н.Н. Добрынина

К ВОПРОСУ О МОДЕЛИРОВАНИИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ

(Ангарская государственная техническая академия)
e-mail: olgasv273@mail.ru

Произведено теоретическое исследование структуры адсорбционного слоя Ленгмюра на основе простейших представлений теории вероятностей. Показано, что распределение Пуассона и нормальное распределение можно использовать как приближение к распределениям частиц в реальных адсорбционных мономолекулярных слоях.

Ключевые слова: адсорбционная модель Ленгмюра, распределение Пуассона, нормальное распределение

ВВЕДЕНИЕ

При построении теории любого элементарного процесса необходимо ясно представлять себе молекулярное строение той фазы, в которой происходит процесс. Строение кристаллических фаз, как правило, известно, однако интересующие нас процессы обычно происходят на границах этих фаз, в адсорбционных слоях, где имеет место особенно большое разнообразие решеточных структур [1].

В частности, для поверхностной бимолекулярной реакции

$$A + B \rightarrow \ldots \quad (1)$$

важно наличие свободных адсорбционных центров одного из реагирующих веществ, например, вещества *A*. Тогда адсорбция на таком адсорбционном центре молекулы *B* приведет к возникновению пары AB AB, что является необходимым условием реакции (1). Вероятность реакции будет тем выше, чем больше соседних адсорбционных центров свободно. Поэтому, если условно считать, что свободных адсорбционных центров нет, активность реакции (1) равна нулю, с одним адсорбционным центром – единице, с двумя – двум, и т. д. до активности, равной координационному числу конденсированной фазы вещества *A*, то распределение вакансий (свободных адсорбционных центров) по числу соседей можно рассматривать как распределение свободных адсорбционных центров по активности в реакции (1). Общая активность поверхности будет равна сумме активностей всех свободных адсорбционных центров.

С помощью указанного подхода представляется интересным исследование строения адсорбционной системы – адсорбционного слоя Ленгмюра. Адсорбционная модель Ленгмюра предполагает, что адсорбция происходит в виде монослоя на однородной поверхности, при отсутствии латерального взаимодействия и поверхностной неподвижности. Несмотря на простоту, модель Ленгмюра достаточно реалистична: она широко используется в адсорбционных исследованиях и в теории поверхностных процессов (в частности, в теории гетерогенного катализа). Кроме того, структура адсорбционного слоя Ленгмюра поддается теоретическому анализу на основе простейших представлений теории вероятностей.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим вначале теоретическую структуру однокомпонентного адсорбционного слоя Ленгмюра. Пусть координационное число двухмерной решетки адсорбтива равно *z*, это значит адсорбированная частица может иметь от 0 до *z* ближайших соседей ($0 \le i \le z$).

Найдем теоретическое распределение адсорбированных молекул по числу соседей в кластере. Будем называть частицей *i*-ого типа адсорбированную частицу, окруженную *i* соседями и $z-i$ вакансиями. В приближении Ленгмюра образование такой конфигурации можно рассмотреть как сложное событие, состоящее из следующих событий [2]:

1. Наличие на произвольном узле адсорбированной частицы. Вероятность этого события a/s, где *a* – концентрация адсорбированных частиц, *s* – предельно максимальная их концентрация.

2. Наличие в ближайшем окружении адсорбированной частицы *i*, соседей (при $i>0$). Вероятность этого события равна

$$\prod_{k=1}^{i} \frac{a-k}{s-k}.$$

3. Обнаружение в ближайшем окружении адсорбированной частицы *i*, вакансий $z-i$ (при $i<z$). Вероятность этого события равна

$$\prod_{j=1}^{z-i} \frac{s-a-j+1}{s-i-j}.$$

4. Кроме того, соседние частицы и вакансии могут располагаться в любом порядке.

Несомненным достоинством приближения Ленгмюра [2, 3] является использование классического метода Монте-Карло в направлении генерации двух взаимообратных процессов адсорбции и десорбции единой цепью Маркова [2].

СХЕМА ЗАВИСИМЫХ ИСПЫТАНИЙ ТИПА «УСПЕХ-НЕУСПЕХ»

Рассмотрим следующую схему. Проводятся последовательные испытания типа «успех-неуспех». За «успех» будем принимать процесс адсорбции, приводящий к реализации реакции (1), «неуспех», соответственно, процесс десорбции или миграции. После каждого успеха вероятность следующего успеха (и неуспеха) может меняться. После неуспеха изменение вероятности не происходит. Обозначим ξ_n – число успехов в n испытаниях, ε_k – число испытаний, проводимых до k-ого успеха. Пусть p_j – вероятность (j+1)-ого успеха, т.е.

$$p_j = P\{\xi_{n+1} = j+1 / \xi_n = j\},$$

$$q_j = 1 - p_j = P\{\xi_{n+1} = j / \xi_n = j\},$$

где $j = \overline{0,n}, \quad n = \overline{1,\infty}$.

Описанная марковская модель изучалась в работе [4]. В [4], например, рассматривается процесс последовательного заполнения ячеек, выясняются условия сходимости к распределению Пуассона, доказывается локальная теорема для числа пустых ячеек. Для записи распределения используются обобщенные числа Стирлинга второго рода A_k^n.

Заметим, что использование обобщенных чисел Стирлинга второго рода для записи распределения является удобным, так как эта запись компактна, а числа $A_k^n,\ k = \overline{0,n},\ n = \overline{1,\infty}$, удовлетворяют простому рекуррентному соотношению. Известна следующая теорема [5].

Теорема 1. Если последовательность испытаний проводится в условиях, описанных выше, то

$$P(\varepsilon_k = n) = A_{k-1}^{n-1} \cdot \prod_{j=0}^{k-1} p_j,\quad n = \overline{k,\infty},\ k = \overline{1,\infty}, \qquad (2)$$

где A_{k-1}^{n-1} – обобщенные числа Стирлинга второго рода. Эти числа удовлетворяют рекуррентной формуле [6]: $A_k^n = A_{k-1}^{n-1} + q_k A_k^{n-1},\ k = \overline{0,n},\ n = \overline{1,\infty}$, причем $A_n^n = 1,\ n = \overline{0,\infty},\ A_k^n = 0$, если $n<k$ или $k<0$.

Заметим, что производящая функция чисел A_k^n имеет вид [7]:

$$A_k(x) = \sum_{n=k}^{\infty} A_k^n x^n = x^k \prod_{j=0}^{k} (1 - q_j x)^{-1},\ x \neq q_j^{-1},\ j = \overline{0,k} \qquad (3)$$

СХОДИМОСТЬ К ЗАКОНУ ПУАССОНА

Предположим, что вероятности p_j и q_j, участвующие в распределении (2), меняются вместе с k: $p_j = p_j(k),\ q_j = q_j(k) = 1 - p_j(k),\ j = \overline{0,k-1}$.

Тогда это распределение можно описать в виде:

$$P(\varepsilon_k = k + r) = P(\varepsilon_k - k = r) = A_{k-1}^{k+r-1} \cdot \prod_{j=0}^{k-1} p_j(k);\ r = \overline{0,\infty}, \qquad (4)$$

где r – число неуспехов, наблюдавшихся при проведении испытаний до k-ого успеха.

Теорема 2. Для того, чтобы при $k \to \infty$,

$$P(\varepsilon_k - k = r) \to \frac{\lambda^r}{r!} e^{-\lambda}, \qquad (5)$$

$r = \overline{0,\infty},\ 0 < \lambda < \infty$, необходимо и достаточно выполнение условий:

$$\text{а) } \max_{0 \le j \le k-1} q_j(k) \to 0;\quad \text{б) } \sum_{j=0}^{k-1} q_j(k) \to \lambda. \qquad (6)$$

Доказательство приводится [4].

СХОДИМОСТЬ К НОРМАЛЬНОМУ ЗАКОНУ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Очевидно, что величина ε_k представима в виде суммы

$$\varepsilon_k = \sum_{i=1}^{k} Q_i\ ,$$

где Q_i – число испытаний проводимых после (i–1)-го успеха до успеха с номером i (включительно). Независимые величины Q_i имеют геометрическое распределение:

$$P(Q_i = j) = q_{i-1}^{j-1} \cdot p_{i-1},\ j = \overline{1,\infty},\ i = \overline{1,k}. \qquad (7)$$

Математическое ожидание и дисперсии этих величин равны соответственно:

$$M(Q_i) = \frac{q_{i-1}}{p_{i-1}},\ D(Q_i) = \frac{q_{i-1}}{p_{i-1}^2},\ i = \overline{1,k} \qquad (8)$$

Таким образом, характеристики величины ε_k определяются соотношениями

$$a(k) = M(\varepsilon_k) = \sum_{i=1}^{k} \frac{q_{i-1}}{p_{i-1}};\ \sigma^2(k) = D(\varepsilon_k) = \sum_{i=1}^{k} \frac{1 - p_{i-1}}{p_{i-1}^2}. \qquad (9)$$

Представляет интерес выяснение вида предельных распределений величины ε_k, если $\sigma(k) \to \infty$, при $k \to \infty$.

Утверждение. Для того, чтобы при $k \to \infty$ для любого $x \in (-\infty, \infty)$

$$P\left\{\frac{\varepsilon_k - a(k)}{\sigma(k)} < x\right\} \to \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x} e^{-\frac{u^2}{2}} du \qquad (10)$$

достаточно выполнения условия:

$$\min_{0 \le i \le k-1} p_i \sigma(k) \to \infty \qquad (11)$$

Доказательство утверждения проведем с помощью теоремы Ляпунова.

$$M\left|Q_i - M(Q_i)\right|^3 = M\left(M(Q_i^3) - 3Q_i^2 M(Q_i) + 3Q_i M^2(Q_i) - M^3(Q_i)\right) =$$
$$= M(Q_i^3) - 3M(Q_i)\left(M(Q_i^2) - M^2(Q_i)\right) - M^3(Q_i) =$$
$$= M(Q_i^3) - 3M(Q_i)D(Q_i) - M^3(Q_i) \cdot \qquad (12)$$

Используя характеристики величин $Q_i\ (i=\overline{1,k})$ (8), получим

$$M\left|Q_i - M(Q_i)\right|^3 \le \frac{4q_{i-1}}{p_{i-1}^3}\ . \qquad (13)$$

Таким образом,

$$\sum_{i=1}^{k} M\left|Q_i - M(Q_i)\right|^3 \le \frac{4}{\min\limits_{1\le i\le k} p_{i-1}}\sigma^2(k). \qquad (14)$$

А это значит, что

$$\frac{\sum\limits_{i=1}^{k} M\left|Q_i - M(Q_i)\right|^3}{\sigma^3(k)} \le \frac{4}{\sigma(k)\min\limits_{1\le i\le k} p_{i-1}}. \qquad (15)$$

Переходя к пределу при $k\to\infty$, учитывая (11), получим

$$\frac{1}{\sigma^3(k)}\sum_{i=1}^{k} M\left|Q_i - M(Q_i)\right|^3 \to 0 \qquad (16)$$

Таким образом, если $p_i\sigma(k)\to\infty$, при $k\to\infty$, это приводит к асимптотической нормальности случайной величины ε_k.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставим теперь теоретические результаты модели Ленгмюра с данными вычислительного эксперимента. Вычислительный эксперимент проводили для грани (100), узлы которой расположены в вершинах квадратов, z=4. Основная ячейка представляла квадрат со стороной, равной 40 постоянной решетки, т.е. содержала 1600 узлов. Каждый узел являлся адсорбционным центром. Общую активность в реакции (1) адсорбционного слоя молекул A^0 относительно адсорбента B представляли в виде:

$$A^0 = s\sum_{i=0}^{z} iQ_{v_i}^0\,, \qquad (17)$$

$Q_{v_i}^0$ – доля покрытия вакансиями i-го типа.

Общие условия нормировки будут:

$$\sum_{i=0}^{z} Q_{v_i}^0 = 1 - \frac{a}{s}; \qquad (18)$$

$$\sum_{i=0}^{z}\left(Q_{v_i}^0 + Q_{a_i}\right) = 1\,, \qquad (19)$$

где $Q_{a_i}^0$ – вероятность обнаружения в произвольной точке поверхности частиц i-го типа. $Q_{a_i}^0$ равна доле поверхности, покрытой частицами i-го типа.

$$\sum_{i=0}^{z} Q_{v_i}^0 = 1 - \frac{a}{s}\,,$$

a – концентрация адсорбированных частиц, s – предельно максимальная их концентрация.

На рис. 1 показано, как в зависимости от общей степени заполнения Q^0 поверхности меняются доли покрытия поверхности конфигурациями – свободными и полностью связанными частицами, а также промежуточные состояния. Как и следовало ожидать, с ростом величины адсорбции кривые для промежуточных состояний проходят через максимум. С увеличением числа соседей точки максимума сдвигаются вправо и вверх, причем максимум предыдущей кривой близок к точке перегиба следующей кривой.

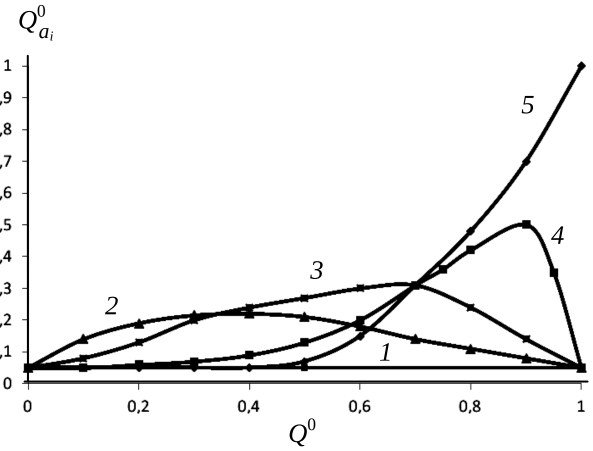


Рис. 1. Доля покрытия поверхности по числу соседей в основной ячейке: *1* – с 0 соседями; *2* – с 1 соседом; *3* – с 2 соседями; *4* – с 3 соседями; *5* – с 4 соседями

Fig. 1. Share surface coverage by the number of neighbor in the basic cell: *1* - 0 neighbors, *2* - 1 neighbor, *3* – 2 neighbors, *4* – 3 neighbors, *5* – 4 neighbors

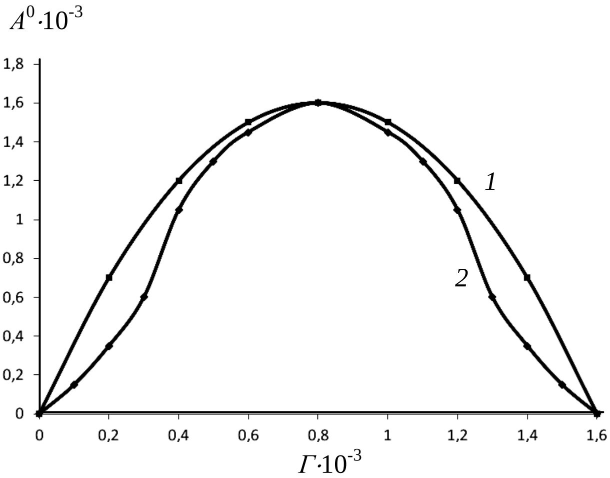


Рис. 2. Общая активность A^0·в зависимости от величины адсорбции Γ (число адсорбированных частиц в основной ячейке): *1* – теория, *2* – эксперимент

Fig. 2. Total activity A^0 depending on the value of adsorption: *1* – theory, *2* – experiment

На рис. 2 представлено, как с изменением величины адсорбции меняется количество вакантных узлов адсорбента, расположенных по соседству с адсорбированными молекулами. Как было отмечено, эти узлы можно рассматривать в качестве активных центров при адсорбции на них молекул газообразного компонента, бимолекулярной реакции (1). Видно, что активность достигает максимума при заполнении половины поверхности, причем активность в точке максимума равна общему числу узлов поверхности. Из рисунков видно хорошее соответствие теоретических и экспериментальных распределений. Это указывает на корректность использованной методики.

Приведенные результаты показывают, что даже при отсутствии межмолекулярного притяжения в слое адсорбтива в широком диапазоне степеней заполнения, большинство адсорбированных молекул связаны с кластерами.

Таким образом, распределения (5) и (10) можно использовать как приближение к распределениям частиц в реальных адсорбционных мономолекулярных слоях.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Товбин Ю.К.** Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука. 1990. 287 с.;
   Tovbin Yu.K. The theory of physical and chemical processes at the gas-solid interface. M.: Science. 1990. 287 p. (in Russian).
2. **Горбунов В.А., Мышлявцев А.В., Мышлявцева М.Д., Фефелов В.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 66-71;
   Gorbunov V.A., Myshlyavtsev A.V., Myshlyavtseva M.D., Fefelov V.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 66-71 (in Russian).
3. **Шимулис Р.И., Артюхов А.В.** // Физическая химия. 1996. Т. 70. № 8. С. 1494-1497;
   Shimulis R.I., Artyukhov A. V. // Physical chemistry. 1996. V. 70. N 8. P. 1494-1497 (in Russian).
4. **Евсевлеева Л.Г.** // Вестник ИрГТУ. 2011. № 1 (29). С. 156-160;
   Evsevleeva L.G. // Bulletin ISTU. 2011. N 1(29). P. 156-160 (in Russian).
5. **Кузьмин О.В.** Комбинаторные методы моделирования дискретных систем. Ирк. Гос. ун-т. 2006. 53 с.;
   Kuzmin O.V. Combinatorial methods for simulation of discrete systems. Irk. State. Univ. 2006. 53 p. (in Russian).
6. **Кузьмин О.В.** Обобщенные пирамиды Паскаля и их приложения. Н.: Наука. 2000. 291 с.;
   Kuzmin O.V. Generalized Pascal pyramids and their application. N.: Science. 2000. 291 p. (in Russian).
7. **Платонов М.Л.** Комбинаторные числа класса отображений и их приложения. М.: Наука. 1979. 152 с.;
   Platonov M.L. Combinatorial number of class maps and their application. M.: Science. 1979. 152 p. (in Russian).

Кафедра высшей математики

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 56 (3) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2013

УДК 547:544.424

З.Э. Байрамова, Х.А. Гаразаде, А.Г. Лютфалиев, М.Н. Магеррамов

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ КАРБОНОВЫХ И НЕКОТОРЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ 2-(ПИПЕРИДИН-1-ИЛ)-, 2-МОРФОЛИНОЭТАНОЛАМИ И N,N-ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИНОМ

(Бакинский государственный университет)
e-mail: xatire-qarazade@rambler.ru

Установлена возможность получения эфиров с достаточно высокими выходами этерификацией карбоновых и нефтяных кислот 2-морфолино-, 2-(пиперидин-1-ил)этанолами и N,N-диэтилэтаноламином в отсутствие катализатора.

Ключевые слова: карбоновые кислоты, нефтяные кислоты, 2-(пиперидин-1-ил)этанол, 2-морфолиноэтанол, N,N-диэтилэтаноламин, термическая этерификация, *пара*-толуолсульфокислота

Соединения, содержащие пиперидиновый и морфолиновый фрагменты проявляют высокую физиологическую активность и широко используются в медицине, фармакологии, а также как антимикробные присадки к смазочным маслам [1-3]. Между тем этерификация карбоновых кислот аминоспиртами в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов характеризуется низкими выходами эфиров и образованием побочных продуктов. При проведении реакции в присутствии таких кислотных катализаторов как серная и *пара*-толуолсульфокислоты необходимо промыть реакционную смесь водой, что приводит к образованию вредных сточных вод и потере целевых продуктов.

Учитывая вышеизложенное, в продолжении работ [4-7] нами изучена термическая этерификация карбоновых кислот и некоторых фракций нефтяных кислот 2-(пиперидин-1-ил)-, 2-морфолиноэтанолами и N,N-диэтилэтаноламином. Этерификация 2-(пиперидин-1-ил)-, 2-морфолиноэтанолами изучены более подробно. Реакция проводилась в двух вариантах. По первому варианту этерификация проводилась в стальной ампуле при температуре 120-130°С под парциальным давлением реакционной смеси. По второму варианту этерификация проводилась при температуре 120-130°С с постепенным выделением образующейся воды смесью толуола с *п*-ксилолом (схема).

Результаты опытов, проведенных в стальной ампуле показаны в таблице.

В случае проведения реакции в условиях выделения воды этерификация более подробно изучена 2-(пиперидин-1-ил)этанолом. Установлено, что при оптимальных условиях (температура 120-130°С, мольное соотношение кислоты к спирту 2:1, продолжительность реакции до прекращения выделения воды) выходы эфиров с карбоновыми кислотами C_3-C_5 и н.к. фр. 110-120°С/2 мм и 120-130°С/2 мм колеблются в пределах 75,9-90%. Практически одинаковые результаты получены и при этерификации 2-морфолиноэтанолом.

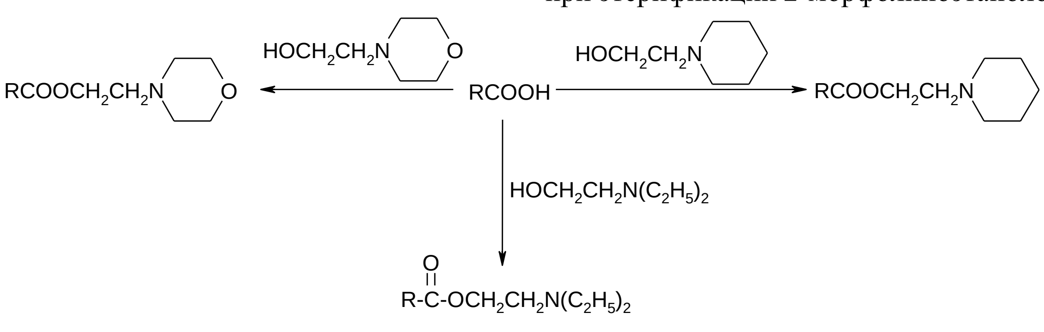


Схема
Scheme

Таблица

Этерификация карбоновых и некоторых фракций нефтяных кислот (2-пиперидин-1-ил)-, 2-морфолиноэтанолами и N,N-диэтилэтаноламином

Table. **Etherification of carboxylic and some fractions of oil acids by 2-(pyperidine-1-yl), 2-morpholine ethanols and N,N-diethylethanolamine**

Кислоты	Условия реакции			Выход эфиров, %
	T, °C	Мольное соотношение кислота:спирт	Продолжительность реакции, ч	
2-(пиперидин-1-ил)этанолом				
CH_3CH_2COOH	120	1,5:1	2	48,5
	120	2:1	2	67,4
	120	2,5:1	2	71,0
	120	2:1	4	85,4
	130	2:1	2	70,0
CH_3COOH	120	2:1	4	87,0
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	120	2:1	4	84,5
н.к. фр. 110-120°С/2 мм	120	2:1	4	76,8
н.к. фр. 120-130°С/2 мм	120	2:1	4	78,4
2-морфолиноэтанолом				
CH_3CH_2COOH	120	2:1	4	75,0
CH_3COOH	120	2:1	4	76,8
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	120	2:1	4	76,0
н.к. фр. 110-120 °С/2 мм	120	2:1	4	74,0
н.к. фр. 120-130 °С/2 мм	120	2:1	4	77,2
N,N-диэтилэтаноламином				
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	150	2:1	4	10
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	200	2:1	4	50

Необходимо отметить, что в отличие от 2-(пиперидин-1-ил)- и 2-морфолиноэтанолов с N,N-диэтилэтаноламином этерификация проходит значительно менее эффективно и только при более высокой температуре (200°С) выход соответствующего эфира с валериановой кислотой достигает 50%. Этот факт вероятно объясняется большей экранированностью атомов азота в 2-(пиперидин-1-ил)- и 2-морфолиноэтанолах из-за кресловидной конформации пиперидинового и морфолинового фрагментов, вследствие чего они не могут участвовать в образовании водородной связи, приводящей к уменьшению электронной плотности у атома кислорода ОН группы.

Структуры полученных соединений подтверждены данными ЯМР-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кудобин Л.В.** Смазочно-охлаждающие технологические средства и их применение при обработке резанием. М.: Химия. 2006. 544 с.;
   Kudobin L.V. Lubricant-cooling technological means and its application in machining. M.: Khimiya. 2006. 544 p. (in Russian).
2. **Кугультинов С.Д., Ковальчук А.В., Портнов И.И**. Обработка резанием материалов, применяемых в ракетостроении. М.: МГИУ. 2008. 180 с.;
   Kugultinov S.D., Kovalchuk A.V., Portnov I.I. Machining materials used in missile production. M.: MSIU. 2008. 180 p. (in Russian).
3. **Машковский М.Д.** Лекарственные средства. М.: Новая волна. 2002. 385 с.;
   Mashkovskiy M.D. Medicines. M.: New wave. 2002. 385 p. (in Russian).
4. **Магеррамов М.Н**. // ЖПХ. 1995. Т. 68. Вып. 2. С. 335-337;
   Magerramov M.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1995. T. 68. V. 2. P. 335-337 (in Russian).
5. **Махмудова Х.А., Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 3. С. 32-34;
   Makhmudova Kh.A., Magerramov A.M., Magerramov M.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 3. P. 32-34 (in Russian).
6. **Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Махмудова Х.А., Ализаде Г.И.** // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 8. С. 1324-1328;
   Magerramov A.M., Magerramov M.N., Makhmudova Kh.A., Alizade G.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2005. T. 78. V. 8. P. 1324-1328 (in Russian).
7. **Байрамова З.Э., Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Алиев И.А., Лютфалиев А.Г., Гаразаде Х.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 115-120;
   Baiyramova Z.E., Magerramov A.M., Magerramov M.N., Aliev I.A., Lyutfaliev A.G., Garazade Kh.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 115-120 (in Russian).

Кафедра органической химии

УДК 541.8

И.А. Ходов, Р.С. Кумеев, М.Ю. Никифоров, В.А. Голубев, Г.А. Альпер, М.А. Крестьянинов

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ГЕОМЕТРИЯ ПАРАЦЕТАМОЛА В ДМФА-D6 ПО ДАННЫМ 2D NOESY ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

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

Метод двумерной ЯМР спектроскопии NOESY применен к изучению пространственной структуры N-(4-гидроксифенил)ацетамида (парацетамола). Получены эффективные межпротонные расстояния для парацетамола в диметилформамиде. Определены наиболее вероятные конформации парацетамола в растворе путем сравнения с результатами квантовомеханических расчетов.

Ключевые слова: двумерная спектроскопия ЯМР, спектроскопия ЯМР ^{1}Н, пространственная структура, конформационный ЯМР-анализ, разработка лекарственных препаратов

ВВЕДЕНИЕ

Полиморфизм лекарственных соединений влияет на биологическую активность и играет важную роль в производстве фармацевтических препаратов. Полиморфные формы одного соединения могут иметь различные физико-химические и механические свойства. Ключевыми среди этих свойств являются растворимость, мембранная проницаемость, абсорбция, химическая и метаболическая устойчивость, а также токсичность. Многие из этих свойств, в значительной мере, связаны с молекулярной структурой соединений и их способностью существовать в разных конформационных формах.

Парацетамол (ацетаминофен, N-(4-гидроксифенил)ацетамид, $C_8H_9O_2N$) является одним из наиболее широко применяемых во всем мире лекарственным средством, обладающим анальгетическими и антипиретическими свойствами. Известны, по крайней мере, три полиморфные модификации парацетамола [1-3]. Признанным методом изучения конформационного состояния молекул в растворах является ЯМР 2D-NOESY [4,5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На спектрометре ЯМР Bruker AVANCE III 500 выполнены двумерные эксперименты NOESY растворов парацетамола в ДМФА - D6, близких к насыщению (5,016М). 2D-спектры получали в фазочувствительном режиме, 512 точек в F2 и 1024 – в F1. Интегрирование сигналов проводилось при помощи стандартного программного обеспечения Bruker TopSpin спектрометра ЯМР. Время смешивания τ_m составляло 0.3, 0.45, 0.6, 0.75, 0.9 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методика определения межъядерных расстояний для различных пар протонов в молекуле основывается на существовании сильной зависимости константы скорости кросс-релаксации σ_{ij} от расстояния r_{ij} между взаимодействующими ядерными спинами. Обычно такая зависимость просто аппроксимируется формулой $\sigma_{ij} \sim 1/r_{ij}^6$, и тогда межъядерные расстояния определяются в соответствии с формулой:

$$r_{ij} = r_0\left(\sigma_0/\sigma_{ij}\right)^{\frac{1}{6}}, \qquad (1)$$

где величины r_0, σ_0 относятся к некоторой паре протонов, выбранной для калибровки; при этом расстояние r_0 предполагается известным из какого-либо независимого источника.

Однако для малых конформационно нежестких молекул, таких как парацетамол, особую актуальность приобретает проблема возможно более точного определения межъядерных расстояний для получения информации об относительной населенности различных конформеров. Этой цели можно достичь как за счет более корректной интерпретации 2D NOESY эксперимента, так и за счет учета анизотропии вращательного движения молекулы.

На основе полученных зависимостей эффективные межпротонные расстояния для групп эквивалентных спинов I и S определяются по обычным формулам [6]:

$$r_{ij}^{eff} = \left[\frac{1}{n_I n_S}\sum_{ij}\frac{1}{r_{ij}^6}\right]^{-\frac{1}{6}}, \qquad (2)$$

где n_I – число эквивалентных спинов в молекулярной группе i, а при рассмотрении случая анизотропии вращения (взаимодействия с протонами метильной группы) используется соотношение [6]:

$$r_{ij}^{eff} = \left[\frac{1}{5}\sum_{n=-2}^{2}\left|\frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\frac{Y_{2n}\left(\Phi_i^{mpl}\right)}{r_{I_iS}^3}\right|^2\right]^{-1/6} \qquad (3)$$

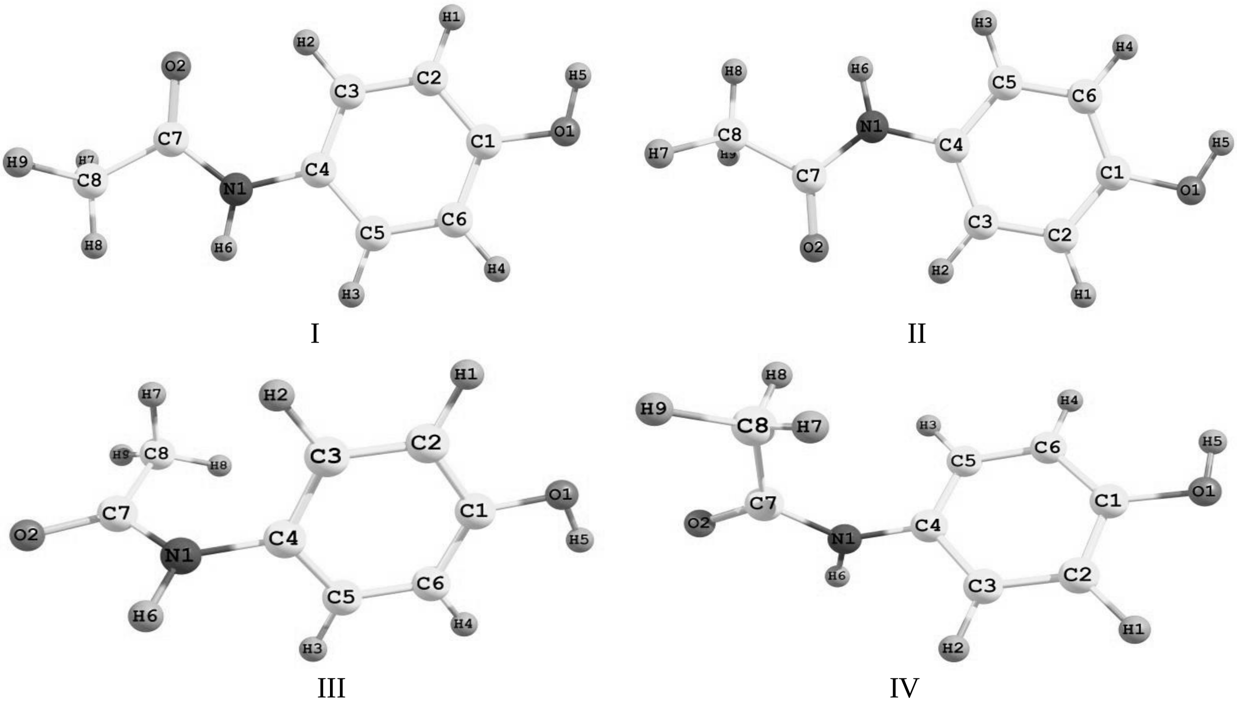


Рис. Устойчивые конформации парацетамола
Fig. Stable conformations of paracetamol

Таблица

Экспериментальные и расчетные данные межпротонных расстояний парацетамола в ДМФА-D6
***Table.* The experimental and calculated data of interproton distances of paracetamol in DMF-D6 solution**

Протонные пары	Экспериментальные межпротонные расстояния, Å	Расчетные межпротонные расстояния для различных конформаций, Å			
		I	II	III	IV
H2,3-H6	2.60±0,05	2.52	2.52	2.99	2.99
H6-H7,8,9	2.87±0,08	2.73	2.73	3.98	3.98
H7,8,9-H2,3	4.11±0,09	4.99	4.99	3.53	3.53

Ключевые кросс-пики, однозначно наблюдаемые в двумерных спектрах парацетамола в ДМФА – это хорошо разрешенные кросс-пики между спиновыми системами H6-H7,8,9, H2,3-H6, H7,8,9-H2,3 H1,4-H5. В качестве калибровочного расстояния выбрано эффективное расстояние H1,4-H5, которое одинаково для всех возможных конформаций I-IV (рисунок). Заметим, что расстояние между протонами бензольного кольца H2,3-H1,4 не подходит для калибровки из-за артефактов, наблюдаемых в NOE интенсивностях [8].

С целью установления наиболее вероятных конформаций парацетамола в ДМФА были проведены квантовохимические расчеты в различных возможных конформационных состояниях с использованием методов оптимизации энергии B3LYP в базисах aug-CC-pVTZ. В таблице приведены экспериментальные и расчетные величины межпротонных расстояний для конформаций парацетамола в растворе ДМФА-D6.

Сравнение результатов двумерного ЯМР эксперимента NOESY с квантовохимическими расчетами убедительно свидетельствует в пользу преобладания в DMFA-D6 конформаций I и II.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ (грант № 12-03-00775-а).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Haisa M., Kashino S., Maeda H.** // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1974. V. 30. P. 2510–2512.
2. **Drebushchak T.N., Boldyreva E.V.** // Z. Kristallogr. 2004. V. 219. N 8. P. 506–512.
3. **Peterson M.L., Morissette S.L., McNulty C., Goldsweig A., Shaw P., LeQuesne M., Monagle J., Encina N., Marchionna J., Johnson A., Gonzalez-Zugasti J., Lemmo A.V., Ellis S.J., Cima M. J., Almarsson Ö.** // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 37. P. 10958–10959.
4. **Butts C.P., Jones C.R., Towers E.C., Flynn J.L., Appleby L., Barron N.J.** // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. N 1. P. 177-184.
5. **Никифоров А.Ю., Кумеев Р.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 46-48;
Nikiforov A.Yu., Kumeev R.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 46-48 (in Russian).
6. **Gadiev T.A., Khairutdinov B.I., Shaikhutdinov R.A., Karatayeva F. Kh., Aganov A.V., Klochkov V.V.** // J. Appl. Magn. Reson. 2003. V. 25. N 2. P. 347 – 352.
7. **Tropp J.J.** // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 11. P. 6035.
8. **Butts C.P., Jones C.R., Harvey J.N.** // Chem. Commun. 2011. V. 47. N 4. P. 1193 – 1195.

УДК 537.525, 677.051

Ю.В. Титова*, В. Г. Стокозенко*, Е.В. Гарасько, Е.Л. Алексахина****

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ СИСТЕМЕ НА БАКТЕРИЦИДНЫЕ И АНТИФУНГАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА

(*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН,
** Ивановская государственная медицинская академия)
e-mail: jvt@isc-ras.ru, vgs@isc-ras.ru

Изучалось бактерицидное и антифунгальное действие газового разряда, возбуждаемого в объеме электролита на помещенное в раствор льняное волокно. Показано, что обработанное в этой плазменно-растворной системе и хранившееся в течение 30 дней волокно не обладает бактерицидными свойствами, но проявляет частичную антифунгальную активность по отношению к грибам Candida albicans.

Ключевые слова: газовый разряд, плазменно-растворная система, антифунгальная активность

В настоящее время широко исследуются возможности применения газовых разрядов различного типа для стерилизации токопроводящих растворов и помещаемых в них объектов. В частности, в работах [1,2] было изучено угнетающее воздействие тлеющего и диафрагменного (переменного тока) газовых разрядов атмосферного давления на аспорогенные микроорганизмы Escherichia coli M-17. Микробиологическими исследованиями штаммов тест-культуры было выявлено, что полная стерильность растворов в зависимости от экспозиции, типа и интенсивности разряда, природы стерилизуемого объекта, концентрации и природы бактериальной культуры достигается за 1−20 мин.

Целью данной работы было исследование бактерицидного и антифунгального действия одной из разновидностей диафрагменного разряда на помещаемое в раствор электролита льняное волокно.

Для исследования использовали суровое короткое льняное волокно. Плазменно-растворную обработку его проводили в стеклянном реакторе, схема которого приведена в [3−5]. Разряд возбуждался на срезах вертикально погруженных в раствор трубок, в которые помещены электроды. Электроды изготавливались из графитовых стержней диаметром 6 мм, их помещали в стеклянные трубки внутренним диаметром 8 мм. Расстояние от торца электрода до среза трубки было 2 мм. В качестве электролита использовали раствор NaOH с концентрацией 0.4 г/л (0.01 М). Объем раствора был 800 мл, температура 100°С, ток разряда – 200 мА, время обработки – 10 мин. Навеска волокна составляла 3 г. Обрабатываемый материал помещали в нагретый до 90° С раствор, который перемешивали при помощи магнитной мешалки.

Микробиологические исследования проводили через 30 дней после обработки волокна. В качестве тест-культур использовали: стафилококк *Staphylococcus aureus*, кишечную палочку *Escherichia coli* и грибы *Candida albicans*. Микробиологические исследования проводили на жидких и плотных питательных средах [6]. В качестве образцов сравнения использовали льняное волокно суровое без обработки, химически модифицированное, а также волокно, отбеленное по традиционной и усиленной технологиям [7].

Было установлено, что все исследуемые образцы не проявляли антимикробной активности. На плотных питательных средах зоны задержки роста тест-бактерий *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* вокруг исследуемых образцов не выявлены. Результаты испытаний образцов в жидких питательных средах подтвердили результаты, полученные на плотных питательных средах с последующим высевом.

Что касается тест-культуры *Candida albicans* (рисунок), то оказалось, что разрастание гриба на плотной питательной среде на образцах льняного волокна после обработки в плазменно-растворной системе было ниже (56%), чем для остальных тестируемых образцов (100%). Поскольку исследовавшиеся образцы хранились с момента разрядного воздействия до проведения микробиологических тестов длительное время, это означает, что в процессе плазменно-растворной обработки в структуре волокна произошли устойчивые изменения, обусловившие частичное подавление разрастания на нем тест-культуры грибов рода *Candida*.

В работах [3−5] было показано, что использование обработки разрядом, возбуждаемым в объеме раствора электролита, для делигнификации лубяных волокон приводит к существенному

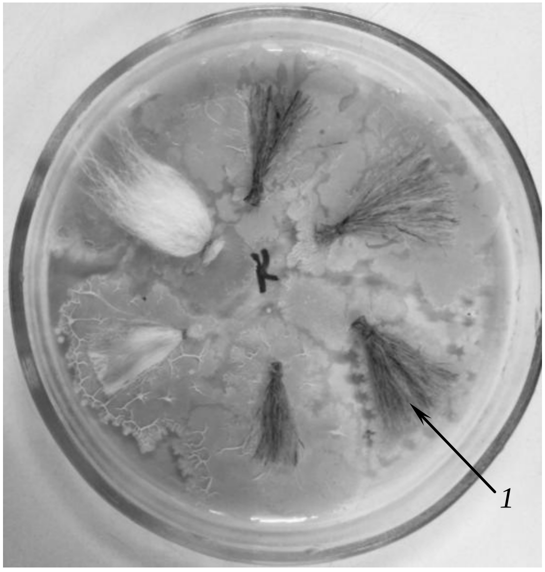


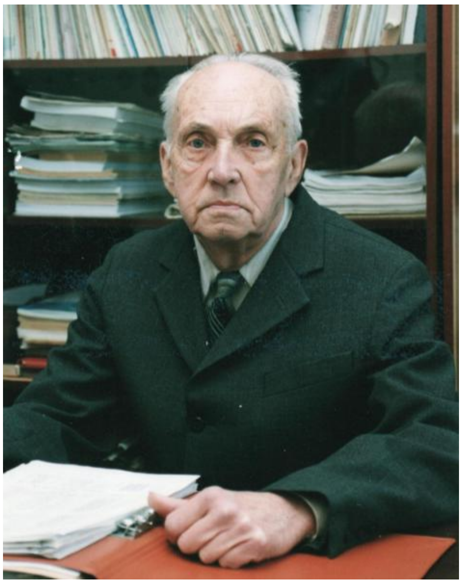
Рис. Рост тест-культуры *Candida albicans* на плотной питательной среде: *1* – образец льняного волокна, обрабатывавшегося в плазменно-растворной системе
Fig. *Candida albicans* test culture on dense growth medium: *1* - the sample of flax fiber after the treatment in plasma-solution system

повышению эффективности процесса удаления лигнина из волокна за счет его окисления при взаимодействии активными частицами, генерируемыми в плазменно-растворной системе. Лигнин льна представляет собой природный полимер, основу которого составляют фенилпропановые звенья [8], связанные между собой простыми эфирными и углерод-углеродными связями. При окислении лигнина в плазменно-растворной системе в структуре волокна образуются фенольные соединения различного состава [9], видимо, они и являются агентами, замедляющими рост *Candida albicans.* Полученные в результате настоящего исследования результаты могут иметь существенное практическое значение: именно в цехах мокрой переработки льна у работников наблюдаются грибковые заболевания и, в частности, кандидозы. Использование плазменно-растворной обработки может не только повысить эффективность модифицирования лубяных волокон, но и улучшить условия труда на текстильных предприятиях.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Стройкова И.К., Максимов А.И**. // Электронная обработка материалов. 2002. № 6. С. 43-46;
   Stroikova I.K., Maximov A.I. // Elektronnaya Obrabotka Materialov. 2002. N 6. P. 43-46 (in Russian).
2. **Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В**. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260-278;
   Zakcharov A.G., Maximov A. I., Titova Yu.V. // Russ. Chem. Reviews. 2007. V. 76. N 3. P. 260-278.
3. **Титова Ю.В., Стокозенко В.Г., Конычева М.В., Максимов А.И**. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 110-113;
   Titova Yu.V., Stokozenko V.G., Konycheva M.V., Maximov A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. T. 52. N 7. C. 110-113 (in Russian).
4. **Титова Ю.В., Стокозенко В.Г., Неманова Ю.В., Максимов А.И**. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 46. № 5. С. 412-416;
   Titova Yu.V., Stokozenko V.G., Nemanova Yu.V., Maximov A.I. // Khimiya Vysokikh Energiy. 2011. V. 46. N 5. P. 412-416 (in Russian).
5. **Titova Yu.V., Stokozenko V.G., Maximov A.I. //** IEEE Transactions on Plasma Science. 2010 V. 3. N 4. P. 933-936.
6. **Гарасько Е.В., Шиляев Р.Р., Алексеева О.В., Чуловская С.А**. // Вестник Ивановской медицинской академии. 2009. Т. 14. № 2. С. 21–24;
   Garasko E.V., Shilyaev R.R., Alekseeva O.V., Tchulovskaya S.A. // Vestn. Ivan. Med. Acad.. 2009. T. 14. N 2. C. 21–24 (in Russian).
7. **Губина С.М., Стокозенко В.Г**.// Текстиль. 2004. № 5. С. 29-30;
   Gubina S.M., Stokozenko V.G // Tekstil. 2004. N 5. C. 29-30 (in Russian).
8. **Fengel D., Wegener G.** // Wood. Walter de Gruer. Berlin – New York. 1984. 616 p.
9. **Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б**.// Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 1029-1050;
   Demin V. A., Shereshovetz V.V., Monakov Yu.B. // Russ. Chem. Reviews. 1999. V. 68. N 11. P. 1029-1050.

АЛЕКСЕЙ КОНСТАНТИНОВИЧ КРИВЦОВ



28 января 2013 г. исполнилось 90 лет со дня рождения и 65 лет со дня начала трудовой деятельности доктора технических наук, профессора Ивановского государственного химико-технологического университета Алексея Константиновича Кривцова.

Алексей Константинович поступил в Ивановский химико-технологический институт в 1940 г., в августе 1941 г. прервал учебу в связи с призывом в действующую армию. Возобновил учебу, демобилизовавшись в 1944 г. После завершения обучения был оставлен работать в институте старшим лаборантом кафедры электротехники.

В студенчестве его занимали проблемы качества гальванических покрытий. Выполненные в те годы проф. Г.Т. Бахваловым работы показали перспективность применения в гальванотехнике реверсирования тока. Они и привели пытливого 25-летнего инженера к идее электронного регулирования процесса реверсирования, что позволило бы чисто электрическим путем воздействовать на качество гальванического осадка. Его замыслы с пониманием были восприняты Леонидом Леонидовичем Кузьминым, аспирантом которого в ноябре 1948 г. становится молодой исследователь. За три года напряженного труда была создана методика измерения потенциала при пульсирующем токе, разработана и построена специальная измерительная аппаратура и импульсный источник тока, позволившие изучать кинетику катодного осаждения металлов в нестационарных условиях. Результаты исследований стали фундаментом диссертации: «Осаждение металлов при пульсирующем токе», защищенной Алексеем Константиновичем в 1952 г. В ней впервые изложены основы теории импульсного электролиза, была показана возможность получения качественных никелевых покрытий из кислых электролитов, загрязненных ионами положительных металлов. Она дала начало новому направлению в гальванотехнике – «нестационарному электролизу», которое успешно развивалось многочисленными учениками Алексея Константиновича. Использование новых подходов позволило получить зеркально блестящий сплав никеля с медью, пермаллоевую фольгу толщиной более 100 мкм, тонкомерную медную электролитическую фольгу, безградиентные тонкие магнитные пленки. Нестационарные электрические режимы позволили наносить гальванические покрытия из сплавов металлов группы железа с вольфрамом, с содержанием тугоплавкого компонента до 50%. Эти разработки были внедрены на ведущих предприятиях электронной промышленности Рязани, Новосибирска, Зеленограда.

С 1957 г. Кривцов А.К. работает на вновь организованной кафедре технологии электровакуумных материалов, где читает курс радиотехники, принимает участие в создании лабораторного оборудования, не выпускавшегося промышленностью. В 1966 году он становится заведующим кафедрой ХТЭВМ. Все это десятилетие, несмотря на организационные трудности и занятость методической работой, он продолжал исследования процессов нестационарного электролиза. В 1973 году Кривцов А.К. защитил докторскую диссертацию на тему «Исследование процесса электролитического осаждения металлов периодическим током». Эта работа подвела итог двадцатилетних исследований и закрепила приоритет Ивановских электрохимиков в области нестационарного электролиза.

В 1974 г. А.К. Кривцов был избран заведующим кафедрой электротехники, которую возглавлял 15 лет. В этот период происходит оснащение кафедры новым лабораторным оборудованием, перевод лабораторного практикума на фронтальный метод, внедрение в учебный процесс компьютерной техники, разработка обучающих и контролирующих программ. Сотрудниками кафедры под руководством А.К. Кривцова в эти годы созданы технологии нанесения сплавов вольфрам-никель и вольфрам-кобальт на внутреннюю поверхность гребешковых камерных анодов мощных генераторных ламп, испытаны новые устойчивые электролиты для нанесения легкоплавких припоев. Пилотная партия тонкомерной медной фольги, полученная в опытном производстве Государственного института цветных металлов, по технологии, предложенной коллективом, возглавляемым А.К. Кривцовым, по качеству превосходила импортную. По результатам исследований, выполненных под его руководством, опубликовано около 150 статей и тезисов докладов, коллективная монография «Нестационарный электролиз», получено более десяти авторских свидетельств, защищено 12 кандидатских диссертаций. Алексей Константинович Кривцов был научным консультантом по двум докторским диссертациям. Разработанный им источник периодического тока, экспонировавшийся на ВДНХ СССР, отмечен серебряной медалью. Его работы в области нестационарного электролиза нашли международное признание. В 1975 г. он был приглашен в Чехословакию, а в 1986 г. – в Болгарию, где знакомил ученых-электрохимиков с возможностями нового технологического направления.

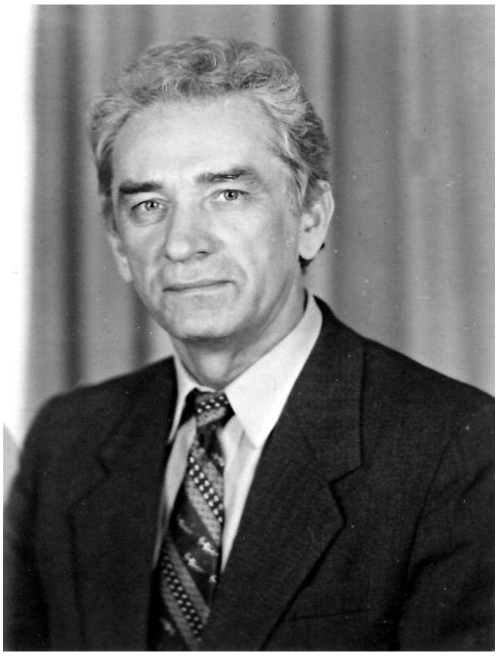
Участник Великой Отечественной войны, А.К. Кривцов награжден орденом Отечественной войны второй степени и одиннадцатью медалями СССР и Российской Федерации.

Алексей Константинович Кривцов - известный электрохимик, талантливый педагог и методист, председатель Совета ветеранов, председатель экспертной комиссии университета и член специализированного Совета по защите докторских диссертаций - встречает свой двойной юбилей полным творческой энергии, идей и огромным желанием щедро делиться своим талантом с учениками и коллегами.

С юбилеем Вас, дорогой учитель, коллега и друг, бодрости Вам и здоровья! Многие Вам лета!

Редколлегия журнала «Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология», ученики и коллеги

К 75-ЛЕТИЮ ЛЬВА НИКОЛАЕВИЧА МИЗЕРОВСКОГО



13 февраля 2013 г. исполнилось 75 лет Льву Николаевичу Мизеровскому – доктору химических наук, профессору, главному научному сотруднику Института химии растворов Российской академии наук (ИХР РАН).

Окончив в 1963 г. Ивановский химико-технологический институт по специальности «Технология химических волокон», Л.Н. Мизеровский поступает в аспирантуру, которую успешно заканчивает и в 1967 г. защищает кандидатскую диссертацию. В течение 10 лет он работает на кафедре технологии химических волокон сначала в должности старшего преподавателя, а затем доцента, большое внимание уделяя подготовке специалистов для промышленности химических волокон и научным исследованиям кинетики и термодинамики полимеризации капролактама и структурно-химического модифицирования волокнообразующих полимеров. С 1976 г. Л.Н. Мизеровский трудится в Ивановском научно-исследовательском институте пленочных материалов и искусственных кож технического назначения (ИвНИИПиК) в должности заместителя директора по научной работе. Здесь им развиваются новые научные направления, связанные с прогнозированием устойчивости резин к воздействию агрессивных сред, разработкой новых видов декоративно-отделочных материалов и материалов специального назначения для военной и космической техники. Не прерывается связь Л.Н. Мизеровского с родной кафедрой, а его исследования по проблемам синтеза волокнообразующих полиамидов и их химического модифицирования получают новое развитие. Результатом научной деятельности этих лет явилась успешная защита им в 1983 г. докторской диссертации.

Стремление к познанию нового, жизненный опыт, талант настоящего ученого предопределили переход Л.Н. Мизеровского в 1987 г. в Институт химии неводных растворов АН СССР. Организованная им лаборатория физической химии растворов полимеров достигла значительных успехов как в области фундаментальных исследований кинетики и термодинамики процессов растворения жидкостей и их паров в линейных полимерах и синтеза жидкокристаллических полиэфиров, так и в решении прикладных задач – разработки физико-химических основ формирования пористо-фибриллярной структуры синтетического аналога натуральной кожи.

Педагогическая деятельность Л.Н. Мизеровского, которую он не прерывает ни на минуту, была по достоинству оценена. В 1991 г. ему присвоено ученое звание профессора.

В 1994 г. Л.Н. Мизеровский возглавил кафедру технологии химических волокон Ивановской государственной химико-технологической академии. В должности заведующего кафедрой Л.Н. Мизеровский проводит большую работу по ее реконструкции и оснащению современным научным и технологическим оборудованием с целью совершенствования учебного процесса и научных исследований, позволяющих поставить на качественно новую ступень подготовку специалистов для промышленности химических волокон.

В 1998 г. Л.Н. Мизеровский с группой ученых удостаивается премии Правительства Российской Федерации за создание технологии производства синтетической кожи нового поколения на базе отечественных химических материалов.

В 2000 г. Л.Н. Мизеровский полностью сосредоточивает свой научный и педагогический потенциал на работе в ИХР РАН, одновременно оставаясь профессором-консультантом кафедр ТХВ и КМ, ХиТ ВМС Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) и научным руководителем нового этапа в химии и технологии синтеза полиамида-6 (ПА-6) – создания теоретических основ и разработки аппаратурно-технологического оформления процессов получения ПА-6 в расплаве и твердой фазе.

Л.Н. Мизеровским опубликовано около 300 работ в отечественных и зарубежных научных изданиях, получено 30 авторских свидетельств и патентов, написана одна монография. При его активном участии в качестве научного консультанта защищены две докторские диссертации и под его руководством подготовлено тринадцать кандидатов наук. Он входит в состав редакционных коллегий журналов «Химические волокна» и «Известия вузов. Химия и химическая технология», является членом советов по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук в ИХР РАН и ИГХТУ.

Любимый и уважаемый учениками, прекрасный педагог, замечательный ученый, обаятельный и скромный человек, Лев Николаевич Мизеровский пользуется заслуженным авторитетом в научной и педагогической среде и у работников промышленности химических волокон. У профессора Мизеровского еще много научных замыслов и творческих сил. Пожелаем ему сохранить крепкое здоровье и активность еще на долгие годы и осуществить все задуманное.

Коллективы кафедр ТХВ и КМ и ХиТ ВМС ИГХТУ,
Редколлегия журнала «Известия вузов.
Серия «Химия и химическая технология»

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Х И М И Я
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПЕРСОНАЛИИ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 56 (3) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2013

C O N T E N T 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)

SHORT COMMUNICATIONS

PERSONALS

A B S T R A C T S

O.G. KARMANOVA, P.P. MUKOVOZ, V.O. KOZMINYKH, E.N. KOZMINYKH

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 2,3-*BIS*-(2-OXOALKYLIDENE)- TETRAHYDRO-1,2,3,4-QUINOXALINES

The 2,3-bis-(2-oxoalkyliden)-tetrahydro-1,2,3,4-quinoxalines were obtained with the condensation of alkyl methyl ketones with diethyl oxalate and 1,2-diaminobenzene. Using spectral methods the four izomeric forms were revealed. Structure peculiarities of synthesized compounds are discussed.

Key words: 2,3-*bis*-(2-oxoalkylidene)-tetrahydro-1,2,3,4-quinoxaline, alkyl methyl ketones, 1,2-diaminobenzene, one-pot synthesis

A.G. BUBNOV, S.A. BUIYMOVA, V.I. GRINEVICH, N.I. ZHURAVLEVA

ASSESSMENT OF DETRIMENT TO POPULATION HEALTH BECAUSE OF CHEMICAL POLLUTION OF WATER AND FOOD STUFFS

The information on the discrepancy of quality of some food stuffs to regulatory requirements was presented for meat and milk products produced on four agricultural enterprises of Ivanovo and Kostroma regions as an example as well as the water from springs located in the Ivanovo and Kokhma cities of Ivanovo region. The assessment of risk value and expected reduction of life time of the population was carried out. The methodology of assessment of economic detriment caused to the health of the population from the consumption of these products was offered.

Key words: economic detriment, health risk, meat and milk products, water quality, spring

M.Z. ZARIFYANOVA, I.SH. KHUSNUTDINOV, I.V. ARISTOV, P.I. GRYAZNOV, S.D. VAFINA, A.V. KONSTANTINOVA

OIL SULFOXIDES. MESSAGE 1. ESTABLISHING CORRELATION DEPENDENCE OF CHARGE ON OXYGEN ATOM OF EXTRACTANT AND ITS EXTRACTION ABILITY ON BASE OF QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

The charges on the atoms in the molecules of acetophenone, tributyl phosphate, cyclic sulfoxides were calculated with methods of quantum-chemical calculations of MNDO and B3LYP/6-31G(d,p). It was shown that the molecules of cyclic sulfoxides have the highest value of negative charge on the oxygen atom. Correlation dependence between the charge on the oxygen atom of the extractant and its extraction ability was established.

Key words: quantum-chemical calculation, active atom charge, extraction ability, sulfoxides, molybdenum

O.V. GRECHIN, P.R. SMIRNOV, V.N. TROSTIN

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF LANTHANUM CHLORIDE AND NITRATE

The interpretation of the X-ray diffraction data are presented for aqueous solutions of chloride and nitrate of lanthanum in wide concentrations range. The origin of small-angle maxima of intensity are explained by manifestation of inter ionic distances which sequentially changing their contributions at dilution.

Key words: lanthanides aqueous solutions, structure, X-ray diffraction analysis, small angle peaks, radial distribution functions

V.V. YASINETSKIY, V.A. OGORODNIKOV, Yu.V. MATVEIYCHUK

INVESTIGATION OF THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROXOCOMPOUNDS OF ZINC

Thermolysis of zinc carbonate hydroxide, amorphous and crystalline zinc hydroxide was studied by TG/DTA, DSC and in addition - by FT-IR spectroscopy. The decomposition minimum temperature, the heat effects was determined which is of practical importance in the development of methods for producing zinc oxide.

Key words: zinc hydroxide, zinc carbonate hydroxide, FT-IR spectroscopy, thermogravimetry, calorimetry

O.V. MALKOVA, V.G. ANDRIANOV

KINETICS OF ALKYL PHENYL DERIVATIEVES COMPLEXATION OF PORPHYRINS WITH ZINC ACETATE IN ACETONITRILE

The kinetics of porphyrin derivatives complexation with alkyl -groups in different positions of phenyl rings in acetonitrile (AN) - $Zn(Ac)_2$ solutions at 298-318 K were studied. The constants of complexation of these porphyrins were determined. The kinetic parameters of the process (k_v, E_a, ΔS) for coordination reaction of porphyrins with $Zn(Ac)_2$ in AN were calculated.

Key words: alkyl phenyl porphyrin, complexation, acetonitrile, zinc acetate

A.E. BERDIEV, I.N. GANIEV, S.S. GULOV, M.M. SANGOV

OXIDATION KINETICS OF AK7M2 ALLOY DOPED WITH GERMANIM IN SOLID STATE

Kinetics of oxidation of AK7M2 alloy doped with germanium with the air oxygen was studied by thermo gravimetric method. It was shown that oxidation of alloys obeys to the parabolic law. As products of allow oxidation the phases of SiO_2 and GeO_2 were detected along with γ-Al_2O_3.

Key words: AK7M2 alloy, germanium, thermo gravimetrical method, oxidation kinetics, oxidation rate, activation energy

G.R. GURBANOV

STUDY OF SECTIONS OF $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ AND $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ OF GeTe-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3 QUASI TRIPLE SYSTEM

For the first time, phase equilibria for $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ and $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$ systems were investigated with the X-ray analysis, micro hardness and density on poly thermal sections of $GeSbBiTe_4$-$GeSb_4Te_7$ и $GeSbBiTe_4$-$Ge_2Sb_2Te_5$, which are quasi binary and partially quasi binary sections. On the base of initial components into sections the areas of solid solutions were determined. On the base of studies of temperature dependences of some electrical-physical parameters of $GeSbBiTe_4$ compound and solid solution of $(GeSb_4Te_7)_x(GeSbBiTe_4)_{1-x}$ it was established that alloys are refered to semi conductors of n-type.

Key words: physical and chemical analyses, phase equilibria, GeTe-Sb_2Te_3-Bi_2Te_3 system, chemical transport reactions

M.D. PLOTNIKOVA, A.B. SHEIN

CORROSION INHIBITION OF LOW-CARBON STEEL IN ACID AND NEUTRAL MEDIA

The results of investigation of influence of some inhibitive compositions on electrochemical and corrosion behavior of steel St3 in acidic and neutral media by means of weight-loss, polarization and impedance methods are presented. Impedance spectra were described by equivalent circuits taking into consideration the inhibitive films on electrode surface. It has been shown that the investigated compositions are more effective in acidic media as compared with neutral media.

Key words: corrosion, inhibitor, protective action, impedance

B.I. KASHKAROV, S.N. YASHKIN, A.A. SVETLOV

DETERMINATION OF DISPERSION COMPONENT OF SURFACE FREE ENERGY OF MOLECULAR CRYSTALS OF FULLERENE C_{60}

With the method of inverse gas chromatography under conditions of extremely low concentrations of adsorbate in the gas phase at different temperatures the values of dispersion component of surface free energy, entropy, and heats of adsorption of n-alkanes on the C_{60} molecular crystals were determined. The values obtained were compared with those for graphitized thermal carbon black.

Key words: adsorption, fullerene molecular crystals, carbon adsorbents, surface free energy, free energy dispersion component, adsorption heat, adsorption entropy, ideal gas two-dimensional model

N.S. BORISOVA, I.P. KOROLYOVA, Yu.S. ZIMIN, A.R. GIMADIEVA, A.G. MUSTAFIN

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF URACILS INTERACTION WITH APPLE PECTIN AND ITS OXIDATION PRODUCTS

The complexation of apple pectin and low molecular weight products of its oxidation with uracils was studied by the ultraviolet spectrophotometric method in an aqueous medium. The composition of complexes was determined and their stability constants were calculated. The influence of the substituents nature in the molecule of 6-methyluracil on the stability of the forming complexes was studied.

Key words: complex formation, apple pectin, uracil and its derivatives, stability constant, UV-spectroscopy

A.V. SOLOMONOV, E.V. RUMYANTSEV, B.A. KOCHERGIN, E.V. ANTINA

SPECTRAL STUDY ON INTERACTION OF ASCORBIC ACID WITH ALBUMEN AND ITS BILIRUBIN COMPLEX

Using electronic absorption and fluorescence emission spectroscopy the interaction of ascorbic acid (ASC) with albumen (BSA) and its macromolecular complex with bilirubin (BR·BSA) was investigated. The interaction between proteins and ASC is provided by static quenching of fluorescence and has a predominantly hydrophobic character. The numerical values of binding constants of ASC·BSA and BR·BSA were $2.2 \cdot 10^4$ and $1.5 \cdot 10^4$ l/mol, respectively. The average distance between the donor (protein) and acceptor (ASC) was 1.67 and 2.07 nm, respectively. Synchronous fluorescence spectroscopy analyzes allowed to study the influence of ASC on the conformational changes of protein molecules.

Key words: bilirubin, ascorbic acid, bovine serum albumen, electronic spectroscopy, synchronous and emission fluorescence, fluorescence quenching, Stern-Volmer equation, Förster’s theory

Ya.O. MEZHUEV, Yu.V. KORSHAK, M.I. SHTILMAN, S.V. OSADCHENKO, A.R. DOLOTKO

KINETICS OF OXIDATIVE POLYMERIZATION OF ANILINE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POLY-(N-VYNILPYRROLIDONE) OF VARIOUS MOLECULAR WEIGHTS

The rate of oxidative polymerization of aniline was shown to increase with the increase of poly-(N-vynilpyrrolidone) molecular weight up to its definite value. The new kinetic model of oxidative polymerization of aniline up to deep conversions taking into consideration the system heterogeneity was proposed.

Key words: polyaniline, aniline, kinetics, poly-(N-vynilpyrrolidone)

N.N. SMIRNOVA, A.N. STARIKOV

SPECTROSCOPIC STUDY OF INTERACTION OF SULFONATE-CONTAINING POLYPHENYLENPHTHALAMIDES WITH BASIC DYES IN AQUEOUS SOLUTIONS

The interaction between sulfonate-containing polyphenylenphthalamides of different structure with basic dyes methylene blue and methyl violet in aqueous solutions was studied. Complexes of polymeric electrolytes with basic dyes were shown to mainly stabilize by Coulomb forces arising between functional groups of the polymers and the oppositely charged groups of dyes. The essential influence upon the interaction of polyelectrolyte with dye renders the structure of polyelectrolyte, the type of opposite ion of its functional groups and the ionic force of solution.

Key words: sulfonate-containing polyphenylenphthalamides, polyelectrolytes, dyes

S.S. POPOVA, O.G. KOVALENKO, V.F. ABDULLIN

PECULIARITIES OF CHITOSAN BIOPOLYMER ELECTRODEPOSITION FROM ITS POLYELECTROLYTE SOLUTIONS

The process of electro deposition of chitosan biopolymer was studied and the conditions of its carrying out were determined. The identity of the electrodeposited chitosan chemical structure and the original powder were pointed out.

Key words: chitosan, chitin, biopolymer, electro deposition, polyelectrolyte, polysaccharide, amino group protonation

A.A. AL-TAKHAN RANA, O.V. KOVALCHUKOVA, O.V. VOLYANSKY, K.I. KOBRAKOV, D.N. KUZNETSOV

STUDIES OF COMPLEXATION PROCESSES OF SOME FUNCTIONALLY SUBSTITUTED ARYLHYDRAZONES BY METALLIC CATIONS

The processes of ionization and complex formation in ethanol-aqueous solutions for some functionally substituted arylhydrazones were studied with the help of spectrophotometric titration. The acidic dissociation constants of the organic molecules and the formation constants of their metalocomplexes were calculated.

Key words: arylhydrazones; complexation; spectrophotometric titration; acidic dissociation constants; formation constants

A.B. KLYUNTINA, N.E. GORDINA, B.Yu. PROKOFIEV

INFLUENCE OF CONDITIONS OF HYDROTHERMAL CRYSTALLIZATION ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LTA TYPE ZEOLITE

The hydrothermal crystallization was shown to increase the content of crystalline phase of LTA zeolite from 55 to 95 % which was produced using methods of mechanochemical activation. The working solution of an alkali which is used at hydrothermal crystallization step was established to may be used repeatedly not less than 15 times. The dynamic activity on the water vapor of synthesized Zeolite was revealed to be from 18.9 to 20.5 g/100 g of sorbent. The mechanical strength was kept after 10 cycles of mechanical strength.

Key words: LTA zeolite, mechanochemical activation, hydrothermal crystallization, mechanical strength, dynamic activity

R.G. EROMASOV, E.M. NIKIFOROVA

BROADENING BASE OF LOW-VISCOSITY MINERALIZING ADDITIVES – INDUSTRIAL WASTE

Results of study of rheological properties of the mineralizators in the temperature range of firing building ceramics are given. Formulated principles for evaluating the mineralizators allowed selecting, testing and recommending the series of promising industrial waste of aluminum segment containing a complex of low-viscosity mineralizators. The composition and process parameters were developed for obtaining facing ceramic materials based on anthropogenic row materials.

Key words: mineralizer, aluminum production waste, viscosity, surface tension, water absorption

S.M. BUTRIM, T.D. BILDYUKEVICH, N.S. BUTRIM, T.L. YURKSHTOVICH

OBTAINING CATIONIC STARCHES BY SEMI DRY METHOD AND THEIR APPLICATION

The regularities of semi dry cationization of corn starch with the use of 3-chloro-2- hydroxypropyltrimethylammonium chloride and catalysts calcium oxide and/or sodium hydroxide were investigated. The possibility of application of the synthesized cationic starch samples as inter mass additive for the purpose of the water yield increase and strengthening ability increase in a dry condition of the test liner and fluting was shown.

Key words: cationic starch, substitution degree, semi-dry cationization, catalyst, test-liner, fluiting

R.Sh. SUFIYANOV

PURIFICATION OF POLLUTED SOIL WITH LOWER BOILING SOLVENT

The problems associated with the extraction of petroleum hydrocarbons containing in oil-polluted soils with low boiling solvent were considered.

Key words: polluted soil, purification, low boiling solvent

A.S. CHERNYAVSKAYA, S.P. BOBKOV

DISCRETE METHODS APPLICATION FOR FLUIDS FLOW SIMULATION

The application of Lattice Boltzmann Method as an alternative to a real physical experiment in the simulation of fluid motion is considered. The results of simulation allowing observing the formation of turbulent flows were given.

Key words: fluid simulation, cellular automata, lattice gas, Boltzmann method, cell, velosity channel, boundary conditions

M.P. TSYGANKOV, D.S. KRUCHININ

CHARACTERISTIC FEATURES OF MATHEMATIC MODELING HIGH-TEMPERATURE HEAT EXCHANGERS

The characteristic features of mathematical modeling heat exchangers at the conditions of high-temperature heat transfer are considered. It is specified that the distribution of heat transfer coefficient along the heat transfer area should be considered to avoid the temperature profiles distortion that leads to mistakes in mathematical modeling heat-exchanging equipment which is performed to optimize the operating procedure of such equipment as well as technical diagnostics.

Key words: high-temperature heat exchanger, heat carrier flow sheet, functional diagnostics, heat balance, mathematical model, heat

S.V. SILKIN, A.I. MAXIMOV

ESTIMATE OF DISPERSION KINETIC OF GRAPHITE ELECTRODE IN UNDERWATER FACE DISCHARGE

The kinetics of graphite electrode dispersion under the action of underwater face discharge on alternating current was studied as well as at the use it as a cathode. Cathode dispersion rate was found to be linear increasing with the growth of discharge current. At discharge actions on alternating current this dependence was non-linear, respectively. Cathode surface topography and size distribution of microroughnesses were also under the investigation. Their dependences on discharge current and treatment time were founded.

Key words: underwater discharge, dispersion, kinetic, erosion, microroughnesses

L.G. EVSEVLEEVA, O.L. SVERDLOVA, N.N.DOBRYNINA

A QUESTION ON THE SIMULATION OF ADSORPTION MONOMOLECULAR LAYER

Produced theoretical study of the structure of the Langmuir adsorption layer on the basis of simple concepts of probability theory. It is shown that the Puasson distribution and normal distribution can be used as an approximation to the real distributions of particles in the adsorption of monomolecular layers

Key words: Lengmyur's adsorbtsionny model, Puasson's distribution, normal distribution

Z.E. BAIYRAMOVA, Kh.A. GARAZADE, A.G. LYUTFALIEV, M.N. MAGERRAMOV

THERMAL ETHERIFICATION OF CARBOXYLIC AND SOME FRACTIONS OF OIL ACIDS BY 2-(PYPERIDINE-1-IL), 2-MORPHOLYNE ETHANOLS AND N,N-DIETHYLETHANOLAMINES

Possibility of obtaining the ethers with high enough yields of etherification of carboxylic and oil acids by 2-(pyperidine-1-il), 2-morpholine ethanols and N,N-diethylethanolamines in the absence of catalyst was established.

Key words: carboxylic acids, oil acids, 2-(piperidin-1-yl) ethanol, 2-morpholynoetanol, N,N-diethylethanolamin, thermal etherification, p-toluenesulfonic acid

I.A. KHODOV, R.S. KUMEEV, M.Yu. NIKIFOROV, V.A. GOLUBEV, G.A. ALPER, M.A. KRESTYANINOV

SPATIAL STRUCTURE OF PARACETAMOL IN DMF-D6 BY 2D NOESY NMR SPECTROSCOPY

Spatial structure of N-(4-hydroxyphenyl) acetamide (paracetamol) was studied by two-dimension NOESY spectroscopy. Effective interproton distances for paracetamol in dimethylformamide were obtained. The most probable conformations of paracetamol in solution were determined by comparison with the results of quantum-mechanical calculations

Key words: two-dimensional NMR spectroscopy, ^{1}H NMR spectroscopy, spatial structure, NMR conformational analysis, drugs design

Yu.V. TITOVA, V.G. STOKOZENKO, E.V. GARAS'KO, E.L. ALEKSAKHINA

EFFECT OF PLASMA-SOLUTION TREATMENT ON BACTERICIDAL AND ANTIFUNGAL PROPERTIES OF FLAX FIBER

Bactericidal and antifungal actions of gas discharge initiated in the volume of electrolyte solution on flax fiber placed into the solution were under study. The fiber after plasma-solution treatment and 30 day of storage has no bactericidal properties but showed the partial antifungal activity towards Candida albicans.

Key words: gas discharge, plasma-solution system, antifungal activity

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1.Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5.** Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы **(не более 4, ширина - 8,4 см)** и рисунки **(ширина – 8 см)**, число которых - не более 4**,** включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).
(см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М. //** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. … д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см,** при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту** MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин (**а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**