

УДК 54-134

Д.Н. Сергеев, В.Б. Моталов, М.Ф. Бутман, Д.А. Иванов, А.М. Дунаев, Л.С. Кудин

СОСТАВ ПАРА ПРИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИИ И РАЗЛОЖЕНИИ ГАЛОГЕНИДОВ САМАРИЯ, ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ*

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

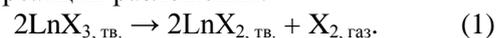
Представлен обзор исследований состава паровой фазы ди- и тригалогенидов Sm, Eu и Yb. Многие из этих соединений термически неустойчивы, что приводит к инконгруэнтному испарению и сложному составу пара. В рамках метода высокотемпературной масс-спектрометрии предложены подходы к расшифровке масс-спектров, основанные на совместном анализе функций эффективности ионизации, температурных и временных зависимостей ионных токов в режимах ионизации электронами и термоионной эмиссии, которые позволяют устанавливать молекулярный и ионный состав пара на разных стадиях испарения.

Ключевые слова: галогениды лантаноидов, состав пара, термическая неустойчивость, масс-спектрометрия

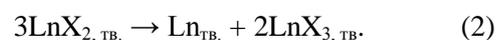
ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к галогенидам лантаноидов обусловлен, в первую очередь, их широким практическим использованием. Среди наиболее важных областей применения можно выделить технологии переработки ядерного топлива [1] и создание оптических устройств (источники света, сцинтилляторы и др.) [2, 3]. Для моделирования и оптимизации технологических процессов с участием этих соединений необходима всесторонняя информация о физико-химических свойствах индивидуальных веществ в конденсированном и газообразном состоянии. В частности, для высокотемпературных процессов первостепенное значение имеет информация о закономерностях испарения и составе паровой фазы галогенидов лантаноидов, а также о термодинамических свойствах газообразных компонентов. Обзоры по термодинамике испарения тригалогенидов лантаноидов выполнялись Маерсом и Грейвзом [4] (1977), Кенингсом и Ковачем [5] (2003), Опперманом и Шмидтом [6] (2005). К настоящему времени установлено [7–9], что насыщенный пар состоит, в основном, из мономерных молекул LnX_3 с небольшой долей димерных Ln_2X_6 (до 0.1) и, в ряде случаев, более сложных олигомерных (менее 0.001) молекул.

Однако в случае тригалогенидов Sm, Eu и Yb данные ограничены и ненадежны. Дело в том, что указанные лантаноиды могут проявлять в соединениях различную степень окисления (2 или 3); при этом устойчивость той или иной формы зависит от температуры. Как следствие, при нагревании тригалогенидов Sm, Eu и Yb возможно протекание реакции разложения:



В результате состав как конденсированной, так и паровой фаз оказывается сложным и меняющимся со временем и температурой. Сложный состав пара наблюдается и в случае дигалогенидов Sm, Eu и Yb, которые при высокой температуре могут подвергаться диспропорционированию:



Заметим, что здесь реакции (1) и (2) обозначают только направленность процессов разложения тригалогенидов и диспропорционирования дигалогенидов, которые на практике могут протекать с образованием промежуточных соединений LnX_n ($2 < n < 3$). Большинство авторов, изучавших процессы испарения LnX_2 и LnX_3 , не уделяли должного внимания влиянию реакций (1) и (2) на состав пара. Однако, пренебрежение этими реакциями может приводить к погрешностям полу-

* Обзорная статья

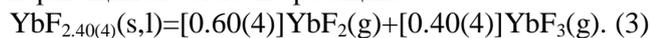
чаемых из эксперимента термодинамических данных. В связи с этим, результаты ранее проведенных исследований галогенидов Sm, Eu, и Yb подлежат критическому анализу с целью выявления признаков протекания реакций (1) и (2) и сопоставления информации из разных источников о составе пара для каждого конкретного соединения.

В настоящей статье обобщаются результаты исследований испарения ди- и тригалогенидов Sm, Eu и Yb и на примере бромидов предлагаются комбинированные подходы к расшифровке масс-спектров в случае сложного состава пара.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАСС-СПЕКТРОВ РАНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Протекание реакций (1) и (2) должно приводить к инконгруэнтному испарению и сложному составу пара, который может включать молекулы LnX_3 , LnX_2 , LnX и X_2 , атомы Ln и X, а также комплексные молекулы и ионы.

Дигалогениды. В случае исследования дигалогенидов Sm, Eu и Yb инконгруэнтное испарение было однозначно установлено только для YbF_2 в работе [10], в которой применялись масс-спектрометрический, рентгеновский и элементный методы анализа. На начальной стадии испарения из молибденовой ячейки в масс-спектре ионизации электронами (ИЭ) (YbF_{2+x} , табл. 1) доминируют атомарные ионы Yb^+ и пар обогащен иттербием. При изотермической выдержке ($T = 1653 \text{ K}$) в течение 34 ч испарение приобретает конгруэнтный характер. С помощью рентгенографического анализа установлен состав $\text{YbF}_{2.40(4)}$, конгруэнтно испаряющийся согласно реакции:



В масс-спектре при этом преобладают ионы YbF_2^+ ($\text{YbF}_{2.4}$, табл. 1). Низкое значение энергии появления иона YbF_2^+ ($10.6 \pm 2.4 \text{ эВ}$) и наличие на кривой эффективности ионизации (КЭИ) этого иона второго потенциала, соответствующего $15 \pm 5 \text{ эВ}$, свидетельствует о его образовании из молекул YbF_2 и YbF_3 соответственно. Измеренные на стадии конгруэнтного испарения энергии появления ионов 10.0 ± 5 и $23 \pm 5 \text{ эВ}$ (Yb^+) и 10.8 ± 2.5 (YbF_2^+) интерпретированы авторами как аргумент в пользу отсутствия в паре $\text{Yb}(\text{g})$ и $\text{YbF}(\text{g})$. Позднее эта интерпретация состава пара была распространена на дифторид самария, который масс-спектрометрически не изучался, но, как было установлено в [11], разлагается до конгруэнтно испаряющегося состава $\text{SmF}_{2.4}$, аналогичного системе Yb-F. Следует отметить, что КЭИ, приведенные в [10], весьма низкого качества и не позволяют определить энергии появления с точностью, достаточной для однозначной интерпретации масс-спектра.

В других масс-спектрометрических работах для EuF_2 [12], EuCl_2 [13–18], EuBr_2 [16, 17, 19], EuI_2 [20], YbCl_2 [14, 18, 21], SmI_2 [22, 23–25] и SmCl_2 [14, 18] предполагалось, что данные соединения испаряются конгруэнтно в форме молекул LnX_2 . В масс-спектрах ИЭ (табл. 1) наибольшую интенсивность имеет ионный ток LnX^+ . Ионы типа Ln_2X_3^+ , зарегистрированные в [17], указывают на присутствие в парах в небольших количествах димерных молекул Ln_2X_4 .

Вместе с тем, в ряде работ, рассматриваемых ниже, сообщается о регистрации молекул LnX_3 . В частности, Червонным [18] проведено масс-спектрометрическое исследование процесса испарения дихлоридов самария, европия и иттербия (молибденовая ячейка). Масс-спектры ИЭ при исследовании SmCl_2 и YbCl_2 содержали, кроме ионов Ln^+ , LnCl^+ , LnCl_2^+ , также ионы LnCl_3^+ и Ln_2Cl_5^+ , что указывало на наличие в парах молекул LnCl_3 и Ln_2Cl_6 . Этот факт объясняется [18] наличием в исследуемом препарате легколетучих примесей трихлоридов (в количестве около 2 мол. %). Продолжительное прокалывание образцов в вакууме приводило к исчезновению ионов LnCl_3^+ и Ln_2Cl_5^+ в масс-спектре, что, по мнению автора, свидетельствует об улетучивании трихлоридов и получении практически 100%-ных дихлоридов самария и иттербия в конденсированной фазе. В случае дихлорида европия молекулы EuCl_3 обнаружены не были. Для установления молекулярных предшественников ионов автор, в первую очередь, руководствовался подобием масс-спектров молекул EuCl_2 , SmCl_2 и YbCl_2 .

В исследовании Хасаншина с соавт. [26] для SmCl_2 (молибденовая ячейка) в масс-спектре ИЭ зарегистрированы ионы Sm^+ , SmCl^+ , SmCl_2^+ и SmCl_3^+ . Определенные энергии появления (табл. 1) свидетельствуют об образовании этих ионов из молекул SmCl_2 . Молекулярными предшественниками SmCl_3^+ являются молекулы SmCl_3 , что, по мнению авторов, указывает на содержание в исследуемом препарате трихлорида самария. Этот вывод получил подтверждение при исследовании дихлорида самария в режиме термоионной эмиссии (ТЭ), в котором были зарегистрированы ионы $(\text{SmCl}_2)\text{Cl}^+$, $(\text{SmCl}_3)\text{Cl}^+$, $(\text{SmCl}_3)_2\text{Cl}^+$ с соотношением $I[(\text{SmCl}_3)\text{Cl}^+]/I[(\text{SmCl}_2)\text{Cl}^+] = 47.6$ при $T = 1193 \text{ K}$. Данные кластерные ионы рассматриваются как продукты взаимодействия, соответственно, одной или двух молекул ди- или трихлорида самария с ионами хлора в поверхностном слое. Согласно проведенной оценке, в парах над исследуемым образцом содержание молекул SmCl_3 не превышает 6%. Заметим, что в экспериментах [26], независимо от их продолжительности, содержание в па-

ре SmCl_3 оставалось практически постоянным в отличие от вышеупомянутых результатов работы [18]. Возможной причиной образования трихлорида самария в работе [26] предполагается остаточная влага, удаленная не полностью при пред-

варительном обезвоживании препарата путем прогрева в вакууме. Согласно [27, 28] дихлорид самария реагирует с водой по реакции:



Таблица 1

Масс-спектры ИЭ SmX_2 , EuX_2 и YbX_2 и энергии появления ионов (даны в скобках, эВ)
Table 1. EI mass spectra of SmX_2 , EuX_2 , and YbX_2 and ion appearance energies (in parentheses, eV)

LnX_2	T, K	$E_{\bar{e}}, \text{эВ}$	Ln^+	LnX^+	LnX_2^+	Ссылка
YbF_{2+x}	1667	45	100 (8.8 ± 2.5)	66 (8.5 ± 1.7)	35 (11.4 ± 2.2)	[10] ^a
$\text{YbF}_{2.4}$	1735	45	26 (10.0 ± 5.0)	56 (10.8 ± 2.5)	100 (10.6 ± 2.4)	[10]
SmCl_2	1130	25	40.0	100	10.0	[18]
	1173	30	36.5 (14.85 ± 0.06)	100 (10.22 ± 0.05)	9.8 (8.90 ± 0.05)	[14]
EuCl_2	1108	50	35.0 (15.7 ± 0.5)	100 (10.5 ± 0.5)	13.4 (9.3 ± 0.5)	[26] ^b
	1218	50	46.0 (15.0 ± 0.5)	100 (10.3 ± 0.5)	11.8 (10.5 ± 0.5)	[15]
	1352	–	46	100	12	[13]
	1164	50	27.8 (15.0 ± 0.5)	100 (10.7 ± 0.5)	19.5 (9.8 ± 0.5)	[30] ^b
	1325	50	50 ($\sim 7, \sim 16$)	100 (10.9 ± 0.5)	18 (9.6 ± 0.5)	[31]
	1170	35	37	100	12.0	[18]
YbCl_2	1163	25	29.8 (14.85 ± 0.06)	100 (10.24 ± 0.05)	10.2 (8.91 ± 0.05)	[14]
	1173	35	36	100	22.7	[17] ^г
	1342	30	32.0 (15.05 ± 0.26)	100 (10.70 ± 0.21)	33.0 (9.73 ± 0.21)	[21]
	1280	30	30.6 (15.0 ± 0.5)	100 (10.5 ± 0.5)	31.9 (9.0 ± 0.5)	[29] ^b
	1260	35	40.0	100	26.0	[18]
	1273	30	37.2 (14.90 ± 0.04)	100 (10.56 ± 0.04)	28.4 (8.85 ± 0.06)	[14]
EuBr_2	1212	35	42	100	18	[17] ^г
	–	–	50	100	15	[19]
SmI_2	1100	–	–	(10.4)	–	[19]
			19 (13.1 ± 0.2)	100 (9.8 ± 0.2)	58 (9.0 ± 0.2)	[22]
EuI_2	1300	30	34 (12.45 ± 0.2)	100 (9.90 ± 0.2)	81 (8.85 ± 0.2)	[20]

Примечание: а) состав YbF_{2+x} , где $0 < x < 0.4$; б) зарегистрированы ионы LnCl_3^+ с относительной интенсивностью ионного тока < 1 ; в) зарегистрированы ионы Eu_2Cl_3^+ с относительной интенсивностью ионного тока 0.11; г) зарегистрированы ионы Eu_2Cl_3^+ и Eu_2Br_3^+ с относительной интенсивностью 0.16 и 0.015

Note: а) composition of YbF_{2+x} , where $0 < x < 0.4$; б) The LnCl_3^+ ions are registered with the relative intensity of the ion current of < 1 ; в) The Eu_2Cl_3^+ ions are registered with the relative intensity of 0.11; г) The Eu_2Cl_3^+ and Eu_2Br_3^+ ions are registered with the relative intensity of 0.16 and 0.015

Один из продуктов этой реакции – оксид самария, в виду низкой летучести, не может быть обнаружен. Тем не менее, в режиме ТЭ, чувствительность которого на 4-5 порядков выше, были зарегистрированы ионы SmO^+ . По мнению авторов [26], имеющаяся информация является недостаточной для того, чтобы однозначно утверждать, что именно реакция (4) приводит к образованию

трихлорида самария. В то же время авторы исключают и возможность протекания реакции диспропорционирования (2) в виду отсутствия низкоэнергетического участка на КЭИ Sm^+ , отвечающего процессу прямой ионизации атомов самария.

При исследовании YbCl_2 (молибденовая ячейка) Кудин с соавторами [29] получал исследуемый препарат путем термического разложения

соответствующего трихлорида. В масс-спектре ИЭ зарегистрированы ионы Yb^+ , YbCl^+ , YbCl_2^+ и YbCl_3^+ . Наличие ионов YbCl_3^+ автор объясняет содержанием в препарате дихлорида иттербия примеси трихлорида, обусловленной неполнотой разложения исходного YbCl_3 . В режиме ТЭ были зарегистрированы ионы $(\text{YbCl}_2)\text{Cl}^+$, $(\text{YbCl}_3)\text{Cl}^+$ ($I[(\text{YbCl}_3)\text{Cl}^+]/I[(\text{YbCl}_2)\text{Cl}^+] = 0.33$ при $T = 1277$ К).

Погребной и Кудин [30] при исследовании EuCl_2 (молибденовая ячейка) в масс-спектре ИЭ зарегистрировали ионы Eu^+ , EuCl^+ , EuCl_2^+ , Eu_2Cl_3^+ . На основе анализа форм КЭИ авторы пришли к выводу, что молекулярными предшественниками ионов Eu^+ , EuCl^+ и EuCl_2^+ являются мономерные молекулы EuCl_2 , а ионы Eu_2Cl_3^+ образуются в результате диссоциативной ионизации молекул Eu_2Cl_4 . Тем не менее, в режиме ТЭ [30], наряду с ионами $(\text{EuCl}_2)\text{Eu}^+$, $(\text{EuCl}_2)\text{Cl}^+$ и $(\text{EuCl}_2)_2\text{Cl}^+$, характерными для дихлорида, обнаружены ионы $(\text{EuCl}_3)\text{Eu}^+$, $(\text{Eu}_2\text{Cl}_5)\text{Eu}^+$, $(\text{EuCl}_3)\text{Cl}^+$ (соотношение $I[(\text{EuCl}_3)\text{Cl}^+]/I[(\text{EuCl}_2)\text{Cl}^+] = 0.07$ при $T = 1238$ К), что свидетельствует о присутствии некоторого количества трихлорида европия в препарате.

В работе Кудина Л.С. с соавторами [31] при исследовании EuCl_2 (молибденовая ячейка) на КЭИ для ионов Eu^+ наблюдался излом, что объясняется существованием двух путей образования этих ионов: диссоциативной ионизации молекул EuCl_2 и прямой ионизации атомарного Eu . На этом основании был сделан вывод о протекании реакции диспропорционирования дихлорида европия с образованием трихлорида и металлического европия. Однако в масс-спектрах ИЭ молекулярные ионы EuCl_3^+ не были зарегистрированы. На наличие EuCl_3 в конденсированной фазе указывал тот факт, что в масс-спектрах ТЭ наряду с ионами $(\text{EuCl})\text{Cl}^+$, $(\text{EuCl}_2)\text{Cl}^+$ зарегистрированы ионы $(\text{EuCl}_3)\text{Cl}^+$, $(\text{EuCl}_3)_2\text{Cl}^+$ ($I[(\text{EuCl}_3)\text{Cl}^+]/I[(\text{EuCl}_2)\text{Cl}^+] = 58.8$ при $T = 1243$ К).

Тригалогениды. Исследования состава пара трифторидов Sm , Eu и Yb противоречивы. Так Змбов и Маргрэйв [32, 33] при испарении трифторидов самария, европия и иттербия из танталовой ячейки, исходя из масс-спектров ИЭ и энергий появления ионов (табл. 2), заключили, что единственным молекулярным предшественником во всех случаях являются молекулы LnF_3 . В исследовании Кляйншмидта с соавторами [34], испарявших SmF_3 и EuF_3 из платиновой ячейки, сообщается о присутствии в паре, наряду с молекулами LnF_3 , небольшого количества молекул LnF_2 (в частности, $P(\text{EuF}_3)/P(\text{EuF}_2) > 50$). Этот факт авторы объясняют частичным диссоциативным испарением трифторидов самария и европия. С другой стороны, Бифельд и Эйк [10] при совместном

масс-спектрометрическом (молибденовая ячейка), рентгеновском и элементном анализе показали, что YbF_3 испаряется инконгруэнтно с обеднением конденсированной фазы фтором согласно реакции:



В паре при этом присутствуют, в основном, молекулы YbF_3 . Этот вывод сделан на основании анализа масс-спектра ИЭ и энергий появления ионов (табл. 2), согласующихся с результатами измерений [32]. Однако, в отличие от работы [32], авторами [10] молекулярного иона YbF_3^+ в масс-спектре не обнаружено. Испарение приобретает конгруэнтный характер при достижении системой состава $\text{YbF}_{2,40}$. На этой стадии процесс испарения протекает согласно реакции (3), установленной при исследовании YbF_2 , а в паре присутствуют молекулы YbF_3 и YbF_2 .

Столь же неопределенная ситуация имеет место с испарением трихлоридов Sm , Eu и Yb . В работе Евдокимова с соавт. [14] при исследовании SmCl_3 и YbCl_3 предполагалось, что испарение протекает конгруэнтно. Авторы обнаружили изломы на КЭИ ионов Sm^+ и Yb^+ (энергии появления в изломах, соответственно, 20.10 ± 0.05 и 20.05 ± 0.04 эВ), которые интерпретировали как новый источник образования этих ионов из димерных молекул Sm_2Cl_6 и Yb_2Cl_6 . Данный вывод противоречит заключению работ [9, 35, 36] об отсутствии заметных вкладов из димерных молекул в ионы, содержащие один атом лантаноида. С другой стороны, при внимательном рассмотрении КЭИ из работы [14] видно, что изломы проявляются и для других ионов (LnCl^+ , LnCl_2^+ , LnCl_3^+), интерпретация которых затруднительна и авторами [14] не проведена.

Исследование нейтральных компонентов насыщенного пара над трихлоридом самария в молибденовой ячейке проведено Погребным с соавт. [35]. На основании полученного масс-спектра и энергий появления ионов (табл. 2) сделан вывод о наличии в паре доминирующих мономерных молекул SmCl_3 и в малом количестве димерных молекул Sm_2Cl_6 . В дополнение, на основании регистрации в масс-спектре иона Sm_2Cl_4^+ , авторы предполагают существование в паре ассоциативных молекул состава Sm_2Cl_5 ($\text{SmCl}_3 + \text{SmCl}_2$). Отметим, что такое предположение возможно лишь наряду с предположением о частичном разложении препарата и наличии в паре молекул SmCl_2 и, таким образом, указывает на необходимость количественной расшифровки масс-спектра. Версия частичного разложения трихлорида самария подтверждается при сопоставлении масс-спектров [35], полученных в условиях быстрого и медленного нагрева (табл. 2). При испарении трихлорида

иттербия из молибденовой ячейки Кузнецов с соавторами [36] предполагали, что, аналогично трихлориду самария, при медленном нагреве можно сохранить чистую фазу YbCl_3 . Масс-спектры, энергии появления ионов (табл. 2) и близкие наклоны температурных зависимостей ионных токов свидетельствуют о том, что ионы Yb^+ , YbCl^+ , YbCl_2^+ , YbCl_3^+ образуются из молекул YbCl_3 , а молекулярными предшественниками Yb_2Cl_5^+ и Yb_2Cl_4^+ являются димерные молекулы Yb_2Cl_6 . Отметим, что интерпретация авторами происхожде-

ния иона Ln_2Cl_4^+ для трихлоридов самария и иттербия отличается. На наш взгляд, в случае с YbCl_3 следует придерживаться той же логики, что и для SmCl_3 , предполагая частичное разложение препарата и наличие в паре молекул YbCl_2 и Yb_2Cl_5 . С другой стороны, в масс-спектрах ТЭ [36] зарегистрированы только ионы Cl^+ , $(\text{LnCl}_3)_n\text{Cl}^+$, ($n = 1$ (YbCl_3), 1–3 (SmCl_3)), характерные для трихлоридов, а ионов $(\text{LnCl}_2)\text{Cl}^+$ не обнаружено, что указывает на низкую активность дихлоридов в конденсированной фазе.

Таблица 2

Масс-спектры ИЭ SmX_3 и YbX_3 и энергии появления ионов (даны в скобках, эВ)
 Table 2. EI mass spectra of SmX_3 and YbX_3 and ion appearance energies (in parentheses, eV)

LnX_3	T, K	E_0 , эВ	Ln^+	LnX^+	LnX_2^+	LnX_3^+	Ln_2X_5^+	Ссылка
SmF_3			~3 (26.0 ± 0.7)	~8 (19.0 ± 0.7)	~100 (13.0 ± 0.7)	<0.5	–	[32, 33]
			~3 (27.0 ± 0.7)	~8 (19.5 ± 0.7)	~100 (13.5 ± 0.7)	<0.5	–	[32, 33]
YbF_3	1362	75	~3 (27.0 ± 0.7)	~8 (20.5 ± 0.7)	~100 (14.0 ± 0.7)	<0.5	–	[32, 33]
	1673	45	14 (25.3 ± 1.5)	8 (19.1 ± 1.7)	100 (14.4 ± 1.1)	–	–	[10]
SmCl_3	1187	40	49.0 (18.88 ± 0.06)	14.3 (14.28 ± 0.07)	100 (12.09 ± 0.05)	5.7 (9.87 ± 0.08)	4.6	[18]
	1100	30	42.6 (20.8 ± 0.5)	20.0 (15.1 ± 0.5)	100 (13.2 ± 0.5)	8.0 (11.0 ± 0.5)	5.2	[14]
YbCl_3	1109	75	20.0 (18.62 ± 0.07)	8.0 (14.60 ± 0.05)	100 (12.08 ± 0.04)	7.3 (9.90 ± 0.08)	4.72	[35] ^a
	1203	75	25.3 (19.0 ± 0.5)	13.9 (13.5 ± 0.5)	100 (12.0 ± 0.5)	4.8 (10.0 ± 0.5)	0.14	[35] ^б
SmBr_3	1205	50	52 (11.70 ± 0.05)	23 (11.70 ± 0.05)	100 (11.70 ± 0.05)	8 (11.70 ± 0.05)	3	[37]
	1063	40	27.0 (18.62 ± 0.07)	41.4 (14.60 ± 0.05)	100 (12.08 ± 0.04)	10.0 (9.90 ± 0.08)	–	[18]
YbBr_3	973	30	30.0 (18.62 ± 0.07)	39.6 (14.60 ± 0.05)	100 (12.08 ± 0.04)	12.1 (9.90 ± 0.08)	4.0	[14]
	1072	30	13.9 (19.0 ± 0.5)	46 (13.5 ± 0.5)	100 (12.0 ± 0.5)	14.8 (10.0 ± 0.5)	0.5	[36] ^в
SmI_3	1170	50	56 (12.0 ± 0.5)	54 (9.0 ± 0.5)	100 (8.5 ± 0.5)	10	10	[37] ^г
	1151	50	56 (12.0 ± 0.5)	39 (9.0 ± 0.5)	100 (8.5 ± 0.5)	7	3	[37] ^д
YbI_3	1033	50	65.3 (12.0 ± 0.5)	100 (9.0 ± 0.5)	83.2 (8.5 ± 0.5)	11.2	4.5	[37] ^е
	900	30	60 (12.0 ± 0.5)	100 (9.0 ± 0.5)	30 (8.5 ± 0.5)	10	–	[23] ^ж
Sm_2Cl_4^+	1050	30	70 (12.0 ± 0.5)	100 (9.0 ± 0.5)	20 (8.5 ± 0.5)	0.5	–	[23] ^з
			(12.0 ± 0.5)	(9.0 ± 0.5)	(8.5 ± 0.5)			

Примечание: дополнительно зарегистрированы: а) при медленном нагреве: Sm_2Cl_4^+ (0.08), Sm_3Cl_8^+ (0.01) и Sm^{++} (13.10); SmCl^{++} (2.6); б) при быстром нагреве: Sm_2Cl_4^+ (0.10), Sm^{++} (20.2) и SmCl^{++} (5.5); в) Yb_2Cl_4^+ (0.2); г) Yb_2Cl_4^+ (6); д) Sm_2Br_4^+ (4); е) Br_2^+ (7.5), Yb_2Br_3^+ (2.5), Yb_2Br_4^+ (7.7); ж) I^+ и I_2^+ ; з) Sm_2I_3^+

Note: additionally were recorded ions: а) at slow heating: Sm_2Cl_4^+ (0.08), Sm_3Cl_8^+ (0.01) and Sm^{++} (13.10); SmCl^{++} (2.6); б) for fast heating: Sm_2Cl_4^+ (0.10), Sm^{++} (20.2) and SmCl^{++} (5.5); в) Yb_2Cl_4^+ (0.2); г) Yb_2Cl_4^+ (6); д) Sm_2Br_4^+ (4); е) Br_2^+ (7.5), Yb_2Br_3^+ (2.5), Yb_2Br_4^+ (7.7); ж) I^+ and I_2^+ ; з) Sm_2I_3^+

В отличие от работ [35, 36], Шлыковым [37] при исследовании SmCl_3 , YbCl_3 и SmBr_3 в синхронном масс-спектрометрическом и электронографическом эксперименте (графитовая ячейка) специальных мер по обезвоживанию исходного

препарата не предпринималось и достижение рабочей температуры проводилось в режиме быстрого нагрева. Основываясь на отсутствии в масс-спектрах (табл. 2) молекулярного хлора и брома, автор делает вывод об устойчивости исходных

препаратов и предполагает, что пар состоит только из молекул LnX_3 и Ln_2X_6 . Аналогичный вывод об отсутствии разложения сделан автором [37] и при исследовании YbBr_3 несмотря на то, что отношение $I(\text{YbBr}^+)/I(\text{YbBr}_2^+) \sim 1$ в масс-спектре (табл. 2) не характерно для устойчивых тригалогенидов лантаноидов. Более того, проведенный в одном из опытов [37] перегрев до 1450 К привел к увеличению соотношения $I(\text{YbBr}^+)/I(\text{YbBr}_2^+)$ до 1.8; пик YbBr_3^+ при этом не исчезал, хотя его интенсивность падала. Однако, не принимая во внимание эти факты, свидетельствующие о протекании реакции (1) и наличии в паре молекул ди- и трибромида иттербия (и, вероятно, брома), автор [37] проводил обработку электронографических данных в предположении, что в паре присутствуют лишь молекулы YbBr_3 и Yb_2Br_6 . В дополнение заметим, что для всех изученных в работе [37] тригалогенидов самария и иттербия в масс-спектрах наблюдались ионы Ln_2X_4^+ , свидетельствующие о присутствии в парах молекул Ln_2X_5 , которые также указывают на разложение.

Горохов с соавторами [23] при исследовании испарения SmI_3 из молибденовой ячейки на начальной стадии (900 К, табл. 2) вместе с ионами Sm^+ , SmI^+ , SmI_2^+ и SmI_3^+ зарегистрировали I^+ и I_2^+ . Все ионные токи уменьшались в течение этой стадии эксперимента при постоянной температуре. Авторы отмечают, что доминирование в масс-спектре иона SmI^+ типично для фрагментации молекул SmI_2 , а наличие ионов SmI_3^+ указывает на присутствие в паре молекул SmI_3 . После дальнейшего нагрева до более высоких температур доля ионов SmI_3^+ в масс-спектре уменьшилась и появились ионы Sm_2I_3^+ (табл. 2), на основании чего авторы сделали вывод о том, что в паре присутствуют, преимущественно, молекулы SmI_2 с небольшим содержанием димеров Sm_2I_4 . Такое заключение подтверждается измеренными [23] на данной стадии испарения энергиями появления ионов (табл. 2), которые согласуются с данными Хираямы с соавт. [22] (табл. 1), полученными при исследовании SmI_2 .

Трихлорид и трибромид европия, как было установлено в работах [15, 38, 39], разлагаются при более низких температурах (500–800 К) с выделением молекулярного галогена до составов $\text{EuCl}_{2.36}$ [39] и $\text{EuBr}_{2.15}$ [38].

Заключение. Как следует из представленного выше анализа литературных данных, в большинстве работ авторы, руководствуясь, главным образом, сходством масс-спектров и энергиями появления ионов, делают вывод о том, что, в основном, LnX_2 (Sm, Eu, Yb) и LnX_3 (Sm, Yb) испаряются конгруэнтно с содержанием в парах соответствующих молекул ди- и тригалогенидов. Исключениями являются работы [10, 15, 23, 31, 38, 39], в которых указывается на протекание реакций

(1) и (2). При этом, как видно из сопоставления данных разных работ, глубина протекания этих реакций зависит от температуры, скорости нагрева, материала эффузионной ячейки, содержания остаточной влаги, что приводит к различиям в составе пара для одних и тех же объектов. Следует отметить, что в работах [40] (SmCl_2 , EuCl_2 , YbCl_2), [41] (YbCl_3 , YbBr_3 , YbI_2), [42] (SmCl_3 , SmBr_3 , SmI_2) проводились измерения давления насыщенного пара дигалогенидов лантаноидов методами точек кипения и торсионно-эффузионным при отсутствии масс-спектрометрического анализа состава пара, который является для данных объектов необходимым.

АНАЛИЗ СЛОЖНОГО СОСТАВА ПАРА НА ПРИМЕРЕ БРОМИДОВ Sm, Eu И Yb

Описанные в предыдущем разделе трудности при интерпретации экспериментальных исследований парообразования термически неустойчивых галогенидов лантаноидов побудили авторов данной статьи более тщательно подойти к исследованию этих объектов и усовершенствовать методики получения и обработки масс-спектрометрических данных в случае сложного состава пара на примере бромидов Sm, Eu и Yb. Эксперименты проводились на магнитном масс-спектрометре МИ 1201 ($\angle 90^\circ$, радиус кривизны 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных эффузионных измерений. Подробное описание прибора дано в [43, 44]. Образцы SmBr_3 и YbBr_3 были синтезированы по известной NH_4Br -методике [45, 46]. Дибромиды YbBr_2 и SmBr_2 получали восстановлением трибромидов соответствующими металлами Yb, Sm. EuBr_2 получен при разложении EuBr_n ($2 < n < 3$) в вакууме, температура выдерживалась равной 500°C. Все исследования проводились в графитовой эффузионной ячейке.

В ходе испарения трибромидов иттербия и самария наблюдались две основные стадии, обозначенные римскими цифрами I и II на рис. 1, 2 и в табл. 3.

Как видно из рис. 1, 2 и табл. 3, масс-спектры пара значительно отличаются на разных стадиях, причем это отличие проявляется не только в количественном изменении отношений ионных токов, но также в полном исчезновении из масс-спектра ионов Br_2^+ и Br^+ на стадии II. Заметим, что на обеих стадиях масс-спектры отличаются от масс-спектров устойчивых трибромидов лантаноидов [9, 47–50]. Наиболее явное отличие состоит в очень высокой доле ионов LnBr^+ и большом разнообразии ионов, содержащих два атома лантаноида. Присутствие ионов Br^+ и Br_2^+ на стадии I указывает на выделение атомарного и молекулярного брома вследствие термического разложения образцов по реакции (1).

Для определения молекулярных предшественников ионов на каждой стадии испарения

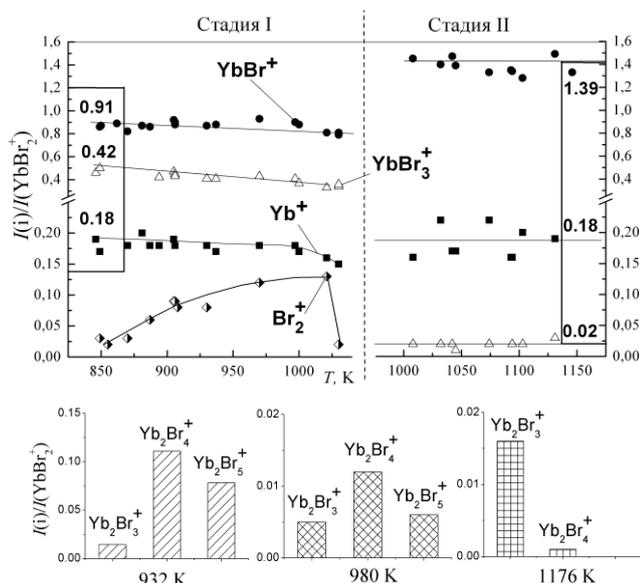


Рис. 1. Температурные зависимости масс-спектра ИЭ и его изменение во времени при испарении YbBr_3
 Fig. 1. Temperature dependences of EI mass spectrum and its time variation during evaporation of YbBr_3

были измерены КЭИ ионов Ln^+ , LnBr^+ , LnBr_2^+ , LnBr_3^+ и Br_2^+ (рис. 3, 4). КЭИ нормированы при фиксированной энергии электронов (4–5 эВ над порогом). Шкала энергий на рис. 3, 4 откалибрована с использованием энергии ионизации молекулярного брома; $I_0(\text{Br}_2) = 10.53 \pm 0.01$ эВ [51]. Нужно отметить, что в настоящей работе не проводилось прецизионного определения энергий

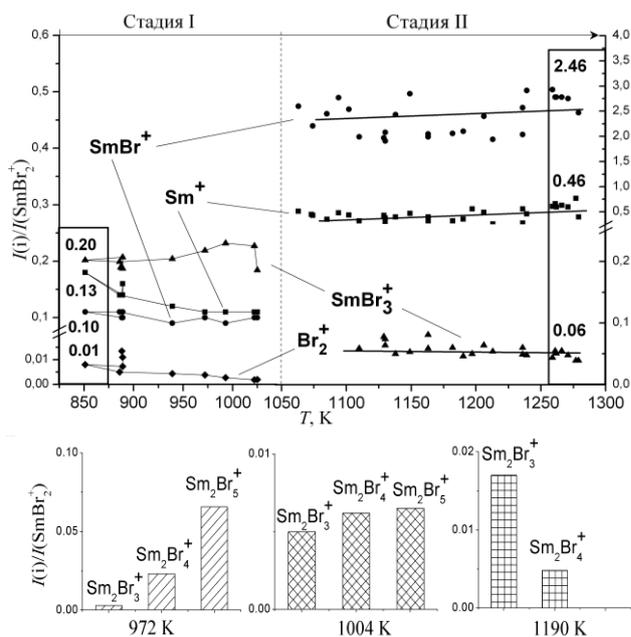


Рис. 2. Температурные зависимости масс-спектра ИЭ и его изменение во времени при испарении SmBr_3
 Fig. 2. Temperature dependences of EI mass spectrum and its time variation during evaporation of SmBr_3

появления ионов, поскольку такое определение затруднено в условиях наложения масс-спектров индивидуальных молекул. Поэтому при интерпретации масс-спектров мы основывались, главным образом, на анализе изменения форм КЭИ.

Таблица 3

Масс-спектры ионизации электронами (50эВ) и относительный состав пара
 Table 3. EI mass spectra (50eV) and the relative vapor composition

Образец	Стадия испарения; ΔT , К	Масс-спектры ионизации электронами (относительные ионные токи)	Относительный состав пара (%)
YbBr_3	Стадия I: 850–1050	$\text{Yb}^+(18)$, $\text{YbBr}^+(91)$, $\text{YbBr}_2^+(100)$, $\text{YbBr}_3^+(42)$, $\text{Br}^+(54)$, $\text{Br}_2^+(10)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_3^+(1.4)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_4^+(11.1)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_5^+(7.8)$	$\text{YbBr}_3(100)$, $\text{YbBr}_2(30)$, $\text{Br}(90)$, $\text{Br}_2(15)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_4(1.5)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_5(11)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_6(8)$; $\text{YbBr}_4(100)$, $\text{YbBr}_3(0.1)$
	Стадия II: 1000–1250	$\text{Yb}^+(18)$, $\text{YbBr}^+(139)$, $\text{YbBr}_2^+(100)$, $\text{YbBr}_3^+(2)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_3^+(1.6)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_4^+(0.1)$	$\text{YbBr}_2(100)$, $\text{YbBr}_3(4)$, $\text{YbBr}(0.5)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_4(0.5)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_5(0.02)$; $\text{YbBr}_4(100)$, $\text{YbBr}_3(20)$
SmBr_3	Стадия I: 850–1050	$\text{Sm}^+(13)$, $\text{SmBr}^+(10)$, $\text{SmBr}_2^+(100)$, $\text{SmBr}_3^+(20)$, $\text{Br}^+(19)$, $\text{Br}_2^+(0.5)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_3^+(0.3)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_4^+(2.3)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_5^+(6.6)$	$\text{SmBr}_3(100)$, $\text{SmBr}_2(4)$, $\text{Br}(63)$, $\text{Br}_2(2)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_4(0.13)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_5(1)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_6(3)$; SmBr_4
	Стадия II: 1050–1300	$\text{Sm}^+(46)$, $\text{SmBr}^+(246)$, $\text{SmBr}_2^+(100)$, $\text{SmBr}_3^+(6)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_3^+(1.7)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_4^+(0.5)$	$\text{SmBr}_2(100)$, $\text{SmBr}_3(9)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_4(0.15)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_5(0.06)$; $\text{SmBr}_4(100)$, $\text{SmBr}_3(20)$
YbBr_2	960–1300	$\text{Yb}^+(19)$, $\text{YbBr}^+(126)$, $\text{YbBr}_2^+(100)$, $\text{YbBr}_3^+(2)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_3^+(1.6)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_4^+(0.1)$	$\text{YbBr}_2(100)$, $\text{Yb}(1)$, $\text{YbBr}(0.5)$, $\text{YbBr}_3(4)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_4(0.5)$, $\text{Yb}_2\text{Br}_5(0.02)$; $\text{YbBr}_4(100)$, $\text{YbBr}_3(20)$
SmBr_2	1060–1300	$\text{Sm}^+(48)$, $\text{SmBr}^+(305)$, $\text{SmBr}_2^+(100)$, $\text{SmBr}_3^+(3)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_3^+(1.3)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_4^+(0.3)$	$\text{SmBr}_2(100)$, $\text{SmBr}_3(5)$, $\text{SmBr}(1)$, $\text{Sm}(0.16)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_4(0.15)$, $\text{Sm}_2\text{Br}_5(0.04)$; $\text{SmBr}_4(100)$, $\text{SmBr}_3(25)$
EuBr_2	1049–1261	$\text{Eu}^+(46)$, $\text{EuBr}^+(238)$, $\text{EuBr}_2^+(100)$, $\text{Eu}_2\text{Br}_3^+(2)$	$\text{EuBr}_2(100)$, $\text{Eu}(0.05)$, $\text{EuBr}(0.3)$, $\text{Eu}_2\text{Br}_4(0.45)$; EuBr_3

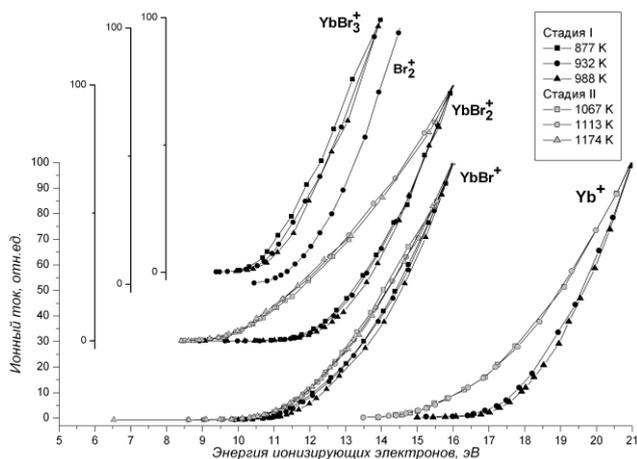


Рис. 3. Кривые эффективности ионизации на стадиях I и II при испарении YbBr_3
 Fig. 3. Ionization efficiency curves for the steps I and II at YbBr_3 evaporation

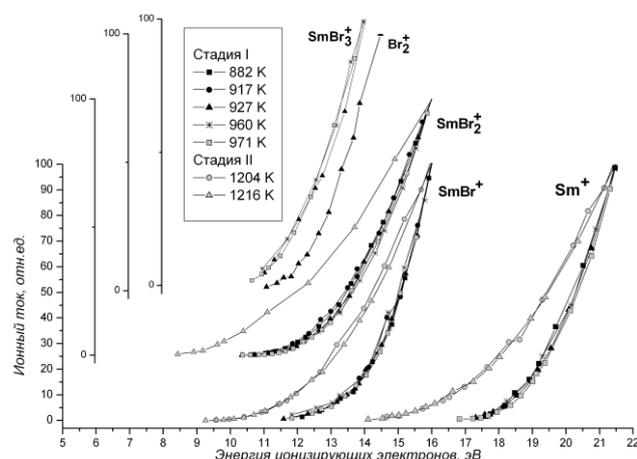


Рис. 4. Кривые эффективности ионизации на стадиях I и II при испарении SmBr_3
 Fig. 4. Ionization efficiency curves for the steps I and II at SmBr_3 evaporation

Из рис. 3 видно, что формы КЭИ Yb^+ и YbBr_2^+ значительно отличаются в двух температурных диапазонах 877–988 К и 1067–1174 К, которые соответствуют различным стадиям испарения (рис. 1). Легко сделать вывод, что на стадии I (877–988 К) эти ионы образуются, в основном, из молекул YbBr_3 . Кроме того, низкоэнергетические участки КЭИ («хвосты»), тянущиеся до ~15 эВ (Yb^+) и ~9 эВ (YbBr_2^+) указывают на присутствие молекул YbBr_2 . Эти молекулы доминируют в паре на стадии II (1067–1174 К). На этой стадии интенсивности ионов YbBr_3^+ были слишком малы, чтобы провести измерения КЭИ. Заметим, что ионы YbBr_3^+ могут быть образованы только из молекул YbBr_3 по аналогии с другими трибромидами лантаноидов [52–54]. По сравнению с Yb^+ и YbBr_2^+ форма КЭИ для YbBr^+ изменяется на стадии II незначительно. Это наблюдение можно объяснить исходя из предположения о том, что основными

предшественниками ионов YbBr^+ на обеих стадиях испарения являются молекулы YbBr_2 . В дополнение, низкоэнергетический хвост, появляющийся на КЭИ YbBr^+ при 1067–1174 К, указывает на небольшой вклад из молекул YbBr .

Сходный анализ, выполненный для КЭИ самарийсодержащих ионов (рис. 4) показывает, что, в противоположность ионам YbBr^+ , ионы SmBr^+ образуются на стадии I, в основном, из молекул SmBr_3 , а на стадии II – из молекул SmBr_2 . Большое содержание молекул трибромида на стадии I является свидетельством более низкой скорости разложения SmBr_3 по реакции (1). Этот вывод подтверждается также отсутствием низкоэнергетического хвоста на КЭИ SmBr^+ , т.е. молекул SmBr в паре нет.

Изменение относительного содержания ионов, содержащих два атома Ln, на разных стадиях испарения (рис. 1, 2) коррелирует с вкладами в ионный ток LnBr_2^+ из молекул LnBr_3 и LnBr_2 . Это наблюдение позволяет отнести ионные токи Ln_2Br_3^+ , Ln_2Br_4^+ и Ln_2Br_5^+ молекулярным ассоциатам Ln_2Br_4 , Ln_2Br_5 и Ln_2Br_6 , которые являются комбинациями соответствующих молекул.

Масс-спектры ИЭ при нагревании YbBr_2 , SmBr_2 и EuBr_2 даны в табл. 3, а отношения ионных токов показаны на рис. 5, 6 и 7 соответственно. Ионы YbBr_3^+ и SmBr_3^+ в масс-спектре указывают на присутствие в паре молекул LnBr_3 , которые, по нашему мнению, образуются в результате диспропорционирования дибромидов по реакции (2). Нужно отметить, что масс-спектры дибромидов Yb и Sm сходны с масс-спектрами соответствующих трибромидов на стадии II.

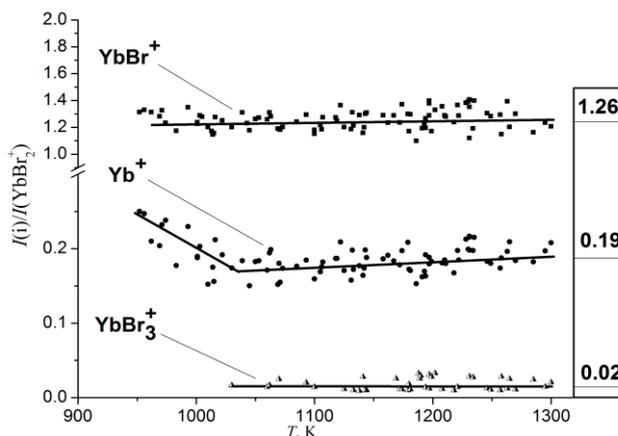


Рис. 5. Температурные зависимости масс-спектров ИЭ при испарении YbBr_2
 Fig. 5. Temperature dependences of EI mass spectra at YbBr_2 evaporation

Из рис. 5 видно, что отношение $I(\text{Yb}^+)/I(\text{YbBr}_2^+)$ изменяется с температурой немонотонно

но. Такое поведение отражает конкуренцию различных вкладов в ионный ток Yb^+ и проявляется в изменении формы КЭИ Yb^+ (рис. 8) с температурой. Эти вклады, в основном, из атомов Yb и молекул $YbBr_2$. Ионный ток $YbBr^+$ также содержит два вклада: основной из молекул $YbBr_2$ и меньший – из молекул $YbBr$. Оцененная доля молекул $YbBr$ в паре составляет 0.5%. Сходная ситуация наблюдается и в случае ионов $YbBr_2^+$, которые образуются, в основном, из молекул $YbBr_2$ и, в меньшей степени, из молекул $YbBr_3$, (не более 4%, согласно проведенной оценке).

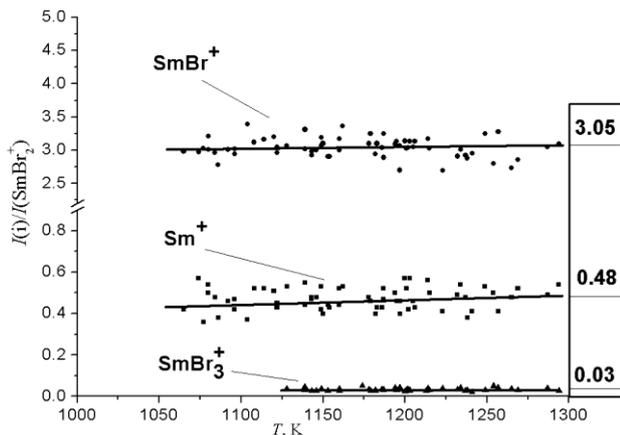


Рис. 6. Температурные зависимости масс-спектров ИЭ при испарении $SmBr_2$
Fig. 6. Temperature dependences of EI mass spectra at $SmBr_2$ evaporation

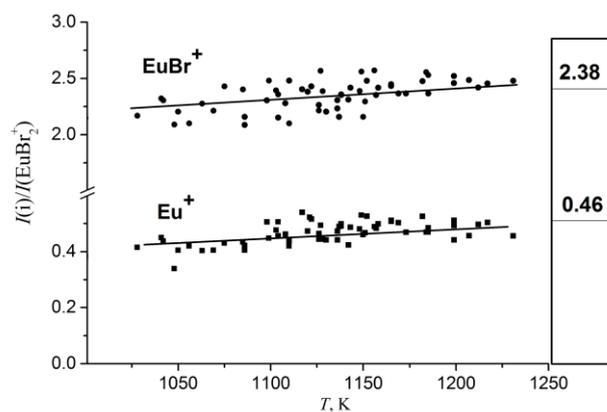


Рис. 7. Температурные зависимости масс-спектров ИЭ при испарении $EuBr_2$
Fig. 7. Temperature dependences of EI mass spectra at $EuBr_2$ evaporation

КЭИ для ионов дибрида самария (рис. 9) сходны с КЭИ для ионов дибрида иттербия с тем лишь отличием, что конкуренция вкладов в ионный ток Sm^+ из разных предшественников (Sm или $SmBr_2$) не проявляется в пределах экспериментальных погрешностей. Возможной причиной этого является более низкое давление пара металлического Sm по сравнению с Yb , образованными

в результате диспропорционирования в исследованном температурном интервале.

Масс-спектр дибрида европия отличается от масс-спектров дибридов самария и иттербия (табл. 3): отсутствие ионов $EuBr_3^+$ и $Eu_2Br_4^+$ означает отсутствие молекул $EuBr_3$ в паре в пределах чувствительности прибора. Это означает, что скорость реакции (2) пренебрежимо мала. Тем не менее, проявляя сходство с другими дибридами, КЭИ ионов Eu^+ и $EuBr^+$ (рис. 10) демонстрируют низкоэнергетические хвосты, обусловленные небольшим содержанием газообразных Eu (0.05%) и $EuBr$ (0.3%).

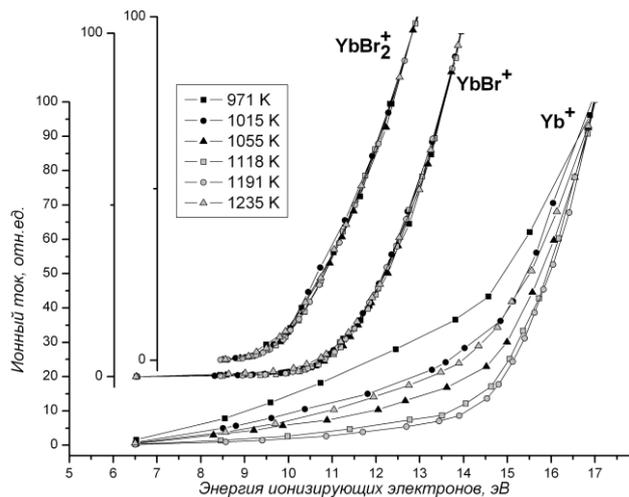


Рис. 8. Кривые эффективности ионизации при испарении $YbBr_2$
Fig. 8. Ionization efficiency curves at $YbBr_2$ evaporation

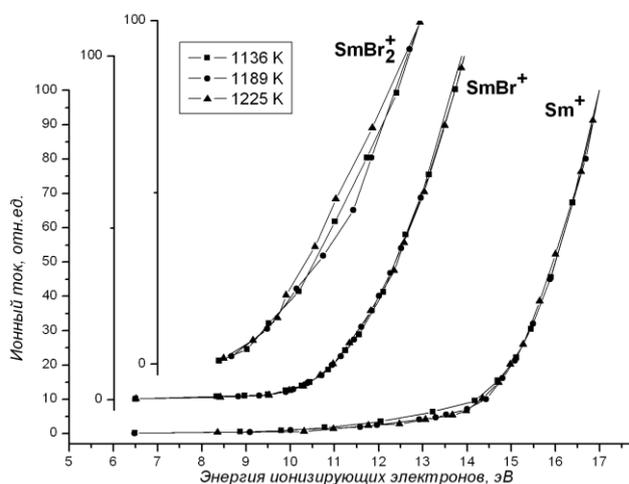


Рис. 9. Кривые эффективности ионизации при испарении $SmBr_2$
Fig. 9. Ionization efficiency curves at $SmBr_2$ evaporation

Описанные выше наблюдения и их интерпретация предполагают, что состав пара всех исследованных бромидов является сложным. Поэтому следующим шагом обработки первичных данных является разделение вкладов в ионные токи из различных молекулярных предшественников.

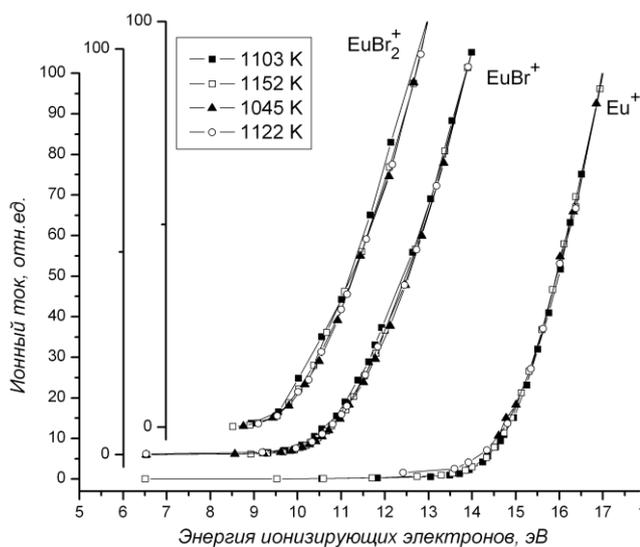


Рис. 10. Кривые эффективности ионизации при испарении EuBr_2

Fig. 10. Ionization efficiency curves at EuBr_2 evaporation

Введем понятие коэффициента фрагментации:

$$f_{ij} = I_{ij}/I_{jj}, \quad (6)$$

который определяет отношение ионных токов фрагментарного LnBr_i^+ и молекулярного LnBr_j^+ ионов, образованных из молекул LnBr_j ($i < j$). Выразим ионные токи I_{03} , I_{13} , I_{23} фрагментарных ионов Ln^+ , LnBr^+ и LnBr_2^+ , образованных при ионизации молекул LnBr_3 , через ток I_{33} молекулярного иона LnBr_3^+ , являющегося «чистой линией», и соответствующие коэффициенты фрагментации:

$$I_{i3} = f_{i3}I_{33}, \quad (i = 0, 1, 2). \quad (7)$$

Аналогично, для молекул LnBr_2 получим выражение:

$$I_{i2} = f_{i2}I_{22}. \quad (i = 0, 1) \quad (8)$$

Таким образом, задача отнесения ионных токов молекулярным предшественникам сводится к определению коэффициентов f_{03} , f_{13} , f_{23} , f_{02} , f_{12} . Для этого запишем уравнения баланса ионных токов, измеренных при испарении LnBr_3 на стадии I:

$$I_2 = I_{22} + f_{23} I_3, \quad (9)$$

$$I_1 = f_{13} I_3 + f_{12} I_{22}, \quad (10)$$

$$I_0 = f_{03} I_3 + f_{02} I_{22}, \quad (11)$$

где I_i – измеренный ионный ток.

Коэффициенты фрагментации для молекул LnBr_2 можно выразить:

$$f_{12} = \frac{I_1 - f_{13}I_3}{I_2 - f_{23}I_3}, \quad (12)$$

$$f_{02} = \frac{I_0 - f_{03}I_3}{I_2 - f_{23}I_3}. \quad (13)$$

Уравнения (12), (13) справедливы для каждой экспериментальной точки на стадии I, если пренебречь температурной зависимостью f_{02} и f_{12} . Поэтому для двух точек можно записать:

$$f_{02}(T_1) = f_{02}(T_2), \quad (14)$$

$$f_{12}(T_1) = f_{12}(T_2). \quad (15)$$

Тогда

$$\frac{I_1' - f_{13}I_3'}{I_2' - f_{23}I_3'} = \frac{I_1'' - f_{13}I_3''}{I_2'' - f_{23}I_3''}, \quad (16)$$

$$\frac{I_0' - f_{03}I_3'}{I_2' - f_{23}I_3'} = \frac{I_0'' - f_{03}I_3''}{I_2'' - f_{23}I_3''}, \quad (17)$$

где I_i' и I_i'' – ионные токи для первой и второй произвольных точек.

Система типа (16), (17) была составлена с использованием экспериментальных данных по ионным токам, измеренным при различных температурах. Величины f_{03} , f_{13} , f_{23} , f_{02} и f_{12} , полученные при ее решении, даны в табл. 4.

Относительные содержания компонентов пара (табл. 3) рассчитывались с использованием соотношения:

$$p_j \sim \frac{T}{\sigma_j} \sum_i \frac{I_{ij}}{\gamma_i a_i}, \quad (18)$$

где p_j – парциальное давление, T – температура ячейки, σ_j^{mol} – полное сечение ионизации j -ой молекулы при рабочей энергии ионизирующих электронов (рассчитаны на основе сечений ионизации σ_n^{at} атомов n [55] по соотношению $\sigma_j^{\text{mol}} = 0.75 \sum_n \sigma_n^{\text{at}}$

[56]), $\sum_i (I_{ij} / \gamma_i a_i)$ – полный ток ионов i всех типов, образованных из молекулы j (рассчитаны на основе полученных коэффициентов фрагментации (табл. 4)), a_i – коэффициент природной распространенности изотопов измеренного иона, γ_i – коэффициент ионно-электронной конверсии (предполагается, что $\gamma_i \sim M_i^{-1/2}$ [57], где M_i – молекулярная масса иона).

Таблица 4

Коэффициенты фрагментации молекул LnBr_2 и LnBr_3
Table 4. Fragmentation coefficients of LnBr_2 and LnBr_3 molecules

Коэффициент	Величина	
	Yb	Sm
$f_{02} = I(\text{Ln}^+, \text{LnBr}_2)/I(\text{LnBr}_2^+, \text{LnBr}_2)$	0.2 ± 0.1	0.6 ± 0.2
$f_{12} = I(\text{LnBr}^+, \text{LnBr}_2)/I(\text{LnBr}_2^+, \text{LnBr}_2)$	1.2 ± 0.2	3.5 ± 0.6
$f_{03} = I(\text{Ln}^+, \text{LnBr}_3)/I(\text{LnBr}_3^+, \text{LnBr}_3)$	0.4 ± 0.1	0.7 ± 0.1
$f_{13} = I(\text{LnBr}^+, \text{LnBr}_3)/I(\text{LnBr}_3^+, \text{LnBr}_3)$	1.2 ± 0.3	0.5 ± 0.1
$f_{23} = I(\text{LnBr}_2^+, \text{LnBr}_3)/I(\text{LnBr}_3^+, \text{LnBr}_3)$	2.0 ± 0.3	5.0 ± 0.5

Примечание: $I(\text{Ln}^+, \text{LnBr}_2)$ – интенсивность тока иона Ln^+ , образованного из молекулы LnBr_2 ; в других случаях аналогично

Note: $I(\text{Ln}^+, \text{LnBr}_2)$ – ion intensity current of Ln^+ which was formed from LnBr_2 molecules; it is similarly in other cases

Отрицательные ионы, зарегистрированные в масс-спектре ТЭ бромидов Sm, Eu и Yb приведены в табл. 3. Рассматривая ионы LnBr_4^- и LnBr_3^- как соответствующую комбинацию моле-

кул LnBr_3 и LnBr_2 с анионом Br^- , их относительное содержание может быть использовано в качестве дополнительного инструмента при анализе паровой фазы.

При испарении YbBr_3 и SmBr_3 ионы LnBr_4^- обнаружены на стадии I. При переходе к стадии II их ионные токи существенно уменьшились. Это наблюдение подтверждает протекание реакции (1), вывод о чем был сделан выше при анализе нейтральных компонентов пара. Ионы LnBr_3^- регистрировались в небольшом количестве на стадии I только в случае трибромидов иттербия. Их доля постепенно увеличивалась при переходе к стадии II. Концентрации ионов LnBr_3^- и LnBr_4^- на стадии II примерно одинаковы и соответствуют их концентрациям при испарении LnBr_2 . Такие изменения в температурной зависимости масс-спектров отрицательных ионов показаны в качестве примера для SmBr_3 на рис. 11. Дополнительным аргументом, подтверждающим выводы из анализа нейтральных составляющих пара в случае испарения SmBr_3 , является обнаружение ионов SmBr_3^- только на стадии II ($T > 1200$ K) вследствие более высокой устойчивости SmBr_3 к разложению по сравнению с YbBr_3 .

Несмотря на присутствие в парах молекул монобромидов иттербия и самария, ни в одном из экспериментов с LnBr_3 и LnBr_2 в масс-спектрах ТЭ не обнаружено ионов LnBr_2^- . Эти ионы также не обнаружены в дополнительных экспериментах с системами $\text{LnBr}_2\text{-Ln}$.

При испарении дибромидов европия зарегистрированы только ионы EuBr_3^- . Этот факт подтверждает сделанный ранее вывод о том, что диспропорционированием EuBr_2 можно пренебречь.

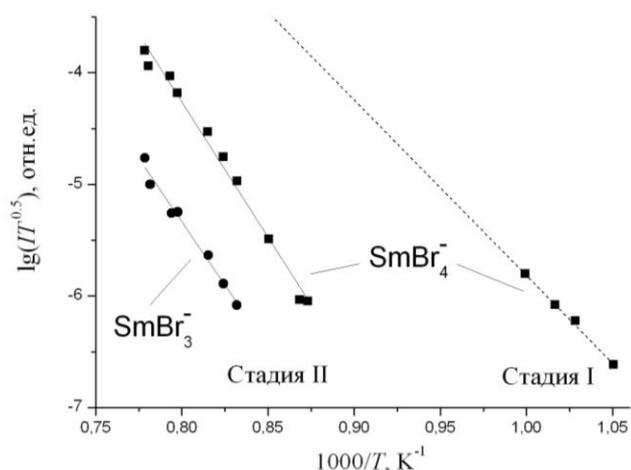


Рис. 11. Температурные зависимости масс-спектров ТЭ и их изменение при испарении SmBr_3

Fig. 11. Temperature dependences of TE mass spectra and their time variation during evaporation of SmBr_3

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ работ по испарению ди- и тригалогенидов Sm, Eu и Yb выявил значительные трудности при интерпретации масс-спектров и определении состава пара при протекании реакций диспропорционирования и разложения, глубина которого зависит от условий эксперимента. Как следствие, многими исследователями не принимается во внимание возможное наличие продуктов реакций (1), (2) как в паровой, так и конденсированной фазе. Для получения корректной количественной информации о составе пара нами предложены усовершенствованные подходы к расшифровке масс-спектров, основанные на совместном анализе КЭИ, температурных и временных зависимостей ионных токов в режимах ИЭ и ТЭ, которые позволили провести количественный анализ сложного молекулярного и ионного состава пара на разных стадиях испарения бромидов Sm, Eu и Yb. Распространение данных методик на другие рассмотренные объекты позволит определить состав пара галогенидов лантаноидов, проявляющих термическую неустойчивость, что важно для определения надежных термодинамических данных.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1192 и Российского фонда фундаментальных исследований, проект 12-03-31321.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Baetsle L.H.** Actinide and Fission Products Partitioning and Transmutation. OECD/NEA. 1999. P. 253-283.
2. **Hilpert K., Niemann U.** // *Thermochim. Acta.* 1997. V. 299. P. 49-57.
3. **Loef E. V. D., Dorenbos P., Eijk C. W. E., Krämer K., Güdel H. U.** // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 1573-1575.
4. **Myers C.E., Graves D.T.** // *J. Chem. Eng. Data.* 1977. V. 22. P. 440-445.
5. **Konings R.J.M., Kovács A.** Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Ed. K. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli, V. Pecharsky. Elsevier Science B.V. 2003. V. 33. P. 147-247.
6. **Oppermann H., Schmidt P.** // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. V. 631. P. 1309-1340.
7. **Кудин Л.С., Бутман М.Ф., Моталов В.Б., Наконечный С.Н., Крючков А.С.** // *Вестник КГТУ.* 2010. №1. С. 164-167;
Kudin L.S., Butman M.F., Motalov V.B., Nakonechniy S.N., Kryuchkov A.S. // *Vestnik KSTU.* 2010. N 1. P. 164-167. (in Russian)
8. **Kudin L.S., Butman M.F., Smirnov A.A.** // *High Temperature Mass Spectrometry. Proceedings of the II International Symposium on High Temperature Mass Spectrometry.* Ploys, Russia. 2003. P. 104-109.
9. **Gietmann Cl., Hilpert K., Nickel H.** *Thermodynamische Eigenschaften von Halogeniden der Lanthaniden.* Forschungszentrum Julich. 1997. 171 p.

10. **Biefeld R.M., Eick H.A.** // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 1190-1197.
11. **Biefeld R. M., Eick H.A.** // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 639-649.
12. **Petzel T., Greis O.** // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. V. 388. P. 137-157.
13. **Hariharan A.V., Eick H.A.** // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 91-98.
14. **Евдокимов В.И., Балуев А.В., Сапегин А.М.** Масс-спектрометрическое исследование термохимических свойств хлоридов редкоземельных элементов // Отчет. № Гос. регистрации 80072637. ИНХПАН СССР. Черногловка. 1984. 63 с.;
Evdokimov V.I., Baluev A.V., Sapegin A.M., Mass spectrometric investigation of thermochemical properties of rare earth chloride // Report. N 80072637. IOCP AS USSR. Chernogolovka. 1984. 63 p. (in Russian)
15. **Hastie J.W., Ficalora P., Margrave J.L.** // J. Less-Common Metals. 1968. V. 14. N 1. P. 83-91.
16. **Пелипец О.В.** Исследование термодинамики испарения и строения молекул ErCl_3 , EuBr_2 и EuCl_2 по данным высокотемпературной масс-спектрометрии и газовой электронографии. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2000. 16 с.;
Pelipets O.V. Thermodynamics of evaporation and molecular structure of ErCl_3 , EuBr_2 and EuCl_2 according to high temperature mass spectrometry and gas-phase electronography. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2000. 16 p. (in Russian)
17. **Пелипец О.В., Шлыков С.А., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И.** // Маг. II Международного симпозиума по высокотемпературной масс-спектрометрии. Иваново: ИГХТУ. 2003. С. 170-171.;
Pelipets O.V., Shlykov S.A., Girichev G.V., Giricheva N.I. // II International Symposium on High Temperature Mass-spectrometry. Ivanovo. ISUCT. 2003. P. 170-171. (in Russian)
18. **Червонный А.Д.** // ЖФХ. 1977. Т. 51. № 5. С. 1144-1149;
Chervonnyiy A.D. // Zhurn. Phys. Khimii. 1977. V. 51. N 5. P. 1144-1149. (in Russian)
19. **Haschke J.M., Eick H.A.** // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1806-1808.
20. **Hariharan A.V., Eick H.A.** // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 379-385
21. **Hariharan A.V., Fishel N.A., Eick H.A.** // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 405-410.
22. **Hirayama H., Castle P.M., Liebermann R.W., Zollweg R.J., Camp F.E.** // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 2804-2807.
23. **Gorokhov L.N., Gusarov A.V., Emelyanov A.M.** Decomposition and Vaporization of Samarium Triiodide // Schr. Forschungszent. Juelich. Reihe Energietechn. Energy Technol. 2000. V. 15. P. 447-450.
24. **Scardala P., Villani A.R., Brunetti B., Piacente V.** // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 78. P. 637-644.
25. **Brunetti B., Piacente V., Scardala P.** // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. N 5. P. 1646-1650.
26. **Khasanshin I.V., Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F.** // High Temperature. 1998. V. 36. N 5. P. 687-694.
27. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. М.: Химия. 1969. Т. 2. 235 с.;
Nekrasov B.V. Fundamentals of General Chemistry. М.: Khimiya. 1969. V. 2. 235 p. (in Russian)
28. **Серебренников В.В.** Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). Томск: Томский университет. 1959. Т. 1. Кн. 1. 520 с.;
Serebrennikov V.V. Chemistry of rare earth elements (scandium, yttrium, and lanthanides). Tomsk: Tomsk University. 1959. V. 1. B. 1. 520 p. (in Russian)
29. **Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F., Burdukovskaya G.G.** // High Temp. High Press. 1997. V. 29. P. 389-396.
30. **Pogrebnoi A.M., Kudin L.S.** // Russ. J. Phys. Chem. 2003. V. 77. N 1. P. 17-25.
31. **Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г., Бутман М.Ф., Краснов К.С.** // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 4. С. 645-651;
Kudin L.S., Burdukovskaya G.G., Butman M.F., Krasnov K.S. // Zhurn. Phys. Khimii. 1993. V. 67. N 4. P. 645-651 (in Russian).
32. **Zmbov K.F., Margrave J.L.** // J. Less-Common Metals. 1967. V. 12. P. 494-496.
33. **Zmbov K.F., Margrave J.L.** // Mass Spectrom. Inorg. Chem. Adv. Chem. V. 72. 1968. P. 267-290.
34. **Kleinschmidt P.D., Lau K.H., Hildenbrand D.L.** // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N. 1. P. 653-660.
35. **Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Motalov V.B., Goryushkin V.F.** // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2001. V. 15. P. 1662-1671.
36. **Кузнецов А.Ю., Кудин Л.С., Погребной А.М., Бутман М.Ф., Бурдуковская Г.Г.** // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 2. С. 216-221;
Kuznetsov A.Yu., Kudin L.S., Pogrebnoy A.M., Butman M.F., Burdukovskaya G.G. // Zhurn. Phys. Khimii. 1997. V. 71. N 2. P. 216-221 (in Russian).
37. **Шлыков С.А.** Развитие методики совместного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента и её применение для изучения структуры ряда молекул неорганических соединений. Дис. ... д.х.н. Иваново: ИХТУ. 2008. 320 с.;
Shlykov S.A. Development of combined electron diffraction and mass spectrometric experiment methodology and its application for study of molecular structures of a series of inorganic compounds. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2008. 320 p. (in Russian).
38. **Haschke J. M.** // J. Chem. Thermodyn. 1973. V.5. P. 283-290.
39. **Oppermann H., Hennig C.** // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. P. 450-455.
40. **Ильин В.К., Червонный А.Д., Балуев А.В., Крнев В.А., Евдокимов В.И.** Давление насыщенного пара дихлоридов самария, европия и иттербия. Черногловка. Ин-т новых хим. проблем АН СССР. 28 с. Деп. в ВИНТИ 1973. №5688-73;
Ilyin V.K., Chervonnyiy A.D., Baluev A.V., Krenev V.A., Evdokimov V.I. Saturated vapor pressure samarium, europium, and ytterbium dichlorides. Chernogolovka. Institute of New Chemical Problems, Academy of Sciences of the USSR. 28 p. Dep. in VINITI 1973. N 5688-73 (in Russian).
41. **Brunetti B., Piacente V., Scardala P.** // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 1801-1813.
42. **Scardala P., Villani A.R., Brunetti B., Piacente V.** // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 78. P. 637-644.
43. **Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F.** // Rapid Comm. Mass Spec. 1997. V. 11. P. 1536-1546.
44. **Дунаев А.М., Крючков А.С., Кудин Л.С., Бутман М.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 73-77;
Dunaev A.M., Kryuchkov A.S., Kudin L.S., Butman M.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 73-77. (in Russian).
45. **Meyer G., Wickleder M.S.** Simple and Complex Halides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Elsevier. Amsterdam. 2000. V. 28. P. 53-129.

46. Meyer G., Garcia E., Corbett J. D. // Inorg. Synth. 1989. V. 25. P. 146-150.
47. Butman M.F., Kudin L.S., Motalov V.B., Vorobiev D.E., Grishin A.E., Kryuchkov A.S., Krämer K.W. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. P. 535-543.
48. Butman M.F., Motalov V.B., Kudin L.S., Grishin A.E., Kryuchkov A.S., Krämer K.W. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. P. 164-171.
49. Kudin L.S., Butman M.F., Motalov V.B., Grishin A.E., Kryuchkov A.S., Bergman G.A. // High Temp. 2008. V. 46. P. 350-356.
50. Бутман М.Ф., Krämer К.В., Кудин Л.С., Моталов В.Б., Наконечный С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 43-47; Butman M.F., Krämer K.W., Kudin L.S., Motalov V.B., Nakonechniy S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 43-47. (in Russian).
51. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Constants of Inorganic Substances. Handbook. M.: Drofa. 2006. 685 p. (in Russian).
52. Butman M.F., Kudin L.S., Motalov V.B., Vorob'ev D.E., Grishin A.E., Kryuchkov A.S., Krämer K.W. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. P. 535-543.
53. Butman M.F., Motalov V.B., Kudin L.S., Grishin A.E., Kryuchkov A.S., Krämer K.W. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. P. 164-171.
54. Kudin L.S., Butman M.F., Motalov V.B., Grishin A.E., Kryuchkov A.S., Bergman G.A. // High Temp. 2008. V. 46. P. 350-356.
55. Mann J.B. // Proceedings of the International Conference on Mass Spectrometry. University of Tokyo Press. Tokyo. 1970. P. 814.
56. Glushko V. P. Thermodynamical Properties of Individual Substances. Handbook. M.: Nauka. 1978-1984. V.1. 495 p. (in Russian).
57. Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. P. 683-737.

Кафедра технологии керамики и наноматериалов

УДК 544.02:544.3

Т.А. Калинина

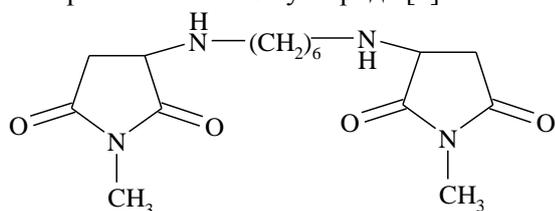
МЕДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИАМИНОДИИМИДОВ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Дальневосточный федеральный университет)
e-mail: kalininata-chem@mail.ru

В работе представлены исследования структуры и свойств медных комплексов стереоизомерных диаминодиимидов аспарагиновой кислоты методами инфракрасной и ЭПР-спектроскопии. Константы протонирования лигандов и константы устойчивости медных комплексов определены методом потенциометрического титрования.

Ключевые слова: диаминодиимиды, комплексообразование, состав, структура, константы протонирования, константы устойчивости комплексов

Ранее был описан препаративный способ получения диимидов N',N''-алкиленбисаспарагиновой кислоты [1]. Установлено, что один из изомеров N',N''-гексаметиленбисаспарагинимида является мезоформой (T_{пл.} 76 °С, L₁), а другой – рацемической смесью (T_{пл.} 116 °С, L₂). Образование изомеров объяснено возникновением двух асимметрических атомов углерода [2].



В данной работе получены комплексы меди (II) со стереоизомерными диаминодиимидами L₁ и L₂. Внутриклеточные соединения яркого синего цвета легко образуются как в водных растворах солей меди (II), так и в условиях гетерогенной реакции основной углекислой соли с водными растворами L₁ и L₂ при комнатной температуре с высокими выходами (76% L₁-Cu и 85% L₂-Cu). Полученные комплексы очищены и идентифицированы хроматографически на силуфол 254. Комплексы хорошо растворимы в воде, метаноле и, частично, в этаноле. Элементные составы комплексов представлены в табл. 1.

Для изучения структурных особенностей использовали ИК и ЭПР спектроскопию. ИК спектры снимали на спектрофотометре «Сресорд М-80» с КВг. Отмечено исчезновение полос поглощения 1700 и 1780 см⁻¹, характерных для валентных колебаний С=О в пятичленном имидном цикле лиганда по сравнению с исходным лигандом, появление полосы поглощения 1644 см⁻¹ отнесенной к

С=О в СО-NH. Полоса поглощения при 3105 и 3080 см⁻¹ относится к валентным колебаниям N-H, находящихся в координации. Интенсивное поглощение в области 589 см⁻¹ может быть отнесено к валентным колебаниям металл-лиганд. Спектры ЭПР были получены на спектрометре РЭ 1301. Спектр комплекса меди (II) в водном растворе представляет собой синглет с g-фактором 2,076±±0,006 (для комплексов L₁-Cu и L₂-Cu).

Таблица 1

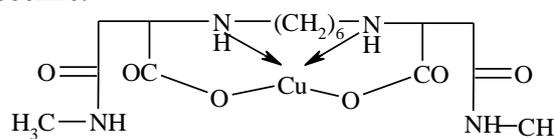
Элементные составы комплексов
Table 1. Elemental composition of complexes

Комплекс	T _{пл.} , °С	Найдено, % *			
		С	Н	Н	Сu
L ₁ -Cu	197	47,50	5,39	12,24	14,44
L ₂ -Cu	234	47,30	5,35	12,40	14,50

Примечание: *C₁₆H₂₈N₄O₆Cu. Вычислено, %: С 47,47; Н 5,27; N 12,30; Cu 14,64

Note: * C₁₆H₂₈N₄ O₆Cu. Calculated composition, %: С 47.47; Н 5.27; N 12.30; Cu 14.64

Комплексы L₁-Cu и L₂-Cu титруются в водных растворах, как кислотами, так и щелочами. При титровании кислотами исчезновение и появление окраски происходит при рН 3,4 для двух комплексов. Отмечено, что водные растворы комплексов имеют меньшие значения рН, чем рН исходных лигандов, что связано с координацией аминов. Экспериментальные данные позволяют приписать бидентантному комплексу следующее строение:



Внутрикомплексные соединения меди с органическими лигандами обладают потенциальной биологической активностью [3]. В ряде случаев обнаружен параллелизм между каталитической активностью (по разложению H_2O_2) и кроветворной активностью координационных соединений. Выявлено, что комплексы меди в зависимости от строения хелатного узла могут как подавлять, так и увеличивать кроветворную активность по сравнению с ее аквакомплексом.

Каталитическая активность медных комплексов определена по известной методике [3]. По истечении 70 часов неразложившуюся перекись водорода оттитровывали раствором $KMnO_4$ в присутствии H_2SO_4 . L_1 -Cu разлагает 93%, L_2 -Cu – 80% перекиси водорода. Константа скорости разложения перекиси L_2 -Cu равна $0,73 \cdot 10^{-1} \pm 0,013 \cdot 10^{-1} \text{ ч}^{-1}$ (для сравнения константа скорости разложения перекиси в присутствии $[Cu(H_2O)_6]^{2+} - 4,7 \cdot 10^{-3}$) [3]. Расчет проведен по кинетическому уравнению реакции 1 порядка.

Для определения констант протонирования лигандов и констант устойчивости комплексов использовался метод потенциометрии. Константы протонирования определяли в растворах при ионной силе $\mu=0,5$ при температурах 293, 303 и 313 К. Постоянная ионная сила поддерживалась раствором KNO_3 . Растворы лигандов L_1 и L_2 имели концентрацию $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, раствор $HCl - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода, не содержащая CO_2 . Титрование проводили в атмосфере инертного газа (очищенный азот). Величину pH определяли с помощью иономера типа ЭВ-74. При измерении pH использовался каломельный и стеклянный электроды. По данным титрования рассчитаны константы протонирования лигандов при различных температурах (табл. 2) методом наименьших квадратов [4]. Используя значения констант протонирования, определены термодинамические характеристики процессов. Данные ΔG использованы для расчета значений ΔH процессов:

$$\lg(K_2/K_1) = \Delta H/2,303RT^2.$$

Изменения энтропии вычислены по данным ΔG и ΔH процессов:

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Изменения термодинамических характеристик от температуры носит нелинейный характер.

$L_1 + H^+ \leftrightarrow H L_1^+$; $\Delta H = -88,70 \pm 0,8$ кДж/моль, $\Delta S = -180 \pm 6$ Дж/моль·К, $\Delta G = -37,47 \pm 0,6$ кДж/моль;
 $H^+ L_1 + H^+ \leftrightarrow H_2 L_1^{2+}$; $\Delta H = -89,10 \pm 0,7$ кДж/моль, $\Delta S = -150 \pm 4$ Дж/моль·К, $\Delta G = -32,45 \pm 0,7$ кДж/моль.

$L_2 + H^+ \leftrightarrow H L_2^+$; $\Delta H = -91,08 \pm 0,6$ кДж/моль, $\Delta S = -214 \pm 6$ Дж/моль·К, $\Delta G = -37,40 \pm 0,4$ кДж/моль

$H^+ L_2 + H^+ \leftrightarrow H_2 L_2^{2+}$; $\Delta H = -91,09 \pm 0,7$ кДж/моль, $\Delta S = -182 \pm 6$ Дж/моль·К, $\Delta G = -31,07 \pm 0,5$ кДж/моль.

Таблица 2

Константы протонирования лигандов
 Table 2. Protonation constants of ligands

Лиганд	lgK	T, К		
		293	303	313
L_1	lgK ₁	6,80±0,02	6,41±0,02	5,92±0,02
	lgK ₂	5,80±0,03	5,30±0,05	4,80±0,02
L_2	lgK ₁	6,67±0,02	6,45±0,02	5,95±0,03
	lgK ₂	5,70±0,05	5,32±0,02	4,82±0,02

Процессы комплексообразования изучались при 293 К в растворах с постоянной ионной силой, поддерживаемой раствором KNO_3 . Растворы лиганда имели концентрацию $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, раствор $HCl - 10^{-1}$ моль/л, $KOH - 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $Cu(NO_3)_2 - 10^{-1}$ моль/л. Исходные растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.»

Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода, не содержащая CO_2 . Титрование проводилось в атмосфере инертного газа, чтобы исключить окисление лиганда. Величину pH определяли с помощью иономера ЭВ-74 с точностью $\pm 0,02$ ед. pH.

Растворы протонированного лиганда и растворы лиганда, содержащие ионы меди, титровали стандартным раствором KOH . По полученным данным построены кривые титрования. Условия эксперимента были выбраны таким образом, чтобы $C_L > C_{Cu}$. По известным константам протонирования лиганда, используя координаты точек на кривых, рассчитывались константы устойчивости.

Концентрацию свободного лиганда рассчитывали из общей концентрации лиганда и концентрации меди (II), а также значений pH, соответствующих различным объемам титранта. Расчет среднего лигандного числа проводили по методике [4,5]. По полученным значениям строили кривую комплексообразования и по ней определяли константы устойчивости. Полученные значения констант устойчивости приведены в табл. 3

Таблица 3

Константы устойчивости медных комплексов
 (293 К, $\mu = 0,5$)

Table 3. Stability constants of copper complexes
 (293 К, $\mu = 0,5$)

Константы устойчивости	L_1Cu	L_2Cu
Ступенчатые		
lgK ₁	4,18 ± 0,02	4,20 ± 0,03
lgK ₂	2,12 ± 0,03	2,10 ± 0,05
Общие		
lgβ ₁	4,18 ± 0,02	4,20 ± 0,03
lgβ ₂	6,30 ± 0,03	6,30 ± 0,05

Таким образом, в результате реакции комплексообразования стереоизомерных диаминодиимидов с ионами меди (II) получены комплексы, отличающиеся физико-химическими свойствами. Структура комплексов подтверждена данными ИК- и ЭПР-спектроскопии и элементным анализом. Изучены некоторые свойства и характеристики комплексов (каталитическая активность, определены константы протонирования, константы устойчивости). Синтезированные комплексы представляют интерес как мономеры при синтезе поликоординационных полимеров, катализаторов, индикаторов, биологически активных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шереметева Т.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. 2294-2296;

- Sheremeteva T.V. et al. // Izv. AN USSR. Ser. Khim. 1971. 2294-2296 (in Russian).
2. Калинина Т.А., Макарьева Т.Н., Шереметева Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. Вып. 5. С. 546-549;
Kalinina T.A., Makarieva T.N., Sheremeteva T.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 1981. V. 24. N 5. P. 546-549 (in Russian).
3. Хакимов Н.Н. Реакционная способность координационных соединений. Серия «Проблемы координационной химии». М.: Наука. 1976. С. 156-196;
Khakimov N.N. The reactivity of coordination compounds. Ser. «Problems of coordination chemistry». M.: Nauka. 1976. P. 156-196 (in Russian).
4. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир. 1979. 376 с.;
Intsedi Ya. Application of complexes in analytical chemistry. M.: Mir. 1979. 376 p. (in Russian).
5. Бек М.Т. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир. 1973. 359 с.;
Beck M.T. Chemistry of equilibria of complexation reactions. M.: Mir. 1973. 359 p. (in Russian).

Кафедра органической химии

УДК 544.18:541.49:547.749+546.27

Е.В. Румянцев, С.Н. Алёшин, Ю.С. Марфин

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ БОРФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСА ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА

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

С использованием квантово-химических методов рассчитаны энергетические профили двух теоретически возможных начальных стадий протолитической диссоциации борфторидного комплекса дипирролилметена. Получены структурные и энергетические характеристики для соответствующих переходных состояний. Показано, что энергетически протонирование атома азота координированного гетероциклического лиганда менее предпочтительно по сравнению с протонированием лигандов фтора, что согласуется с экспериментальными данными. Обнаруженное отличие в механизмах диссоциации борфторидных комплексов и комплексов дипирролилметенов с d-металлами объясняет аномально высокую кинетическую устойчивость первых в кислых средах.

Ключевые слова: борфторидный комплекс дипирролилметена, протолитическая диссоциация, квантово-химический расчет, энергетический профиль

Борфторидные комплексы дипирролилметенов (Bodipy) и их многочисленные производные рассматриваются как перспективные соединения для оптики, медицины, сенсорики и др. областей [1–3]. Это связано с проявлением у этих соединений и материалов на их основе спектральных и фотофизических свойств, необходимых для реа-

лизации практических задач. Наряду с поиском соединений – лидеров, обладающих наиболее удачным сочетанием спектральных и фотофизических характеристик, необходимыми для выбора оптимальных с практической точки зрения структур, являются сведения о химической устойчивости данных соединений к действию агрессивных

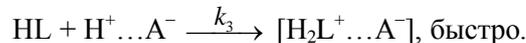
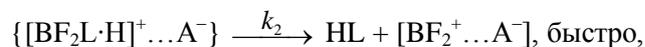
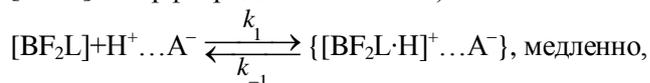
сред, растворителя и кислот (сольволитической, протолитической и сольвопротолитической диссоциации) [4, 5]. Таким образом, многофакторный анализ устойчивости соединений – актуальная задача.

Одним из направлений лаборатории авторов является исследование кинетической устойчивости комплексов дипирролилметенов к действию кислот. В частности, в работах [6, 7] изучены закономерности кинетической устойчивости борфторидных комплексов алкил- и сульфозамещенных дипирролилметена к протолитической и сольвопротолитической диссоциации в органических растворителях и водных растворах. Установлено, что по сравнению с комплексами дипирролилметенов с *d*-элементами, Bodipy отличаются сверхустойчивостью к действию кислот. Скорость реакции диссоциации увеличивается с ростом кислотности протонирующих смесей и уменьшением эффективного заряда на координирующих атомах азота лиганда. Диссоциация комплексов протекает в соответствии с кинетическим уравнением второго порядка:

$$-\frac{dc_{\text{Bodipy}}}{d\tau} = kc_{\text{Bodipy}}c_{\text{HA}},$$

где c_{HA} – концентрация кислоты. Данное уравнение позволяет рассматривать процесс диссоциации

Bodipy в кислых средах как двухкратное протонирование комплекса в соответствии со схемой ($\text{H}^+ \dots \text{A}^-$ – протонирующие частицы кислоты, $[\text{BF}_2\text{L}]$ – борфторидный комплекс):



В отличие от комплексов дипирролилметенов с *d*-металлами, для которых единственно возможным путем атаки протонодонорными частицами является протонирование координированных атомов азота лиганда [1, 8], для Bodipy не исключается возможность взаимодействия на начальной стадии диссоциации лигандов фтора с протонодонором. Поскольку экспериментальным путем это установить крайне сложно, в настоящей работе представлены результаты квантово-химического расчета энергетических профилей для двух предполагаемых маршрутов начальных стадий реакций протолитической диссоциации Bodipy. Первый включает протонирование атома азота координированного лиганда, второй – через образование водородной связи между лигандами фтора и частицами кислоты с последующим элиминированием молекулы HF (рис. 1).

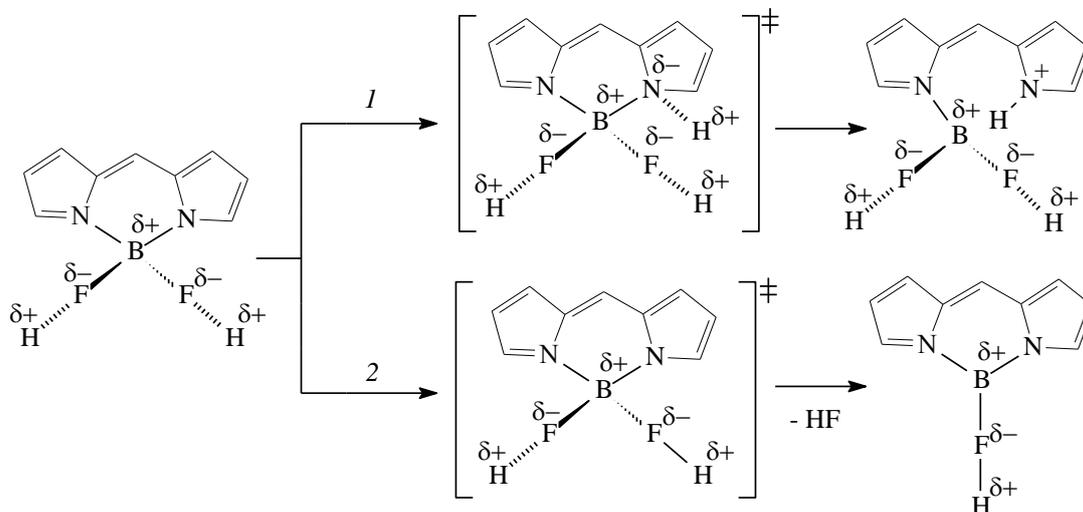


Рис. 1. Схемы предполагаемых механизмов начальных стадий протолитической диссоциации Bodipy
Fig. 1. The schemes of assumed mechanisms of initial steps of protolytic dissociation of Bodipy

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимические расчеты проводили с использованием пакетов прикладных программ GAUSSIAN03W [9] и HyperChem 8.0.3 [10]. Для предварительной оптимизации геометрии, а также для построения сечений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) был использован полуэмпири-

ческий метод PM3, хорошо зарекомендовавший себя при расчетах крупных органических молекул, а также как наиболее адекватно воспроизводящий данные рентгеноструктурного анализа, выполненных для дипирролилметенов, их комплексов и других родственных соединений [11–13]. Более точные данные по геометрическим и энергетическим параметрам молекул были получены с ис-

пользованием метода функционала плотности в версии B3LYP/3-21G(d,p). Оптимизацию геометрии и расчеты энергетических профилей реакции проводили на примере борфторидного комплекса незамещенного дипирролилметена, т. к. алкильные группы не принимают участия в исследуемой реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При расчете энергетических профилей предполагаемых маршрутов исследуемой реакции в качестве ее координаты выбраны длины связи N–H (для первого механизма) и F–H (для второго механизма) (рис. 1). Рассчитанные заряды на атомах N и F (табл.) свидетельствуют в пользу реализации второго из возможных механизмов – протонирование атомов F энергетически более предпочтительно, чем атомов N. Оптимизированные модели Bodipy, его однократно и двукратно протонированной форм представлены на рис. 2. Расстояние между атомами H и F в структуре 2 составляет 0.957 Å, угол B–F–H равен 155.0 град. Аналогичным образом происходит присоединение протона ко второму атому F (структура 3). При протонировании первого, а затем и второго атомов F происходит перераспределение электронной плотности в молекуле Bodipy: отрицательный заряд на атомах F меняется на незначительный положительный с одновременным уменьшением положительного заряда на координированных атомах N. Протонирование атомов F приводит также к геометрическим изменениям молекулы комплекса – длина связи B–F увеличивается (с 1.352 Å в исходном комплексе до 1.521 Å после протонирования). Также почти в 2 раза (с 0.9685 до 0.5202) уменьшается кратность связи B–F, что объясняет ее последующую дестабилизацию и разрыв на следующей стадии протолитической диссоциации.

Таблица

Заряды по Малликену на атомах в молекулах Bodipy (1), его однократно (2) и двукратно (3) протонированной форм (расчет PM3)

Table. Mulliken charges on the atoms in Bodipy molecules (1), its single (2) and double (3) protonated form (PM3 calculation)

Атом	Структура (рис. 2)		
	1	2	3
N ₁	0.307	0.219	0.077
N ₂	0.307	0.218	0.077
F ₁	-0.21	0.052	0.072
F ₂	-0.209	-0.158	0.071
B	0.06	0.13	0.021
H ₁		0.307	0.323
H ₂			0.323

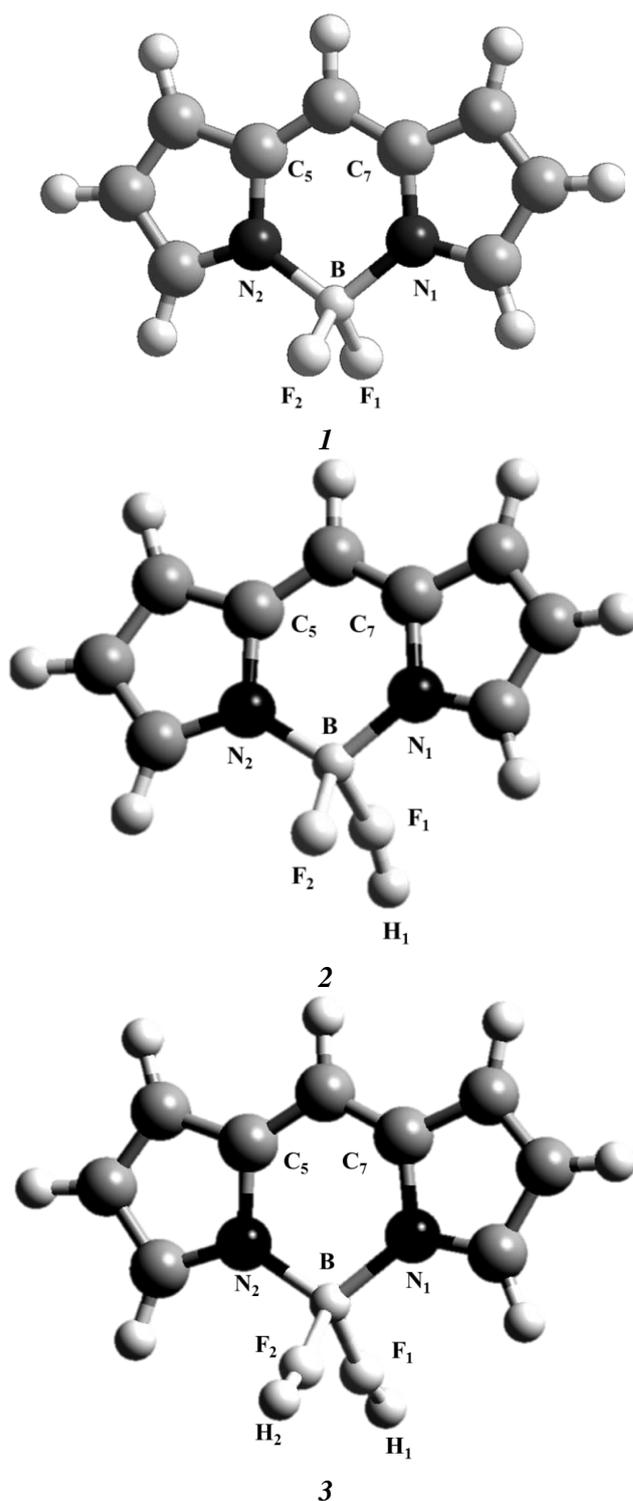


Рис. 2. Оптимизированные по геометрии структуры Bodipy (1), его однократно (2) и двукратно (3) протонированной форм. Расчет проведен методом функционала плотности в версии B3LYP/3-21G(d,p)

Fig. 2. Optimized geometrical structures of Bodipy (1), its single (2) and double (3) protonated forms. Calculation was carried out with the DFT method of B3LYP/3-21G(d,p) version

На рис. 3, 4 показаны профили ППЭ для обоих предложенных маршрутов. Энергетический активационный барьер для стадии протонирова-

ния координированного атома N составляет 18 кДж/моль. В данном случае наблюдаются значительные геометрические изменения молекулы – нарушается планарность ароматической π -системы лиганда (двугранный угол $N_1C_5C_7N_2$ увеличивается от ~ 0 град в исходной молекуле до 15.6 град в переходном состоянии).

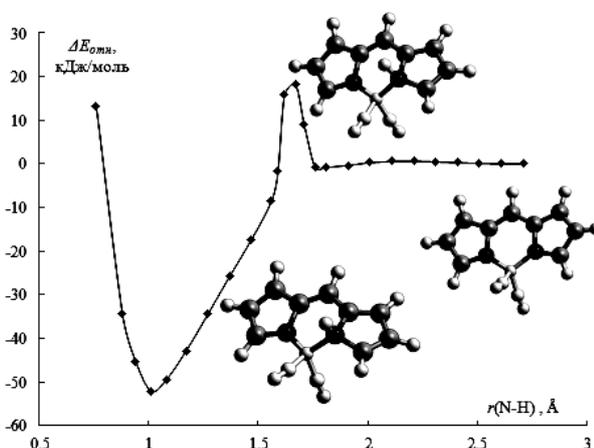


Рис. 3. Профиль ППЭ для первого маршрута (координата реакции – расстояние N_1-H (Å); по оси y – шкала относительных энергий $\Delta E_{отн.}$, нулевой уровень соответствует начальной конфигурации молекулы Bodipy)

Fig. 3. Profile of the potential energy surface for the first way (the distance N_1-H (Å) is reaction coordinate, y axis is a scale of relative energies, $\Delta E_{отн.}$, zero is appropriate to initial configuration of Bodipy molecule)

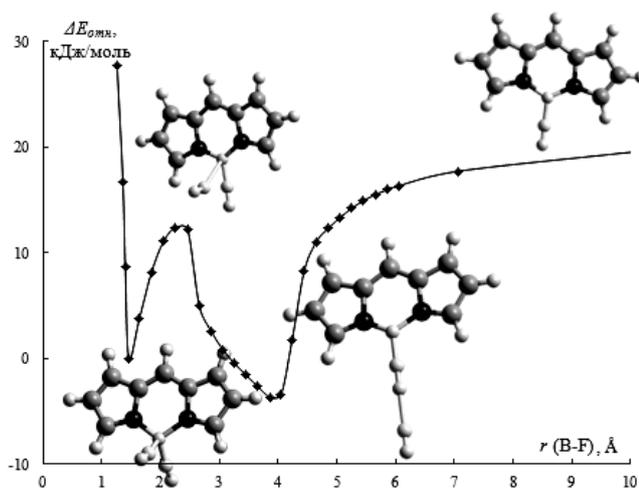


Рис. 4. Профиль ППЭ для второго маршрута (координата реакции – расстояние $B-F_1$ (Å); по оси y – шкала относительных энергий $\Delta E_{отн.}$, нулевой уровень соответствует начальной конфигурации молекулы Bodipy)

Fig. 4. Profile of the potential energy surface for the fsecond way (the distance $B-F_1$ (Å) is reaction coordinate, y axis is a scale of relative energies, $\Delta E_{отн.}$, zero is appropriate to initial configuration of Bodipy molecule)

На сечении ППЭ для случая отрыва молекулы HF (в качестве координаты реакции используется изменение расстояния между атомами B и

F) наблюдается 2 минимума: первый соответствует исходному Bodipy, второй – промежуточному продукту реакции с треугольной конфигурацией координационного узла. По геометрии переходное состояние мало отличается от начального, за исключением увеличения угла $B-F-H$, а также уменьшения длины связи $H-F$ (от 0.963 до 0.947 Å, связь упрочняется). Активационный барьер в данном случае составляет 12 кДж/моль и его преодоление связано с переходом бора(III) из тетраэдрической в треугольную конфигурацию; последняя не может быть реализована в конденсированной фазе из-за наличия ацидолигандов.

В результате проведенного квантово-химического исследования установлено, что более вероятный механизм первой стадии протолитической диссоциации Bodipy – протонирование атомов F с последующим отщеплением молекулы HF, что принципиально не меняет кинетическую модель процесса, предложенную в работах [6, 7]. В этом состоит главное отличие Bodipy от комплексов дипирролилметенов с *d*- и *f*-элементами, у которых диссоциация происходит за счет атаки протоном координированных атомов азота и рассмотренный маршрут реакции объясняет чрезвычайно высокую устойчивость Bodipy к протолитической диссоциации.

Работа выполнена в научно-исследовательском институте макрогетероциклических соединений. Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 14.740.11.0617).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Антина Е.В., Румянцев Е.В.** Химия билирубина и его аналогов. М.: Красанд. 2009. 352 с.;
Antina E.V., Rumyantsev E.V. The Chemistry of Bilirubin and their Analogous. M.: Krasand. 2009. 352 p. (in Russian).
2. **LouDET A., Burgess K.** // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4891–4932.
3. **Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Ютанова С.Л., Антина Е.В.** // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 110. № 3. С. 420–427;
Kuznetsova R.T., Kopylova T.N., Mayer G.V., Yutanova S.L., Antina E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fizika. 2010. V. 53. N 9-3. С. 183 (in Russian).
4. **Bañuelos J., López Arbeloa F., Arbeloa T., Salleres S., Vilas J.L.** // Journal of Fluorescence. 2008. V. 18. N. 5. P. 899.
5. **Румянцев Е.В., Алёшин С.Н., Антина Е.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 30;
Rumyantsev E.V., Alyoshin S.N., Antina E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. T. 54. N 1. P. 30 (in Russian).
6. **Алёшин С.Н., Румянцев Е.В., Антина Е.В.** // В сб. тезисов докладов XIX Международного Менделеевского

съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. Т. 1. С. 382;

Alyoshin S.N., Rumyantsev E.V., Antina E.V. // Abstracts of the XIX International Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Volgograd. 2011. V. 1. P. 382 (in Russian).

7. Румянцев Е.В., Алёшин С.Н., Антина Е.В. // Сб. тезисов докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и II Молодежной конференции-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Суздаль. 2011. С. 67; Rumyantsev E.V., Alyoshin S.N., Antina E.V. // Abstracts Chugaev XXV International Conference on Coordination Chemistry and II Youth Conference-School "Physical-

chemical methods in the chemistry of coordination compounds." Suzdal. 2011. P. 67 (in Russian).

8. Guseva G.B., Antina E.V., Berezin M.B. // Russian J. Coord. Chem. 2003. V. 29. N 10. P. 690.
9. Gaussian 09, Revision A.1., Frisch M.J. Gaussian.Inc. Wallingford CT. 2009.
10. Hyper Chem. Computational Chemistry // Hypercube Inc. Publication HC50-00-03-00. 1996.
11. Sheldrick W.S. // Israel J. Chem. 1983. V. 23. P. 155.
12. Korkin A., Mark F., Schaffner K. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1996. V. 388. P. 121.
13. Goze C., Ulrich G., Ziessel R. // Org. Lett. 2006. V. 8. N 20. P. 4445.
14. Marfin Yu.S., Rumyantsev E.V., Antina E.V. // Russian J. Inorg. Chem. 2011. V 56. N 5. P. 749.

Кафедра неорганической химии

УДК 547.582.2

О.В. Доброхотов, Д.В. Луференко, И.Г.Абрамов, Ж.В. Чиркова, С.И. Филимонов

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА 9Н-КАРБАЗОЛ-3-ИЛ-АЗОФТАЛОНИТРИЛОВ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: dobrohotovov@gmail.com

Статья посвящена новому методу синтеза 9Н-карбазол-3-ил-азофталонитрилов. Ввиду низкой растворимости 9Н-карбазолов в воде, имеются сложности в синтезе целевых продуктов в классических условиях. Исследовано влияние растворителей на реакцию азосочетания. Лучшие результаты были достигнуты при использовании смешенного растворителя ТГФ:вода в соотношении 1:2.

Ключевые слова: нелинейно оптические свойства, 4-аминофталонитрил, диазотирование, азосочетание, 9Н-карбазолилазофталонитрил

В настоящее время большое значение отводится полимерным материалам, обладающим нелинейно оптическими свойствами [1]. Направления исследований, связанные с поиском мономеров и хромофоров для таких полимеров, представляют особый интерес. Ранее нами были получены фталонитрилы хромофоры, которые использованы для получения полиэфиримидов с нелинейно-оптическими свойствами и свойствами фотопроводимости [2]. Целью данной работы был синтез новых, неописанных в литературе фталонитрилов и их производных, перспективных для получения оптически активных полимеров.

В качестве исходного субстрата был выбран 4-аминофталонитрил **1**, который диазотировали в соответствии с методикой, описанной нами в статье [3] (схема 1). Раствор получаемой в результате этой реакции соли дцианобензилдiazо-

ния **2** без дополнительной очистки использовался для получения арилазофталонитрилов.

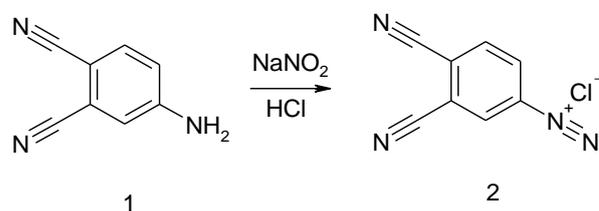


Схема 1. Схема синтеза хлорида дцианобензилдiazония
Scheme 1. Principal scheme of synthesis of dicyanobenzyl-diazonium chloride

Для синтеза азохромофоров **4(a-b)**, нами был разработан новый способ. На начальном этапе исследования в качестве модельного соединения использовался более дешевый реагент 9Н-карбазол **3b**, который вводился в реакцию азосо-

четания в условиях, описанных в статье [3]. При этом выход продукта в данной гетерофазной реакции не превышал 8-10 %.

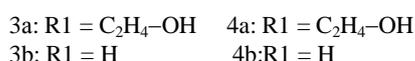
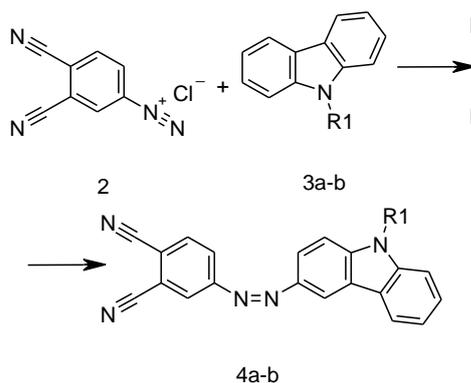


Схема 2. Схема синтеза 9Н-карбазолилазофталонитрилов
 Scheme 2. Principal scheme of synthesis of 9H-carbazolylo-azophthalonitriles

Это объясняется, во-первых, малой площадью поверхности нерастворимого в воде 9Н-карбазола **3b**. Во-вторых, образующийся в ходе реакции целевой продукт также малорастворим, что практически останавливает основную реакцию. Использование дополнительного количества реагента **1** не приводило к увеличению выхода.

Для снятия этого ограничения мы предлагаем исходные 9Н-карбазолы **3(a-b)** растворять в небольшом количестве ТГФ, а затем к полученному раствору приливать раствор соли **2** в воде. Проведенные исследования показали, что максимальный выход (44-61% от теоретического) достигается при соотношении ТГФ:вода 1:2. Использование меньшего количества воды приводило к повышению концентрации ионных соединений в водной фазе и, как следствие, образованию 2-х фазной системы, что, в свою очередь, приводило к существенному сокращению скорости основной реакции при неизменной скорости побочной реакции – разложения соли диазония. При использовании больших количеств воды заметно сокращается растворимость субстрата, что также приводит к уменьшению выхода. Кроме того, увеличение количества ТГФ также снижает выход целевого продукта за счет увеличения растворимости образующегося продукта реакции. Использование вместо ТГФ таких растворителей как ДМФА, диоксан, толуол приводило к худшим результатам.

Необходимо отметить, что время реакции сократилось с 6-7 часов для 9Н-карбазола, до 4-5 ч для 2-карбазол-9-ил-этанола **3a**. Это объясняется положительным индукционным эффектом алкиль-

ного радикала, что соответствует известным теоретическим представлениям органической химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтезированные соединения – кристаллические вещества, строение и индивидуальность которых подтверждены методами ЖХ, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Идентификация полученных соединений приведена ниже.

Спектры ¹H ЯМР 5%-ных растворов образцов в DMSO-d₆ записаны на приборе «Bruker DRX500». ИК спектры записывались на спектрометре Фурье (Perkin-Elmer «Spectrum RX-1») в виде суспензии в вазелиновом масле.

4-[9-(2-Гидроксиэтил)-9Н-карбазол-3-ил-азо]фталонитрил (4a). В стакане емкостью 50 мл растворяли 3,0 г (0,021 моль) 4-аминофталонитрила в 5 мл ДМФА, затем при активном перемешивании разбавляли в 3 раза водой, при этом амин выпадает в виде тонкой суспензии. В охлаждающей бане со льдом к полученной суспензии добавляли 6 мл концентрированной HCl и затем при активном перемешивании прикапывали раствор 1,5 г NaNO₂ (0,0217 моль) в 3-4 мл воды. После прибавления всего раствора NaNO₂ реакционную смесь выдерживали 5 мин и затем быстро фильтровали под вакуумом. Получали прозрачный, слегка желтоватый раствор соли диазония. Полученный раствор затем прибавляли к раствору 4,4 г (0,021 моль) 2-карбазол-9-илэтанола в 13 мл ТГФ. Реакционную массу перемешивали в течение 4 часов под азотом и следили, чтобы температура не превышала -5 °С. Затем реакционную массу разбавляли в 3 раза водой и отфильтровывали. Примесь 4-гидроксифталонитрила отмывали дробным осаждением. Для этого насыщенный раствор продукта в ДМФА при перемешивании приливали в 1% раствор гидроксида натрия. Осадок отфильтровывали. Процедуру повторяли 2 раза. Затем осадок промывали 100 мл воды и сушили при температуре 70 °С. Получили 4,6 г 4-[9-(2-гидроксиэтил)-9Н-карбазол-2-илазо]фталонитрила (выход 61% после перекристаллизации из ТГФ). T_{пл}=235-237°С. ЯМР ¹H спектр (ДМСО) δ, м.д.: 8.1 (d, 1H, J=8.8 Гц) 7.8 (d, 1H, J=8.8 Гц) 8.4 (s, 1H) 8.2..8.3 (m, 3H) 7,3 (t, 1H, J=7,4 Гц) 7.5 (t, 1H, J=7.4 Гц) 4.5 (br. s, 2H) 3.9 (br. s, 2H) 5.0 (s, 1H) 8.8 (s, 1H) 7.7 (d, 1H, J=8.1 Гц). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 3430 (OH), 2231 (CN), 1595 (Ar), 1490 (-N=N-).

4-(9Н-Карбазол-3-ил-азо)фталонитрил (4b). Получен по методике аналогично **4a**. Выход 41% (после перекристаллизации из ТГФ). T_{пл}=246-248°С. ЯМР ¹H спектр (ДМСО) δ, м.д.: 11.9 (s,

1H) 7.58 (d, 1H, J=7.9 Гц) 7.28 (t, 1H, J=7.9 Гц) 7.49 (t, 1H, J=7.9 Гц) 8.32 (d, 1H, J=7.9 Гц) 7.67 (d, 1H, J=8.8 Гц) 8.08 (dd, 1H, J1=8.8, J2=1.8 Гц) 8.50 (d, 1H, J=1.8 Гц) 8.84 (d, 1H, J=1.7 Гц) 8.28 (d, 1H, J=8.76 Гц) 8.27 (dd, 1H, J1=8.76 Гц, J2=1.7 Гц). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 3310 (NH) 2229 (CN) 1583 (Ar), 1501 (-N=N-). M⁺ 321

ЛИТЕРАТУРА

1. Dalton L.R. Organic Electro-Optic Materials. Boca Raton: CRS Press. 2007.
2. Носова Г.И., Абрамов И.Г., Соловская Н.А., Смирнов Н.Н., Жукова Е.В., Лысков В.Б., Доброхотов О.В., Александрова Е.Л., Масляницын И.А., Шигорин В.Д., Якиманский А.В. // ВМС. Серия А. 2011. Т. 53. № 1. С. 1–16;
3. Nosova G.I., Abramov I.G., Solovskaya N.A., Smirnov N.N., Zhukova E.V., Lyskov V.B., Dobrokhotov O.V., Aleksandrova E.L., Maslyanitsyn I.A., Shigorin V.D., Yakimanskiy A.V. // Polymer Science. Series B. 2011. T. 53. N 1-2. P. 73-88
4. Лысков В.Б., Абрамов И.Г., Доброхотов О.В., Носова Г.И., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 8. С. 86-87;
5. Lyskov V.B., Abramov I.G., Dobrokhotov O.V., Nosova G.I., Yakimanskiy A.V., Kudravytsev V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 8. P. 86-87 (in Russian).

УДК 547.852

Т.А. Бобова, А.В. Колобов, К.Л. Овчинников

СИНТЕЗ АНГИДРИДОВ ГЕТАРИЛЯНТАРНЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ ПИРИДАЗИНОНА ИЛИ ФТАЛАЗИНОНА, И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

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

Отработаны условия проведения реакции дегидратации замещенных янтарной кислоты, содержащих фрагмент пиридазинона или фталазинона. Взаимодействием полученных ангидридов с аминами синтезированы соответствующие амиды и имиды.

Ключевые слова: замещенные ангидриды янтарной кислоты, производные фталазинона, производные пиридазинона, дикарбоновая кислота, амид, имид

Производные вицинальных дикарбоновых кислот, содержащие ароматический N- гетероциклический фрагмент, часто рассматриваются в роли потенциальных биологически активных веществ, а также полупродуктов в полимерной химии [1-2]. Одним из способов создания таких структур является аза-реакция Михаэля, в которой в качестве нуклеофильного компонента используются азотсодержащие гетероциклические соединения. Ранее нами было исследовано взаимодействие соединений, содержащих фрагменты пиридазинона и фталазинона, с эфирами малеиновой кислоты [3], приводящее в итоге к соответствующим гетерилиантарным кислотам. Настоящая работа посвящена получению ангидридов этих кислот и продуктов на их основе.

Исходные бутандионовые кислоты **1a-d**, **4e** были получены взаимодействием соответствующих гетероциклических соединений с диалкилмалеатами в среде ДМСО, с последующим гидролизом под действием водного раствора гидроксида натрия [3].

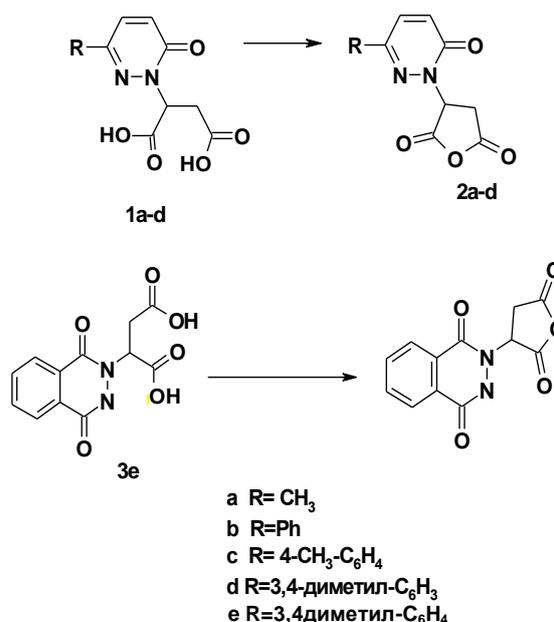


Схема 1
Scheme 1

Из литературных источников известно, что ангидрилизацию дикарбоновых кислот обычно проводят под действием таких водоотнимающих агентов, как: тионилхлорид [4], ацетилхлорид [5], уксусный ангидрид [6]. Последние два и были опробованы в нашей работе.

Реакция в среде хлористого ацетила протекает медленно. Концентрация исходной кислоты превышает концентрацию ангидрида в реакционной смеси при взаимодействии реагентов в течение шести часов.

При использовании в качестве дегидратирующего агента уксусного ангидрида уже после 1,5 ч от начала реакции в реакционной смеси присутствовал исключительно целевой ангидрид. Од-

нако длительное кипячение (5 ч) исходных кислот в среде уксусного ангидрида приводило к осмолению продуктов реакции.

Таким образом, лучшие результаты были получены в результате ангидрилизации под действием уксусного ангидрида при 70 °С в течение 1 ч.

Было показано, что полученные ангидриды вступают в реакцию ацилирования аминов в тех же условиях, что и янтарный ангидрид [7].

Состав продуктов в этом случае, как и ожидалось, представлен изомерными амидами I и II, дальнейшее выдерживание которых при температуре кипения растворителя (уксусная кислота) в течение 2 ч приводило к единственному продукту – имиду 6.

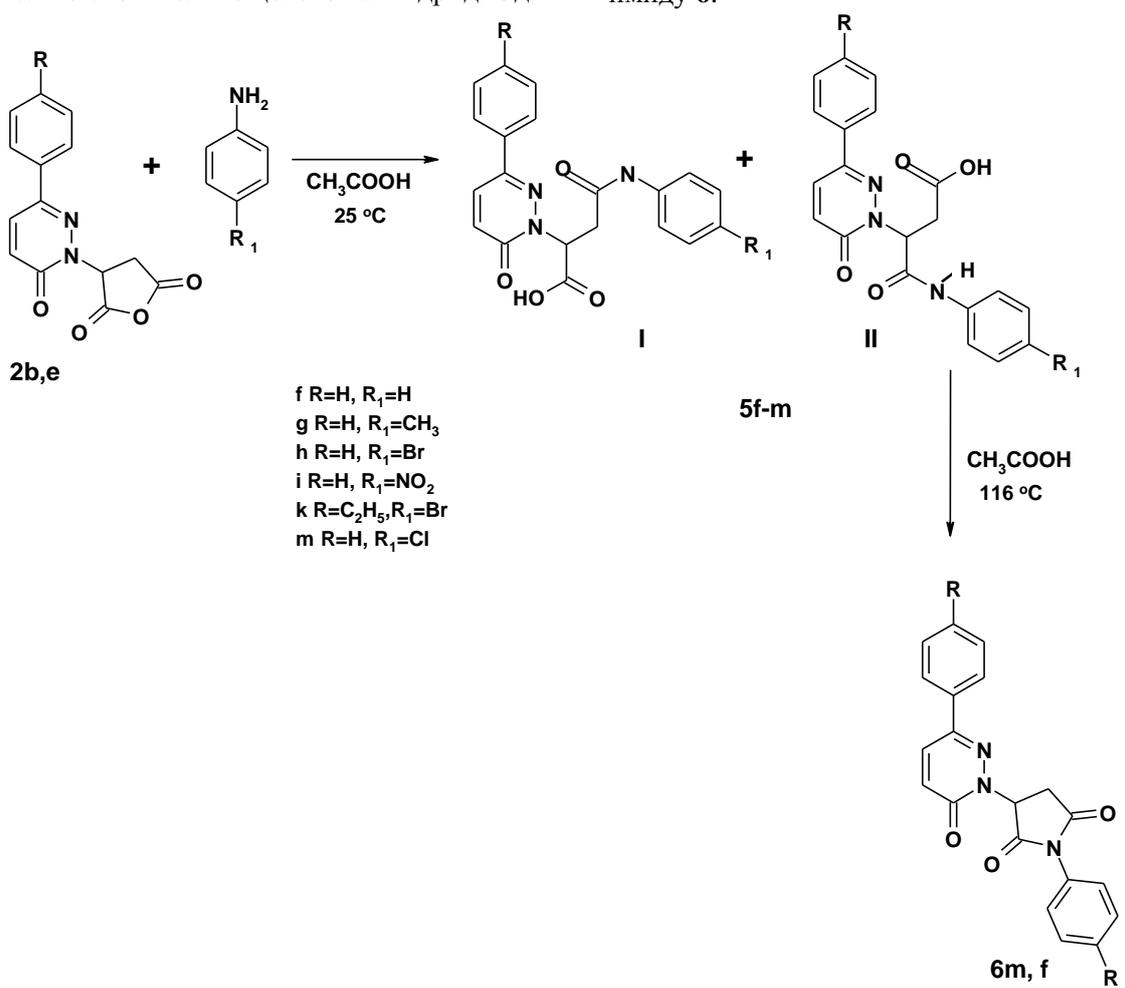


Схема 2
Scheme 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ¹H ЯМР 5% растворов анализируемых соединений в ДМСО-d₆ с внутренним стандартом ТМС записывали на приборе “Bruker MSL-300”.

Инфракрасные спектры снимались на Фурье-спектрометре Perkin-Elmer «Spectrum RX-1».

Кристаллические вещества анализировались в виде суспензии в вазелиновом масле.

Общая методика получения ангидридов (2 a-d, 4 e). К 0,009 моль кислот 1 a-d, 4 e добавляли 0,066 моль уксусного ангидрида. Выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 1 ч. Охлаждали, высаждали петролейным эфиром, фильтровали, сушили.

Ангидрид 2-(6-оксо-3-фенилпиридазин-1(6H)-ил)бутандионовой кислоты 2b. (R=Ph). ЯМР ¹H: 3.42 (м, 1H); 3.55 (м, 1H); 5.87 (м, 1H); 7.19 (д, 1H, J=9.9 Гц); 7.52 (м, 3H); 7.90 (д, 2H, J=6.6 Гц); 8.15 (д, 1H, J=9.9 Гц). ИК, см⁻¹: 1790 (C=O анг.), 1658 (C=O), 1587 (Ar). Найдено: C – 61,90%, H – 3,71%, N – 10,34%, C₉H₁₀N₂O₅. Вычислено: C – 62,22%, H – 3,73%, N – 10,37%. Тпл. 193-195 °C. Выход 68 %.

Ангидрид 2[3-(4-метилфенил)-6- оксопиридазин-1(6H)-ил]бутандионовой кислоты 2c (R=4-CH₃-Ph). ЯМР ¹H: 2.35 (с, 3H); 3.42 (м, 1H); 3.55 (м, 1H); 5.78 (м, 1H); 7.18 (д, 1H, J=9.8 Гц); 7.32 (д, 2H, J=8.0 Гц); 7.80 (д, 2H, J=8.2 Гц); 8.16 (д, 1H, J=9.8 Гц). ИК, см⁻¹: 1790 (C=O анг.), 1658 (C=O), 1587 (Ar). Найдено: C – 63,05%, H – 4,15%, N – 9,81%, C₉H₁₀N₂O₅. Вычислено: C – 63,38%, H – 4,22%, N – 9,85%. Тпл. 181–184 °C. Выход 74 %.

Ангидрид 2[3-(3,4-диметилфенил)-6- оксопиридазин-1(6H)-ил]бутандионовой кислоты 2d (R=3,4-диметилфенил). ЯМР ¹H: 2.32 (с, 6H); 3.40 (м, 2H); 5.80 (м, 1H); 7.08 (д, 1H, J=9.8 Гц); 7.22 (т, 1H); 7.45 (м, 2H); 7.73 (д, 1H, J=9.8 Гц). ИК, см⁻¹: 1796 (C=O анг.), 1654 (C=O), 1585 (Ar). Найдено: C – 64,06%, H – 4,65%, N – 9,25%, C₉H₁₀N₂O₅. Вычислено: C – 64,42%, H – 4,73%, N – 9,39%. Тпл. 175–178°C. Выход 76 %.

Ангидрид 2-(3-метил-6-оксопиридазин-1(6H)-ил)-бутандионовой кислоты 2a (R₁= CH₃). ЯМР ¹H: 2.27 (с, 3H); 2,86 (м, 1H); 3,02 (м, 1H); 6.14 (м, 1H); 6.84 (с, 2H, J=9.5 Гц); 7.29 (д, 1H, J=9.2 Гц). ИК, см⁻¹: 1796 (C=O анг.), 1654 (C=O), 1587 (Ar). Найдено: C – 51,44%, H – 3,80%, N – 13,32%, C – C₉H₁₀N₂O₅. Вычислено: C – 51,93%, H – 3,87%, N – 13,46%. Тпл. 160-162 °C. Выход 51%.

Ангидрид 2-[1,4-диоксо-3,4-дигидрофта-лазин-2(1H)-ил]-бутановой кислоты 4e. ЯМР ¹H: δ м.д.: 3.56 (м, 2H); 5.72 (м, 1H); 8.05 (м, 3H); 8.31 (м, 1H). ИК, см⁻¹: 1792 (C=O анг.), 1650 (C=O), 1587, 1585 (Ar). Найдено: C – 55,14%, H – 3,05%, N – 10,69%, C₉H₁₀N₂O₅. Вычислено: C – 55,39%, H – 3,10%, N – 10,77%. Тпл. 198-200 °C. Выход 82%.

Общая методика ацилирования аминов ангидридами 2b,l. В раствор 0,0032 моль ангидрида 2b,l в 10 мл уксусной кислоты на холоде порциями вносят раствор 0,0033 моль амина в 2 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре до выпадения осадка. Фильтруют, сушат.

4-[(4-бромфенил)амино]-4-оксо-3-(6-оксо-3-фенилпиридазин-1(6H)-ил)бутановая кислота 5h (R=H, R₁=Br). ЯМР ¹H: δ м.д.: 3.33 (м, 2H);

5.74 (м, 1H); 7.11 (д, 1H, J=10.2 Гц); 7.50 (м, 6H); 7.88 (уш. с. 1H); 8.12(д, 1H, J=10.2 Гц); 10.55 (с, 1H). Выход 61%.

4-[(4-нитрофенил)амино]-4-оксо-3-(6-оксо-3-фенилпиридазин-1(6H)-ил)бутановая кислота 5i (R=H, R₁=NO₂). ЯМР ¹H: δ м.д.: 3.20 (м, 2H); 5.73 (м, 1H); 7.14 (д, 1H, J=10.1 Гц); 7.52 (м, 3H); 7.85 (м, 4H); 8.20 (м, 3H); 11.09 (с, 1H); 12.62 (уш. с., 1H). Найдено: C – 58,51%, H – 3,91%, N – 13,66%, C₉H₁₀N₂O₅. Вычислено: C – 58,82%, H – 3,95%, N – 13,72%. Выход 63%.

4-[(4-бромфенил)амино]-3-[3-(4-этилфе-нил)-6-оксопиридазин-1(6H)-ил]4-оксобутано-вая кислота 5k (R=C₂H₅, R₁=Br). ЯМР ¹H: δ м.д.: 1.21(т, 3H, J=8.2 Гц) 2.65 (м, 2H), 3.20 (м, 2H); 5.74 (м, 1H); 7.06 (д, 1H, J=9.9 Гц); 7.32 (м, 6H, J=8.1 Гц); 7.51 (м, 4H); 7.80 (д, 1H, J=8.2 Гц); 8.05 (д, 1H, J=10.9 Гц); 10.38 (с, 1H). Выход 76%.

4-оксо-3(6-оксо-3-фенилпиридазин-1(6H)-ил)-4 (фениламино)бутановая кислота 5 f (R=H, R₁=H). ЯМР ¹H: δ м.д.: 3.20 (м, 2H); 5.75 (м, 1H); 7.14 (м, 1H); 7.50 (м, 7H); 7.85 (уш. с. 1H); 8.08(м, 1H); 10.55 (с, 1H). Найдено: C – 65,64%, H – 4,066%, N – 11,49%, C₉H₁₀N₂O₅. Вычислено: C – 66,11%, H – 4,72%, N – 11,56%. Выход 69%.

Общая методика получения имидов 6f,m. Раствор 0,0032 моль амида в 10 мл уксусной кислоты выдерживают при 116°C в течение 2ч. Высаждают в воду, фильтруют, сушат.

1-(4-хлорфенил)-3-(6-оксо-3-фенилпиридазин-1(6H)-ил) пирролидин-2,5-дион 6m (R=H, R₁=Cl). ЯМР ¹H: δ м.д.: 3.15-3.46 (м, 2H); 5.83 (уш. с, 1H); 7.18 (д, 1H, J=9.9 Гц); 7.36 (д, 2H, J=8.5 Гц); 7.53 (м, 3H); 7.62 (д, 2H, J=8.5 Гц); 7.91 (м, 2H); 8.15 (д, 1H, J=9.9 Гц). Выход 67%.

3-(6-оксо-3-фенилпиридазин-1(6H)-ил)-1-фенилпирролидин-2,5-дион 6f (R=H, R₁=H). ЯМР ¹H: δ м.д.: 3.35 (м, 2H); 5.84 (уш. с., 1H); 7.18 (д, 1H, J=10.2 Гц); 7.31 (д, 2H, J=9.2 Гц); 7.49 (м, 6H); 7.92 (м, 2H); 8.17 (д, 1H, J=7.9 Гц). Найдено: C – 68,93%, H – 4,33%, N – 12,13%, C₉H₁₀N₂O₅. Вычислено: C – 69,56%, H – 4,38%, N – 12,17%. Выход 52%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dogruer D., Kupeli E., Yesilada E., Sahin F. // Arch. Pharm. 2004. V. 337. 6. P. 303-310.
2. Yokota R. // Journal of Network Polymer. 2006. V. 27. N 4. P. 221-231.
3. Бобова Т.А., Колобов А.В., Черкалин М.С., Овчинников К.Л., Рожков С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 3-5; Bobova T.A., Kolobov A.V., Cherkalin M.S., Ovchinnikov K.L., Rozhkov S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 3-5 (in Russian).
4. Thurman J.C. // Chemistry and Ind. 1964. N 18. P. 752.

5. Мустафаев А.М., Адигезалов Н.Р., Бердников Е.А., Бутенко Г.Г. // ЖОрХ. 1981. Сб. 17. № 1. С. 98-102; Mustafayev A.M., Adigezalov N.R., Berdnikov E.A., Butenko G.G. // Zhurn. Organich. Khimii. 1981. V. 17. N 1. P. 98-102 (in Russian).
6. Stajer G., Virag M., Szabo A. // Acta Chem. Scand. 1996. V. 50. N 10. P. 922-930.
7. Эрдниева О.Г., Жданова А.Н., Вебик Г.Ф. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. С. 5; Erdnieva O.G., Zhdanova A.A., Bebig G.F. // Vestnik MGU. Ser. Khim. 1987. V. 28. P. 5 (in Russian).

Кафедра органической химии

УДК 547.787

А.Д. Котов, Д.А. Базлов, М.А. Проказников, В.Ю. Орлов, Е.А. Антонова

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ 2,5-ДИ(4-НИТРОФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

(Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова)
e-mail: kot@bio.uniylar.ac.ru

Рассчитаны разными методами оптимизированная молекулярная геометрия и атомные заряды для 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола. Проведено сравнение результатов расчетов полуэмпирическим методом PM3, методами Хартри – Фока (с разными базисными наборами), Меллера – Плессета, теории функционала плотности с данными РСА, сделан анализ малликеновских атомных зарядов. На основе молекулярной геометрии и анализа малликеновских зарядов идентифицированы межмолекулярные взаимодействия.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазол, рентгеноструктурный анализ

2,5-Диарил-1,3,4-оксадиазолы играют важную роль в синтезе мономеров, лекарственных препаратов, красителей и т.д. [1-5]. В этой связи необходимым представляется более внимательное рассмотрение их электронного и геометрического строения. Ранее в работе [6] была исследована кристаллическая структура 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Мы в данной работе осуществили квантово-химическое моделирование строения указанного соединения в газовой фазе методами Хартри – Фока, Меллера – Плессета, теории функционала плотности, полуэмпирическим PM3 и провели сравнительный анализ результатов расчетов с данными РСА.

При полной оптимизации геометрических параметров исследуемого соединения для газовой фазы проведены квантово-химические расчеты для каждого метода. Кроме этого, нами проведено сравнение структурных параметров 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола, полученных методом Хартри-Фока с различными базисными наборами (3-21G и 6-311G(d,p)).

Экспериментальные и теоретические данные об избранных длинах связей, валентных и

двугранных углах в исследуемом соединении приведены в таблице 1. Нумерация атомов в 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазоле соответствует рисунку.

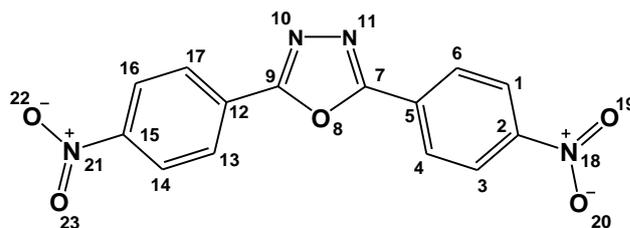


Рис. Нумерация атомов 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола

Fig. Numbering atoms in 2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole

Оптимизированная молекула 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола для всех рассмотренных методов представляет собой плоскую или близкую к ней геометрическую конфигурацию ядер и обладает плоскостью симметрии, проходящей через атом кислорода 1,3,4-оксадиазольного цикла. При рассмотрении внутреннего вращения относительно одинарных связей C5-C7 и C2-N18 происходит монотонное изменение общей энергии молекулы, проходящее через максимум. Рассчи-

таные всеми использованными методами длины связей и валентные углы для исследуемого соединения близки значениям, полученным методом РСА (табл. 1). Максимальное расхождение рассчитанных и экспериментальных данных по длинам связей не превышает 4.5%, по величинам валентных и двугранных углов – 9%. Все расчетные методы дают немного завышенные значения длин связей в 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазоле в сравнении с данными РСА, что возможно связано с влиянием межмолекулярных взаимодействий в конденсированной фазе. Сравнение результатов, полученных методом Хартри – Фока с различными базисными наборами (3-21G и 6-311G(d,p)) позволяет отметить, что на структурные параметры исследуемой молекулы, в этом случае, базисный набор оказывает незначительное влияние (изменения геометрических параметров не превышают 5%).

Таблица 1

Избранные геометрические параметры 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола

Table 1. The chosen geometrical parameters of 2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole

Геометрические параметры	РСА [6]	PM3	RHF 3-21G	RHF 6-311G(d,p)	DFT/B3LYP/6-311G(d,p)	MP2/6-311G(d,p)
Длина связи (Å)						
C1-C2	1.365	1.399	1.379	1.383	1.392	1.396
C2-C3	1.375	1.400	1.377	1.379	1.390	1.394
C1-C6	1.378	1.390	1.377	1.379	1.386	1.392
C3-C4	1.374	1.388	1.379	1.382	1.388	1.393
C5-C6	1.369	1.399	1.388	1.391	1.404	1.406
C4-C5	1.369	1.399	1.387	1.388	1.402	1.404
C5-C7	1.460	1.456	1.452	1.467	1.456	1.454
C7-O8	1.324	1.378	1.379	1.339	1.365	1.360
C7-N11	1.291	1.338	1.275	1.266	1.299	1.312
N10-N11	1.409	1.347	1.447	1.371	1.380	1.380
C2-N18	1.421	1.502	1.451	1.467	1.481	1.479
N18-O19	1.192	1.214	1.243	1.186	1.223	1.230
N18-O20	1.207	1.214	1.243	1.186	1.223	1.230
Валентный угол (град)						
C1-C2-C3	112.34	119.84	122.08	122.38	122.18	122.45
C2-C3-C4	125.38	120.08	119.00	118.59	118.77	118.57
C3-C4-C5	121.51	120.08	119.58	120.02	120.13	120.10
C7-O8-C9	102.17	106.62	103.79	102.97	102.66	102.40
O8-C9-N10	114.32	107.86	111.60	111.89	111.86	112.44
C9-N10-N11	104.59	108.83	106.50	106.62	106.81	106.36
C5-C7-N11	124.84	130.58	129.11	128.20	128.15	127.82
C1-C2-N18	124.65	120.13	119.00	118.85	118.96	118.82
O19-N18-O20	122.64	121.53	125.30	125.17	125.12	125.36
Двугранный угол (°)						
C6-C5-C7-N11	8.42	1.13	0.10	0.09	0.09	0.08
C3-C2-N18-O20	11.67	5.25	0.12	0.12	0.11	0.12

Из анализа данных РСА видно, что молекула 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола не совсем плоская. Так, например, ароматические бензойное и оксадиазольное кольца повернуты относительно друг друга на угол примерно 8.5°, а нитрогруппа выведена из плоскости бензольного кольца на угол 11.7°. В целом молекула 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола имеет форму пропеллера. В то же время, результаты квантово-химического моделирования всеми методами свидетельствуют о практически плоской структуре исследуемой молекулы в газовой фазе (табл. 1). Анализ данных расчетов и РСА показывает, что метод PM3 в сравнении с методами Хартри – Фока, Меллера – Плессета и теории функционала плотности обеспечивает удовлетворительную точность геометрических параметров для 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов при достаточно экономичном использовании вычислительных ресурсов.

Значения торсионных углов из метода РСА превышают значения, вычисленные квантово-химическими методами, что объясняется влиянием сил кристаллической упаковки. Нарушение компланарности молекулы в кристаллическом состоянии связано с влиянием межмолекулярных взаимодействий в конденсированной фазе, поэтому нами было рассмотрено распределение зарядов на атомах молекулы 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола (табл. 2).

Таблица 2

Малликовские заряды на атомах молекулы 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола

Table 2. Mulliken charges on atoms of 2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole

Атом	PM3	RHF 3-21G	RHF 6-311G(d,p)	DFT/B3LYP/6-311G(d,p)	MP2/6-311G(d,p)
C1	-0.012	-0.186	-0.025	-0.044	-0.071
C2	-0.388	0.280	0.080	0.147	0.146
C3	-0.014	-0.185	-0.027	-0.049	-0.077
C4	-0.096	-0.206	-0.027	-0.006	-0.009
C5	0.022	-0.171	-0.225	-0.186	-0.204
C6	-0.079	-0.198	-0.025	-0.011	-0.015
C7	0.020	0.792	0.501	0.378	0.346
O8	-0.095	-0.701	-0.376	-0.292	-0.247
N11	-0.066	-0.442	-0.273	-0.231	-0.206
N18	1.303	0.183	0.386	0.187	0.177
O19	-0.590	-0.376	-0.370	-0.269	-0.242
O20	-0.593	-0.378	-0.374	-0.271	-0.244

Как следует из данных табл. 2, заряды на атомах сильно зависят от метода расчета, а также

базисного набора (метод Хартри – Фока). По данным РСА [6], молекулы в кристалле упакованы стопами по несколько молекул, в стопе соседние молекулы смещены друг относительно друга так, что атом азота нитрогруппы N18 одной молекулы находится над атомом С4 другой молекулы, а атомы углерода оксадиазольного цикла располагаются над серединами связей С5-С6 и С1-Н. Из данных расчетов всеми рассмотренными методами следует, что незначительный избыточный отрицательный заряд сосредоточен на атомах С4, С5, С6 и С1, а на атомах углерода оксадиазольного цикла и атоме азота нитрогруппы наблюдается наибольший положительный заряд. Электростатическое взаимодействие между этими частями молекул и приводит к нарушению компланарности молекулы 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола в конденсированной фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проводили посредством программы PC-GAMESS v. 7.0 [7]. Проводилась полная оптимизация исследуемой молекулы полуэмпирическим (PM3 [8]) и неэмпирическими методами, определялись геометрические параметры и заряды на атомах. Ab initio расчеты осуществлялись с применением валентно-расщепленных базисных наборов 3-21 и 6-311 с использованием d- и p- поляризационных функций [9]. Учет электронной корреляции проводили по теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала плотности

V3LYP [10] и по теории возмущения Меллера – Плессета второго порядка с использованием базисного набора 6-311G(d,p).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (проект РНП.2.1.1.1167)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bruma M., Damaceanu M.D.** // Collect. Czech. Chem. Commun. 2008. V. 73. P. 1631-1644.
2. **Kumar A., D'Souza S.S., Nagaraj S.R.M, Gaonkar S.L., Salimath B.P., Rai K.M.L.** // Cancer Chemother Pharmacol. 2009. V. 64. P. 1221-1233.
3. **Bottino F.A., Cinquegrani A.R., Pasquale G.D., Orestano A., Pollicino A.** // Polymer Bulletin. 2003. V. 51. P. 31-38.
4. **Almasirad A., Vousooghi N., Tabatabai S.A., Kebriaezadeh A., Shafiee A.** // Acta Chim Slov. 2007. V. 54. P. 317-324.
5. **Boschelli D., Connor D.I., Hoefle M., Bornemeier D.A., Dyere R.D., Kennedy J.A., Kupiers P.J., Okonkwo G.C., Schrier D.J., Wright C.D.** // J. Med. Chem. 1993. V. 36. P. 1802-1810.
6. **Orgzall I., Lorenz B., Mikat J., Reck G., Knochenhauer G., Schulz B.** // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. I. 12. P. 1949-1965.
7. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
8. **Stewart J.J.P.J.** // Comput Chem. 1989. V. 10. P. 221.
9. **Андреева К.В., Котов А.Д., Орлов В.Ю., Цивов А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 41-44;
Andreeva K.V., Kotov A.D., Orlov V.Yu., Tsivov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10. P. 41-44 (in Russian).
10. **Parr R., Yang W.** // Oxford: Oxford University Press. 1989. P. 338.

Кафедра органической и биологической химии

А.А. Ибрагимов, В.П. Мешалкин*, Л.А. Панчихина, М.Н. Рахимов

ВЛИЯНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ НА ПРОЦЕСС ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАНА В СРЕДЕ СУПЕРКИСЛОТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

(*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Уфимский государственный нефтяной технический университет)

e-mail: Petrol1988@list.ru, vpmeshalkin@gmail.com, ludmilka.panchihina@mail.ru, rmni@mail.ru

*Изучено влияние каталитической активности суперкислотной ионной жидкости в процессе изомеризации *n*-гексана на выход и селективность образования изокомпонентов. Установлено, что присутствующие в пентан-гексановых фракциях монозамещенные алканы могут инициировать процесс изомеризации *n*-алканов в среде ионных жидкостей.*

Ключевые слова: изомеризация, ионная жидкость, суперкислота, инициатор, изопентан

ВВЕДЕНИЕ

Ужесточение экологических требований к качеству автобензинов, включающее ограничения по содержанию бензола и других ароматических углеводородов, в значительной мере направлено на разработку новых и совершенствованию существующих процессов получения высокооктановых неароматических компонентов автобензина, в частности, изоалкановых углеводородов C₅-C₆.

В процессе изомеризации пентан-гексановых фракций образуются изокомпоненты, октановые характеристики которых позволяют заметно снижать долю ароматических углеводородов в бензинах. Для изомеризата характерны октановое число на уровне 83-86, отсутствие ароматических углеводородов и минимальное содержание серы [1-3].

Традиционные бифункциональные катализаторы, которые представляют собой твердые кислоты, с нанесенными на них благородными металлами, изомеризуют легкие алканы в интервале температур от 120 до 450 °С [4]. Известно, что жидкие суперкислоты катализируют процесс изомеризации легких алканов при температурах 20-40 °С с образованием изокомпонентов, в которых значительно содержание дизамещенных изомеров, для которых характерны наиболее высокие октановые числа. В то же время данные каталитические системы вызывают серьезные технологические затруднения, связанные с их низкой стабильностью, коррозионной активностью и сложностью регенерации, а импрегнация на твердофазный носитель приводит к снижению их каталитической активности [5].

В связи с этим, авторами были исследованы каталитические системы, которые сочетали бы

в себе свойства жидких кислот, но были бы экологически безопасными. К таким системам относятся ионные жидкости – жидкофазные расплавы солей при температуре ниже 100 °С, состоящие из гетероорганического катиона и неорганического аниона. Преимущество использования ионных жидкостей связано с их уникальными физико-химическими свойствами, а именно с сочетанием свойств растворителей и катализаторов [6-9]. Ионные жидкости позволяют повысить выход целевых продуктов, снизить количество отходов и вредных выбросов, за счет более полной регенерации и возврата их в технологический процесс [10-12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали: *n*-гексан, 3-метилпентан, изопентан с содержанием основного вещества не менее 99,5 % (масс.). В качестве компонентов катализатора использовали твердые соли 1-метил-3-бутилимидазолиний хлорид и хлорид алюминия.

Углеводороды были отогнаны над металлическим натрием непосредственно перед применением. Твердую соль – 1-метил-3-бутилимидазолиний хлорид с содержанием основного вещества 99,3 % (масс.) подвергали азеотропной сушке с *n*-гептаном до содержания воды не более 0,05 % (масс.). Безводный хлорид алюминия с содержанием основного вещества не менее 97,0 % (масс.) был очищен путем двойной возгонки в инертной среде (сухой азот) непосредственно перед синтезом.

В *n*-гептан загружали 1-метил-3-бутилимидазолиний хлорид при медленном перемешивании и температуре 20 °С, к полученной смеси добавляли двойной мольный избыток хлорида алюминия, после чего смесь перемешивалась в

Таблица 1

Компонентный состав катализата в зависимости от времени контакта

Table 1. Component composition of catalysate vs residence time

Компонентный состав катализата, % (масс.)	Время контакта, ч						
	0,5	1	2	3	4	5	6
Углеводороды C ₄ , в том числе:							
изобутан	1,5	2,9	4,1	5,4	12,10	15,2	23,2
бутан	0	0	0	0	0,5	0,2	0,8
Углеводороды C ₅ , в том числе:							
изопентан	1,1	2,3	4	4,8	10,6	13,1	12,9
n-пентан	0	0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5
Углеводороды C ₆ , в том числе:							
2-метилпентан	3,5	7,1	8,7	10,3	11	9,2	8,4
3-метилпентан	1,8	3,3	3,9	4,3	4,8	4,4	4,5
2,2-диметилбутан	1,4	2,3	2,7	3,4	3,7	4,2	4
2,3-диметилбутан	0,8	1,3	1,8	2,3	2,6	2,7	2,8
n-гексан	89	80	72,2	66	40	2,8	23
Углеводороды C ₇₊	0,1	0,8	2,7	3,6	14,6	18,9	20,1
Итого:	100	100	100	100	100	100	100

течение 2 ч при температуре 80°C. По окончании синтеза верхний слой растворителя был удален на делительной воронке, нижний слой представлял собой вязкую светло-коричневую жидкость [16].

Изомеризацию *n*-гексана проводили в реакторе с мешалкой периодического действия.

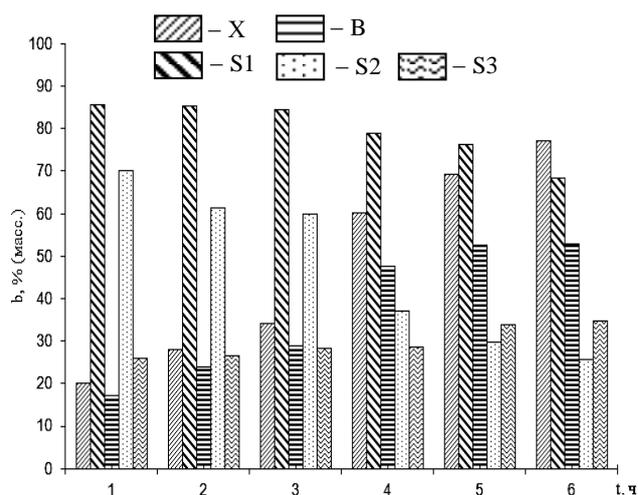
В качестве показателей процесса изомеризации *n*-гексана были приняты конверсия (*X*, % масс.), селективность образования жидких изокомпонентов (*S*₁, % масс.) и выход изомеризата (*B*, % масс.). Были определены показатель селективности образования изомеров гексана (*S*₂, % (масс.) и дизамещенных изомеров (2,2-диметилбутанов и 2,3-диметилбутанов) (*S*₃, % масс.).

Анализ углеводородного состава полученных продуктов проводили газохроматографическим методом. Катализат анализировали на хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.1» с капиллярной колонкой длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 мм, в качестве разделяющей фазы использовался сквалан. Компонентный состав рассчитывали с применением программ «Хроматэк Gasoline» и «Хроматэк ДНА» с процентной нормализацией и использованием широкой базы данных, содержащей более пятисот веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано влияние времени контакта на выход изокомпонентов и показатели процесса – конверсию и селективность. Процесс проводили при температуре 30 °С, скорости перемешивания 1200 об./мин., объемном соотношении катализатора к субстрату 1:1 [17]. В табл. 1 представлен состав катализата в зависимости от времени контакта, которое варьировалось от 0,5 до 6 ч.

Содержание изогексановых компонентов сначала увеличивается до 22,1 % (масс.), а затем в интервале от 4 до 6 ч начинает снижаться, что связано с участием монозамещенных изомеров гексана в реакциях крекинга и диспропорционирования. Выходы 2-метилпентана и 3-метилпентана проходят через максимум при времени контакта 4 ч. Закономерности образования 2-метилпентана и 2,2-диметилпентана характеризуются более высокими скоростями, нежели 3-метилпентана, 2,3-диметилпентана, что согласуется с данными работы [13-14]. Вклад побочных реакций крекинга и диспропорционирования, протекающих в процессе изомеризации, приводит к тому, что состав изомеров гексана отличается от термодинамического равновесного состава. Выходы изобутана, изопентана увеличиваются в исследованном интервале времени. Данная зависимость характерна для высокомолекулярных продуктов диспропорционирования (20 % масс. к 6 ч).

Рис. 1. Показатели процесса изомеризации *n*-гексана *b* от времени контакта *t*Fig. 1. Isomerization process parameters of *n*-hexane *b* vs residence time *t*

За время проведения процесса конверсия *n*-гексана увеличивается, выход изомеризата увеличивается симбатно конверсии. Селективность образования изокомпонентов C₅₊ снижается незначительно, но после 4 ч падает до 70 % (масс.) из-за высокого содержания в изомеризате изобутана.

Полученные результаты показывают, что ионные жидкости в мягких условиях катализируют изомеризацию *n*-гексана, что является признаком суперкислотности. Данное явление связывают с присутствием сухого HCl, растворенного в ион-

ной жидкости, который участвует в образовании чрезвычайно активных протонов [8,9]. Значение функции кислотности Гамметта H_0 для хлоралюминатных ионных жидкостей находится в пределах ($H_0 \sim -18$), что меньше аналогичного показателя для традиционных гомогенных сверхкислотных фторсодержащих систем $HF - SbF_6$ ($H_0 \sim -21$) или $FSO_3H - SbF_6$ ($H_0 \sim -25$) [5]. Возможно, в связи с этим состав изомеров *n*-гексана отличается от равновесного состава при данных условиях. Конверсия *n*-гексана для фторсодержащих систем составляет 95% от термодинамически возможного при времени контакта около 1 ч [5].

Установлено, что для достижения высоких выходов изоалканов необходимо время порядка 5-6 ч, что также подтверждается исследованиями работ [13,14]. С другой стороны, длительное время контакта катализатора и субстрата способствует, наряду с ускорением реакций скелетной изомеризации, усилению побочных реакций крекинга, что негативно влияет на выход изомеризата. Высказывается мнение, что в присутствии катализаторов данного типа изомеризация протекает по цепному карбокатионному механизму; одной из ключевых стадий является перенос гидрид-иона от *n*-алкана к катиону каталитической системы с образованием вторичного карбениевого иона [15]. Изоалканы могут способствовать увеличению скорости образования карбениевых ионов из-за наличия в их составе активных вторичных и третичных атомов углерода, которые могут выступать в роли дополнительных источников карбениевых ионов.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния различных изоалканов, как потенциальных инициаторов процесса изомеризации *n*-алканов в среде хлоралюминатных ионных жидкостей.

Известно, что в пентан-гексановых фракциях содержание монозамещенных алканов находится в пределах от 1 до 30 % (масс.), а содержание дизамещенных изомеров – от 1 до 2 % (масс.) [1-3]. Были подготовлены модельные смеси *n*-гексана с изокомпонентами: 3-метилпентаном и изопентаном. Количество добавок варьировалось в интервале от 0 до 20 % (масс.). Исследования проводились при времени контакта 1 ч, температуре 30 °С, соотношение катализатор к сырью 1:1.

Содержание добавки в сырье в количестве 5 % (масс.), не оказывает влияния на выходы изокомпонентов. С увеличением концентрации 3-метилпентана в *n*-гексане выходы продуктов процесса изомеризации повышаются. При концентрации добавки 10 % (масс.) содержание изогексановых углеводородов равно 33 % (масс.), продуктов дис-

пропорционирования – 16,4 % (масс.). Дальнейшее увеличение 3-метилпентана в сырье способствует накоплению изогексанов в катализате, количество изобутана и изопентана увеличиваются незначительно – 3-5 % (масс.).

Таблица 2

Компонентный состав катализата в зависимости от содержания 3-метилпентана в сырье
Table 2. Component composition of catalysate as a function of 3-methylpentane content in row materials

Компонентный состав катализата, % (масс.)	Содержание 3-метилпентана, % (масс.)				
	0	5	10	15	20
Углеводороды C ₄ , в том числе:					
изобутан	2,90	3,30	10,40	12,70	14,50
бутан	0	0,1	0,1	0,3	0,4
Углеводороды C ₅ , в том числе:					
изопентан	2,3	1,9	7,3	7,8	8,4
пентан	0	0	0,1	0,3	0,3
Углеводороды C ₆ , в том числе:					
2-метилпентан	7,1	7,4	11,2	11,7	13,5
3-метилпентан	3,3	8,1	14,9	19,2	23,5
2,2-диметилбутан	2,3	2,9	3,6	4,3	5,3
2,3-диметилбутан	1,3	1,4	1,6	1,7	2,1
<i>n</i> -гексан	80	71,4	34,5	24,4	10,5
Углеводороды C ₇₊	0,8	3,5	16,4	18,1	21,5
Итого:	100	100	100	100	100

На рис. 2 представлены показатели процесса изомеризации в зависимости от содержания 3-метилпентана в сырье.

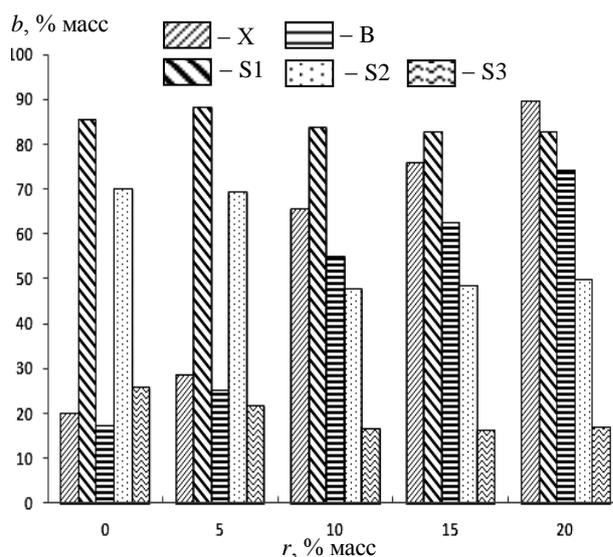


Рис. 2. Показатели процесса изомеризации *n*-гексана *b* от содержания 3-метилпентана в сырье *r*
Fig. 2. Parameters of *n*-hexane process isomerization *b* as a function of 3-methylpentane content in row materials *r*

Из рис. 2 следует, что при концентрации добавки в сырье 10 % (масс.) значительно повышаются показатели процесса. Так при концентрации изокомпонента 10 % (масс.) в сырье конверсия и выход изомеризата составляют 65 и 54 % (масс.), а при концентрации 3-метилпентана 20 % (масс.) – 90 и 72 % (масс.) соответственно. Селективность образования изогексанов изменяется незначительно при содержании добавки от 10 до 20 % (масс.).

Введение в сырье 3-метилпентана в пределах 10-20 % (масс.) позволило снизить время проведения процесса *n*-гексана в среде хлоралюминатной ионной жидкости с 6 до 1 ч с достижением высоких показателей селективности и выхода изомеризата. Увеличение скорости процесса изомеризации *n*-алканов в среде ионных жидкостей в присутствии изокомпонентов связано с тем, что наличие третичного атома углерода в составе изоструктур при их определенной концентрации может способствовать появлению в реакционной среде необходимого количества активных карбениевых ионов.

На стадии отрыва гидрид-иона от *n*-алкана или образования пентакоординированных структур под воздействием активных протонов, вторичные и третичные структуры могут с высоким выходом образовывать соответствующие карбениевые ионы [15]. В связи с этим, происходит ускорение процесса изомеризации, несмотря на то, что из-за снижения равновесной концентрации *n*-алкана выход продуктов изомеризации должен снижаться.

Подобная картина наблюдается и при использовании в качестве добавки изопентана.

На рис. 3 представлен выход изокомпонентов в зависимости от количества изопентана в сырье.

При концентрации изопентана 10 % (масс.), содержание изомеров гексана составляет 23 % (масс.), содержание продуктов диспропорционирования – 34 % (масс.). Повышение концентрации добавки в сырье приводит к накоплению изомеров гексана в катализате. Полученные результаты подтверждают высказанное ранее предположение о явлении инициирования процесса изомеризации *n*-алканов при добавлении монозамещенных алканов в сырье в присутствии суперкислотных ионных жидкостей.

При концентрации изопентана в сырье 10 % (масс.) происходит существенный рост показателей процесса; конверсия равна 67 % (масс.), выход изомеризата – 56 % (масс.). Селективность по жидким изокомпонентам, как и в случае использования 3-метилпентана в качестве добавки, прак-

тически не изменяется и находится в интервале 80-85 % (масс.). Селективность образования изогексанов снижается с 70 до 30 % (масс.); вероятно причиной этому является то, что изопентан косвенно повышает содержание продуктов крекинга, содержание которых в составе изомеризата составляет около 40 % (масс.). В исследованных процессах при введении изокомпонента достигаются высокие показатели при времени контакта 1 ч, которое соизмеримо с временем контактирования для промышленных катализаторов, используемых в процессе изомеризации пентан-гексановых фракций (анион-модифицированные оксиды металлов, алюмоплатиновые хлорсодержащие катализаторы, цеолитсодержащие каталитические системы).

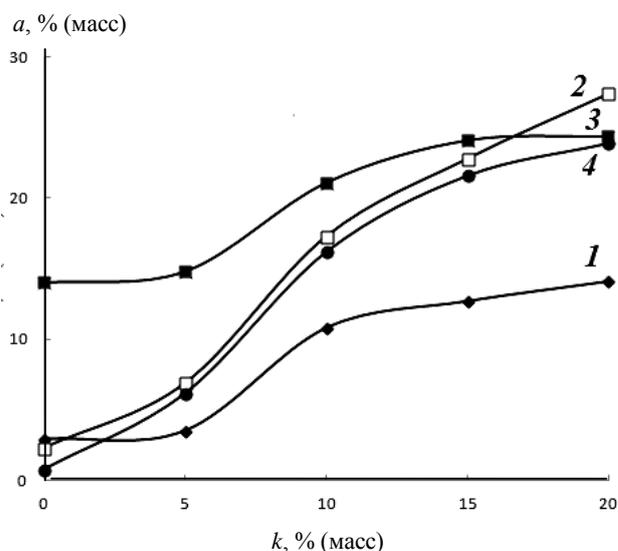


Рис. 3. Выход изокомпонентов *a* от количества изопентана в сырье *k*: 1 – изобутан; 2 – изопентан; 3 – изогексаны; 4 – изокомпоненты C₇₊

Fig. 3. Isocomponent yields *a* vs isopentane amount in row materials *k*: 1 – isobutane; 2 – isopentane; 3 – isohexanes; 4 – isocomponents C₇₊

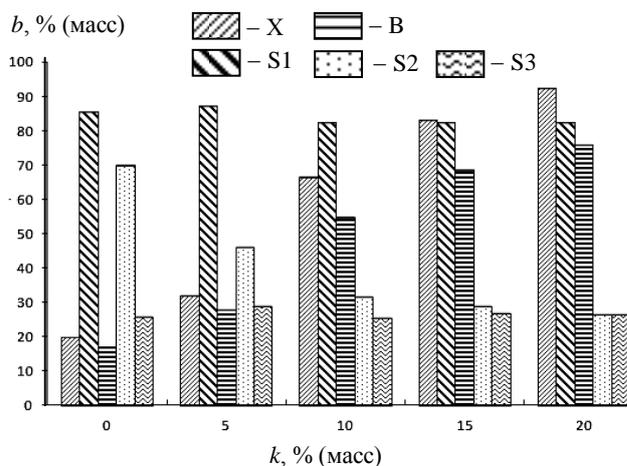


Рис. 4. Показатели процесса изомеризации *n*-гексана *b* от содержания изопентана в сырье *k*

Fig. 4. Process parameters of *n*-hexane isomerization *b* vs isopentane content *k* in row materials

Отметим, что преимущества использования ионных жидкостей в качестве катализаторов изомеризации легких углеводородов обусловлены мягкими условиями протекания процесса, а также простотой разделения изомеризата и катализатора.

Таким образом, установлено, что с увеличением времени контакта общий выход изокомпонентов повышается, в то же время селективность образования жидких продуктов изомеризации снижается из-за высокого содержания в изомеризате изобутана – продукта побочных реакций. Селективность образования дизамещенных изомеров гексана в процессе увеличивается, для монозамещенных изомеров гексана зависимость характеризуется наличием экстремума.

В ходе проведенных исследований установлено, что изоалканы в количестве 10-15 % (масс.) в сырье способствуют значительной интенсификации процесса изомеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мириманян А.А., Вихман А.Г., Боруцкий П.Н.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 7. С. 5-9;
Mirimanyan A.A., Vikhman A.G., Borutskiy P.N. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2007. N 7. P. 5-9 (in Russian).
2. **Смирнов В.К., Талисман Е.Л., Капустин В.М., Бабаева И.А.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 2. С. 14-17;
Smirnov V.K., Talisman E.L., Kapustin V.M., Babaeva I.A. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2005. N 2. P. 14-17 (in Russian).
3. **Лapidус А.Л., Крылова А.Ю.** // Химическая технология топлив и масел. 2002. № 3. С. 34-38;
Lapidus A.L., Krylova A.Yu. // Khimich. Tekhnologiya Topliv i Masel. 2002. N 3. P. 34-38 (in Russian).
4. **Лопаткин С.В., Ионе К.Г.** // Химическая технология топлив и масел. 2003. № 6. С. 32-38;
Lopatkin S.V., Ione K.G. // Khimich. Tekhnologiya Topliv i Masel. 2003. N 6. P. 32-38 (in Russian).
5. **Бурсиан Н.Р., Орлов Д.С., Шакун А.И.** Катализ на сверхкислотах. М.: НИИТЭНефтехим. 1979. 64 с.;
6. **Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г.** // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 5. С. 31-37;
Nasirov F.A., Novruzova F.M., Aslanbeyli A.M., Azizov A.G. // Neftekhimiya. 2007. V. 47. N 5. P. 31-37 (in Russian).
7. **Казак С.В., Царик Л.Я., Рохин А.В., Федорин А.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 2. С. 74-76;
Kazak S.V., Tsarik L.Ya., Rohhin A.V., Fedorin A.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 2. P. 74-76. (in Russian).
8. **Olivier-Bourbigou H., Magna L.** // J. Mol.Catal. 2002. V. 182. P. 419-430.
9. **Zhang J., Huang C., Chen B.** // Journal of Catalysis. 2007. V. 38. P. 261-268.
10. **Zhang J., Huang C., Chen B.** // Korean J. Chem. Eng. 2008. V. 25. P. 982-986.
11. **Chauvin Y., Hirshauer A., Olivier H.** // J. Mol. Catal. 1994. V. 92. P. 155-173.
12. **Бузько Ю.М., Кашаев Д.В., Сухно И.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 111-113;
Buzko Yu.M., Kashaev D.V., Sukhno I.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 111-113 (in Russian)
13. **Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А.** // РХЖ. 2004. Т. 48. № 6. С. 13-31;
Kustov L.M., Vasina T.V., Ksenofontov V.A. // Russ. Khim. Zhurn. 2004. V. 48. N 6. P. 13-31 (in Russian).
14. **Zhang R., Meng X.H.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 8205-8209.
15. **Оно Y.** // Catal. Today. 2003. V. 81. P. 3-17.17.
16. **Ибрагимов А.А., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н.** // Сб. тр. «Катализ: от науки к промышленности». 2011. С. 86;
Ibragimov A.A., Shiryazdanov R.R., Davletshin A.R., Rakhimov M.N. // Collection of proceedings "Catalysis: from science to industry". 2011. P. 86 (in Russian).
17. **Ибрагимов А.А., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Баулин О.А.** // Нефтегазовое дело. 2012. № 2. С. 103-106;
Ibragimov A.A., Shiryazdanov R.R., Davletshin A.R., Rakhimov M.N., Baulin O.A. // Neftegazovoe delo. 2012. N 2. P. 103-106. (in Russian).

Кафедра нефтехимии и химической технологии

А.Л. Лобачев, Н.В. Фомина, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРАВИЛЬНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НЕФТИ

(Самарский государственный университет)
e-mail: lobachev@samsu.ru, nkichimaeva@mail.ru

Изучены приемы обеспечения правильности определения стандартных показателей качества нефти по ГОСТ Р 51858-2002 с целью их дальнейшего использования в качестве идентификационных параметров нефти.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, идентификация, идентификационные параметры, правильность

ВВЕДЕНИЕ

Доказательное выявление источников, а значит, и виновников загрязнений окружающей среды – одна из важнейших природоохранных и экоаналитических проблем мирового уровня. Особую актуальность она имеет для нефтяных загрязнений, масштабы которых неуклонно возрастают по мере роста объемов добываемой, транспортируемой на дальние расстояния и перерабатываемой нефти, что характерно и для нашей страны, обеспечивающей более 10% мировой добычи нефти. При этом значительный экологический ущерб наносится окружающей среде, в первую очередь, в нефтедобывающих регионах [1].

Нефть – весьма сложный объект анализа [2], для идентификации которого предпочтительным является использование безэталонных аналитических методов. Иногда для решения этой задачи используется комбинация аналитических методов. Так, авторами [3] на примере нефтей Ханты-Мансийского АО показано, что для идентификации источников нефтяных загрязнений по составу примесей могут быть использованы гамма-спектрометрический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный методы анализа, а также индуктивно-связанная плазма с масс-спектрометрической или оптической регистрацией. На предварительной стадии идентификации может использоваться ИК-Фурье спектроскопия. Идентификация осуществляется комплексно: компьютерным сравнением ИК полос поглощения нефтей в характерных областях "отпечатков пальцев"; по результатам определения составов радионуклидов уранового и ториевого рядов; по содержанию S, Na, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Al, V, Ba, Mn, Ti, а также по отношению их концентраций друг к другу либо к сумме их содержаний. Предложенный физико-химический инструментальный способ выявить геохимическое происхождение неф-

тей, необходимое, например, при выявлении источников и, соответственно, виновников нефтезагрязнения окружающей среды. Стоит отметить, что далеко не каждая лаборатория имеет весь необходимый при использовании такого подхода к идентификации нефти комплект современного аналитического оборудования. При этом во всех лабораториях при исследовании нефти и нефтепродуктов определяются стандартные показатели качества, необходимые для контроля технологического процесса и регламентируемые существующими нормативными документами (например, для нефти ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» [4]).

Целью настоящего исследования являлась разработка системы идентификации нефти с использованием совокупности величин стандартных физико-химических параметров, что потребовало оценки правильности их определения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе проводили определение величин стандартных характеристик проб нефти, отобранных с пяти групп месторождений. Пробы отбирались в соответствии с ГОСТ 2517-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб». Всего за период январь – декабрь 2011 г. с каждой группы месторождений было проанализировано 720 проб нефти. Определяли такие характеристики как плотность (ареометрически по ГОСТ 3900-85, использовали ареометр для нефти АН соответствующего диапазона), вязкость (вискозиметрически по ГОСТ 33-2000), фракционный состав (по ГОСТ 2177-99, на аппарате для разгонки нефти и нефтепродуктов DU-4), массовую долю серы (спектроскопически по ГОСТ Р 51947-2002, использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор OXFORD Lab-X-3500), массовую долю органических хлоридов (во фракции, выкипающей до 204°C, потенциометрически

по ГОСТ Р 52247-2004, использовали титратор автоматический «Т50М Terminal METTLER TOLEDO», содержание сероводорода (хроматографически по ГОСТ Р 50802-95, использовали комплекс хроматографический «Хроматэк-Кристалл-5000»), содержание метил- и этилмеркаптанов в сумме (хроматографически по ГОСТ Р 50802-95, использовали комплекс хроматографический «Хроматэк-Кристалл-5000»), массовую концентрацию хлористых солей (титриметрически по ГОСТ 21534-76), массовую долю механических примесей (гравиметрически по ГОСТ 6370-83, взвешивание проводилось на аналитических весах марки «A&D Co.LTD» модель HR-202i). За результат измерения принималось среднее арифметическое значение двух параллельных определений, удовлетворяющих условиям повторяемости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реализация поставленной цели – разработка системы идентификации нефти с использованием совокупности стандартных физико-химических параметров требовала оценки правильности полученных результатов измерений. Для этого использовали статистические методы проверки [5,6]. Методики проведения измерений, рекомендуемые ГОСТ Р 51858-2002, характеризуются разным уровнем сложности и могут быть разделены на две группы: методики, не требующие проведения процедуры подготовки пробы к анализу, и методики, включающие эту процедуру. Процедура подготовки пробы может быть длительной и вносит существенный вклад в ошибку измерения. Из 9 определяемых параметров дополнительные операции с пробой не проводятся только при измерении плотности нефти. В этом случае ошибка измерения определяется индивидуально градуируемым средством измерения – ареометром для нефти типа АН, и не превышает 0,1 % отн. Во

всех остальных случаях были проведены дополнительные исследования.

Так, определение давления насыщенных паров нефти проводилось двумя методами: по ГОСТ 1756-2000 «Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров» [7] – встряхивание бомбы проводится вручную, и по ASTM D 323-08 «Стандартный метод испытания давления пара нефтепродуктов (Метод Рейда)» [8] – бомба встряхивается автоматически. Далее серии результатов, полученные двумя методами, сравнивались между собой (проводилась оценка значимости расхождения результатов по критерию Фишера). Для этого находили отношение дисперсий характеристик двух серий результатов (формула 1) и сравнивали полученное значение с табличным. Если рассчитанное значение F -критерия превышало табличное, то расхождение признавали значимым.

$$F = \frac{S^2_1}{S^2_2} \quad (1)$$

Таблица 1
Результаты определения плотности и давления насыщенных паров (ГОСТ, ASTM) нефти
Table 1. Results of determination of density and pressure of saturated vapors (GOST, ASTM) of oil

№ п/п	Результат измерения ДНП		Плотность нефти при 20°C, кг/м ³
	по ГОСТ, кПа	по ASTM, кПа	
X ₁	52,8	52,9	851,6
X ₂	53,5	53,5	851,5
X ₃	53,8	54,0	851,6
X ₄	52,5	54,4	851,6
X ₅	54,5	55,5	851,5
X ₆	54,0	53,8	851,5
X ₇	53,0	54,6	851,9
X ₈	53,0	54,5	851,7
X ₉	54,0	54,6	851,6
X ₁₀	54,5	53,8	851,2
X _{ср.}	53,6	54,2	851,6

Таблица 2

Результаты измерения содержания сероводорода в нефти по ГОСТ Р 50802-95
Table 2. Results of content measurement of hydrogen sulfide in oil in accordance with GOST R 50802-95

Результат, полученный при аликвоте 2 мкл, x ₁ , ppm	Результат, полученный при аликвоте 1 мкл, x ₂ , ppm	Величина постоянной систематической ошибки, a=2x ₂ -x ₁	Рассчитанное значение t-критерия t _{расч}	Справочная величина t-критерия, (P=0,95; f=6)
140,6	76,7	12,8	1,63	2,45
139,4	74,9	10,4		
153,3	74,6	-4,1		
144,5	75,3	6,1		
152,9	72,4	-8,1		
149,6	77,1	4,6		
145,2	80,9	16,6		
x _{1ср} =146,5	x _{2ср} =76,0	a _{ср} =5,5		

Рассчитали дисперсии результатов определения давления насыщенных паров нефти, получены следующие значения: $S^2_{ГОСТ}=0,50$; $S^2_{ASTM}=0,52$. По формуле (1) получили расчетное значение критерия Фишера ($F_{расч.}=1,04$), которое сравнили с табличной величиной при доверительной вероятности 95% и степенях свободы f_1, f_2 , равных $9 - F_{табл.}$ ($P=0,95, f_1=9, f_2=9$)=3,18. Значение $F_{расч.} < F_{табл.}$, т.е. расхождение между результатами, полученными по ГОСТ и ASTM, незначимо.

Также была проведена проверка правильности получения результатов при определении содержания сероводорода в нефти по ГОСТ Р 50802-95 «Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов» [9]. Данная методика измерения предполагает использование для градуирования газовых калибровочных смесей, в то время как анализируемая проба (нефть) – жидкость, что может привести к возникновению систематической ошибки. Были выполнены определения для двух разных аликвот нефти (1 мкл и 2 мкл), затем рассчитывали постоянную систематическую ошибку a и оценивали, является ли она значимой [5] (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что $t_{расч.} < t_{табл.}$, т.е. полученные результаты можно считать правильными.

Аналогичным образом была оценена правильность получения всех остальных физико-химических показателей качества нефти по ГОСТ Р 51858-2002 и сделан вывод о возможности их использования в качестве идентификационных параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский Е.С., Лукашенко И.М., Калинин Г.А., Савчук С.А. // Журн. анал. химии. 2002. Т. 57. № 6. С. 592-596;

2. Brodskiy E.S., Lukashenko I.M., Kalinkevich G.A., Savchuk S.A. // Zhurn. Analyt. Khimii. 2002. T. 57. N 6. P. 592-596 (in Russian).
2. Вигдергауз М.С. Аналитическая химия нефти. Куйбышевск. ГУ. 1990. 27 с.;
Vigdergauz M.S. Analytical chemistry of oil. Kuybyshev State University. 1990. 27 p. (in Russian).
3. Семенов В.А., Бегак О.Ю., Пименова М.А., Иванюк Г.Х., Носевич А.В. // Разведка и охрана недр. 2005. № 5. С. 57-61.
Semenov V.A., Begak O.Yu., Pimenova M.A., Ivanyuk G.Kh., Nosevich A.V. // Razvedka i Okhrana Nedr. 2005. N 5. P. 57-61 (in Russian).
4. ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия». Москва. Госстандарт России. 11 с.;
GOST R 51858-2002 «Oil. General specifications». Moscow. Gosstandart of Russia. 11 p. (in Russian).
5. Руководство по аналитической химии. / Под ред. Ю.А. Клячко. М.: Мир. 1975. С. 14-41;
The guide on analytical chemistry. / Ed. Yu.A. Klyachko. M.: Mir. 1975. P. 14-41 (in Russian).
6. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1994. 268 с.;
Derffel K. Statistics in analytical chemistry. M: Mir. 1994. 268 p. (in Russian).
7. ГОСТ 1756-2000 «Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров». М.: Изд-во стандартов. 2001. 15 с.;
GOST 1756-2000 «Oil products. Determination of pressure of saturated vapors». M.: Izdatelstvo Standartov. 2001. 15 p. (in Russian).
8. ASTM D 323-08 «Стандартный метод испытания давления пара нефтепродуктов (Метод Рейда)». ЗАО «Технорматив». 2008. 22 с.;
ASTM D 323-08 «Standard method for testing vapor pressure of oil products (Raid Method)». ZAO «Tekhnormativ». 2008. 22 p. (in Russian).
9. ГОСТ Р 50802-95 «Нефть. Метод определения сероводорода, метил-, этил- меркаптанов». М.: Изд-во стандартов. 1995. 11 с.;
GOST P 50802-95 «Oil. The method of determination of hydrogen sulfide, methyl - ethyl - mercaptans ». M.: Izdatelstvo standartov. 1995. 11 c. (in Russian).

Кафедра аналитической и экспертной химии

Л.А. Кочергина, А.И. Лыткин, О.Н. Крутова, К.В. Дамрина

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ L-ЦИСТЕИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

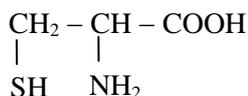
e-mail: kochergina@isuct.ru

Методом прямой калориметрии определены тепловые эффекты растворения кристаллического L-цистеина в воде при 298,15 К. Рассчитаны стандартные энтальпии образования раствора L-цистеина при различных разведениях. Определена стандартная энтальпия образования L-цистеина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении.

Ключевые слова: термодинамика, аминокислота, растворы, калориметр, энтальпия

Цистеин – алифатическая серосодержащая аминокислота. Оптически активна, существует в виде L- и D-изомеров. L-Цистеин входит в состав белков и пептидов, играет важную роль в процессах формирования тканей кожи; имеет значение для дезинтоксикационных процессов. Цистеин – заменимая аминокислота. Он может синтезироваться в организме из серина с участием метионина, как источника серы, а также АТФ и витамина В6; является одним из самых мощных антиоксидантов.

Структурная формула L-цистеина (C₃H₇NO₂S):



В литературе имеется большое количество данных по константам ступенчатой диссоциации L-цистеина [1–10]; работы выполнены при разных температурах и значениях ионной силы раствора, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Для того, чтобы можно было сравнивать значения констант ступенчатой диссоциации L-цистеина, полученные разными авторами, мы пересчитали величины pK₁, pK₂ и pK₃ на нулевую ионную силу.

Пересчет констант диссоциации L-цистеина на нулевую ионную силу был выполнен по уравнению Дэвиса [11] (для I < 0,5):

$$pK^c = pK^o - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} + \delta \cdot I \quad (1)$$

и по уравнению (2) (для I > 0,5):

$$pK^c = pK^o - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} + \delta \cdot I \quad (2)$$

где pK^c и pK^o – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации; ΔZ² – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; A – постоянная предельного закона Дебая, равная 0,5107 при 25°C; δ – эмпирический коэффициент; I –

ионная сила раствора. Термодинамические константы ступенчатой диссоциации L-цистеина определяли также графическим методом по уравнению [12]:

$$pK^c = pK^o - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} + \delta \cdot I \quad (3)$$

После графической обработки литературных данных [1–10], в качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации L-цистеина можно принять следующие величины: pK₁^o = 10,23±0.03, pK₂^o = 8.17±0.03 и pK₃^o = 1,89±0.03 при 298,15 К. Значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации L-цистеина (Δ_rH^o₍₁₎, Δ_rH^o₍₂₎, Δ_rH^o₍₃₎) были определены ранее в работе [6]. На рис. 1 представлена диаграмма равновесий в водном растворе L-цистеина, построенная на основании расчетов равновесного состава растворов аминокислоты при различных значениях pH с использованием программы RRSU [13].

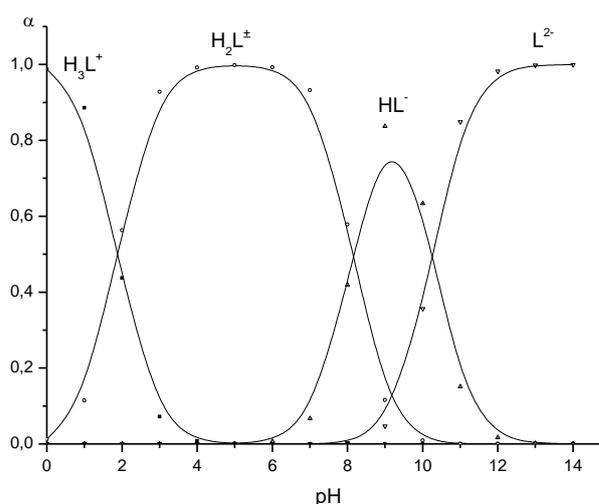


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе L-цистеина при T = 298,15 К и I = 0,0

Fig. 1. Diagram of equilibria in aqueous solution of L-cysteine at 298.15 K and I = 0.0

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования *L*-цистеина в водном растворе по тепловым эффектам растворения *L*-цистеина в воде при температуре 298,15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат *L*-цистеин фирмы «ДИАЭМ» (Швейцария), марки «х.ч.» без дополнительной очистки.

Измерения теплот растворения кристаллического *L*-цистеина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [14]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде

и энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Согласование экспериментально полученных энтальпий растворения $\text{KCl}_{(к)}$ в воде и нейтрализации азотной кислоты раствором KOH с наиболее надежными литературными данными [15] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

Объем калориметрической жидкости составлял 49,57 мл. Навески аминокислоты взвешивали на весах марки ВЛР- 200 с точностью $2 \cdot 10^{-4}$ г. Экспериментальные данные по теплотам растворения *L*-цистеина в воде представлены в табл. 1. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0,95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [13].

Таблица 1

Тепловые эффекты растворения *L*-цистеина в воде при 298,15 К
Table 1. Heats effects of dissolution of *L*-cysteine in water at 298.15 K

Навеска <i>L</i> -цистеина, г	$m \cdot 10^3$, моль $\text{H}_2\text{G}^\pm/1000$ кг H_2O	Разведен. моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль } \text{H}_2\text{G}^\pm$	$\Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{G}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O},$ гип., недисс., 298,15 К)
0,00705	1,164	47670	10,68(±0,20)*	504,35
0,00730	1,206	46040	10,72	504,31
0,01275	2,106	26360	10,78	504,25
0,01855	3,064	18120	10,84	504,19
0,02299	3,782	14670	10,82	504,21
0,02310	3,815	14550	10,82	504,21
0,03250	5,368	10340	10,85	504,18
0,04075	6,731	8250	10,86	504,17
0,04265	7,044	7880	10,83	504,20
0,05325	8,795	6310	10,87	504,16
0,06125	10,117	5490	10,88	504,15
0,08515	14,064	3950	10,89	504,14
0,09255	15,284	3630	10,92	504,11

Примечание: * погрешность в тепловых эффектах растворения аминокислоты в воде
Note: * is error of heat effects of dissolution

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе имеются надежные данные по теплотам сгорания *L*-цистеина [16,17]. Численные значения стандартных энтальпий сгорания и образования *L*-цистеина в кристаллическом состоянии составили (кДж/моль) [16]: $\Delta_c H^\circ = -2248,9 \pm 2,1$ и $\Delta_f H^\circ = -515,05 \pm 2,5$ соответственно; в работе [17] определена: $\Delta_c H^\circ = -2267,7 \pm 2,1$ кДж/моль.

Процесс растворения *L*-цистеина в воде можно представить схемой:



Стандартные энтальпии образования раствора *L*-цистеина при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{G}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{G}^\pm, \text{к}, 298,15\text{K}) + \Delta_{\text{sol}} H(\text{H}_2\text{G}^\pm, \text{к}, 298,15\text{K}), \quad (5)$$

где $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{G}^\pm, \text{к}, 298,15\text{K})$ - стандартная энтальпия образования кристаллического *L*-цистеина;

$\Delta_{\text{sol}} H(\text{H}_2\text{G}^\pm, 298,15\text{K})$ – энтальпия растворения *L*-цистеина.

Энтальпия образования *L*-цистеина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования *L*-цистеина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечном разведении в водном растворе находили по уравнению:

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{G}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298,15\text{K}) = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{G}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298,15\text{K}) + \alpha(\text{G}^{2-}) \cdot [\Delta_f H^0_{(1)} + \Delta_f H^0_{(2)}] + \alpha(\text{HG}^-) \cdot \Delta_f H^0_{(2)} - \alpha(\text{H}_3\text{G}^+) \cdot \Delta_f H^0_{(3)} \quad (6)$$

где $\alpha(\text{G}^{2-})$, $\alpha(\text{HG}^-)$, $\alpha(\text{H}_2\text{G}^\pm)$, $\alpha(\text{H}_3\text{G}^+)$ – доли частиц HG^- , H_3G^+ , H_2G^\pm , G^{2-} соответственно; $\Delta_f H^0_{(1)}$, $\Delta_f H^0_{(2)}$, $\Delta_f H^0_{(3)}$ – тепловые эффекты процессов ступенчатой диссоциации *L*-цистеина. Их численные

значения определены ранее в работе [6]. Расчет равновесий показывает, что вкладом второго члена можно пренебречь. Суммарный вклад третьего и четвертого слагаемых правой части уравнения (6) не превышал 0,19 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций (табл. 1).

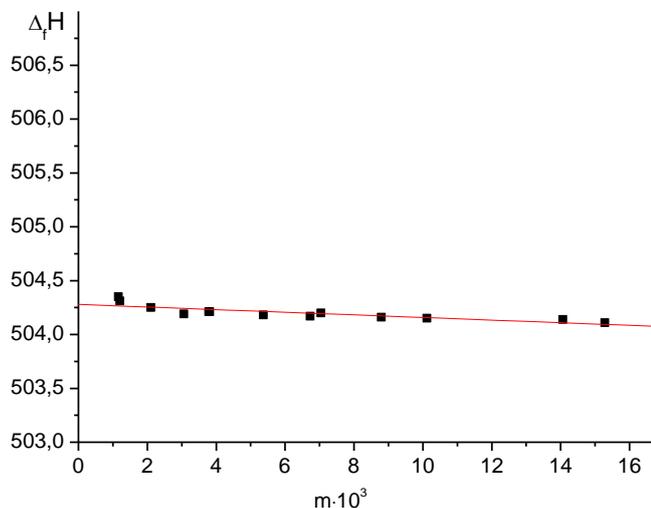


Рис. 2. Графическое определение стандартной энтальпии образования L -цистеина $\Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15\text{K})$ в водном растворе
Fig. 2. Graphical determination of the standard enthalpy of formation of L -cysteine in aqueous solution $\Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{sln}, \text{H}_2\text{O}, \text{hyp.}, \text{nondiss.}, 298,15\text{K})$

Таблица 2

Тепловые эффекты растворения ряда аминокислот и дипептидов в воде при 298,15 К

Table 2. Heats effects of dissolution of some amino acids and dipeptides in water at 298.15 K

Название соединения	$\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль	Литература
глицин	14,25	18
глицил-глицин	10,20	19
DL -аланин	9,34	18
L -аланин	8,22	20
β -аланил- β -аланин	-5,0	21
L -пролин	-3,0	22
D,L -треонин	9,80	22
L -фенилаланин	7,80	23
L -серин	11,10	24
L -аспарагин	31,51	18
L -триптофан	6,74	18
L -метионин	11,21	18
D,L - α -аланил- D,L -валин	-5,10	25
D,L - α -аланил-глицин	-2,86	26

Стандартную энтальпию образования L -цистеина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (6), на нулевое значение моляльности

раствора C_m . Точки в координатах $((-\Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298,15\text{K}); m \cdot 10^3)$, удовлетворительно укладывались на прямую, зависимость оказалась линейной (рис. 2).

В результате по МНК найдена величина $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{G}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298,15\text{K}) = -504,28 \pm 1,9$ кДж/моль.

Величины энтальпий растворения $\Delta_{\text{sol}}H$ ряда аминокислот приведены в табл. 2., процесс растворения в воде для одних веществ является эндотермичным, а для других – экзотермичным. Это указывает на то, что энергетические затраты на разрушение кристаллической структуры веществ, в первом случае, не компенсируются энергетическими эффектами экзотермических эффектов гидратации, в отличие от вторых. Величина $\Delta_{\text{sol}}H$ изомеров L и DL -форм аланина различаются более чем на 1,0 кДж.

Для получения эмпирических корреляций, связывающих термодинамические характеристики взаимодействия растворенного вещества с растворителем и размером растворяемых молекул, отличающихся по своей физико-химической природе, необходимо накопить достаточное количество экспериментальных данных по теплотам растворения аминокислот и пептидов.

ЛИТЕРАТУРА

- Goldberg R., Kishore N., Lennen R. // J. Phys. Chem. Ref. 2002. Data 31. P. 231.
- Stypinski-Mis, Anderegg G. // Anal. Chim. Acta. 2000. N 406. P. 325.
- Mederos A., Saysell D., Sanchiz J., Sykes A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. P. 2723.
- Bottari E., Festa M. // Talanta. 1997. N 44. P. 1705.
- Vilarino T., Fiol S., Sastre de Vicente M. // J. Chem. Soc. 1997. Faraday Trans. N 93. P. 413.
- Berthon G. // Pure & Appl. Chem. 1995. N 67. P. 1117.
- Gockel P., Vahrenkamp H. // Helv. Chim. Acta. 1993. N 76. P. 511.
- Pessoa J., Boas L., Gillard R. // Polyhedron. 1990. N 9. P. 2101.
- Rodante F., Fantauzzi F. // Thermochim. Acta. 1989. V. 144. N 75. P. 275.
- Shoukry M. // Talanta. 1989. N 36. P. 1151.
- Davies C. // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
- Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа. 1982. С. 320; Vasil'ev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. М.: Vyssh. Shkola, 1982. P. 320 (in Russian).
- Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219; Borodin V.A., Vasil'ev V.P., Kozlovskiy E.V. Mathematical Problems in Chemical Thermodynamics. Novosibirsk: Nauka. 1985. P. 219 (in Russian).
- Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Емельянов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 28; Kochergina L.A., Krutova O.N., Emelyanov A.V // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 28 (in Russian).

15. **Иконников Н.А., Васильев В. П.** // ЖФХ. 1970. Т. 44. № 8. С. 1940–1942;
Ikonnikov N.A., Vasil'ev V.P. // Zh. Phys. Khim. 1970. Т. 44. N 8. P. 1940-1942 (in Russian).
16. **Tsuzuki T., Hunt Y.** // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. N 11. P. 1668.
17. **Oka Nippon Y., Seirigaku Zasshi** // Chem. Abs. 1944. V. 9. N 5. P. 365.
18. **Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Тарасова Г.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 76;
Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Tarasova G.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 76 (in Russian).
19. **Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Горболетова Г.Г., Крутова О.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 78-81;
Kochergina L.A., Emelyanov A.V, Gorboletova G.G., Krutova O.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 78-81 (in Russian).
20. **Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 95-100;
Kochergina L.A., Emelyanov A.V, Krutova O.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 95-100 (in Russian).
21. **Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Волков А.В.** // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 12. С. 2206-2209;
Kochergina L.A., Krutova O.N, Volkov A.V. // Zhurn. Phys. Khimii. 2005. V. 79. N 12. P. 2206-2209 (in Russian).
22. **Кочергина Л.А., Раткова Е.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 10. С. 34-36;
Kochergina L.A., Ratkova E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 10. P. 34-36 (in Russian).
23. **Волков А.В., Платонычева О.Н., Крутова О.Н., Градусов В.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 7-10;
Volkov A.V., Platonychева O.N., Krutova O.N., Gradusov V.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 7-10 (in Russian).
24. **Кочергина Л.А., Волков А.В., Крутова О.Н., Хохлова Е.А.** // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 5. С. 970-978;
Kochergina L.A., Volkov A.V., Krutova O.N., Khokhlova E.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 2011. V. 85. N 5. P. 970-978 (in Russian).
25. **Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Волков А.В.** // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 1. С. 76-79;
Kochergina L.A., Krutova O.N., Volkov A.V. // Zhurn. Phys. Khimii. 2005. V. 79. N 1. P. 76-79 (in Russian).
26. **Кочергина Л.А., Баделин В.Г., Крутова О.Н.** // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 7. С. 1251-1254;
Kochergina L.A., Badelin V.G., Krutova O.N. // Zhurn. Phys. Khimii. 2011. V. 85. N 7. P. 1251-1254 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра аналитической химии

УДК 547.22:66.094.17

Д.О. Корпатенков, А.А. Комаров, А.А. Меркин, О.В. Лефедова

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ 2-НИТРОАНИЗОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

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

Жидкофазная каталитическая гидрогенизация является эффективным методом получения ароматических аминов, имеющих важное практическое значение. В статье рассмотрена кинетика гидрогенизации 2-нитроанизола в водных и водно-спиртовых растворах на скелетном никеле при различных добавках гидроксида натрия и при различных температурах.

Ключевые слова: жидкофазная гидрогенизация, растворитель, скелетный никель, 2-нитроанизол

В тонком органическом синтезе 2-анизидин (2АНЗ) находит широкое применение в качестве полупродукта при синтезе красителей различных марок и стабилизирующих добавок. В связи с этим, выбор оптимальных условий гидрогенизации 2-нитроанизола (2НАН) с целью получения 2АНЗ имеет важное прикладное значение. Однако определение оптимальных условий не-

возможно без изучения кинетики процесса и выяснения причин влияния различных факторов на скорость и селективность изучаемой реакции.

Традиционно в технологиях получения ароматических аминов методом жидкофазной гидрогенизации используются водно-спиртовые среды и водные растворы, содержащие добавки гидроксида натрия или конечный продукт реакции –

ароматический амин. Доказано, что варьирование природы и состава растворителя приводит к изменению селективности реакций, активности и устойчивости работы катализаторов [1, 2]. Целенаправленное регулирование скорости и селективности реакций гидрогенизации изменением состава растворителя позволяет обоснованно подходить к выбору оптимальных каталитических систем для проведения процесса [3, 4]. К сожалению, имеющаяся в литературе информация о причинах влияния различных факторов на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов носит не систематический характер.

Исследование кинетических закономерностей реакции гидрогенизации 2НАН проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода по методике [4]. Условия проведения опытов позволяли полностью исключить влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента.

В ходе реакции волюмометрическим методом фиксировали количество поглощенного водорода. Полученные значения использовали для расчета наблюдаемых скоростей реакции гидрогенизации 2НАН в различных условиях проведения процесса.

Из реактора периодически отбирали пробы гидрогенизата для осуществления качественного и количественного контроля за ходом реакции с использованием методов тонкослойной и газожидкостной хроматографии.

На основании составления материального баланса по продуктам реакции в начале реакции при степени превращения гидрируемого соединения 0.90 ± 0.05 рассчитывали количество гидрируемого соединения, содержащегося в адсорбционном слое катализатора – Γ_R . Данное количество соответствует некоторой избыточной величине адсорбции исходного соединения по сравнению с его количеством в объеме раствора. В каждой из проведенных серий опытов исходное количество 2НАН отвечало постоянному значению, что позволяло пользоваться величинами Γ_R для проведения сравнительного анализа.

Исследования проводили с использованием скелетного и пористого никелевого катализаторов при температуре 303 К.

На рис. 1 приведены кинетические кривые реакции гидрогенизации 2НАН в метаноле и воде без добавок и в присутствии гидроксида натрия.

Как следует из приведенных зависимостей, в пересчете на одну и ту же начальную концентрацию 2НАН наблюдаемые скорости реакции

в метаноле и воде практически не отличаются. В данных растворителях количество водорода, вступившего в реакцию, соответствует стехиометрии реакции превращения нитрогруппы в амин. Восстановление 2НАН в 2АНЗ протекает по гидрогенизационному механизму [5] без накопления промежуточных продуктов, что подтверждается результатами проведенного хроматографического анализа.

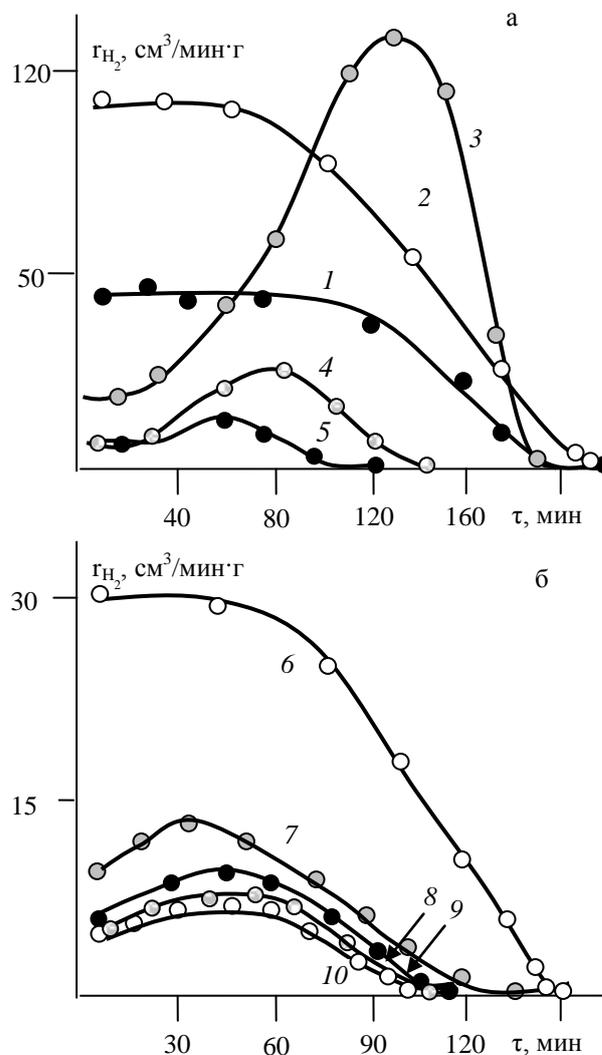


Рис. 1. Зависимости скорости реакции гидрогенизации 2НАН от времени реакции в растворах метанола (а) и воды (б): 1 – метанол, 6 – вода, 2–5–метанол–вода–гидроксид натрия ($x_2=0.3$), 7–10–вода–гидроксид натрия, 2, 7–0.25 М NaOH; 3, 8–1.25 М NaOH; 4, 9–2.5 М NaOH; 5, 10–5 М NaOH, при $T=303$ К, $q_{кат}=1.25$ г, $g_R=3.2 \pm 0.2$ ммоль, $V_{ж.ф.}=100$ см³.
Fig. 1. Dependences of hydrogenation reaction rate of 2NAH on time in solutions of methanol (a) and water (b): 1 – methanol, 6 – H₂O, 2–5–methanol–H₂O–NaOH ($x_2=0.3$), 7–10–H₂O–NaOH, 2, 7–0.25 М NaOH; 3, 8–1.25 М NaOH; 4, 9–2.5 М NaOH; 5, 10–5 М NaOH, $T=303$ К, $q_{кат}=1.25$ г, $g_R=3.2 \pm 0.2$ mmol, volume of liquid phase is 100 см³

Согласно [6], стадийность превращений 2НАН на катализаторах гидрогенизации в спиртовых средах отвечает схеме Габера – последова-

тельному присоединению трех молей водорода к нитрогруппе с образованием соответствующих промежуточных соединений: нитрозобензола и фенилгидроксиламина. При изменении условий проведения реакции не исключено образование азоксибензола за счет гомогенных взаимодействий фенилгидроксиламина с нитрозосоединением, а также продуктов последующей гидрогенизации азоксибензола – азо- и гидразопроизводных.

Введение гидроксида натрия (0.25 М) в метанол вызывает увеличение наблюдаемой скорости реакции практически в два раза без изменения вида кинетической кривой. Напротив, дальнейшее увеличение концентрации гидроксида натрия в метаноле приводит как к изменению вида кривой, так и нарушению стехиометрии реакции. Так, при повышении концентрации гидроксида натрия до 1 М, 2.5 М и 5 М, стехиометрический коэффициент реакции уменьшается, соответственно, с 3 до 2.3 и 1.5.

Проведение реакции в водно-щелочных средах во всех случаях сопровождается изменением вида кинетической кривой и резким уменьшением скорости реакции по сравнению с водой.

Низкие значения начальных скоростей реакции и образование максимумов на кинетических кривых обусловлено активным взаимодействием адсорбированного водорода с гидрируемым соединением в начальной фазе процесса и, как следствие, восстановление нитрогруппы начинает протекать через образование промежуточных продуктов.

Действительно, количества 2НАН, рассчитанные по данным хроматографического анализа и объему поглощенного водорода, существенно различаются. Это характерно даже и в случае проведения процесса в воде, в метаноле и метаноле с добавкой гидроксида натрия (0.25 М), когда протекание реакции подчиняется кинетическому уравнению нулевого порядка по водороду и первого – по гидрируемому соединению.

Таблица 1

Значения количества адсорбированного водорода, участвующего в реакции, и избыточных величин адсорбции 2НАН, $C^{\circ}_R = 3.2 \pm 0.2$ ммоль
Table 1. The amounts of adsorbed hydrogen participating in reaction and excess values of adsorption of 2-nitroanisole (2NAN), $C^{\circ}_R = 3.2 \pm 0.2$ mmole

Растворитель	Γ_R , ммоль / $\Gamma_{кат}$	$\Delta H_{2адс}$, ммоль/ $\Gamma_{кат}$ / $см^3/\Gamma_{кат}$
Вода	1.4 ± 0.2	$0.9 \pm 0.2 / 19.0 \pm 0.5$
Метанол	0.6 ± 0.1	$0.8 \pm 0.2 / 24.5 \pm 0.4$
Метанол – NaOH (0.25 М)	0.8 ± 0.1	$1.1 \pm 0.2 / 17.9 \pm 0.4$

В табл. 1 приведены значения, отвечающие максимальному количеству адсорбирован-

ного водорода ($\Delta H_{2адс}$), вступившему во взаимодействие с 2НАН, а также значения избыточных величин адсорбции последнего, отнесенные к 1 г катализатора.

Оценка избыточных величин адсорбции 2НАН для растворов с высокой концентрацией гидроксида натрия показала, что при аналогичных начальных концентрациях 2НАН увеличение количества гидроксида натрия до 5 М приводило к росту Γ_R более чем в два раза, по сравнению с растворителем без добавки.

Известно [7], что на 1 г скелетного никеля в воде и метаноле содержится, соответственно, 19 ± 0.5 $см^3$ и 24.5 ± 0.5 $см^3$ водорода. Как следует из данных табл. 2, приведенные значения $\Delta H_{2адс}$, не превышают количества адсорбированного водорода, участвующего в реакции. В то же время при повышении концентрации гидроксида натрия в растворе количества образовавшихся продуктов и водорода, фиксируемого волюмометрическим методом, особенно в начале реакции, начинают различаться более чем в 1.5–2 раза. Известно, что количество водорода, связанного активными центрами поверхности скелетного никеля в 0.01 М и 1 М водном растворе гидроксида натрия, уменьшается по сравнению с водой, соответственно, до 18 и 16 $см^3$ [7].

Согласно [8], при проведении реакций гидрогенизации недостаток водорода в адсорбционном слое сопровождается переходом протекающей реакции из кинетической области в область сильного диффузионного торможения по водороду. В этом случае не исключены процессы восстановления замещенных нитробензолов за счет химических взаимодействий с растворителем [9], а также активными центрами поверхности катализатора [10], в частности, с никелем и остаточным алюминием с образованием соответствующих оксидов и гидроксидов.

В табл. 2 приведены данные, иллюстрирующие возможность превращений 2НАН за счет различного рода взаимодействий со скелетным и пористым никелевыми катализаторами, с адсорбированным водородом и метанолом. Полученные результаты свидетельствуют о том, что основной вклад в образование 2АНЗ вносят гетерогенно-каталитические реакции, в то время как восстановление за счет взаимодействия с активной поверхностью скелетного никеля и дегидрирования спирта в среднем составляет 10 % и 2 %. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по гидрогенизации замещенных нитробензолов, обсуждаемыми в работах [9-11]. При проведении гидрогенизационных процессов возможность дегидрирования растворителя благоприятна

для сохранения высокой активности катализатора, особенно в начальной фазе реакции.

Вероятно, не случайно, что именно алифатические спирты используются наиболее часто в качестве реакционных сред при гидрогенизации различных нитросоединений [12].

Увеличение концентрации гидроксида натрия в растворителе способствует более селективному протеканию реакции гидрогенизации 2НАН по отношению к промежуточным продуктам.

Таблица 2

Количество 2НАН, способного взаимодействовать с адсорбированным водородом, поверхностными атомами никеля и алюминия, а также метанолом с образованием 2АНЗ. Растворитель: 0.25 М раствор NaOH в метаноле, $T = 303 \text{ K}$, $q_{\text{кат}} = 1.25 \text{ г}$, $R_{\text{кат}} = 5 \text{ мкм}$, $g_{\text{R}} = 9 \pm 0.2 \text{ ммоль}$

Table 2. Amount of 2НАН, which able to react with absorbed hydrogen, Ni and Al atoms of surface as well as with methanol with formation of 2АНЗ. Solvent: 0.25 M NaOH in methanol, $T = 303 \text{ K}$, $q_{\text{кат}} = 1.25 \text{ g}$, $R_{\text{кат}} = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $g_{\text{R}} = 9 \pm 0.2 \text{ mmol}$

Условия проведения опыта	Количество прореагировавшего 2НАН		
	Ni и Al	H ₂ адс	CH ₃ OH
Атмосфера Ag, скелетный никель	1.2 ммоль (13 %)		
Атмосфера Ag, пористый никель	–	0.9 ммоль (10 %)	
Атмосфера Ag, пористый никель без H ₂ адс	–	–	0.2 ммоль (2 %)

В табл. 3 приведен перечень и общее количество ($\sum g_{\text{R}}$) промежуточных продуктов, образующихся при гидрогенизации 2НАН в ряде растворителей.

Таблица 3

Промежуточные продукты и их количества, образующиеся при гидрогенизации 2НАН в воде, метаноле и 5 М растворе NaOH

Table 3. By-products and their amounts forming at 2НАН hydrogenation in water, methanol and 5 M solution of NaOH

Промежуточные продукты	$\sum g_{\text{R}}$, ммоль			
	Вода	Вода – NaOH	Метанол	Вода – метанол ($x_2=0.31$) – NaOH
2-анизидин	3.9±0.2	1.4±0.1	4.6±0.1	4.1±0.2
2,2'-гидразоанизол	Менее 0.2	2.2±0.1	–	Менее 0.2
2,2'-азоанизол			–	
2,2'-азоксианизол	0.30±0.05	0.8±0.1	–	0.35±0.05

На рис. 2 приведены зависимости, иллюстрирующие селективность реакции по отноше-

нию к 2АНЗ ($S_{2АНЗ}$), а также суммарное количество промежуточных продуктов гидрогенизации 2НАН от концентрации водного раствора гидроксида натрия.

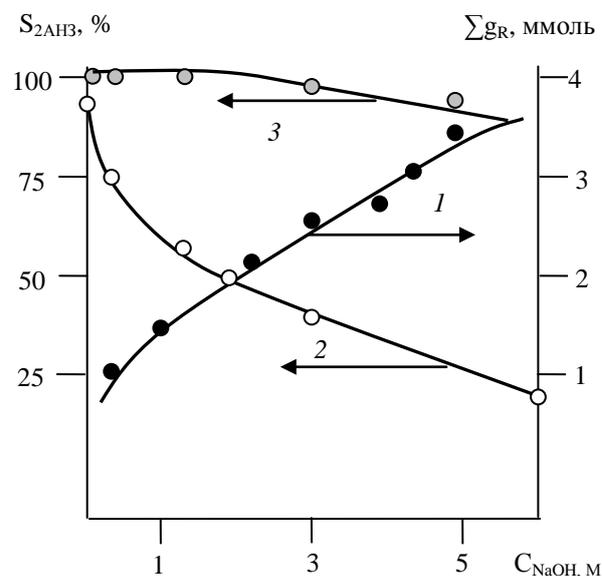


Рис. 2. Зависимость интегральной селективности реакции гидрогенизации 2НАН по отношению к 2АНЗ (2,3) и суммарного количества промежуточных продуктов (1) от концентрации NaOH в воде (1,2) и метаноле (3): $T = 303 \text{ K}$, $q_{\text{кат}} = 1.25 \text{ г}$, $g_{\text{R}}^{0, 2НАН} = 4.6 \pm 0.2 \text{ ммоль}$, $V \text{ ж. ф.} = 100 \text{ см}^3$

Fig. 2. Dependences of integral selectivity of hydrogenation of 2НАН with respect to 2АНЗ and total quantity of by-products on the NaOH concentration in water (1,2) and in methanol (3): $T = 303 \text{ K}$, $q_{\text{кат}} = 1.25 \text{ g}$, $g_{\text{R}} = 4.6 \pm 0.2 \text{ mmol}$, volume of liquids phase is 100 cm^3

Таким образом, при проведении реакции гидрогенизации на скелетном никеле для сохранения высоких степеней превращения 2НАН и селективности реакции по отношению к 2АНЗ следует рекомендовать спиртовые среды. Для сокращения времени процесса без нарушения стехиометрии реакции гидрогенизации 2НАН по отношению к 2АНЗ в качестве растворителя можно использовать спиртовые среды с небольшой добавкой гидроксида натрия, напротив, для увеличения селективности реакции по отношению к промежуточным продуктам следует рекомендовать водные растворы с повышенной концентрацией гидроксида натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каталитическое жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений. / Под ред. Овчинникова П.Н. Л.: Химия. 1969. 210 с.; Catalytic liquid-phase reduction of aromatic nitrocompounds. / Ed. Ovchinnikov P.N. L.: Khimiya. 1969. 210 (in Russian).
2. Нищенкова Л.Г., Филиппенко Л.К., Ерина А.В. // Сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1979. С. 106-110;

- Nishchenkova L.G., Filippenko L.K., Erina A.V. / Coll. Problems of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1979. P. 106-110 (in Russian).
3. Козлов А.И., Збарский В.Л. // ПХЖ. 2006. № 3. С. 131-136; Kozlov A.I., Zbarskiy V.L. // Ross. Khim. Zhurn. 2006. N 3. P. 131-136 (in Russian).
 4. Нищенко Л.Г., Гостикин В.П., Белоногов К.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. Вып. 9. С. 1310-1314; Nishchenkova L.G., Gostikin V.P., Belonogov K.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1978. V. 21. N 9. P. 1310-1314 (in Russian).
 5. Шмонина В.П., Сокольский Д.В. // Труды 2-ой Всес. конф. ин-та хим. наук АН КазССР. Кинетика и катализ. Алма-Ата. 1961. Т. 7. С. 38-53; Shmonina V.P., Sokolskiy D.V. // Proceedings of II Conf. of Institute of Chem. Science AS Kazakh. SU. Kinetics and catalysis. Alma-Ata, 1961. V. 7. P. 38-53 (in Russian).
 6. Sunitha Tadepalli, Raghunath Halder, Adeniyi Lawal // Chemical Engineering Science. Japan. 2006. V. 62. P. 2663-2678.
 7. Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В., Гостикин В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 62-72; Ulitin M.V., Lefedova O.V., Barbov A.V., Gostikin V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 62-72 (in Russian).
 8. Гостикин В.П., Белоногов К.Н., Нищенко Л.Г. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 476-479; Gostikin V.P., Belonogov K.N., Nishchenkova L.G. // Kinetika i Cataliz. 1978. V. 19. N 2. P. 476-479 (in Russian).
 9. Виноградов С.В., Улитин М.В., Лефедова О.В. // ЖФХ. 1997. Т. 73. №1 1. С. 1937-1942; Vinogradov S.V., Ulitin M.V., Lefedova O.V. // Zhurn. Phys. Khimii. 1997. V. 73. N 11. P. 1937-1942 (in Russian).
 10. Лефедова О.В., Прохорова С.Н. // Сб. Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1985. С. 61-65; Lefedova O.V., Prokhorova C.N. / Coll. Problems of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1985. P. 61-65 (in Russian).
 11. Лефедова О.В., Муравьева О.Ю. // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 5. С. 829-832; Lefedova O.V., Muravyeva O.Yu. // Zhurn. Phys. Khimii. 1998. V. 72. N 5. P. 829-832 (in Russian).
 12. Manisha J. Vaidya, Shrikant M. Kulkarni, Raghunath V. Chaudhari // Organic Process Research. 2003. V. 7. P. 202-208.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра физической и коллоидной химии

УДК 543.23:546.9

Е.Г. Хомутова, В.А. Загородникова, С.А. Загородникова, Е.В. Копылова

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ В ИНДИКАТОРНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФАРСАЗЕНА ПЕРИОДАТОМ КАЛИЯ

(Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)
e-mail: kopylova76@yandex.ru, khomutova@mail.ru

Исследована каталитическая активность 10^{-4} - 10^{-5} М растворов комплексных хлоридов Ir(III) и Ir(IV) в индикаторной реакции окисления сульфарсазена периодатом калия спектрофотометрическим и кинетическим методами. Даны рекомендации по приготовлению растворов сравнения иридия для каталитического метода.

Ключевые слова: тест-метод, каталитическая реакция, определение иридия

Каталитическая активность растворов соединений иридия зависит от природы окислительно-восстановительной реакции, условий ее проведения, формы существования катализатора в растворе, которая в случае платиновых металлов определяется исходными соединениями и др. факторами [1,2]. От каталитической активности иридия зависят метрологические характеристики его кинетического определения. Поэтому для получения правильных результатов определения важную роль играет знание каталитической активности соединений иридия в окислительно-восстановительной реакции.

Ранее [3] было изучено каталитическое действие иридия в виде хлоридных комплексов в

реакции окисления сульфарсазена (СА) периодатом калия в системе проточно-инжекционного анализа (ПИА) и разработана методика каталитического определения иридия. Реакция окисления сульфарсазена периодатом калия, катализируемая иридием, была исследована также при проведении реакции в неподвижной ячейке [4]. В этих работах установлено, что реакцию окисления сульфарсазена периодатом катализируют комплексные хлориды иридия.

Однако подробно каталитическое действие комплексных хлоридов иридия в реакции окисления сульфарсазена периодатом калия до сих пор не изучалось, что сдерживало применение метода в аналитической практике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали KIO_4 "х.ч.", сульфарсазен "ч.д.а.", остальные реагенты "х.ч." и дистиллированную воду. Готовили водные $(0,8-1,7) \cdot 10^{-4}$ М растворы сульфарсазена и $1,6 \cdot 10^{-2}$ М KIO_4 . Для поддержания значения рН от 1 до 5 получали буферный раствор смешением кислот H_3PO_4 (0,8 М), CH_3COOH (0,8 М), H_3BO_3 (0,4 М) и добавлением NaOH до нужного значения рН [5].

Исходные растворы гексахлороиридата(III) калия $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ и гексахлороиридата(IV) калия $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением солей в 2 М соляной кислоте и идентифицировали по электронным спектрам поглощения. Рабочие растворы иридия с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ М для кинетических измерений и $2 \cdot 10^{-4}$ М – для спектрофотометрических измерений готовили разбавлением исходных растворов буферной смесью. Концентрацию хлорид-ионов поддерживали постоянной и равной 0,2 М для $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора иридия и 0,01 М для $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора иридия.

Использовали анализатор проточно-инжекционный «ПИАКОН-30» с фотометрическим детектором в диапазоне $\lambda = 460-550$ нм, $l = 5$ см и 1 см, а также спектрофотометр UV-1650PC, производитель - «SHIMADZU» со спектральным диапазоном 200 – 800 нм и погрешностью 2 нм.

Методика исследования аналогична описанной ранее для изучения каталитического действия растворов комплексных и простых хлоридов, сульфатов и перхлоратов родия в реакциях окисления метилового оранжевого и сульфарсазена периодатом [6].

Каталитическую активность растворов соединений иридия характеризовали величиной относительной каталитической активности KA :

$$KA = h_1 / h_2,$$

где h_1 и h_2 – аналитические сигналы исследуемого раствора и раствора сравнения иридия в реакции окисления сульфарсазена периодатом.

Использование для оценки каталитического действия иридия относительной каталитической активности KA позволяет исключить влияние отклонений в условиях проведения каталитической реакции, то есть устранить влияние случайных факторов, неизбежных при длительных исследованиях. Выбор стабильного раствора сравнения иридия проводили на основании следующих требований: стабильность каталитической активности в рассматриваемой индикаторной реакции; легкость приготовления, кислотность среды в области значений рН от 1 до 10; равные концентрации иридия в исследуемом и стабильном растворе. Останови-

лись на растворе $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ в буферной смеси рН 5,5, KA которого постоянна в течение довольно длительного времени в среде 2 М HCl .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования были выбраны соединения иридия, наиболее доступные для аналитической практики: выпускаемые промышленностью или легко синтезируемые из промышленных препаратов, а также получающиеся в ходе анализа сложных образцов: комплексные хлориды иридия(III) и иридия(IV). Растворы были исследованы спектрофотометрическим и кинетическим методами.

Нами обнаружено, что растворы комплексных хлоридов иридия проявляют свое действие в реакции различно в зависимости от истории раствора: его исходного соединения, времени хранения раствора, среды приготовления и др. факторов. Это позволило предположить, что различные формы хлоридных соединений иридия имеют разную каталитическую активность в рассматриваемой реакции по аналогии с другими каталитическими методами. В литературе [2,7-9] описаны различные комплексы иридия, которые существуют в растворах при концентрациях около $1 \cdot 10^{-3}$ М и их электронные спектры поглощения (ЭСП). Известно, что при вскрытии проб, содержащих иридий, под действием сильных окислителей иридий существует в степени окисления IV. Далее при хранении при естественной атмосфере иридий(IV) постепенно и частично переходит в иридий(III). Поэтому в растворе находятся и Ir(III) , и Ir(IV) .

Исходные (10^{-3} М) растворы соединений иридия. Исследовали растворы $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ в 2 М соляной кислоте. Было замечено, что растворы, хранящиеся разное время, обладают различной каталитической активностью. Для кинетических измерений растворы с концентрацией 10^{-3} М иридия непригодны напрямую из-за высокой концентрации. Непосредственно перед кинетическим измерением быстро делали разбавление до $1 \cdot 10^{-5}$ М иридия с сохранением рН и брали аликвоту 0,02 мл. Принимая во внимание кинетическую инертность соединений, можно считать, что состояние иридия в растворе не изменилось.

Характеристики электронных спектров поглощения растворов $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ с разным временем выдержки и сравнение их с литературными данными приведены в табл. 1. Параллельно была оценена KA этих растворов.

Из табл. 1 видно, что раствор в первые 1 – 7 дней после приготовления обладает небольшой каталитической активностью и его ЭСП соответ-

ует $K_3[IrCl_6]$. Раствор, время выдержки которого от 1 до 17 месяцев, обладает хорошей каталитической активностью и в нем в соответствии с данными источника [7] по ЭСП, возможно, преобладает иридий в форме $[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-}$. Раствор, выдержанный от 2 до 9 лет, обладает самой высокой каталитической активностью. В этом растворе, предположительно, преобладает комплекс $[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$.

Таблица 1
Электронные спектры поглощения и КА 10^{-3} М растворов иридия (III), полученные в разное время
Table 1. Electronic absorption spectra and catalytic activity of 10^{-3} M iridium (III) solutions obtained at different time

Время выдержки	КА	λ_{max} , нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Предполагаемая форма в растворе по [7]
1 – 7 дней	0,18±0,04	354	77	$[IrCl_6]^{3-}$
		417	101	
От 1 до 17 месяцев	0,70±0,04	342	96	$[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-}$
		406	93	
От 2 до 9 лет	0,98±0,03	337	115	$[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$
		390	102	
		510-540	8	

Установлено, что растворы гексахлороиридата(IV) калия $K_2[IrCl_6]$ в 2 М соляной кислоте ведут себя аналогичным образом.

Рабочие (10^{-5} М) растворы иридия. Кинетическим методом были изучены растворы с концентрацией 10^{-5} М $K_2[IrCl_6]$ и $K_3[IrCl_6]$ при pH от 1,0 до 5,0.

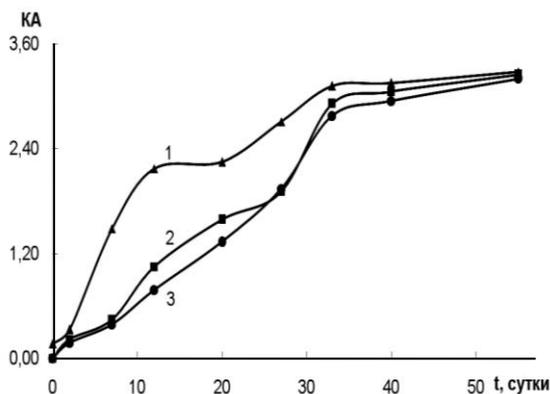


Рис. 1. Изменение относительной каталитической активности растворов иридия (IV) во времени при их различной кислотности: в реакции окисления сульфазена периодатом ($5,24 \cdot 10^{-5}$ М СА; $1,6 \cdot 10^{-2}$ М KIO_4 ; буферный раствор pH 5,5; 1,92 мкг/мл $K_2[IrCl_6]$): 1 – pH 5,0; 2 – pH 2,0; 3 – pH 1,0
Fig. 1. The change in an iridium(IV) solutions relative catalytic activity during the time at different acidity of Ir(IV) solutions in the sulfarsazene oxidation reaction by periodate ($5,24 \cdot 10^{-5}$ М СА; $1,6 \cdot 10^{-2}$ М KIO_4 ; buffer solution pH 5.5; 1.92 μ g/ml $K_2[IrCl_6]$): 1 – pH 5.0; 2 – pH 2.0; 3 – pH 1.0

На рис. 1 представлены зависимости относительной каталитической активности КА от времени выдержки растворов иридия (IV) при разных pH для $1 \cdot 10^{-5}$ М растворов иридия. Начальная величина КА невелика и постоянна от pH 1,0 до pH 5,0. Сразу после приготовления растворы каталитически не активны, за исключением раствора с pH 5, имеющего КА 0,18. С течением времени относительная каталитическая активность возрастает. С увеличением pH скорость достижения максимальной КА возрастает и после 33 дней все растворы имеют почти одинаковую величину КА = 3,2–3,4, которая, в дальнейшем, не меняется длительное время. При pH 5 кривая проходит через плато с КА около 2,2 на 12–20 сутки, где, по-видимому, преобладает промежуточная форма иридия.

Аналогичного вида зависимости получены и для 10^{-5} М растворов иридия (IV) $K_2[IrCl_6]$ с pH от 1,0 до 5,0, где также, чем выше pH растворов и чем больше времени проходит после приготовления растворов, тем больше величина относительной каталитической активности.

Исследовали состояние иридия (IV) спектрофотометрическим методом в рабочих растворах. Сложность такого исследования заключалась в том, что в растворах, используемых для кинетического определения, концентрация иридия крайне низка: 10^{-6} – 10^{-5} М. Методов исследования растворов с такой концентрацией практически нет, если не считать собственно кинетические методы. Поэтому приходится прибегать к экстраполяции результатов, получаемых для более концентрированных растворов 10^{-4} М. Корректность такой экстраполяции всякий раз нуждается в дополнительном рассмотрении.

Аналогичное изменение КА 10^{-4} М и 10^{-5} М растворов позволяет предположить, что их поведение одинаково и обусловлено образованием одних и тех же соединений иридия. Установлено, что процессы изменения каталитической активности в 10^{-4} М растворах $K_2[IrCl_6]$ сопровождаются изменениями в электронных спектрах поглощения. Для исследований использовали серию растворов с концентрацией 10^{-4} М иридия и переменным значением pH 1-5. Концентрацию хлорид-ионов поддерживали постоянной и равной 0,2 М.

На рис. 2, 3 представлены некоторые из полученных электронных спектров поглощения. Сразу после приготовления при pH 1-5 и в течение двух суток все растворы имели одинаковые спектры поглощения, которые полностью соответствовали спектру $[IrCl_6]^{2-}$, приведенному в литературе (рис. 2) [7-9]. После вторых суток выдержки при увеличении pH от 1 до 5 в спектрах поглощения происходят изменения: постепенно исчезают по-

лосы, которые характеризуют комплекс $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, и появляются другие полосы $\lambda_{\text{max}} = 417 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ нм}$. Предположительно, эти полосы относятся к соединению $[\text{IrCl}_6]^{3-}$.

В растворе с pH 5 спустя 7 дней начинают появляться полосы $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{max}} = 337 \text{ нм}$, что характеризует комплекс $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$. В последующие дни вид ЭСП не меняется, вероятно, этот комплекс сохраняется в растворе с pH 5.

В растворах с pH среды от 1 до 4 (рис. 3) характер изменения ЭСП аналогичен тому, что наблюдается при pH 5, но скорость происходящих изменений меньше: чем меньше pH раствора, тем медленнее исходное соединение иридия (IV) переходит в иридий (III) и затем аквагируется до $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$. Промежуточной формы $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, которая замечена в 10^{-3} М растворах иридия (III) (табл. 1), в растворах с концентрацией 10^{-4} М зафиксировать не удалось.

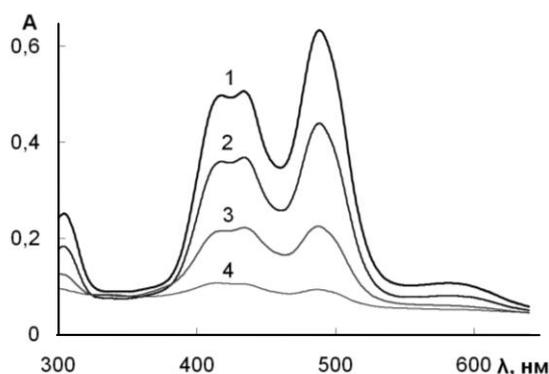


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения раствора иридия (IV) при pH 3 во времени (дни): 1 – 0; 2 – 2; 3 – 7; 4 – 12 (37,5 мкг/мл $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$) pH 3, $l = 5 \text{ см}$

Fig. 2. The change in iridium(IV) solution electronic absorption spectra at pH=3 during the time (days): 1 – 0; 2 – 2; 3 – 7; 4 – 12 (37.5 $\mu\text{g/ml}$ $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$) pH 3, $l = 5 \text{ cm}$

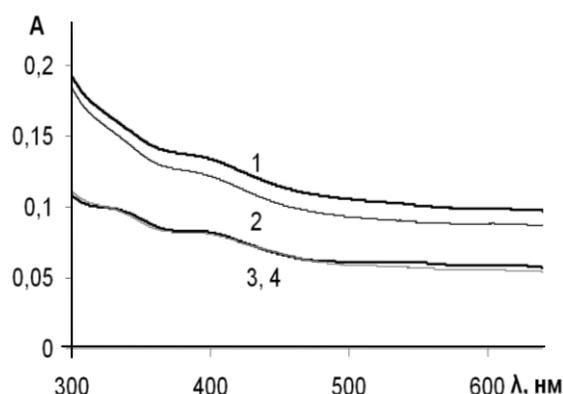


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения раствора иридия (IV) при pH 3 во времени (дни): 1 – 55; 2 – 40; 3 – 33; 4 – 20; (37,5 мкг/мл $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$) pH 3, $l = 5 \text{ см}$

Fig. 3. The change in iridium(IV) solution electronic absorption spectra at pH=3 during the time (days): 1 – 55; 2 – 40; 3 – 33; 4 – 20; (37.5 $\mu\text{g/ml}$ $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$) pH 3, $l = 5 \text{ cm}$

По спектрофотометрическим данным можно предположить (табл. 2), что последовательность превращения комплексов следующая: $[\text{IrCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-} \rightarrow [\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, что соответствует литературным сведениям [2, 7-9]. Чем больше pH раствора, тем быстрее происходят изменения. Момент перехода $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ удалось зафиксировать только при pH 5.

Сравнение данных, полученных двумя методами, показывает, что изменения относительной каталитической активности хорошо согласуются с полученными ЭСП иридия в растворах. Следовательно, изменения в спектрах поглощения и в относительной каталитической активности относятся к одним и тем же процессам. Поэтому можно прибегать к экстраполяции результатов, получаемых для растворов с разными концентрациями, а именно – с концентрациями 10^{-4} М и 10^{-5} М .

Таблица 2

Предполагаемые формы иридия, преобладающие в растворе и наблюдаемые по электронным спектрам поглощения, $C_{\text{Ir(IV)}} = 10^{-4} \text{ М}$

Table 2. Supposed iridium forms which were predominated in solution and which were observed on electronic absorption spectra, $C_{\text{Ir(IV)}} = 10^{-4} \text{ М}$

Время выдержки, сутки	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5		
0	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$		
2					$[\text{IrCl}_6]^{3-}$		
7				$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$
12							
20							
27							
33	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$			
40							
55							

Первые 40 дней наблюдали увеличение относительной каталитической активности и изменение ЭСП всех исследованных растворов. Да-

лее ЭСП становились постоянными, а KA принимала максимальное и постоянное значение, которое, вероятно, можно отнести к образованию ком-

плекса $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$. В период 12-20 суток имеем промежуточные значения KA растворов и изменения ЭСП, соответствующие переходам: $[\text{IrCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-} \rightarrow [\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$. При pH 5 кривая KA имеет промежуточное плато, которое, возможно, связано с преобладанием в растворе или $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, или $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$. Как следует из табл. 1, $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ обладает минимальной KA . Поэтому остается предположить, что в районе плато преобладает $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$. На ЭСП в 10^{-4} М эту форму не наблюдали, вероятно, по причине большей скорости акваации, чем в 10^{-3} М растворах.

В результате можно рекомендовать последовательность приготовления устойчивых и каталитически активных растворов сравнения для кинетического метода определения иридия по реакции окисления сульфарсазена периодатом: исходные растворы $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ М следует готовить растворением солей в 2 М соляной кислоте, их срок хранения не ограничен, затем рабочие растворы иридия с концентрацией 10^{-5} М для кинетических измерений следует получать разбавлением исходных растворов буферной смесью с pH 4-5 и использовать до 3 месяцев после выдержки более 33 дней.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследована каталитическая активность 10^{-4} - 10^{-5} М растворов комплексных хлоридов Ir(III) и Ir(IV) в индикаторной реакции окисления сульфарсазена периодатом калия спектрофотометрическим и кинетическим методами. Установлено, что происходит восстановление иридия до степени окисления (III) и замещение хлорид-ионов во внутренней сфере $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ на аквагруппу. По мере замещения каталитическая активность образующихся комплексов возрастает. Высокая и посто-

янная каталитическая активность разбавленных растворов иридия, вероятно, относится к комплексному иону $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$. Даны рекомендации по приготовлению растворов сравнения иридия для каталитического метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тихонова Л.П.** Каталитические кинетические методы. В кн. «Аналитическая химия металлов платиновой группы» / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Едиториал УРСС. 2003. 592 с.; **Tikhonova L.P.** Catalytic kinetic methods. «The book Analytical chemistry of platinum group metals» / Ed. J.A. Zolotov. M.: Editorial URSS. 2003. 592 p. (in Russian).
2. **Гинзбург С.Н., Езерская Н.А.** Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука. 1972. 616 с.; **Ginzburg S.N., Ezerskaya N.A.** Analytical chemistry of the platinum metals. M.: Nauka. 1972. 616 p. (in Russian).
3. **Хомутова Е.Г., Федорина Л.И., Останина О.И.** // Заводская лаборатория. 2011. Т. 77. № 12. С. 7-9; **Khomutova E.G., Fedorina L.I., Ostanina O.I.** // Zavodskaya laboratoriya. 2011. V. 77. N 12. P. 7-9 (in Russian).
4. **Хомутова Е.Г., Федорина Л.И., Рысев А.П.** // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. Вып. 12. С. 1291-1293; **Khomutova E.G., Fedorina L.I., Rysev A.P.** // Zhurn. Analit. Khim. 2003. V. 58. N 12. P. 1291-1293 (in Russian).
5. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналит. химии. М.: Химия. 1989. 448 с.; **Lurie Yu.Yu.** Handbook on Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
6. **Хомутова Е.Г., Федорина Л.И., Рысев А.П.** // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 8. С. 853-857; **Khomutova E.G., Fedorina L.I., Rysev A.P.** // Zhurn. Analit. Khim. 1997. V. 52. N 8. P. 853-857 (in Russian).
7. **Буслаева Т.М., Симанова С.А.** // Журн. коорд. химии. 1999. Т. 25. № 3. С. 165-176; **Buslaeva T.M., Simanova S.A.** // Zhurn. Koord. Khim. 1999. V. 25. N 3. P. 165-176 (in Russian).
8. **Бусько Е.А., Бурков К.А., Калинин С.К.** // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. № 2. С. 340; **Bus'ko E.A., Burkov K.A., Kalinin S.K.** // Zhurn. Analit. Khim. 1974. V. 29. N 2. P. 340 (in Russian).
9. **Jorgensen C.K.** Inorganic Complexes. L. N.Y.: Acad. Press. 1963. 218 p.

Кафедра стандартизации и менеджмента качества

В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЧЕТКОЙ ЛОГИКИ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ АДЕКВАТНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова)
e-mail: fvh@inbox.ru

Описано применение нечеткой логики для построения кинетических моделей химических реакций с учетом погрешности экспериментальных данных. Сформулированы нечеткие аналоги кинетических уравнений для простой модельной (в виде закона действующих масс) реакции и сложной (в форме уравнения Ленгмюра – Хиншельвуда) реакции гидрохлорирования ацетилена. Показано, что применение нечеткой логики позволяет построить кинетические модели, адекватно описывающие экспериментальные данные.

Ключевые слова: нечеткая логика, кинетические модели, химические реакции, адекватность, экспериментальные данные

Построение адекватных кинетических моделей [1] является актуальной задачей химической кинетики [2–4]. В работе [5] рассмотрено применение нечеткой логики [6] для построения математических моделей-аналогов законов природы. Классические модели, (закон действующих масс для элементарных реакций и уравнение Ленгмюра – Хиншельвуда для многостадийных реакций), не всегда адекватно описывают реальные химические процессы. В связи с этим, целью данной работы является использование нечеткой логики для построения адекватных кинетических моделей химических реакций с учетом дискретности и погрешности экспериментальных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нечеткая модель-аналог любого физико-химического закона строится по алгоритму [5]: 1) выбор одной из альтернативных формулировок закона; 2) выделение ведущих переменных; 3) фазификация – описание переменных параметрами $X = \{\mu_x, x\} = \sum \mu_x / x$, где x – матрица экспериментальных данных, μ_x – функция принадлежности; 4) определение нечетких операций; 5) описание нечетких правил; 6) набор нечеткой статистики (расширение набора экспериментальных данных); 7) дефазификация – синтез математической модели в явной форме по экспериментальным данным и результатам анализа.

Пункты 1 и 2 выполняются по экспертному принципу на основе личного опыта и знаний исследователя. В пункте 3 размерность матрицы определяется по количеству экспериментальных данных, а вид функции принадлежности – экспертно. Нечеткие операции в 4 определяются через соответствующие четкие операции (+, ×, / и

др.) по принципу нечеткого обобщения Л. Заде [6]. Пусть A , B и C – нечеткие числа, f – нечеткая операция. Нечеткая унарная операция определяется как пара $f(A) = \{\max \mu_A, f(x)\}$. Нечеткая бинарная операция определяется как пара $C = f(A, B) = \{\max \min(\mu_A, \mu_B), f(x)\}$. Нечеткие аналоги арифметических операций будем обозначать заключением «в кружок» \oplus, \otimes, \oslash и т.д. Нечеткие правила 5 формируются на основе экспериментальных данных. Набор правил может быть дополнен эвристическими закономерностями, существенными с точки зрения исследователя. Набор статистики 6 выполняется на основе нечеткой импликации [7]. Пункт 7 выполняется методами центра тяжести [7] и нелинейной регрессии [8]. Рассмотрим применение этого алгоритма для построения кинетических уравнений простой модельной реакции и сложной реакции гидрохлорирования ацетилена.

Кинетика простой модельной реакции



описывается законом действующих масс (ЗДМ) [1]

$$r = k C_1^{v_1} C_2^{v_2}, \quad (2)$$

где v_1 и v_2 – стехиометрические коэффициенты, r и k – скорость и константа скорости реакции; C_1 и C_2 – концентрации веществ A_1 и A_2 . В табл. 1 приведены величины скорости реакции с погрешностью 15% по уравнению (2) при $v_1=v_2=k=1$ и условно-экспериментальных значениях концентраций, выбранных случайным образом в интервале [1÷5]. По этим данным методом нелинейной регрессии [8] для уравнения (2) определено значение $k \approx 1,19$.

Построим нечеткую модель-аналог уравнения (2). Проведем фазификацию переменных $x_1 = \{\mu_1, C_1\}$, $x_2 = \{\mu_2, C_2\}$, $R = \{\eta, r\}$, где μ_1 , μ_2 , η – со-

ответствующие функции принадлежности (например, треугольные $\mu_s = (x-a)/(b-a)$ при $a \leq x \leq b$ или $\mu_s = (c-x)/(c-b)$, при $b \leq x \leq c$ или $\mu_s = 0$ – иначе, где b – четкое значение, a и b – левая и правая границы нечеткости). Результаты фазификации

переменных уравнения (2) в среде Fuzzy Logic Toolbox [8] для x_1 и x_2 с шагом 1 в интервале [1÷5], для R в интервале [1÷25] с шагом от 1 до 5, с учетом погрешности эксперимента 15% приведены на рисунке.

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные по уравнениям (2)–(5) значения скорости реакции (1)

Table 1. Experimental and calculated on the equations (2)–(5) values of reaction (1) rates

$C_{1эксп}$	$C_{2эксп}$	$r_{эксп}$	r	$ r_{эксп} - r / r_{эксп}, \%$	R	$ R - r_{эксп} / r_{эксп}, \%$	R'	$ R' - r_{эксп} / r_{эксп}, \%$	R''	$ R'' - r_{эксп} / r_{эксп}, \%$
1	1	1,02	1,13	10,85	1,27	25,05	1,06	4,31	1,18	15,78
1	2	2,18	2,25	3,36	2,18	0,00	2,12	2,75	2,35	7,96
1	3	3,08	3,38	9,72	3,08	0,00	3,18	3,24	3,53	14,60
1	4	4,77	4,5	5,65	4,77	0,00	4,24	11,22	4,70	1,45
1	5	5,56	5,63	1,31	5,56	0,00	5,30	4,68	5,88	5,81
2	1	2,28	2,25	1,45	2,28	0,00	2,12	7,27	2,23	2,36
2	2	4,44	4,5	1,33	4,44	0,00	4,24	4,65	4,46	0,39
2	3	6,58	6,75	2,67	6,58	0,00	6,36	3,39	6,69	1,72
2	4	9,22	9,01	2,28	9,22	0,00	8,47	8,05	8,92	3,19
2	5	10,63	11,3	5,95	10,63	0,00	10,59	0,31	11,15	4,96
3	1	3,55	3,38	4,75	3,55	0,00	3,18	10,37	3,24	8,50
3	2	6,96	6,75	2,89	6,96	0,00	6,36	8,63	6,49	6,72
3	3	9,47	10,1	7,00	9,47	0,00	9,53	0,68	9,73	2,78
3	4	14,10	13,5	4,18	14,10	0,00	12,71	9,84	12,98	7,96
3	5	15,19	16,9	11,18	15,19	0,00	15,89	4,61	16,22	6,80
4	1	4,80	4,5	6,12	4,80	0,00	4,24	11,67	4,23	11,78
4	2	8,86	9,01	1,68	8,86	0,00	8,47	4,32	8,46	4,44
4	3	14,27	13,5	5,32	14,27	0,00	12,71	10,92	12,70	11,03
4	4	18,21	18	1,10	18,21	0,00	16,95	6,95	16,93	7,06
4	5	20,60	22,5	9,30	20,60	0,00	21,19	2,84	21,16	2,72
5	1	5,42	5,63	3,84	5,42	0,00	5,30	2,29	5,20	4,06
5	2	11,61	11,3	3,01	11,61	0,00	10,59	8,74	10,40	10,39
5	3	15,26	16,9	10,68	15,26	0,00	15,89	4,14	15,60	2,26
5	4	22,18	22,5	1,51	22,18	0,00	21,19	4,49	20,80	6,21
5	5	25,18	28,1	11,78	24,80	1,49	26,48	5,18	26,00	3,28
1,5	1,5	2,33	2,53	8,93	2,98	28,14	2,38	2,49	2,57	10,31
1,5	2,5	4,87	4,22	13,22	4,25	12,64	3,97	18,35	4,28	12,12
1,5	3,5	5,17	5,91	14,23	5,93	14,61	5,56	7,48	5,99	15,68
1,5	4,5	7,07	7,6	7,45	7,8	10,29	7,15	1,10	7,70	8,81
1,5	4,75	8,95	8,02	10,35	7,89	11,82	7,55	15,65	8,12	9,21
2,5	1,5	3,80	4,22	11,13	4,42	16,35	3,97	4,56	4,11	8,24
2,5	2,5	8,18	7,04	13,97	6,89	15,76	6,62	19,05	6,85	16,20
2,5	3,5	8,96	9,85	10,00	9,98	11,44	9,27	3,50	9,59	7,15
2,5	4,5	11,26	12,7	12,49	12,2	8,36	11,92	5,85	12,34	9,57
2,5	4,75	12,63	13,4	5,81	12,4	1,86	12,58	0,44	13,02	3,07
3,5	1,5	6,56	5,91	9,92	6,13	6,58	5,56	15,24	5,61	14,48
3,5	2,5	10,72	9,85	8,09	10	6,69	9,27	13,51	9,35	12,74
3,5	3,5	14,63	13,8	5,74	14	4,31	12,98	11,31	13,09	10,51
3,5	4,5	17,01	17,7	4,24	17,2	1,11	16,68	1,92	16,83	1,04
3,5	4,75	18,02	18,7	3,87	17,5	2,88	17,61	2,27	17,77	1,39
4,5	1,5	8,30	7,6	8,41	8,11	2,25	7,15	13,82	7,08	14,70
4,5	2,5	13,39	12,7	5,44	12,3	8,17	11,92	11,03	11,80	11,93
4,5	3,5	15,99	17,7	10,86	17,7	10,66	16,68	4,31	16,51	3,25
4,5	4,5	21,08	22,8	8,15	20,9	0,85	21,45	1,76	21,23	0,73
4,5	4,75	23,59	24,1	2,00	21,1	10,56	22,64	4,02	22,41	5,00
4,75	1,5	8,94	8,02	10,32	8,27	7,54	7,55	15,62	7,44	16,82
4,75	2,5	12,00	13,4	11,45	12,8	6,71	12,58	4,87	12,40	3,38
4,75	3,5	18,16	18,7	3,05	18,1	0,34	17,61	3,03	17,36	4,41
4,75	4,5	22,42	24,1	7,33	21,4	4,56	22,64	0,99	22,32	0,45
4,75	4,75	23,54	25,4	7,92	21,4	9,08	23,90	1,54	23,56	0,10
			S	8,93		6,46		7,31		7,24

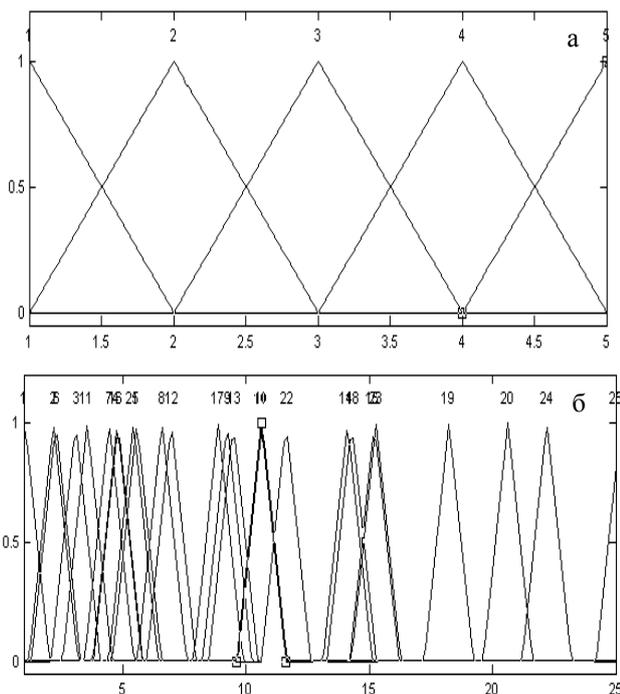


Рис. Нечеткие значения переменных: а - x_1 и x_2 ; б - R
Fig. Fuzzy values of variables: а - x_1 and x_2 ; б - R

В качестве нечетких операций выбраны операции над нечеткими числами. Тогда нечеткая модель может быть записана в виде некоторой функции от нечетких переменных $R = R(k, v_1, v_2, x_1, x_2)$, которая, например, с использованием нечетких операций умножения и возведения в степень может быть записана в виде ЗДМ

$$R = k \otimes x_1^{v_1} \otimes x_2^{v_2}. \quad (3)$$

Выполним нечеткое моделирование. Обучающие нечеткие правила на основе экспериментальных данных построим в виде: если $C_1 \approx C_{1\text{эксп}}$ и $C_2 \approx C_{2\text{эксп}}$ то $R \approx r_{\text{эксп}}$. Определим значение скорости, например, при $C_1=2$, $C_2=4$ и $k=1,19$, $r = kC_1C_2 = 9,52$. Проведем фазификацию с помощью треугольных функций принадлежности с границами нечеткости $b-a=c-b=1$. Тогда $x_1 = 0,7/1+1/2+0,8/3 \approx 2$, $x_2 = 0,8/3+1/4+0,9/5 \approx 4$. Положим $v_1=1$, $v_2=1$ и выполним нечеткие операции $R = x_1 \otimes x_2 = \min(0,7; 0,8)/3 + \min(0,7; 1)/4 + \min(0,7; 0,9)/5 + \min(1; 0,8)/6 + \min(1; 1)/8 + \min(1; 0,9)/10 + \min(0,8; 0,8)/9 + \min(0,8; 1)/12 + \min(0,8; 0,9)/15 = 0,7/3+0,7/4+0,7/5+0,8/6+1/8+0,8/9+0,9/10+0,8/12+0,8/15$. Нечеткие операции умножения на $k=1,19$ и возведение в единичную степень не влияют на результат. Дефазификация методом центра тяжести дает $r \approx \max R = \sum \mu_i / \sum \mu_i = 10,48$. Аналогичные расчеты скорости при других значениях C_1 , C_2 приведены в табл. 1.

На основе значений скорости R , полученных по нечеткой модели и приведенных в шестом столбце табл. 1, методом нелинейной регрессии

определены две нечеткие альтернативные модели-аналоги уравнения (2), следующие из неоднозначности решения обратной задачи для уравнения (3):

$$R' = k_{\text{неч}} C_1 C_2, \quad \text{где } k_{\text{неч}} \approx 1,0593, \quad (4)$$

$$R'' = k_{\text{неч}} C_1^{v_1} C_2^{v_2}, \quad \text{где } k_{\text{неч}} \approx 1,1758, \\ v_1 \approx 0,9238, \quad v_2 = 1. \quad (5)$$

Как видно, скорости, рассчитанные по уравнениям (2)–(5), различаются. Средние ошибки расчета $S = \sum |R - r_{\text{эксп}}| / n$ по этим уравнениям составляют 8,93%, 6,46%, 7,31% и 7,24% соответственно. Как видно, кинетические модели (4) и (5), построенные с использованием нечеткой логики, с меньшими ошибками описывают кинетику реакции (1), чем основанная на ЗДМ модель (2). Следовательно, за счет данных, полученных по алгоритму нечеткой логики, эти модели компенсируют погрешность экспериментальных данных и более адекватно описывают кинетику реакции.

Кинетика реакции гидрохлорирования ацетилена на катализаторе сулема-активированный уголь при температуре 417К описывается уравнением Ленгмюра–Хиншельвуда [9]

$$r = k_3 k_1 P_1 P_2 / (1 + k_1 P_1 + k_2 P_2), \quad (6)$$

где $k_1 = 0,31 \text{ атм}^{-1}$, $k_2 = 12,02 \text{ атм}^{-1}$, $k_3 = 21822,26 \text{ моль } C_2H_3Cl / (\text{моль } HgCl_2 \times \text{час} \times \text{атм})$, P_1 и P_2 – парциальные давления C_2H_2 и HCl соответственно, атм. Экспериментальные данные (табл. 2) характеризуются нечеткими факторами – величинами парциальных давлений и скорости, найденными с ошибками, зависящими от точности используемых методов.

По описанному выше алгоритму построена нечеткая модель $R = R(k_1, k_2, k_3, v_1, v_2, x_1, x_2)$. Результаты расчетов скорости R по этой модели приведены в табл. 2. По найденным значениям R методом нелинейной регрессии для модели-аналога кинетического уравнения (6)

$$R = k_{3\text{неч}} x_1 \otimes x_2 / (1 \oplus k_{1\text{неч}} x_1^{v_1} \oplus k_{2\text{неч}} x_2^{v_2}). \quad (7)$$

рассчитаны дефазифицированные параметры при $v_1=v_2=1$ и начальных условиях $k_{1\text{неч}}=k_{2\text{неч}}=k_{3\text{неч}}=1$:

$$R' = k_{3\text{неч}} P_1 P_2 / (1 + k_{1\text{неч}} P_1 + k_{2\text{неч}} P_2), \quad (8)$$

$$k_{1\text{неч}} \approx 30 \text{ атм}^{-1}, \quad k_{2\text{неч}} \approx 35 \text{ атм}^{-1},$$

$$k_{3\text{неч}} \approx 24681 \text{ моль } C_2H_3Cl / (\text{моль } HgCl_2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм}). \quad (9)$$

Учитывая неоднозначность решения обратной задачи, методом нелинейной регрессии был найден еще один набор параметров уравнения (7) при $v_1=1$ и начальных значениях $v_2=1$ и (9):

$$R'' = k_{3\text{неч}} P_1 P_2 / (1 + k_{1\text{неч}} P_1 + k_{2\text{неч}} P_2^{v_2}), \quad (10)$$

где $k_{1\text{неч}} \approx 7,7 \text{ атм}^{-1}$, $k_{2\text{неч}} \approx 17 \text{ атм}^{-1}$, $k_{3\text{неч}} \approx 5622,6 \text{ моль } C_2H_3Cl / (\text{моль } HgCl_2 \times \text{час} \times \text{атм})$, $v_2 = 2,2$. Как видно из табл. 2, модели (6)–(8) и (10) характеризуются средними ошибками 16,35%, 9,65%, 14,64% и 14,03% соответственно. Следовательно, модели

(8) и (10), построенные с использованием данных, полученных по алгоритму нечеткой логики, позволяют точнее описывать кинетику реакции гидрохлорирования ацетилена, чем исходная кинетическая модель (6).

Отметим, что нечеткая модель представляет собой не явную математическую зависимость, а

машинный алгоритм, который позволяет рассчитать скорректированные значения скорости реакции. Эти значения затем используются в качестве уточненных исходных данных для решения обратной задачи восстановления параметров кинетической модели.

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные по уравнениям (5)-(10) значения скорости реакции гидрохлорирования ацетилена

Table 2. Experimental and calculated on the equations (5)-(10) values of reaction rates for acetylene hydrochlorination

$P_{1\text{эксп}}$	$P_{2\text{эксп}}$	$r_{\text{эксп}}$	r	$ r_{\text{эксп.}} - r / r_{\text{эксп.}}, \%$	R	$ R - r_{\text{эксп.}} / r_{\text{эксп.}}, \%$	R'	$ R' - r_{\text{эксп.}} / r_{\text{эксп.}}, \%$	R''	$ R'' - r_{\text{эксп.}} / r_{\text{эксп.}}, \%$
0,083	0,068	27,4	20,58	24,89	27,4	9,01	23,73	13,39	16,09	41,28
0,084	0,634	44,6	41,39	7,20	44,6	9,00	51,13	14,63	41,10	7,85
0,116	0,162	38,5	42,33	9,96	38,5	9,20	45,70	18,69	46,72	21,35
0,096	0,127	36,4	32,05	11,95	36,4	10,00	36,15	0,70	32,24	11,43
0,098	0,075	27,6	25,57	7,36	27,6	8,88	27,63	0,12	20,81	24,60
0,165	0,086	23,6	45,74	93,83	23,6	10,01	39,09	65,62	39,70	68,21
0,324	0,333	123,8	142,09	14,77	123,8	10,00	119,01	3,87	149,72	20,94
0,293	0,342	134	129,46	3,38	134	9,66	113,66	15,18	152,58	13,87
0,362	0,365	102,7	161,47	57,22	102,7	9,45	132,38	28,90	125,45	22,15
0,27	0,396	116,6	122,96	5,46	116,6	10,01	114,93	1,43	146,76	25,87
0,183	0,238	91,5	74,72	18,34	91,5	10,22	72,53	20,73	91,74	0,27
0,139	0,158	60	50,16	16,39	60	10,1	50,66	15,57	55,02	8,30
0,112	0,192	49,5	43,23	12,66	49,5	9,45	47,90	3,23	50,31	1,63
0,173	0,248	76,4	71,46	6,46	76,4	9,88	71,21	6,79	88,24	15,50
0,163	0,297	64,8	70,41	8,66	64,8	9,92	73,37	13,23	88,07	35,92
			S	16,35		9,65		14,64		14,03

Таким образом, использование нечеткой логики позволяет строить кинетические модели реакций, адекватно описывающих закономерности их протекания с учетом погрешности экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

- Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1979. 352 с.;
Kiperman S.L. Bases of chemical kinetics in heterogeneous catalysis. M.: Khimiya. 1979. 352 p. (in Russian).
- Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 82;
Alekseev B.V., Koltsov N.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 2. P. 82 (in Russian).
- Патмар Э.С., Кольцов Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 5. С. 32;
Patmar E.S., Koltsov N.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 5. P. 32 (in Russian).
- Коростелева П.О., Лукин М.В., Улитин М.В., Филиппов Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 31;
Korosteleva P.O., Lukin M.V., Ulitin M.V., Filippov D.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 31 (in Russian).
- Федотов В.Х. // Европейский исследователь. 2012. № 2. С. 109;
Fedotov V.Kh. // Evropeyskiy issledovatel. 2012. N 2. P. 109 (in Russian).
- Заде Л.А. // Сб. Математика сегодня. М.: Знание. 1974. С. 5;
Zade L.A. // Proceedings. Mathematics Today. M.: Znanie. 1974. P. 5 (in Russian).
- Круглов В.В., Дли М.И., Голунов Р.Ю. Нечеткая логика и искусственные нейронные сети. М.: Физматлит. 2001. 221 с.;
Kruglov V.V., Dli M.I. Golunov P.Yu. Fussy logic and artificial neural networks. M.: Phizmatlit. 2001. 221 p. (in Russian).
- Дьяконов В., Круглов В. Математические пакеты расширения MATLAB. Специальный справочник. СПб: Питер. 2001. 480 с.;
Dyakonov V., Kruglov V. Mathematical packages of the MATLAB expansion. Special directory. SPb: St. Petersburg. 2001. 480 p. (in Russian).
- Гельбштейн А.И., Слинько М.Г., Щеглова Г.Г., Яблонский Г.С., Тимошенко В.И., Каменко Б.Л. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. Вып. 3. С. 709;
Gelbshtein A.I., Slinko M.G., Shcheglova G.G., Yablonskiy G.S., Timoshenko V.I. Kamenko B.L. // Kinetika i Katatalys. 1972. V. 13. N 3. P. 709 (in Russian).

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений

Ю.К. Сунцов, М.В. Власов

ОБЪЕМНЫЕ И РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ БУТАНОЛ - АЛИФАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

(Воронежский государственный университет инженерных технологий)
e-mail: fatemax@list.ru

*Полученные экспериментальные данные о плотности и показателе преломления бинарных систем образованных общим компонентом *n*-бутанолом и представителями гомологического ряда алифатических кетонов позволили выявить линейную зависимость молярного объема и молярной рефракции для данных систем и предложить уравнения, описывающие свойства в диапазоне температур от 318 до 338 К.*

Ключевые слова: молярный объем, молярная рефракция, линейная зависимость, оперативный контроль

ВВЕДЕНИЕ

При производстве алифатических спиртов часто встречаются растворы образованные *n*-бутанолом и алифатическими кетонами. Для контроля технологических процессов необходимы данные об объемных и рефрактометрических свойствах бинарных растворов, образованных указанными компонентами. При установлении взаимосвязи объемных и рефрактометрических свойств растворов с составом и молекулярной массой образующих их компонентов наибольшую ценность имеют данные о свойствах растворов, образованных *n*-бутанолом и веществами гомологического ряда алифатических кетонов. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [1]. В работе исследованы объемные и рефрактометрические свойства бинарных растворов, образованных общим компонентом *n*-бутанолом, а так же диметилкетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон, метилбутилкетон и метилпентилкетон.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные смеси готовились из реактивов марки «х.ч.» и «ос.ч.», обезвоженных по методикам [2] и ректифицированных (без доступа воздуха) на лабораторной ректификационной колонне ОВ-503/1. Константы очищенных веществ, такие как плотность и показатель преломления, достаточно точно совпадали с литературными данными [3], что наглядно подтверждается приведенными табл. 1 и 2. Содержание влаги в компонентах смеси не превышало 0,1%.

Плотность жидких веществ и их растворов измерялась пикнометрическим методом с точностью $\pm 0,0001$ г/см³. Для определения плотности использовался чистый и взвешенный пикнометр

Рейшауэра объемом 20 см³. Колба заполнялась до отметки по мениску при комнатной температуре, после чего пикнометр помещался в термостат с водяной баней, где температура автоматически поддерживалась с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Объем жидкости, выступившей над отметкой, удалялся неволокнистой фильтровальной бумагой. По установлении постоянной температуры, пикнометр с жидкостью взвешивался. Так же проводилось взвешивание опустошенного и высушенного пикнометра. Измерения проводились дважды. После чего осуществлялся расчет.

Таблица 1

Сравнение экспериментальных и литературных значений плотности веществ при 25°C
Table 1. Comparison of experimental and literature values of substance densities at 25°C

Наименование веществ	Плотность ρ_4^{25} , кг/м ³ (эксп.)	Плотность ρ_4^{25} , кг/м ³ (лит.)
бутанол	794.2	794.2
диметилкетон	784.8	784.7
метилэтилкетон	775.5	775.5
метилпропилкетон	751.8	751.8
метилбутилкетон	759.5	759.5
метилпентилкетон	752.4	752.4

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и литературных значений показателя преломления веществ при 25°C
Table 2. Comparison of experimental and literature values of refraction index at 25°C

Наименование веществ	Показатель преломления, n_D (эксп.)	Показатель преломления, n_D (лит.)
бутанол	1.3973	1.3972
диметилкетон	1.3573	1.3574
метилэтилкетон	1.3761	1.3760
метилпропилкетон	1.3887	1.3888
метилбутилкетон	1.3980	1.3980
метилпентилкетон	1.4070	1.4070

Показатель преломления измеряли рефрактометром RL-1 с точностью $\pm 0,0001$ во всем диапазоне концентраций при температурах $T = 318, 328$ и 338 К. На основании полученных результатов были сделаны следующие наблюдения и выводы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы плотности растворов бинарных систем, образованных *n*-бутанолом и веществами гомологического ряда алифатических кетонов обладают положительными отклонениями от идеального раствора (концентрация выражена в объемных долях) [5]. С увеличением молекулярной массы кетона связано уменьшение отклонения объемных свойств растворов от правила аддитивности. Изотермы показателя преломления растворов также обладают положительными отклонениями от правила аддитивности. Температурный градиент показателя преломления растворов практически не зависит от их состава и составляет $\sim 0,0004$ град $^{-1}$.

На основе экспериментальных данных рассчитаны значения молярных объемов (V_m) и рефракций (R_m) растворов систем. Молярные рефракции растворов рассчитывали по формуле Лоренц – Лоренца:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (1)$$

где R_m – молярная рефракция, см 3 /моль, M – молярная масса раствора, ρ – плотность раствора, г/см 3 , n_D – показатель преломления.

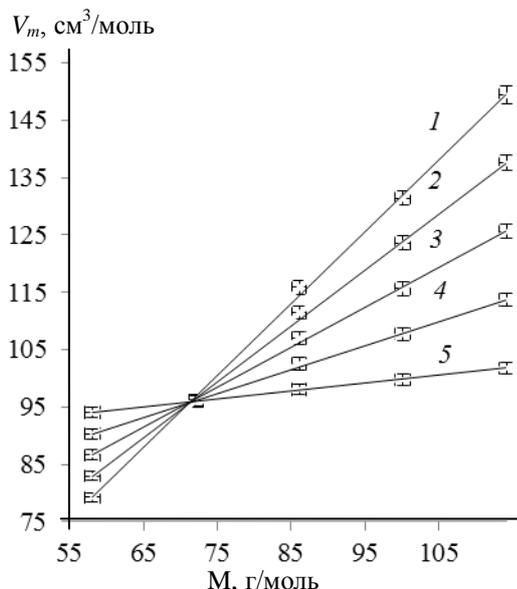


Рис. 1. Зависимость молярного объема от молярной массы кетона для растворов постоянного молярного состава. 1–0.1, 2–0.3, 3–0.5, 4–0.7, 5–0.9, при $T = 328$ К
Fig. 1. Dependence of molar volume on molar mass of ketone for solutions of constant composition. 1–0.1, 2–0.3, 3–0.5, 4–0.7, 5–0.9, $T = 328$ К

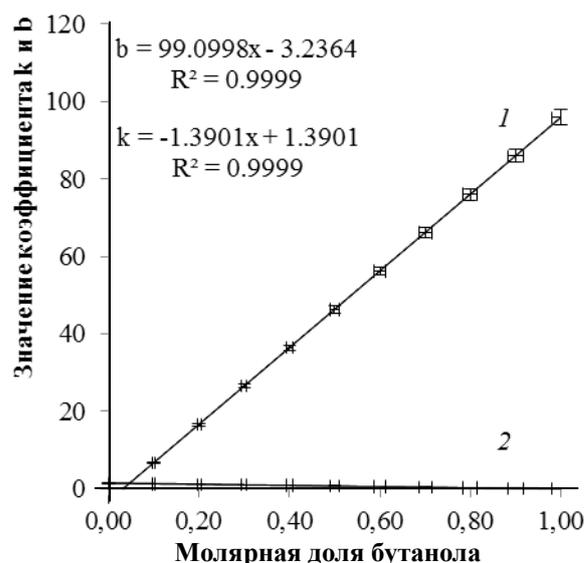


Рис. 2. Значения коэффициентов (1 – коэффициент b , 2 – коэффициент k) зависимости вида $V_m = f(M_2)$ молярного объема от молярной доли бутанола в системе при температуре 328 К
Fig. 2. Values of coefficients (1–coefficient b , 2 – coefficient k) of dependence of view $V_m = f(M_2)$ of molar volume vs molar fraction of butanol under the temperature of 328 К

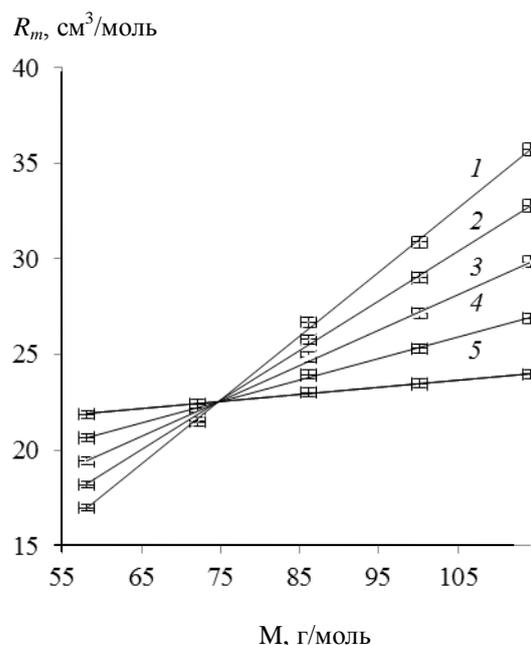


Рис. 3. Зависимость молярной рефракции от молярной массы кетона для растворов постоянного молярного состава 1–0.1, 2–0.3, 3–0.5, 4–0.7, 5–0.9, при $T = 328$ К
Fig. 3. Dependence of molar refraction on molar mass of ketone for solutions of constant molar composition. 1–0.1, 2–0.3, 3–0.5, 4–0.7, 5–0.9, $T = 328$ К

С возрастанием молекулярной массы и концентрации кетона происходит увеличение значений молярного объема и рефракции растворов *n*-бутанол – кетон.

Анализом данных установлено, что для растворов постоянного молярного состава значения молярных объемов и рефракций линейно зависят

от молекулярной массы (числа групп $-\text{CH}_2-$) алифатического кетона, что показано на рис. 1 и 3. Коэффициенты изотерм для растворов постоянного мольного состава, в свою очередь, оказались линейно зависящими от состава систем (рис. 2, 4).

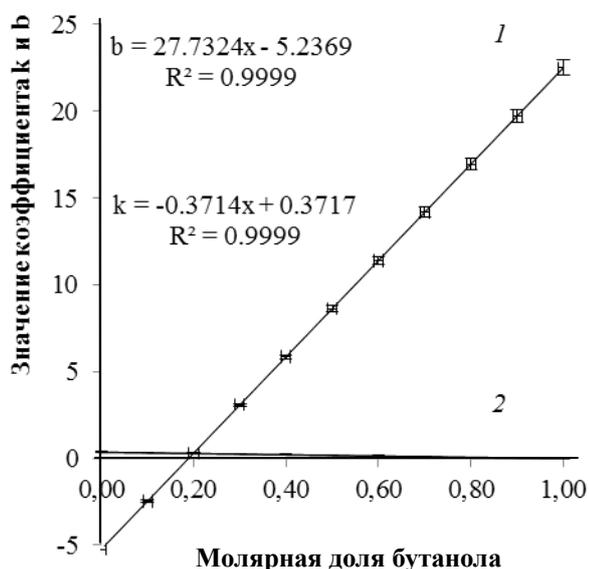


Рис. 4. Значения коэффициентов (1 – коэффициент b, 2 – коэффициент k) зависимости вида $R_m=f(M_2)$ молярной рефракции от молярной доли бутанола в системе при температуре 328 К

Fig. 4. Values of coefficients (1 – coefficient b, 2 – coefficient k) dependence of view $R_m=f(M_2)$ on the butanol molar fraction at temperature of 328 K

Установленные зависимости позволили предложить уравнения для расчета молярного объема и рефракции для бинарных систем гомологического ряда во всем диапазоне концентраций:

$$V_m=(k_1x_1+b_1)M_2+k_2x_1+b_2, \quad (2)$$

$$R_m=(k_3x_1+b_3)M_2+k_4x_1+b_4, \quad (3)$$

где M_2 – молярная масса кетона.

Уравнения (2, 3) описывают молярный объем и рефракцию растворов систем с погрешностью не более 1%. Вид уравнений (2, 3) сохраняется в изученном интервале температур 318-338 К. Коэффициенты уравнений приведены в табл. 3, 4.

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (2) в диапазоне температур 318-338 К

Table 3. Coefficients of equation (2) in the temperature range of 318-338 K

	318 K	328 K	338 K
$k_1, \text{см}^3/\text{Г}$	-1,3887	-1,3901	-1,3887
$b_1, \text{см}^3/\text{Г}$	1,3887	1,3901	1,3887
$k_2, \text{см}^3/\text{МОЛЬ}$	99,3007	99,0998	98,6023
$b_2, \text{см}^3/\text{МОЛЬ}$	-4,3339	-3,2364	-1,7620

Таблица 4

Коэффициенты уравнения (3) в диапазоне температур 318-338 К

Table 4. Coefficients of equation (4) in the temperature range of 318-338 K

	318 K	328 K	338 K
$k_3, \text{см}^3/\text{Г}$	-0,3733	-0,3714	-0,3695
$b_3, \text{см}^3/\text{Г}$	0,3736	0,3717	0,3685
$k_4, \text{см}^3/\text{МОЛЬ}$	27,9126	27,7324	27,6175
$b_4, \text{см}^3/\text{МОЛЬ}$	-5,2369	-5,2369	-4,9820

Таким образом, полученные уравнения позволяют выполнять расчет свойств системы во всем диапазоне концентраций, а также осуществлять оперативный контроль физико-химических показателей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. Изд. 2-е. М.: Химия. 1975. 532 с.;
Lebedev N.N. Chemistry and technology of general and petrochemical synthesis. Izd. 2-e. M.: Khimiya. 1975. 532 p. (in Russian);
2. Органикум. Практикум по органической химии. Ч. 1, 2. М.: Мир. 1979;
Organikum. Practical works on organic chemistry. M.: Mir. 1979. Ch. 1, 2. (in Russian).
3. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>;
4. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: ГНТИХИ. 1960;
Ioffe B.V. Methods of refraction in a chemistry. L.: GNTIKHI. 1960 (in Russian);
5. Михайлов В.А. // Журн. общей химии. 1959. Т. 29. С. 1399;
Mikhailov V.A. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1959.V. 29. P. 1399 (in Russian).

С.И. Лазарев, И.В. Котельникова

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТ АНИЛИНА ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ И СТОКОВ

(Тамбовский государственный технический университет)
e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

В настоящей работе рассмотрены методы повышения эффективности очистки промышленных растворов и стоков от анилина в результате модификации поверхности мембран, подкисления исходного раствора и наложения постоянного электрического поля на систему мембрана – раствор. Во всех методах обработки повышается коэффициент задержания, уменьшается осадкообразование на мембранах и возрастает срок службы обратноосмотических полупроницаемых мембран.

Ключевые слова: мембрана, коэффициент задержания, удельный поток растворителя

ВВЕДЕНИЕ

Прямые методы очистки сточных вод и промышленных растворов от органических соединений и их производных малоэффективны [1-3]. Чтобы повысить эффективность мембранного процесса представляется целесообразным подкислять исходный раствор, модифицировать структуру мембраны или накладывать на систему мембрана – раствор постоянное электрическое поле.

Одним из перспективных направлений применения обратного осмоса является использование этого метода для очистки сточных вод от органических примесей. Так ведущие исследователи в области мембранной технологии утверждают, что с помощью мембранных методов можно очищать до 95 % водных растворов и стоков от растворенных веществ [4]. Но, к сожалению, до сих пор отсутствуют фундаментальные принципы переноса веществ через полупроницаемые мембраны.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

С целью проверки работоспособности предлагаемого метода очистки была изготовлена и смонтирована экспериментальная установка с обратноосмотической разделительной ячейкой плоскокамерного типа, на которой были выполнены исследования по разделению водных растворов анилина. При разработке методики экспериментальных исследований было обнаружено, что целесообразнее в качестве пористого нержавеющей анода использовать достаточно коррозионно-стойкие материалы (платинированный титан, никель и т.п.), между мембраной и электродом целесообразно применять пористую прокладку (например, ватман), а подкисление растворов осуществлять до pH 3–4. Эксперимент проводили при давлении

4 МПа и плотности тока до 50 А/м². По результатам экспериментальных данных рассчитывался коэффициент задержания и удельный поток растворителя по следующим формулам:

$$K = \left(1 - \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{исх}}}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$J = \frac{V}{F_m \cdot \tau}, \quad (2)$$

где $C_{\text{пер}}$, $C_{\text{исх}}$ – концентрации растворенных веществ в пермеате и исходном растворе, F_m – рабочая площадь мембраны, τ – время проведения опыта, V – объем пермеата.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

При обратноосмотическом разделении растворов большое влияние на разделительную способность мембран оказывает изменение pH раствора (подкисление или подщелачивание). Так, при разделении водных растворов анилина для изменения pH раствора вводилась в раствор серная кислота. Зависимость коэффициента задержания и удельного потока растворителя для водного раствора анилина от pH представлена на рис. 1. Как видно из зависимостей, с понижением pH раствора коэффициент задержания возрастает. Это, вероятно, связано с тем, что при подкислении раствора происходит разрушение объемных и пограничных примембранных слоев. Также при понижении pH раствора повышается растворимость анилина в кислой водной среде [5]. Кроме того, при введении в раствор анилина серной кислоты образуется соль анилина (сульфат анилина) [6], которая по молекулярной массе в два раза больше молекулярной массы анилина.

Зависимость удельного потока растворителя от pH раствора при обратноосмотическом

разделении водного раствора приведена на рис. 1. С понижением рН раствора удельная производительность на полисульфоамидной мембране (ОПМ-К) возрастает. Это, вероятно, вызвано разрушением объемных и пограничных слоев мембраны, а также уменьшением толщины пограничного слоя мембраны, что ведет к увеличению скорости проникновения растворителя через мембрану. Так как анилин является слабым основанием, он ограниченно растворим в воде, и поверхность мембраны обладает преимущественной адсорбционной способностью по отношению к нему, т.е. через мембрану проникает, преимущественно, растворенное вещество (анилин), а не вода. Также при уменьшении рН (подкислении серной кислотой) у слабых оснований повышается степень диссоциации, увеличивается растворимость, снижается адсорбционная способность. Кроме того, с понижением рН раствора анилина повышается термодинамическая устойчивость раствора [7, 8], что также положительно влияет на увеличение удельного потока растворителя через обратноосмотическую мембрану ОПМ-К.

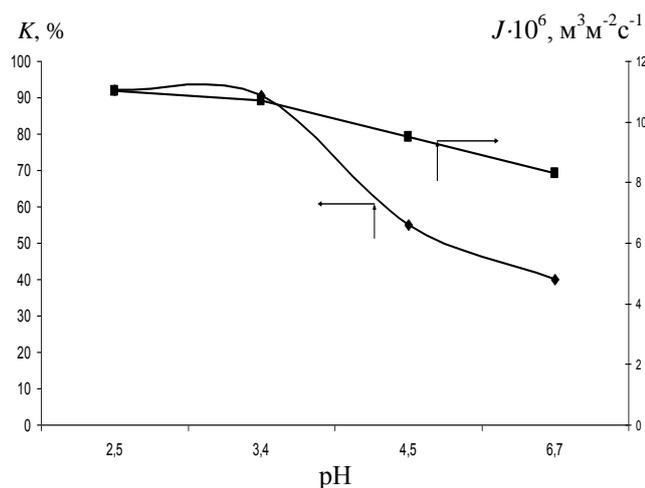


Рис. 1. Зависимость коэффициента задержания и удельного потока растворителя от рН раствора при обратноосмотическом разделении водного раствора анилина на мембране ОПМ-К

Fig. 1. Dependence of retention coefficient and solvent specific flow on solution pH at back osmotic separation of aniline aqueous solution on OPM membrane

При разделении растворов, чтобы интенсифицировать обратноосмотический процесс очистки, модифицировали мембрану. В проведенных экспериментальных исследованиях с целью повышения коэффициента задержания, ацетатцеллюлозную мембрану МГА-100 хранили в водном растворе анилина ($c=17 \text{ кг/м}^3$) в течение суток. Зависимость коэффициента задержания от времени проведения эксперимента на модифицированной

мембране МГА-100 представлена на рис. 2. Как видно из графика, с увеличением времени коэффициент задержания снижается. Снижение коэффициента задержания, вероятно, связано с изменениями, происходящими в активном слое мембраны МГА-100. При обработке мембраны водным раствором анилина активный слой, вероятно, пластифицируется, то есть происходит сужение пор и, возможно, их структурное изменение, что в начальный момент времени повышает коэффициент задержания по анилину. Дальнейшее проведение эксперимента ведет к депластификации мембраны, то есть к увеличению радиуса пор. Активный слой мембраны и ее подложки представляет собой скелет полимера, т.е. с повышением депластификации уменьшается межмолекулярное расстояние в полимерах, что ведет к сжатию скелета и к увеличению размера пор по радиусу активного слоя мембраны. Увеличение размера пор приводит к повышению удельного потока растворителя, а это ведет к снижению коэффициента задержания по анилину [9, 10].

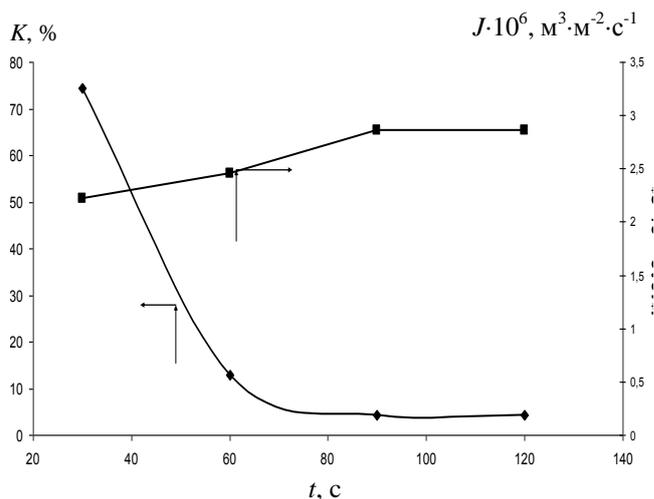


Рис. 2. Зависимость коэффициента задержания и удельного потока растворителя от времени ведения эксперимента после ночной выдержки мембраны МГА-100 в водном растворе анилина

Fig. 2. Dependence of retention coefficient and solvent specific flow on experiment time after night exposition of MGA membrane in an aniline aqueous solution

Зависимость удельного потока растворителя от времени проведения эксперимента на модифицированной обратноосмотической мембране МГА-100 приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, с увеличением времени проведения эксперимента удельный поток растворителя через мембрану возрастает. Первоначальное низкое значение удельного потока после ночной выдержки мембраны связано со структурным изменением, вероятно, как активного слоя мембраны, так и его

подложки, в большей степени активного (рабочего) слоя мембраны. Таким образом, происходит сужение пор и их структурное изменение в объеме активного слоя мембраны, что позволяет получить низкое значение удельного потока растворителя. Дальнейшее увеличение времени проведения эксперимента ведет к повышению удельной производительности, что связано с размягчением активного слоя мембраны, то есть с увеличением размера пор [9, 10].

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента задержания от плотности тока на мембранах МГА-100 и ОПМ-К. С повышением плотности тока на прианодных мембранах возрастает коэффициент задержания, это объясняется оттоком растворенного вещества из пограничного слоя в ядро потока разделяемого раствора вследствие изменения и повышения потенциала мембраны. Следует также отметить, что с ростом плотности тока снижается концентрационная поляризация по растворенному веществу (анилину).

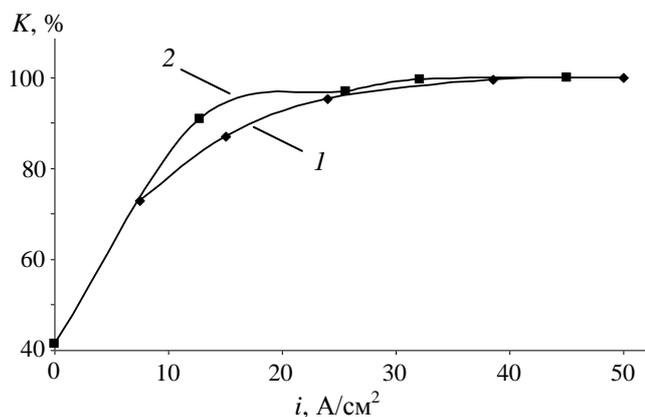


Рис. 3. Зависимость коэффициента задержания от плотности тока мембраны МГА-100 (1) и ОПМ-К (2) в водном растворе анилина

Fig. 3. Dependence of retention coefficient on current density for MGA-100 (1) and OPM-K (2) membranes in an aniline aqueous solution

ВЫВОДЫ

Подкисление анилинсодержащих сточных вод перед обратноосмотическим разделением благоприятно сказывается на коэффициенте задержания, а также приводит к уменьшению осадкообразования на мембранах и расширению области использования ретентата и пермеата.

Модификация структуры мембраны водным раствором анилина повышает коэффициент

задерживания по анилину вследствие структурных изменений активного слоя полупроницаемой мембраны.

Наложение на систему мембрана – раствор электрического постоянного поля приводит к увеличению коэффициента задержания вследствие структурных изменений в пограничном слое и уменьшения явления концентрационной поляризации в прианодной мембране.

Работа выполнена при поддержке федерально-целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рыбак И.И.** // Нефтехимическая промышленность. Нефтепереработка и нефтехимия. 1974. № 3. С. 41-43;
Rybak I.I. // Neftekhimicheskaya promyshlennost. Neftpererabotka i Neftekhimiya. 1974. N 3. P. 41-43 (in Russian).
2. **Палейчук В.С., Кучерук Д.Д.** // Химия и технология воды. 1980. Т. 2. № 3. С. 230-233;
Paleychuk V.S., Kucheruk D.D. // Khimiya i Tekhnologiya Vody. 1980. V. 2. N 3. P. 230-233 (in Russian).
3. **Лазарев С.И., Ковалев С.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 52-54;
Lazarev S.I., Kovalev S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 9. P. 52-54 (in Russian).
4. **Брок Т.** Мембранная фильтрация. / Пер. с англ. М.: Мир. 1987. 464 с.;
Brock T. Membrane filtration. M.: Mir. 1987. 464 p. (in Russian).
5. **Николаев Ю.Т., Якубсон А.М.** Анилин. М.: Химия. 1984. 152 с.;
Nikolaev Y.T., Yakubson A.M. Aniline. M.: Chemistry. 1984. 152 (in Russian).
6. Справочник химика. М.: Химия. 1964. Т. 3. 1008 с.;
Handbook of chemist. M.: Khimiya. 1964. V. 3. 1008 p. (in Russian).
7. **Антропов Л.И.** Теоретическая электрохимия. Изд. 3-е. М.: Высшая школа. 1975. 568 с.;
Antropov L.I. Theoretical Electrochemistry. Ed. 3rd. M.: Vysshaya Shkola. 1975. 568 p. (in Russian).
8. **Воюцкий С.С.** Курс коллоидной химии. Изд. 2-е. М.: Химия. 1976. 512 с.;
Voyutskiy S.S. The course of colloidal chemistry. Ed. 2-e. M.: Khimiya. 1976. 512 p. (in Russian).
9. **Тимашев С.Ф.** Физико-химия мембран. М.: Химия. 1988. 240 с.;
Timashev S.F. Physical chemistry of the membranes. M.: Khimiya. 1988. 240 p. (in Russian).
10. **Нагагаки М.** Физическая химия мембран. / Пер. с япон. М.: Мир. 1991. 255 с.;
Nagagaki M. Physical chemistry of membranes. M.: Mir. 1991. 255 p. (in Russian).

А.С. Высоковский, И.С. Коротнева

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ НАТРИЕВОЙ СОЛИ СУЛЬФАТА ЭФИРА АЛКИЛФЕНОЛА И АЛКИЛАРИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛАТЕКСОВ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: vysokovskiyas@ystu.ru; korotnevais@ystu.ru

Исследовано взаимодействие анионных поверхностно-активных веществ в бинарных системах. Рассчитан параметр межмолекулярного взаимодействия, показана его независимость от состава смеси эмульгаторов. С использованием исследованных комбинаций поверхностно-активных веществ проведен синтез латексов графт-сополимеров.

Ключевые слова: параметр межмолекулярного взаимодействия, смешанные мицеллы, синергизм, графт-сополимеры

Настоящая работа является продолжением цикла работ, посвященных исследованию процесса синтеза латексов графт-сополимеров на основе бутадиена-1,3, стирола и акриловых мономеров [1]. Одними из основных компонентов традиционных рецептов эмульсионного синтеза полимеров остаются поверхностно-активные вещества (ПАВ), часто используемые в виде различных комбинаций. ПАВ оказывают существенное влияние не только на кинетику процесса, устойчивость эмульсии мономеров в воде и стабилизацию коллоидной дисперсии, но и на механизм формирования латексных частиц.

В работе использовали смеси двух анионоактивных ПАВ – DISPONIL AES 63 (натриевой соли сульфата эфира алкилфенола) и сульфанола НП-3 (алкиларилсульфоната натрия).

Условием проявления синергизма в бинарных смесях ПАВ является отрицательное значение параметра межмолекулярного взаимодействия (β) в процессе мицеллообразования, что указывает на наличие сил притяжения между молекулами ПАВ. Положительные значения β , наоборот, говорят об отталкивании молекул ПАВ (антагонизме процесса мицеллообразования).

Любая смесь ПАВ не является идеальной системой при ненулевом значении энергии Гиббса. Предполагается, что в бинарных системах дополнительная энергия Гиббса может быть выражена как:

$$g^E = X_1^m \cdot X_2^m \cdot \beta^m \cdot R \cdot T,$$

где X_1^m и X_2^m – мольные доли ПАВ в смешанной мицелле, β^m – параметр взаимодействия, R – газовая постоянная, T – температура [2].

Параметр взаимодействия β^m для смеси анионоактивных эмульгаторов DISPONIL AES 63 и Сульфанола НП-3 сначала определяли с использованием термодинамического подхода Рубина [2], в

основе которого лежит применение теории регулярных растворов к мицеллам по уравнению, связывающему значения ККМ отдельных ПАВ (C_1 и C_2) и смешанной системы (C^*):

$$\frac{(X_1^m)^2 \cdot \ln\left(\frac{C^* \cdot x_1}{C_1 \cdot X_1^m}\right)}{(1 - X_1^m)^2 \cdot \ln\left[\frac{C^* \cdot (1 - x_1)}{C_2 \cdot (1 - X_1^m)}\right]} = 1 \quad (1)$$

$$\beta^m = \frac{\ln\left(\frac{C^* \cdot x_1}{C_1 \cdot X_1^m}\right)}{(1 - X_1^m)^2}, \quad (2)$$

где X_1^m – мольная доля DISPONIL AES 63 в смешанной мицелле; x_1 – мольная доля DISPONIL AES 63 в смеси эмульгаторов.

Уравнение (1) решали итеративно относительно X_1^m . При подстановке X_1^m в уравнение (2), рассчитывали значения β^m .

В результате расчета получены β^m в пределах от - 1,3 до - 5,7 в зависимости от состава смеси ПАВ. Зависимость β^m от состава смеси алкилполиглюкозидов и анионных ПАВ, установленная в работах Прохоровой Г.В. и Глухаревой Н.А [3, 4], объяснялась более сложным поведением компонентов в смешанных мицеллах, чем предсказывает теория регулярных растворов. Однако параметр β^m не может зависеть от соотношения компонентов в смеси ПАВ [5], так как он имеет тот же смысл, что и параметр растворимости χ , определяемый разностью энергий взаимодействия молекул двух видов и температурой. Возможно, такое искажение результатов возникло вследствие того, что термодинамический подход Рубина не учитывает химической природы ПАВ [5]. Поэтому для получения более достоверных результатов произведен расчет β^m в исследуемой системе ПАВ с использованием более сложного анализа, позволяющего учитывать

природу молекул по уравнениям [5]:

$$C^* = X_1^m \cdot f_1^m \cdot C_1 + X_2^m \cdot f_2^m \cdot C_2; \quad (3)$$

$$\ln f_1^m = (X_2^m)^2 \cdot \beta^m; \quad (4)$$

$$\ln f_2^m = (X_1^m)^2 \cdot \beta^m; \quad (5)$$

$$\frac{1}{C^*} = \frac{x_1}{f_1^m \cdot C_1} + \frac{x_2}{f_2^m \cdot C_2}, \quad (6)$$

где C^* – критическая концентрация мицеллообразования смеси ПАВ, C_i – критические концентрации мицеллообразования ПАВ, входящего в состав смеси; x_1 и x_2 – мольные доли соответствующих ПАВ в смеси, f_1^m и f_2^m – коэффициенты активности ПАВ в мицелле; X_1^m и X_2^m – мольные доли соответствующих ПАВ в мицелле.

Так как значения x_1 и x_2 известны, а C^* , C_1 и C_2 определяли экспериментально, можно посредством последовательного приближения β^m вычислить значения коэффициентов активности ПАВ f_1^m и f_2^m , а также X_1^m и X_2^m [6]. Представленные уравнения (3), (4), (5) и (6) были объединены в систему, решение которой при помощи программы Maple 11 привело к получению значений коэффициентов активности исследуемых ПАВ в мицелле, критической концентрации мицеллообразования и параметра β^m . На основании экспериментальных данных и решения указанной системы уравнений были найдены состав смешанных мицелл и значение параметра β^m для исследуемой смеси анионоактивных эмульгаторов (рис. 1, 2).

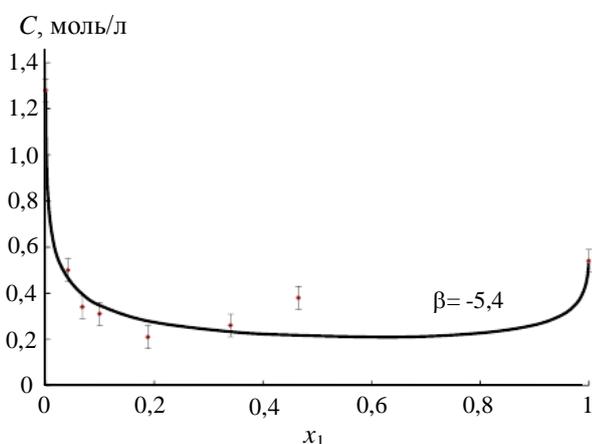


Рис. 1. Зависимость ККМ от состава раствора смеси анионоактивных эмульгаторов
Fig. 1. Dependence of CMC on solution composition of mixture of the anionic surfactants

При содержании DISPONIL AES 63 в смеси до 0,58 мольных долей (рис. 2) основным компонентом смешанной мицеллы является сульфат эфира алкилфенола. Точка, отвечающая миниму-

му на представленной зависимости (рис. 2), позволяет узнать оптимальные условия получения смеси, при которых состав мицелл становится равным составу смешанной системы.

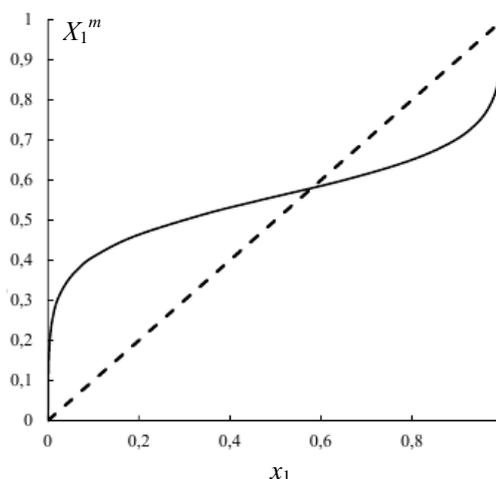


Рис. 2. Зависимость состава мицелл от состава поверхностно-активных веществ
Fig. 2. Dependence of micelles composition on composition of the surfactants mixture

Значение параметра β^m при расчете по указанной методике составляет - 5,4 и не зависит от соотношения компонентов ПАВ в смеси. С использованием смеси ПАВ оптимального состава проведен синтез латексов графт-сополимеров в отсутствие традиционного диспергатора лейканола [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Высоковский А.С., Голиков И.В., Коротнева И.С., Курбатов В.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 75-77;
Vysokovskiy A.S., Golikov I.V., Korotneva I.S., Kurbatov V.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 11. P. 75-77 (in Russian).
2. **Ланге К.Р.** Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. / Под ред. Зайченко Л.П. СПб.: Профессия. 2004. 240 с.;
Lange K.R. Surfactants: synthesis, properties, analysis, application. SPb.: Professiya. 2004. 240 p. (in Russian).
3. **Прохорова Г.В., Глухарева Н.А.** // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. Вып. 6. С. 842-846;
Prokhorova G.V., Glukhareva N.A. // Kolloidnyi zhurnal. 2011. V. 73. N 6. P. 842-846 (in Russian).
4. **Прохорова Г.В., Глухарева Н.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 56-59;
Prokhorova G.V., Glukhareva N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 56-59 (in Russian).
5. **Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.** Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 528 с.;
Holmberg K., Yensson B, Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solution. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. 528 p. (in Russian).
6. **Baker G.A., Bright F.V., Pandey S.** // Chem. Educator. 2001. V. 6. N 4. P. 223-226.

Н.Г. Вилкова, С.И. Еланева

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕН И ПЕННЫХ ПЛЕНОК(Пензенский государственный университет архитектуры и строительства)
e-mail: kryotr10@pguas.ru

Изучены свойства пенных пленок, стабилизированных твердыми частицами кремнезема различных размеров и степени гидрофобности. Исследованы свойства пен, полученных из суспензий аэросила и людокса с гексиламином. Показано, что толстые (до 200 мкм) пленки и очень устойчивые пены формируются из суспензий аэросила с массовым содержанием твердой фазы в исходных суспензиях 2-6% и степени гидрофобности частиц, соответствующей значениям краевого угла $\theta=52^\circ$. Изолированные пенные пленки, полученные из 20% золя людокс и гексилamina с концентрацией 11-44 ммоль/л, имеют бислойную структуру и быстро разрушаются. Гелеобразованию в изолированной пенной пленке при концентрациях гексилamina более 44 ммоль/л соответствует устойчивость тонких слоев пены.

Ключевые слова: кремнезем, гексиламин, дисперсность, гелеобразование, устойчивость

ВВЕДЕНИЕ

Пены с жидкой дисперсионной средой используют для разнообразных целей. Предъявляемые к ним требования зависят от их назначения. Стабилизаторами пен обычно являются коллоидные ПАВ и полимеры, а устойчивость и разнообразные свойства определяются, главным образом, свойствами тонких пленок, разделяющих пузырьки газа, которые подробно обсуждаются в ряде монографий и обзоров [1-4].

Помимо жидкой (раствор ПАВ) и газовой фазы пена может содержать твердые частицы, которые оказывают большое влияние на синерезис и устойчивость пены. Влияние твердых частиц на синерезис и устойчивость может быть разнообразным в зависимости от размера частиц, их смачиваемости и концентрации ПАВ. Подробный обзор этих ранних исследований можно найти в монографии сборника, изданном Гарретом [5], а также в обзорных работах Круглякова [6] и Денкова [7].

В последнее десятилетие удалось получить пены, стабилизированные различными твердыми частицами (кремнезем, латексы, гидрозолы и др.) с добавкой ПАВ-модификаторов или без них [3, 8-12].

Первые сведения о возможности получения устойчивой пены, стабилизированной некоторыми коагулированными золями в присутствии электролитов были опубликованы еще в 1953 г. Шкодиным и Шапошниковой [13].

Авторы [13] установили, что золи гидроксида алюминия, хрома и меди в некоторых слу-

чаях образуют очень устойчивые пены со временем жизни более 20 суток. В частности, такая пена получалась, когда в качестве электролита использовали салицилат или бензоат натрия. Отметим, что эти поверхностно-активные вещества сами по себе не способны формировать пену с высокой устойчивостью. Подобные устойчивые пены получены в работе [14] из кремнезема Аэросила-380 при изменении концентрации гидрофобизатора – гексилamina от 18 до 55 мМ. Время их жизни составляет 2 месяца и более в гравитационном поле при отсутствии каких-либо внешних воздействий, при этом использованный гидрофобизатор также не образует устойчивой пены.

Целью данной работы является изучение влияния исходной дисперсности частиц, степени их гидрофобности на процесс структурообразования и устойчивость пенных пленок и пен.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерение краевых углов с помощью стеклянного шара. Краевые углы θ_v определяли в кварцевой кювете с помощью стеклянного шарика радиусом R, равным 4,9 мм, расположенного на границе раздела фаз [15]. Стеклянный шарик был покрыт кремнеземом. Косинус краевого угла рассчитывали по формуле:

$$\cos\theta = (R - H)/R,$$

где H – высота погружения шарика в воду (определяли катетометром КМ-6 с точностью 0,01 мм).

Точность метода 3.6° (для шара радиусом $R=4.90\pm 0.025$ мм) достигается добавлением двуомлярного раствора гидроксида натрия до pH 4,5–5.

Исследование объемных пен и тонких слоев с помощью метода Foam Pressure Drop Technique (FPDT). Исследование свойств объемных пен и их тонких слоев проводили под действием приложенного перепада давления (в работах [3,4] метод назван Foam Pressure Drop Technique). Полученную встряхиванием пену помещали в ячейку, представляющую собой стеклянный цилиндр, дном которого является стеклянный фильтр с размером пор от 5 до 60 мкм. Пространство под фильтром присоединяли к сосуду с пониженным давлением P_0' . Величину пониженного давления под фильтром по сравнению с атмосферным (ΔP) до значений 7 кПа (0,07 атм) измеряли U-образным водным манометром с точностью ± 50 Па, а более высокие давления – образцовым манометром с ценой деления 0,5 кПа (0,005 атм).

Метод применяли также для исследования устойчивости тонких слоев пены. Для характеристики устойчивости использовали процент разрушения определенной площади пенного слоя в течение 30 минут (D , %).

Определение кратности пены. Кратность пен определяется методом, основанным на измерении электропроводности пены [3], пригодным в широком диапазоне кратностей. В этом случае кратность связана с электрическим сопротивлением столба пены и сопротивлением раствора пенообразователя того же объема зависимостью:

$$n = \frac{R_F}{R_0 B} = \frac{R_F A}{\rho_{el} H B},$$

где R_F – электрическое сопротивление столба пены; ρ_{el} – удельное сопротивление раствора пенообразователя; A – площадь поперечного сечения столба пены; H – высота слоя; B – коэффициент формы, равный 1,5–3 [3].

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕН, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Для стабилизации пен и пенных пленок использовали кремнезем, модифицированный катионным ПАВ, и гидроксид алюминия, модифицированный анионным ПАВ.

Использовали два вида коллоидного кремнезема: а) Аэросил-380 – порошок с диаметром частиц 12 нм; б) золь марки Ludox-HS с массовым содержанием 41% (в пересчете на SiO_2) с диаметром частиц 15 нм. Для гидрофобизации поверхность частиц кремнезема модифицировали короткоцепочечным катионным ПАВ – гексиламином.

Пену получали смешиванием определенной навески Аэросила-380 (или определенного объема золя Ludox-HS) с определенным объемом дистиллированной воды. К суспензии по каплям

добавляли гексиламин до образования устойчивой пены. При определении кратности в исходную суспензию добавляли хлорид натрия в количестве 5 ммоль/л.

Пены, стабилизированные гидроксидом алюминия, получали смешиванием 30 мл раствора с массовым содержанием 0,05–3% сульфата алюминия и определенных количеств масляной кислоты с последующим добавлением двумолярного раствора гидроксида натрия до pH 4,5–5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение краевых углов в суспензиях, полученных из золя Ludox-HS (с исходным нанометрическим размером частиц твердой фазы), модифицированного гексиламином при изменении его концентрации представлено на рис. 1. Используемая концентрация кремнезема в исходной суспензии в пересчете на SiO_2 изменялась от 0,5 до 20%.

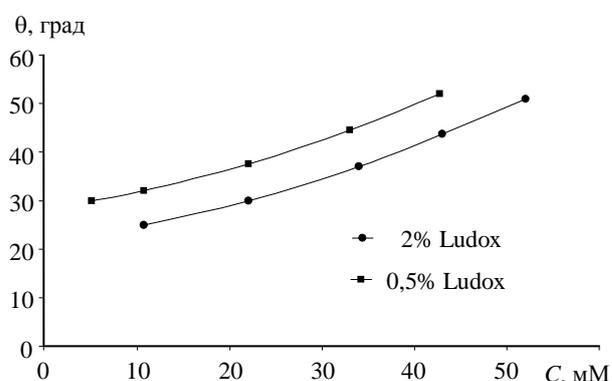


Рис. 1. Зависимость краевых углов от концентрации гексиламина в суспензиях

Fig. 1. The dependence of contact angles on the hexylamine concentration in suspensions

Отметим, что при концентрациях гидрофобизатора менее 40 ммоль/л агрегированные частицы людокс имеют размеры не более 5 мкм. Критическая концентрация гексиламина, вызывающая коагуляцию частиц в суспензии, полученной из Ludox-HS, равна 42,7 и 53,5 ммоль/л (рис. 1), что соответствует краевым углам в исходных суспензиях $\theta = 51$ и 52° соответственно. При увеличении концентрации гидрофобизатора более 55 mM частицы людокса образуют полидисперсные агрегаты радиусом 100 мкм и более, что является причиной отсутствия в исследуемых системах обращения фаз с ростом концентрации гидрофобизатора.

Методом FPDT исследовано влияние перепадов давления на разрушение столба пен, полученных из суспензий, содержащих кремнезем в зависимости от концентрации твердой фазы и гидрофобизатора.

К максимально устойчивым в гравитационном поле пенам, полученным из суспензий Аэросила-380 с содержанием частиц 6%, прикладывали пониженный перепад давления $\Delta P = 0,1 - 0,25$ атм в течение 24 и 5 часов соответственно. При $\Delta P = 0,1$ атм кратность пены к моменту ее перехода в твердообразную систему не превышала значения $n = 7$, а при $\Delta P = 0,25$ атм через 5 ч кратность была равна 14. При достижении максимального значения кратности наблюдали переход дисперсионной среды в гель (без разрушения или незначительном разрушении пенного слоя) и при дальнейшем структурообразовании – в твердую монолитную систему. Такой образец даже при условии испарения живет неограниченное время.

Подобное изменение кратности и характера разрушения наблюдали и в пенах с содержанием кремнезема 4%. Как и в пенах, полученных из 6% суспензий аэросила, полного разрушения столба пены не происходило, наблюдался переход в твердую систему.

Ранее в работе [14] были исследованы толщины пленок, полученных из Аэросила-380, время их жизни и механизм разрушения. Отметим, что частицы аэросила образуют более крупные агрегаты в исходных суспензиях по сравнению с золей людокс. Например, радиус частиц Аэросила-380 при их массовом содержании в исходной суспензии 2% составлял 10 мкм, 25 мкм и 60 мкм при концентрациях гидрофобизатора 20 ммоль/л, 40 ммоль/л и 50 ммоль/л соответственно. И хотя изолированные пленки с содержанием твердой фазы 1 и 2% при толщинах 78 и 132 мкм сохраняли устойчивость в течение 0,5 – 2,5 ч, пены отличались большей устойчивостью. Такая же закономерность наблюдалась ранее при изучении эмульсионных пленок и эмульсий [15].

Из 4 – 6 % суспензий при такой же степени гидрофобизации частиц ($\theta = 52^\circ$) получались более толстые (до 200 мкм), очень устойчивые пленки, которые не разрушались в течение неограниченного времени, превращаясь постепенно в твердые пластинки. Пены, полученные из суспензий с такой же концентрацией твердой фазы, отличаются высокой устойчивостью с образованием твердых структур.

Уменьшение размера исходных частиц кремнезема до 15 нм позволяет получить пены с кратностью более 100 (рис. 2). При этом изолированные пенные пленки могут утоньшаться до бислойных размеров.

Толщина изолированной пленки уменьшалась до 8,9 мкм (для 2% людокса) и до 10, 2 мкм (для 20% людокса). Толщина адсорбционного слоя равна 8 мкм. Таким образом, характер утон-

чения и толщина пленок, полученных из 20% золя людокс, практически не отличается от утончения пленок, полученных из зольей с меньшей концентрацией твердой фазы.

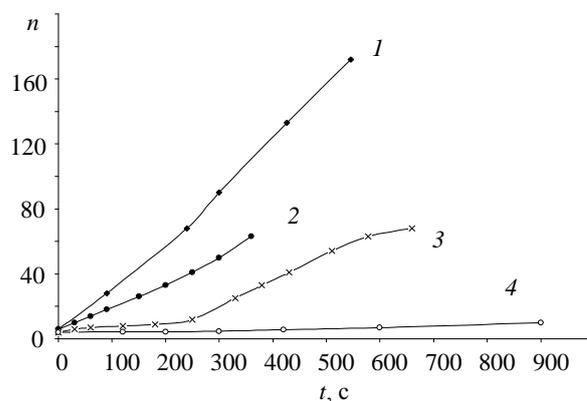


Рис. 2. Кинетика изменения кратности в пенах: 1 – 2% Ludox-40(L) + 11 ммоль/л гексиламина + $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaCl (4,6 кПа); 2 – 0,5% (L) + 11 ммоль/л гексиламина + NaCl (1,0 кПа); 3 – 2% (L) + 11 ммоль/л гексиламина + NaCl (1,0 кПа); 4 – 20% (L) + 121 ммоль/л гексиламина + NaCl (4,0 кПа)

Fig. 2. The kinetics of the foam expansion ratio changing. 1 – 2% of Ludox-40(L) + 11 mmol/l of hexylamine + $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaCl (4.6 kPa); 2 – 0.5% (L) + 11 mmol/l of hexylamine + NaCl (1.0 kPa); 3 – 2% (L) + 11 mmol/l of hexylamine + NaCl (1.0 kPa); 4 – 20% (L) + 121 mmol/l of hehylamine + NaCl (4.0 kPa)

Для изучения характера и механизма разрушения пен, стабилизированных твердыми частицами, было исследовано разрушение изолированных пенных пленок, полученных из золя людокс, объемной пены (высота слоя 1-2 см) и тонкого слоя, толщиной 2-3 мм.

При значениях краевых углов менее 40 градусов, отвечающих концентрациям гидрофобизатора 11–26 ммоль/л пены проявляют свойства, подобные пенам, стабилизированным ПАВ. Слой пены, высотой 2 см, полученной из суспензии состава: 2% Ludox + 11 ммоль/л гексиламина и добавлении электролита хлорида натрия в количестве 0.005 моль/л при $\Delta P = 0.054$ кПа полностью послойно разрушался в течение 50 минут без гелеобразования в дисперсионной среде. В таких пенах (полученных из 2% Ludox + 11 ммоль/л гексиламина + $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaCl) кратность равна 180 к началу интенсивного разрушения пены, при этом изолированные пенные пленки могут утоньшаться до бислойных размеров [16].

Большая степень гидрофобизации поверхности частиц меняет характер разрушения пены. Установлено, что 80% слоя высотой 2 см из 0.5% Ludox + 22 ммоль гексиламина + 5 ммоль хлорида натрия (при краевом угле в исходной суспензии 39 градусов и $\Delta P = 0.04$ кПа) интенсивно разрушается в течение нескольких минут. При этом

максимальная кратность равна 14 к началу процесса гелеобразования в оставшемся (после интенсивного разрушения пены) слое. Подобные свойства проявляет пена из 0.5% Ludox + 44 ммоль гексиламина. Максимальная кратность такой пены к моменту разрушения равна 6. Оставшийся слой, толщиной 2–3 мм, не разрушался в течение 50 мин и более.

Проведено сравнение устойчивости изолированных пенных пленок, тонких (толщиной 2-3 мм) слоев и объемной пены при постоянной концентрации твердой фазы и увеличении концентрации гидрофобизатора.

Показано, что тонкие бислойные пленки образуются из 20% золя Ludox при увеличении концентрации гексиламина от 11 до 44 ммоль/л (толщина пленок не превышает 10 мкм.). Установлено, что визуально наблюдаемое образование геля происходит в изолированной пенной пленке, полученной из суспензии, состава: 20% Ludox + 55 ммоль/л гексиламина + 5 ммоль/л хлорида натрия. Толщина такой пленки (при ее утоньшении в гравитационном поле) была равна 24.5 мкм. Показано, что при изменении концентрации гексиламина, соответствующей образованию бислойных пленок, тонкие слои пены были неустойчивыми. Например пена из 20% Ludox + 22 ммоль гексиламина + 5 ммоль/л хлорида натрия ($\Delta P = 0.01$ кПа) полностью разрушалась в течение 9 мин. Тонкий слой ($H=2-3$ мм, рис. 3) также полностью разрушается при $\Delta P = 0,05$ кПа при увеличении концентрации гексиламина от 11 до 44 ммоль/л. Образование устойчивой пены (в тонком слое) наблюдали при концентрациях гидрофобизатора более 55 ммоль/л.

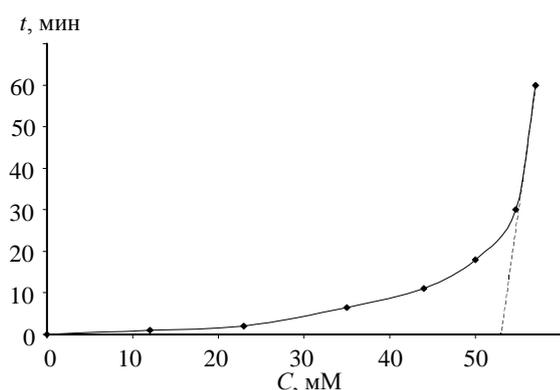


Рис. 3. Зависимость времени жизни тонкого слоя пены от концентрации гексиламина в суспензии, содержащей 20% Ludox + 5 ммоль/л хлорида натрия, $\Delta P = 0,05$ кПа

Fig. 3. The foam thin layer lifetime dependence on the hexylamine concentration in suspension containing: 20% Ludox + 5 mM NaCl, $\Delta P = 0.05$ kPa

Послойное разрушение пены высотой 1 см из 20% Ludox + 33 ммоль/л гексиламина + 5

ммоль/л хлорида натрия, (при $\Delta P = 0.01$ кПа) происходит в течение 50 минут и сопровождается образованием слоя геля толщиной 0.5 см, не разрушающегося в течение нескольких часов. Вероятно, концентрирование гидрофобизатора и твердых частиц в пенных пленках в результате внутреннего разрушения пены изменяет реологические свойства жидкой фазы в исследуемой дисперсной системе и влияет на ее устойчивость.

Пена высотой 1 см, полученная из 20% золя Ludox + 46,2 ммоль/л гексиламина + 5 ммоль/л хлорида натрия не разрушается в течение 1,5 часа (процесс сопровождается заметным диффузионным укрупнением пузырьков газа). Через 4 ч разрушается не более 1-2 мм пены.

ВЫВОДЫ

Агрегирование частиц аэросила (при их массовом содержании в исходных суспензиях 2-6%) по мере увеличения степени их гидрофобности до значений краевого угла $\theta=52^\circ$ приводит к формированию толстых (78–200 мкм) пленок и очень устойчивых пен, которые не разрушаются в течение неограниченного времени, превращаясь постепенно в твердые структуры.

Увеличение концентрации гексиламина от 11 до 44 ммоль/л не сопровождается заметным увеличением радиусов частиц людокса в исходных суспензиях с массовым содержанием твердой фазы 20%. При этих концентрациях золя и гексиламина пены и изолированные пленки, имеющие бислойную структуру, неустойчивы. При концентрациях гексиламина более 44 ммоль/л устойчивость тонких слоев пены значительно возрастает, что соответствует процессу гелеобразования в изолированной пенной пленке.

Устойчивость объемной пены (высотой 1 см и более), полученной из суспензий людокс и аэросила может быть обусловлена образованием тиксотропных гелей в процессе концентрирования гидрофобизатора и твердых частиц в пенных пленках в результате ее внутреннего разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кругляков П.М., Ровин Ю.Г.** Физикохимия черных углеводородных пленок. М.: Наука. 1978. 183 с.; **Kruglyakov P.M., Rovin Yu.G.** Physical chemistry of black hydrocarbons films. M.: Nauka. 1978. 183 c. (in Russian).
2. Thin liquid films. / Ed. I.B. Ivanov. N.Y.: Marcel Dekker. 1988. 1126 p.
3. **Exerowa D., Kruglyakov P.M.** / Foam and foam films. Theory, Experiment, Applications. Elsevier Science, Amsterdam, 1998. 773 p.
4. **Platikanov D., Exerowa D.** Thin liquid films in: Fundamentals of Interface and Colloid Science. / Ed. J. Lyklema. 2005. V. 5. P. 6.1-6.91.

5. **Garret P.R.** The model of action of antifoams in: Defoaming. Theory and Industrial Application. N.Y.: Marcel Dekker. 1993 (ed. P.). P. 1.
6. **Kruglyakov P.M.** // Russian chemical reviews. 1994. N 63. P. 225.
7. **Denkov N.** // Langmuir. 2004. N 20. P. 9463.
8. **Binks B.** // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2002. V. 7. P. 21–41.
9. **Gonzenbach U.T., Studart A.R., Tervoort E., Gauchler L.J.** // Langmuir. 2006. V. 22. P. 10983–10988.
10. **Кругляков П.М., Нуштаева А.В.** // Региональная архитектура и строительство. 2006. N 1. С. 107-119; **Kruglyakov P.M., Nushtaeva A.V.** // Regionalnaya arkhitektura i stroitel'stvo. 2006. N 1. P. 107-119. (in Russian).
11. **Alargova R.G., Warhadpande D.S., Paunov V.N., Velev O.D.** // Langmuir. 2004. N 20. P. 10371.
12. **Binks B.B., Horozov T.S.** // Angew. Chem. 2005. N 44. P. 3722.
13. **Шкодин А.М., Шапошникова Л.Д.** Труды НИИ Химии ХГУ. 1953. № 11. С. 33; **Shkodin A.M., Shaposhnikova L.D.** Trudy NII Khimii KhGU. 1953. N 11. P. 33 (in Russian).
14. **Kruglyakov P.M., Elaneva S.I., Vilkova N.G.** // Advances in colloid and interface science. 2011. V. 165. P. 108-116.
15. **Нуштаева А.В., Кругляков П.М.** // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. С. 510-519; **Nushtaeva A.V., Kruglyakov P.M.** // Kolloidn. Zhurnal. 2004. V. 66 P. 510-519 (in Russian).
16. **Vilkova N.G., Elaneva S.I., Kruglyakov P.M., Karakashv S.** // Mendeleev commun. 2011. V. 21. P. 344–345.

Кафедра физики и химии

УДК 537.525+ 691.142.247

С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев, Р.В. Слащёв*, Д.А. Шутов*

ВЛИЯНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА НА АДГЕЗИОННЫЕ И ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РЕМОНТНОГО ФЛИЗЕЛИНА

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

Изучено влияние параметров обработки на гидрофильные и адгезионные свойства ремонтного флизелина в плазме тлеющего разряда: атмосфера – воздух, ток разряда 20-100 мА, давление 50-200 Па, время обработки 15-120 с. Показано, что плазменная обработка увеличивает водопоглощение и снижает время смачивания материала, а также при нанесении клея увеличивает его адгезию к бетонным и деревянным поверхностям.

Ключевые слова: тлеющий разряд, плазма воздуха, обработка, флизелин, адгезия, гидрофильные свойства

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы улучшения технологических и потребительских свойств материалов возникают во многих отраслях промышленности. При этом часто бывает необходимо получить материал с трудно совместимыми либо несовместимыми характеристиками. Рациональным путем решения такого рода задач является не разработка нового материала, сочетающего в себе одновременно все заданные свойства, а модифицирование поверхностных свойств уже имеющегося материала при условии сохранения его полезных объемных свойств. Чаще всего возникает необходимость придания материалам гидрофильности, окрашиваемости, повышения адгезионной способности к различным поверхностям и покрытиям [1].

Одним из способов улучшения данных характеристик материалов является их обработка в

низкотемпературной плазме тлеющего разряда. Преимуществом плазмохимической обработки является то, что модификации подвергается только поверхностный слой материала, что позволяет сохранить его физические и физико-механические свойства [1].

В химической промышленности первоочередным является улучшение адгезионных характеристик полимерных пленок для их лучшего склеивания и надежной фиксации красителя на поверхности [2]; для текстильных материалов большое значение имеет изменение гидрофильных свойств (смачиваемости, капиллярности), загрязняемости и т.п. Результаты исследований [3, 4] свидетельствуют о положительном влиянии низкотемпературной плазмы практически на все гидрофильные свойства текстильных полотен.

Наряду с текстильной и химической промышленностью, обработку материалов в тлеющем

разряде сравнительно недавно стали применять и в строительной индустрии для улучшения свойств фибробетонов. В случае использования органических и неорганических волокнистых материалов для армирования таких бетонов не всегда может быть обеспечена высокая адгезия армирующих волокон к строительной матрице [5]. Использование низкотемпературных разрядов позволяет устранить данный недостаток [3, 6].

Ранее была исследована возможность применения низкотемпературной плазмы тлеющего разряда для модификации свойств рулонных стеновых материалов, в частности флизелина. В работах [7, 8] показано изменение времени смачиваемости и водопоглощения ремонтного флизелина в зависимости от времени обработки в плазме тлеющего разряда в воздухе при фиксированных значениях тока разряда (100 мА) и давления плазмообразующего газа (100 Па). Установлено, что увеличение времени обработки образцов материала в низкотемпературной плазме приводит к улучшению его гидрофильных свойств. В данной работе проведено исследование изменения свойств флизелина в зависимости от различных параметров низкотемпературной плазмы: времени обработки, тока разряда и давления плазмообразующего газа (воздуха).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовалась экспериментальная установка, созданная на кафедре технологии приборов и материалов электронной техники Ивановского государственного химико-технологического университета (рис. 1). Цилиндрический реактор, выполненный из стекла марки С52-1, имел диаметр внутренней части 3 см. Образец обрабатываемого материала площадью 28,5 см² располагался в виде кольца по образующей внутренней части реактора в зоне положительного столба разряда постоянного тока. Давление измерялось U-образным манометром, а расход газа – капиллярным расходомером, который калибровался методом газовой бюретки при нормальных условиях со стороны напуска газа. Рабочей жидкостью расходомера и манометра являлось силиконовое масло, которое обезгаживалось газовой горелкой до полного прекращения газовыделений при давлении 1 Па. Абсолютная точность измерения давления составляла 5 Па, а расхода газа – $1 \cdot 10^{17}$ молекул/с (что соответствует линейной скорости потока воздуха 30 см/с).

В качестве варьируемых параметров обработки выступали ток разряда в диапазоне 20-100 мА, давление в диапазоне 50-200 Па. Время обработки варьировалось в интервале 15–120 с.

В качестве объекта исследования использовался ремонтный флизелин (артикул 02065, плотность 65 г/м²). Флизелин представляет собой нетканый материал, состоящий из химически модифицированных и сшитых целлюлозных волокон (C₆H₁₀O₅)_n. Обработке подвергалась сторона материала, предназначенная под наклеивание. Для обработанных и необработанных образцов флизелина определялось изменение величины водопоглощения, времени смачиваемости и адгезии к различным строительным поверхностям после нанесения клея.

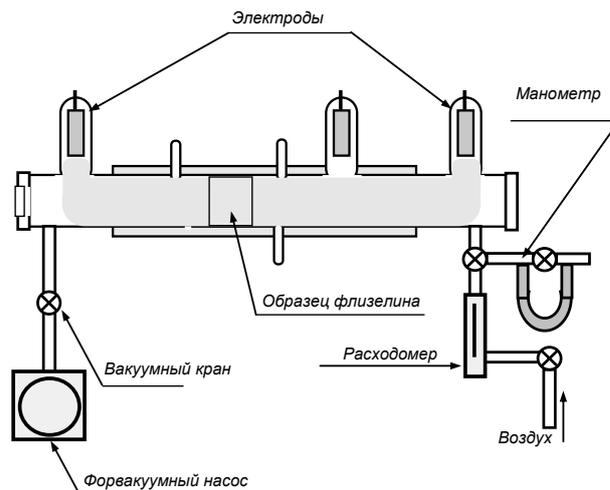


Рис. 1. Схема экспериментальной установки
Fig. 1. Experimental set-up

Для определения водопоглощения из материала вырезались образцы размером 20x47 мм. После обработки образцы взвешивались на аналитических весах, затем помещались в сосуд с дистиллированной водой на 60 с, после чего проводили их взвешивание и вычисляли процент поглощенной образцами воды от массы в сухом состоянии. Водопоглощение $V_{п}$ (%) вычисляли по формуле [9]:

$$V_{п} = 100 \cdot (m_{в} - m_{с}) / m_{с}, \quad (1)$$

где $m_{в}$ – масса увлажненной пробы; $m_{с}$ – масса пробы до увлажнения (начальная масса), г.

Для определения времени смачиваемости образец флизелина помещался на предметный столик, где его с помощью дозатора увлажняли каплями дистиллированной воды. Процесс растекания капли фиксировали с помощью цифровой камеры с частотой съемки 30 кадров/с. Время растекания капли (исчезновение ее зеркальной поверхности) определялось по раскадрованной видеозаписи.

Испытание образцов на прочность сцепления с деревом и бетоном при нанесении клея проводилось на лабораторной отрывной установке. К

свободному краю наклеенного флизелина прикладывали направленную перпендикулярно поверхности наклеивания силу, после чего по шкале динамометра определяли величину усилия, при котором происходил отрыв образцов от оклеенной ими поверхности. Испытание проводилось не ранее, чем через 24 ч после наклеивания образцов.

Для каждого набора экспериментальных условий с целью учета случайной ошибки проводили не менее 5-ти измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны зависимости водопоглощения и времени смачиваемости флизелина в зависимости от времени обработки в тлеющем разряде при фиксированных значениях тока разряда (I_p) и давления (P). На приведенных зависимостях видно, что уже малая (15-секундная) обработка приводит к двукратному увеличению водопоглощения образца и снижению времени смачиваемости. Отметим, что для необработанных образцов время смачиваемости определить не удалось: капля, нанесенная на поверхность необработанного образца, не впитывалась на протяжении как минимум 15 мин, и испарение капли происходило быстрее, чем ее впитывание. Увеличение времени обработки свыше 15 с не приводит к дальнейшему существенному изменению водопоглощения. В пределах погрешности эксперимента можно утверждать, что водопоглощение выходит на стационарное значение уже при малых временах обработки. Время смачиваемости с увеличением времени обработки ведет себя несколько иначе. Так, некое насыщение достигается при времени обработки порядка 90 с, при котором время смачиваемости уменьшается в 3 раза по сравнению со смачиваемостью образцов, подвергнутых 15-секундной обработке. Вероятно, данные закономерности можно объяснить следующим образом. В случае водопоглощения весь обработанный образец погружается в воду, и поверхностью впитывания является не только подвергнутая плазменной обработке сторона, но и торцы материала в совокупности с обратной, необработанной, стороной материала. При измерении смачиваемости капля наносится именно на обработанную поверхность, и именно ее состояние определяет значение измеряемого свойства. В процессе обработки структура поверхности изменяется, разрыхляется, что и приводит к изменению смачиваемости во времени.

На рис. 3 представлены зависимости водопоглощения и времени смачивания флизелина от тока разряда. В пределах погрешности эксперимента увеличение тока разряда свыше 20 мА не приводит к изменению водопоглощения материала.

Время смачиваемости при увеличении тока разряда с 20 до 100 мА имеет устойчивую тенденцию к снижению (в 4 раза).

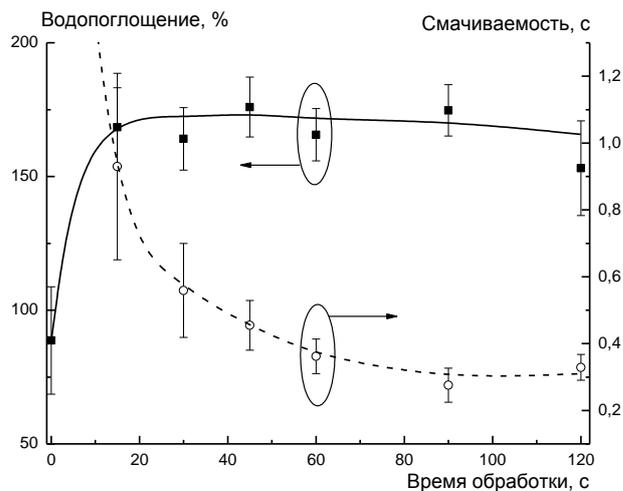


Рис. 2. Зависимость водопоглощения и времени смачивания от времени обработки. $I_p=100$ мА, $P=100$ Па. Точка при $t_{обр}=0$ с соответствует необработанным образцам
Fig. 2. Water absorption and wetting time as a function of the treatment time. $I=100$ мА, $P=100$ Па. Point at $t=0$ s corresponds to untreated material

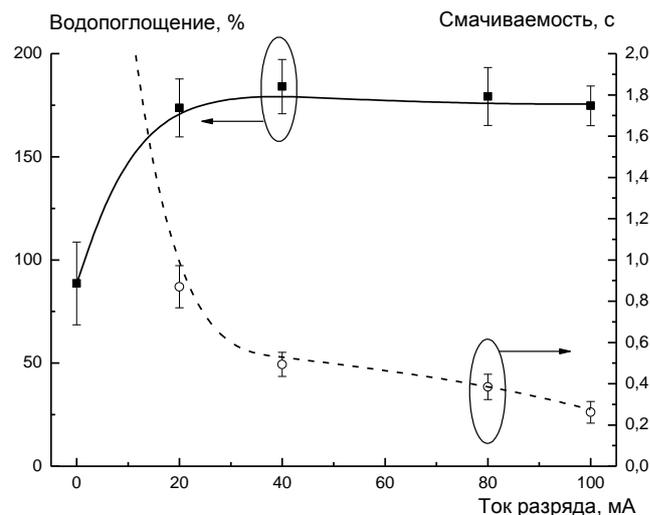


Рис. 3. Зависимость водопоглощения и времени смачивания от тока разряда. $t_{обр}=90$ с, $P=100$ Па. Точка при $I_p=0$ мА соответствует необработанным образцам
Fig. 3. Water absorption and wetting time as a function of the discharge current. $t=90$ s, $P=100$ Па. Point at $I=0$ мА corresponds to untreated material

Из представленных на рис. 4 зависимостей гидрофильных характеристик флизелина от давления плазмообразующего газа видно, что с ростом давления от 50 до 200 Па имеет место незначительное (в 1,2 раза) увеличение водопоглощения. Время же смачиваемости образцов при этом выходит на стационарные значения порядка 0,4 – 0,5 с (рис. 4), отклонения от которых не являются существенными.

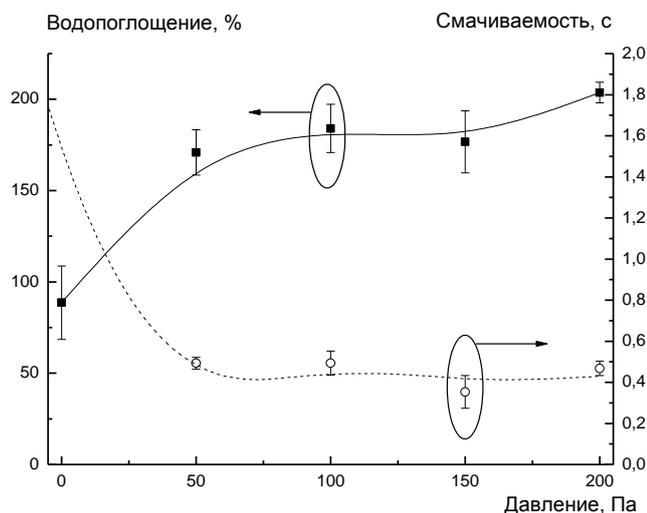


Рис. 4. Зависимость водопоглощения и времени смачивания от давления плазмообразующего газа (воздуха). $t_{\text{обр}}=90$ с, $I_p=40$ мА. Точка при $P=0$ Па соответствует необработанным образцам

Fig. 4. Water absorption and wetting time as a function of the pressure. $t=90$ s, $I_p=40$ mA. Point at $P=0$ Pa corresponds to untreated material

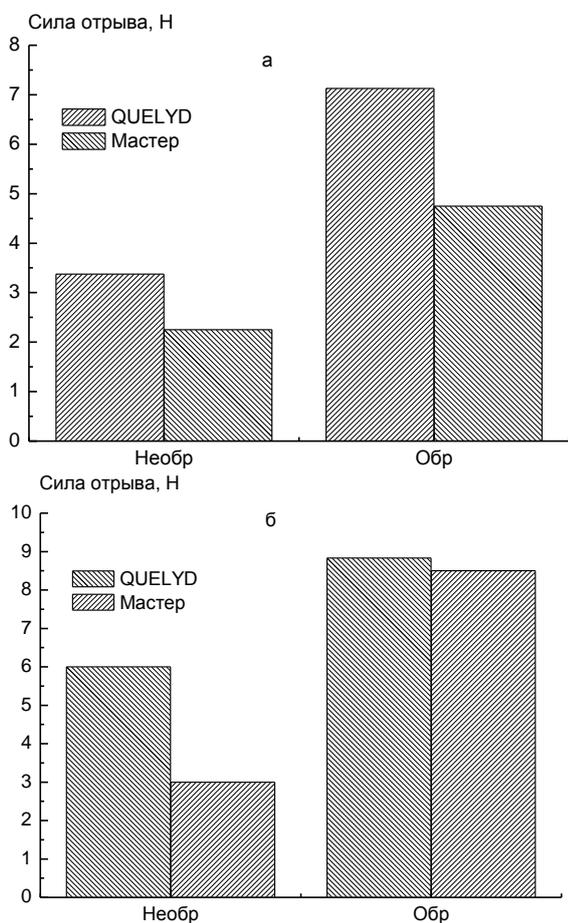


Рис. 5. Сила отрыва необработанных и обработанных образцов флизелина, наклеенных на поверхность дерева (а) и бетона (б) различными клеящими составами. $t_{\text{обр}}=90$ с, $I_p=40$ мА, $P=100$ Па

Fig. 5. Pryout force for untreated and treated samples stucked at the wood (a) and concrete (б) surfaces with the different glues. $t=90$ s, $I=40$ mA, $P=100$ Pa

На рис. 5 приведены результаты измерения силы отрыва необработанных и обработанных образцов флизелина, наклеенных на поверхности дерева и бетона с использованием двух различных клеящих составов для флизелиновых обоев: клея «Мастер» (ЗАО «НПП Рогнеда», Россия), содержащего модифицированный крахмал, и клея «Quelyd» (Франция), изготовленного на основе модифицированного крахмала с бактерицидными и противогрибковыми добавками. Из рисунка видно, что обработка в плазме существенно увеличивает адгезию материала к оклеиваемой поверхности. Так, сила отрыва образцов от поверхности бетона при использовании клея «Quelyd» после плазменной обработки возросла в 1,5 раза, а с клеем «Мастер» – в 2,8 раза; адгезия флизелина, приклеенного к поверхности дерева теми же составами, в результате воздействия тлеющего разряда увеличилась в 2,1 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены зависимости изменения гидрофильных свойств ремонтного флизелина, обработанного в плазме воздуха в широком диапазоне параметров разряда и при различных временах обработки. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при росте продолжительности и интенсивности обработки материала происходит усиление наблюдаемых эффектов – увеличение водопоглощения (до двух раз) и уменьшение времени смачиваемости материала (значения данной величины для обработанных образцов составляют менее 1 с, в то время как необработанные образцы являются несмачиваемыми). Показано, что обработка ремонтного флизелина в плазме воздуха после нанесения клея в 1,5 – 2 раза увеличивает его адгезию к таким строительным поверхностям, как дерево и бетон. Увеличение гидрофильных и адгезионных свойств флизелина позволит использовать для монтажа рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе более дешевые клеящие составы, увеличить надежность их фиксации на оклеиваемой поверхности и улучшить окрашиваемость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.; Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maximov A.I. Vacuum-plasma and plasma-liquid modification of the polymers. M.: Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).
2. Максимов А.И. Теория неравновесных процессов технологии электронных приборов. Учебное пособие. М.: ИХНР РАН. 1984. 306 с.; Maximov A.I. Non-equilibrium processes theory in the electronics. Tutorial. M.:ISC RAS, 1984. 306 p. (in Russian).

3. **Федосов С.В., Мельников Б.Н., Акулова М.В., Шарнина Л.В.** Применение тлеющего разряда в строительной и текстильной промышленности. Иваново: ИГХТУ, ИГАСУ. 2008. 236 с.;
Fedosov S.V., Melnikov B.N., Akulova M.V., Sharnina L.V. The application of the glow discharge in civil engineering and textile. ISUCT, ISUCEA. Ivanovo. 2008. 236 p. (in Russian).
4. **Шарнина Л.В.** Научные основы и технологии отделки текстильных материалов с использованием низкотемпературной плазмы, новых препаратов и способов колорирования. Дис... д.т.н. Иваново. ИГХТУ. 2006. 335 с.;
Sharnina L.V. Scientific bases of textile finishing with the use of low temperature plasma, new preparations and coloring methods. Doctor dissertation for technical science. Ivanovo. ISUCT. 2006. 335 p. (in Russian).
5. **Рабинович Ф.Н.** Дисперсно-армированные бетоны. М.: Стройиздат. 1989. 174 с.;
Rabinovich F.N. Dispersion-armored concretes. М.: Stroiyizdat. 1989. 174 p. (in Russian).
6. **Елин В.К.** Фибробетон, армированный волокнами, модифицированными плазмой тлеющего разряда. Дис... к.т.н. Иваново. ИГАСУ. 2006. 155 с.;
Elin V.K. Fibrobeton, armored with fibres modified with plasma of glow discharge. Candidate dissertation for technical science. Ivanovo. ISAU. 2006. 155 p. (in Russian).
7. **Федосов С.В., Акулова М.В., Таничев М.В., Шутов Д.А.** // Вестник МГСУ. 2012. № 1. С. 63 – 67.
Fedosov S.V., Akulova M.V., Tanichev M.V., Shutov D.A. // Vestnik MGSU 2012. N 1. P. 63—67 (in Russian);
8. **Федосов С.В., Акулова М.В., Таничев М.В.** // Материалы XVIII Международной научно-технической конференции. ИГАСУ. 2011. С. 195 – 199;
Fedosov S.V., Akulova M.V., Tanichev M.V. // Proceedings of XVIII International Scientific Practical Conference. ISAU. Ivanovo. 2011. P. 195-199 (in Russian);
9. ГОСТ 3816-81 «Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств»; State Standard of RF 3816-81 «Textile linens. Methods of the water-repellency and hygroscopic properties measurement» (in Russian).

Кафедра производства строительных материалов,
кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 541.572.128

И.А. Вершинина*, О.В. Горнухина, А.А. Гладышева**, О.А. Петров**, О.А. Голубчиков****

ТЕТРА-(4-ТРЕТ-БУТИЛ)-ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРАЗИН: КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

(*Институт химии растворов РАН,

**Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: gornoukhina@isuct.ru

Изучены особенности кислотно-основного взаимодействия тетра-(4-трет-бутил)-тетрабензопорфиразина с азотсодержащими основаниями в диметилсульфоксиде. Получены комплексные материалы типа полимер – тетра-(4-трет-бутил)-тетрабензопорфиразин. Показано, что модифицированные полимерные материалы обладают сорбционной активностью по отношению к азотистым основаниям.

Ключевые слова: кислотно-основное взаимодействие, тетрабензопорфиразин, полимерные материалы, полипропилен, полиэтилентерефталат, сорбционная активность

Азапорфирины уже давно привлекают пристальное внимание ученых благодаря уникальной роли, которую они играют в живой природе [1-3]. Области их применения значительно расширяются за счет создания самоорганизующихся координационных систем, как в растворе, так и на поверхности полимерных носителей.

Тетраазапорфирины представляют собой особый класс порфиринов, характеризующихся более высокой полярностью связей NH, которая

усиливается при введении электроноакцепторных заместителей (-Cl, -Br, -PhNO₂, -PhBr) в пиррольные фрагменты молекулы [1, 4]. Так, благодаря высокой подвижности внутрициклических протонов групп NH, тетрагалоген- и октафенилзамещенные тетраазапорфирины вступают в необычное кислотно-основное взаимодействие с различными по природе основаниями, которое сопровождается депротонированием макроцикла и образованием не характерных для порфиринов ком-

плексов с переносом протонов [5, 6]. Для более полного понимания специфики депротонирования тетрапиррольных молекул в настоящей работе изучены кинетические особенности кислотно-основного взаимодействия (**КОВ**) тетра-(4-*трет*-бутил)-тетрабензопорфиразин ($H_2Tar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4$) с азотсодержащими основаниями (**B**) в диметилсульфоксиде (**ДМСО**). В качестве **B** были взяты пиридин (**Py**), морфолин (**Mor**) и пиперидин (**Pip**) с $pK_a = 5.23, 8.70$ и 11.23 соответственно [7].

На наш взгляд, очень перспективным является создание комплексных материалов на основе полимеров поверхностно модифицированных тетрабензопорфиразином и их производными, которые были бы устойчивы очень длительное время и не обладали недостатком уже существующих носителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы: геотекстильный нетканый материал из изотактического полипропилена (ГПП) с удельной плотностью 200 г/м^2 ; геотекстильный нетканый материал из полиэтилентерефталата (ГПЭТФ) с удельной плотностью 203 г/м^2 ; тетра-(4-*трет*-бутил)-тетрабензопорфиразин ($H_2Tar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4$): $\lambda_T = 701 \text{ нм}$ ($I_{g\epsilon_1} = 5.10$), $\lambda_{II} = 664 \text{ нм}$ ($I_{g\epsilon_{II}} = 5.03$), $\lambda_{Core} = 342 \text{ нм}$ ($I_{g\epsilon} = 4.81$) и $\lambda_I = 698 \text{ нм}$ ($I_{g\epsilon_1} = 5.04$), $\lambda_{II} = 665 \text{ нм}$ ($I_{g\epsilon_{II}} = 4.96$), $\lambda_{Core} = 340 \text{ нм}$ ($I_{g\epsilon} = 4.83$) в $CHCl_3$ и ДМСО соответственно) [8] и его цинковый комплекс ($ZnTar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4$): $\lambda_T = 680 \text{ нм}$ ($I_{g\epsilon_1} = 5.06$), $\lambda_{Core} = 335 \text{ нм}$ ($I_{g\epsilon} = 4.84$).

Диметилсульфоксид и азотсодержащие основания подвергались тщательной очистке согласно [9]. Кинетические измерения проводили на сканирующем спектрофотометре Hitachi U-2000, в термостатируемую кювету которого помещали свежеприготовленные растворы $H_2Tar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4$ с постоянной концентрацией и азотсодержащего основания с различной концентрацией в ДМСО. Скорость реакции кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности раствора при длинах волн $\lambda_I = 698$ и $\lambda_{II} = 665 \text{ нм}$, соответствующих максимумам полос поглощения $H_2Tar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4$.

Текущую концентрацию тетра-(4-*трет*-бутил)-тетрабензопорфиразина определяли по формуле:

$$c = c^0(A_\tau - A_\infty)/(A_0 - A_\infty) \quad (1)$$

где A_0, A_τ, A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции; c^0 и c – начальная и текущая концентрации $H_2Tar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4$ соответственно.

Кинетические измерения проводили при избытке основания, т.е. в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому эффективные константы скорости реакции кислотно-основного взаимодействия рассчитывали по формуле:

$$k_{эф} = (1/\tau) \ln(c^0/c) \quad (2)$$

Так как полипропилен химически инертен, необходима предварительная активация его поверхности. Химическую активацию поверхности ГПП проводили методом бромирования с последующим термическим гидролизом связи $H-Br$ [10].

Иммобилизацию тетра-(4-*трет*-бутил)-тетрабензопорфиразина и его цинкового комплекса на поверхность ГПЭТФ и химически активированный ГПП осуществляли из их растворов в хлороформе при температуре 20°C в течение 7 часов. Количество иммобилизованного $H_2Tar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4$ составляет $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ и $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ г}$, количество иммобилизованного $ZnTar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4$ составляет $5.2 \cdot 10^{-5} \text{ г}$ и $6.7 \cdot 10^{-5} \text{ г}$ на 1 г ГПП и ГПЭТФ соответственно.

Сорбцию азотсодержащих оснований (**B**) модифицированным материалом проводили из водных растворов при температуре 20°C (объем раствора $V = 35 \text{ мл}$, масса сорбента 0.2 г ГПЭТФ и 0.4 г ГПП). Результаты сорбции представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных опытах было установлено, что кинетически контролируемое взаимодействие $H_2Tar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4$ с основанием **B** в ДМСО наблюдается при $c = 4.30 - 10.04 \text{ моль/л}$ для **Mor**. Спектральные изменения, сопровождающие реакцию, идентичны изменениям ЭСП, происходящим при образовании комплексов порфиринов со щелочными металлами [11], а также изменениям ЭСП тетрагалогентетраазапорфиринов (**$H_2TarHal_4$** , $Hal = Cl, Br$) в системе бензол-морфолин [12], в ходе которых симметрия макроциклического хромофора повышается от D_{2h} до D_{4h} . Это означает, что $H_2Pc(t-Bu)_4$ в присутствии **B** проявляет свойства двухосновной NH -кислоты. Образующееся при этом соединение относится к группе симметрии D_{4h} и имеет ЭСП, свидетельствующий о переносе из плоскости ароматического макроцикла двух протонов групп NH $H_2Tar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4$ к молекулам морфолина.

Комплексы с переносом протонов $H_2Tar(C_4H_4)_4(t-Bu)_4 \cdot 2Mor$, образующиеся в ходе **КОВ**, достаточно стабильны и не разрушаются с течением времени. ЭСП комплексов ($\lambda_{max} = 678 \text{ нм}$) в присутствии $M(OAc)_n$ ($M = Mg, Zn, Na, Ni, Co, Cd$) в системе ДМСО-**B**, а также в 100%-ном основании **B** остаются без изменений в течение $\sim 4 \text{ ч}$

($T=333\text{ K}$). Это обстоятельство дает основание полагать, что в комплексах $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4 \cdot 2\text{В}$ протоны от групп NH , связанные с В, располагаются аксиально над и под плоскостью макроцикла на оси симметрии четвертого порядка. Поэтому не наблюдается образование $\text{MTар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ из $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4 \cdot 2\text{В}$ и $\text{M}(\text{OAc})_n$.

Анализ экспериментальных данных показывает, что реакция КОВ $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ с В описывается кинетическим уравнением первого порядка по NH -кислоте (рис. 1) и характеризуется необычно низкими скоростями реакции (табл. 1), обусловленными действием макроциклического эффекта, включающего в себя как стерическую, так и электронную составляющую [13].

Таблица 1

Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ с морфолином в ДМСО ($C^0_{\text{H}_2\text{Pc}(t\text{-Bu})_4} = 0.16 \cdot 10^{-5}$ моль/л)*

Table 1. Kinetic parameters of acid-base interaction of $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ with morpholine in DMSO ($C^0_{\text{H}_2\text{Pc}(t\text{-Bu})_4} = 0.16 \cdot 10^{-5}$ mol / L)*

$C^0_{\text{В}}$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \cdot 10^4$, с^{-1}	E , кДж/моль
4.3	298	0.05**	65
	323	0.42	
	333	0.87	
	343	1.72	
5.7	298	0.04**	65
	323	0.30	
	333	0.55	
	343	1.10	
7.17	298	0.03**	64
	323	0.23	
	333	0.45	
	343	0.92	
8.60	298	0.02**	74
	323	0.16	
	333	0.36	
	343	0.80	
10.04	298	0.01**	69
	323	0.14	
	333	0.30	
	343	0.60	

Примечание: *Ошибка в определении $k_{\text{эф}}$ составляет 3–5%, E – до 10%. **Расчитано по уравнению Аррениуса

Note: * The error in determining the k_{ef} is 3–5%, E – up to 10%. ** Was calculated using the Arrhenius equation

При переходе от порфиринов к тетраазапорфиринам и фталоцианинам происходит увеличение полярности связей NH и уменьшение наиболее энергоемкой составляющей, связанной с растяжением связей в ходе формирования переходного состояния. В результате этого создаются благоприятные условия для переноса протонов групп NH от $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ к основанию В.

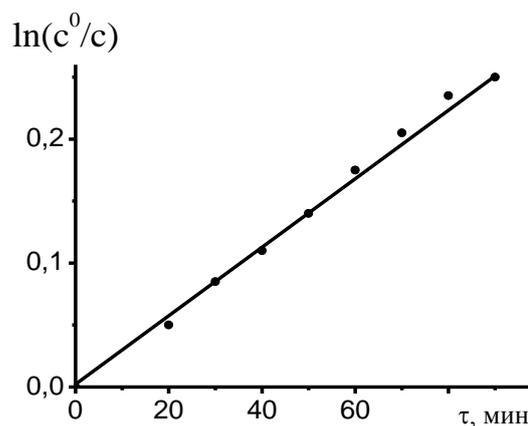


Рис. 1. Зависимость $\ln(c^0/c)$ от времени реакций $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ с морфолином в ДМСО при $T=333\text{ K}$
Fig. 1. The dependence of $\ln(c^0/c)$ on the reaction time of $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ with morpholine in DMSO at $T=333\text{ K}$

Согласно имеющимся данным [5, 12], кинетические параметры КОВ с участием тетраазапорфиринов во многом определяются особенностями электронного и геометрического строения азотсодержащего основания. Так, с увеличением pK_a протонноакцепторных молекул скорость переноса протонов групп NH в $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ возрастает на фоне уменьшения E_a протекающего процесса. При этом из корреляционной зависимости $\lg k_v^{298} = f(pK_a)$ полностью выпадают лишь те акцепторы протона, у которых неподеленная электронная пара атома азота оказывается пространственно экранированной объемными алкильными группами и/или сопряженной системой π -электронов. При замене $\text{H}_2\text{TарNa}_4$ на $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ сохраняется аналогичная зависимость.

Как и следовало ожидать, в растворе ДМСО пиперидин вследствие его выраженной протонноакцепторной способности образует практически мгновенно устойчивый во времени комплекс с переносом протонов $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4 \cdot 2\text{Pip}$. Скорость его образования настолько велика, что не позволяет измерить её обычными спектрофотометрическими методами. При переходе к менее основному морфолину перенос протонов от NH -кислоты существенно затрудняется. Этому способствует также уменьшение полярности и сольватирующей способности среды. Так, увеличение концентрации морфолина в ДМСО приводит к снижению величины $k_{\text{эф}}$ (табл. 1), при этом соблюдается линейная зависимость между $\lg k_{\text{эф}}$ и $\lg c^0_{\text{Mor}}$ (рис. 2) во всем изученном интервале температур.

Среди исследованных нами азотсодержащих оснований пиридин не вступает во взаимодействие с $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ с образованием

комплексов с переносом протонов, что связано с его пониженной электронодонорной способностью и высокой конформационной жесткостью.

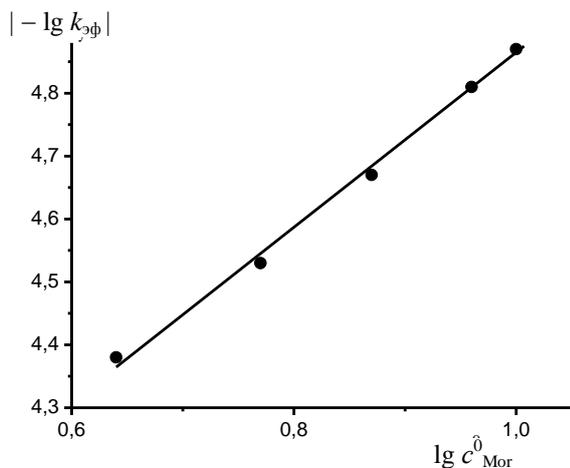


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg c_{\text{Mor}}^0$ реакции $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ с морфолином в ДМСО при 323 К

Fig. 2. The dependence of $\lg k_{\text{эф}}$ on $\lg c_{\text{Mor}}^0$ of the reaction of $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ with morpholine in DMSO at $T = 323$ K

Таблица 2

Количество азотсодержащего основания, сорбированного модифицированными полимерными материалами

Table 2. Amount of nitrogen-containing base sorbed by modified polymeric materials

Образец	Время выдержки в растворе азотсодержащего основания, сут.	Количество Ру, сорбированного из раствора, C_B^* (%)	Количество Рір, сорбированного из раствора, C_B^* (%)
ПП	1	0	0
	3	0	0
	10	0	0
ПЭТФ	1	3,8	4,0
	3	4,2	4,5
	10	4,2	4,5
ПП – $\text{H}_2\text{Pc}(t\text{-Bu})_4$	1	0	26,6
	3	15,7	33,4
	10	17,2	52,5
ПЭТФ – $\text{H}_2\text{Pc}(t\text{-Bu})_4$	1	15,6	36,5
	3	25,2	45,4
	10	26,7	50,6
ПП – $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$	1	21,8	29,4
	3	31,3	46,2
	10	37,5	60,1
ПЭТФ – $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$	1	20,5	38,1
	3	33,7	57,4
	10	47,4	68,8

Примечание (Note): $* C_B = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%$; $C_{\text{исх}}(\text{Ру}) = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (mol/l); $C_{\text{исх}}(\text{Рір}) = 7,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (mol/l)

Наряду с определением кинетических параметров КОВ, была исследована возможность сорбции азотсодержащих оснований полимерными материалами, модифицированными

$\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ и $\text{ZnPc}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$. Результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что иммобилизация $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ и $\text{ZnPc}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ на поверхность полимерных носителей позволяет сорбировать в несколько раз больше В (за счет повышения поверхностной емкости полимерной подложки), чем без них. Следует отметить, что полимерные материалы, модифицированные Zn комплексом тетра-(4-*tert*-бутил)-тетрабензопорфирина, проявляют большую сорбционную активность в отношении азотсодержащих оснований, чем материалы, модифицированные безметалльным макрогетероциклом. По видимому, это связано с образованием экстракомплексов с В.

Таким образом, фталоцианины и их металлокомплексы являются весьма перспективными объектами для создания композитных материалов на основе полимеров. Проведенные исследования показывали, что ГПП и ГПЭТФ, модифицированные $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$ и $\text{ZnPc}(\text{C}_4\text{H}_4)_4(t\text{-Bu})_4$, можно рекомендовать для разработки материалов, обладающих сорбционной активностью по отношению к азотистым основаниям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. Phthalocyanines: Properties and Applications. N.Y.: VCH Publ. V. 4. 1996. P. 23.
2. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. / Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД. 2012. 480 с.; Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maiyzlish V.E. Modified phthalocyanines and their structural analogs. / Ed. O.I. Koifman. M. KRASAND. 2012. 480 p. (in Russian).
3. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: КРАСАНД. 2010. 424 с.; Berezin D.B. Macrocyclic effect and structural chemistry of porphyrins. M. KRASAND. 2010. 424 p. (in Russian).
4. Stuzhin P. // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 796.
5. Петров О.А. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 483; Petrov O.A. // Coord. Khimiya. 2001. V. 27. N 7. P. 483 (in Russian).
6. Хелевина О.Г., Петров О.А. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 11. С. 803; Khelevina O.G, Petrov O.A. // Coord. Khimiya. 1997. V. 23. N 11. P. 803. (in Russian).
7. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия. 1964. 179 с.; Albert A., Sergent E. Constants of ionization of acids and bases. M.: Khimiya. 1964. 179 p. (in Russian).
8. Петров О.А., Осипова Г.В., Семейкин А.С., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 12. С. 941-945; Petrov O.A., Osipova G.V., Semeiykin A.S., Berezin B.D. // Coord. Khimiya. 2005. V. 31. N 12. P. 941-945 (in Russian).
9. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир. 1999. 704 с.; Tittze L., Aiyher T. Preparative organic chemistry. M.: Mir. 1999. 704 p. (in Russian).

10. Вершинина И.А., Горнухина О.В., Пимков И.В., Голубчиков О.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 83-86;
Vershinina I. A., Gornukhina O.V., Pimkov I. V., Golubchikov O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 83-86.
11. Вульфсон С.В., Лебедев О.Л., Лукьянец Е.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17. № 5. С. 903;
Vulfson S.V., Lebedev O.L., Lukyanets E.A. // Zhurn. Prikl. Spektroskopii. 1972. V. 17. N 5. P. 903 (in Russian).
12. Петров О.А., Березин Б.Д. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 5. С. 830;
Petrov O.A., Berezin B.D. // Zhurn. Phys. Khimii. 1999. V. 73. N 5. P. 830 (in Russian).
13. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка. 1985. 256 с.;
Yatsimirskiy K.B., Lampeka Ya.D. Physical chemistry of metal complexes with macrocyclic ligands. Kiev: Naukova dumka. 1985. 256 p. (in Russian).

Кафедра органической химии

УДК 541.678

М.В. Соловский, Н.В. Захарова, Е.Б. Тарабукина, М.С. Борисенко, Е.Н. Власова, П.Е. Алексеева

СИНТЕЗ 6-КРОТОНОИЛАМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОПОЛИМЕРОВ С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ

(Институт высокомолекулярных соединений РАН)

e-mail: msolovskij@mail.ru, Pikentij@yandex.ru, len.ta@mail.ru, AarghM@yandex.ru, lescha-2008@km.ru, alpolina99@yandex.ru

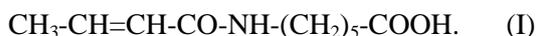
Синтезирован новый мономер – 6-кродноиламинокапроновая кислота. Установлена его способность вступать в реакцию радикальной сополимеризации с N-винилпирролидоном. Полученные с выходом 38-48% водорастворимые сополимеры N-винилпирролидона с 6-кродноиламинокапроновой кислотой, строение которых подтверждено методом ИК спектроскопии, охарактеризованы по составу и молекулярно-массовым параметрам.

Ключевые слова: N-винилпирролидон, 6-кродноиламинокапроновая кислота, сополимеризация, состав сополимера, молекулярная масса

В общей проблеме синтеза сополимеров-носителей лекарственных веществ (ЛВ) на основе N-винилпирролидона (ВП) [1] хорошо зарекомендовали себя нетоксичные сополимеры ВП с кродновой кислотой (КК) [2] и с кродновым альдегидом (КА) [3], характеризующиеся однородным распределением функциональных групп по цепи сополимера. На основе сополимеров ВП-КК и ВП-КА получены антимикробные полимеры с комплексом ценных свойств [4], разрешенные к применению в медицине. Вместе с тем, в этих сополимерах функциональные $-\text{COOH}$ и $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ группы экранированы основной полимерной цепью, что может затруднить их взаимодействие с ЛВ сложной химической природы со стерически затрудненными функциональными группами.

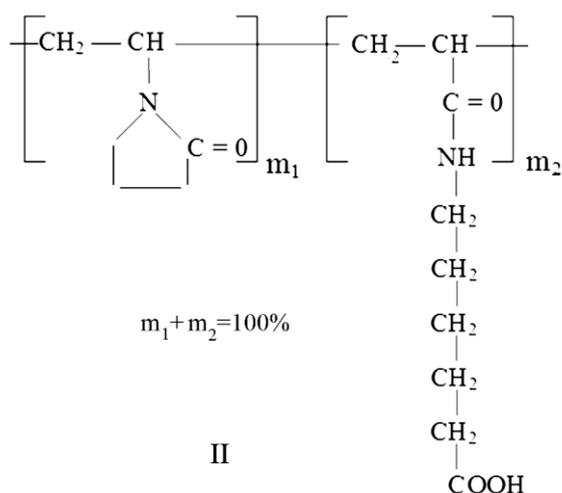
Цель работы – синтез сополимеров ВП с 6-кродноиламинокапроновой кислотой (6-КАКК), содержащих удаленные от основной цепи полимера карбоксильные группы, и характеристика их по составу и молекулярно-массовым параметрам. В литературе описаны сополимеры ВП с кродновыми мономерами, содержащими в боковой цепи спейсерную группировку между концевой $-\text{COOH}$ -группой и основной полимерной цепью: сополимер ВП с N-кродноиламинофеноксисусной кислотой [5] и сополимеры ВП с N-кродноильными производными олигопептидов [6]. Однако, эти сополимеры содержат не более 9-11 мол.% $-\text{COOH}$ -групп, что может оказаться недостаточным для включения в их структуру ЛВ посредством ковалентной связи.

6-Кротоноиламинокапроновую кислоту I получали по реакции Шоттен-Баума путем ацилирования ϵ -аминокапроновой кислоты *trans*-кротоноилхлоридом в водном растворе NaOH в условиях синтеза 6-метакрилоиламинокапроновой кислоты [7]



Для очищенной двукратной перекристаллизацией из воды I найдено, %: С 60,08, Н 8,32, N 6,95; -COOH – 22,3 масс. %; $T_{\text{пл}}$ 110 °С. Вычислено, %: С 60,19, Н 8,54, N 7,03, -COOH – 22,6 масс. %. Характеристики использованного ВП описаны ранее [8].

Сополимеризацию ВП (M_1) с 6-КАКК (M_2) проводили в ДМФА при 70 °С в присутствии 1 масс.% инициатора АИБН. Результаты опытов по сополимеризации ВП с 6-КАКК приведены в таблице. Как видно из ее данных, в указанных условиях удается получить с выходом 38-48% сополимеры ВП-6-КАКК (II), состав которых устанавливали потенциометрическим титрованием карбоксильных групп сополимера 0,1н водным раствором NaOH. Сополимеры II содержали 23,4-26,8 мол. % COOH-групп, что вполне достаточно для присоединения к ним ЛВ посредством химической связи. Сополимеры II хорошо растворяются в воде. Как полиэлектролиты анионного типа, полученные сополимеры обнаруживают эффект “полиэлектролитного набухания”, проявляющийся в увеличении приведенной вязкости их водных растворов по мере разбавления.



Строение впервые полученных сополимеров ВП с 6-КАКК подтверждали методом ИК спектроскопии (спектрометр Bruker IFS). На рисунке приведены ИК спектры сополимера II-1 (2) и поли-N-винилпирролидона (1) для сравнения. В ИК спектре сополимера наблюдается характеристическая полоса валентных колебаний C=O карбоксильной группы в области 1720 cm^{-1} и полоса деформационных колебаний NH в области 1547 cm^{-1} , отсутствующие в спектре поли-ВП. Кроме того, полоса поглощения валентных колебаний CH_2 -групп в области 2924 cm^{-1} в спектре сополимера имеет большую интенсивность по сравнению с соответствующей полосой в поли-N-винилпирролидоне (из-за наличия большого количества CH_2 -групп в боковых цепях сополимера).

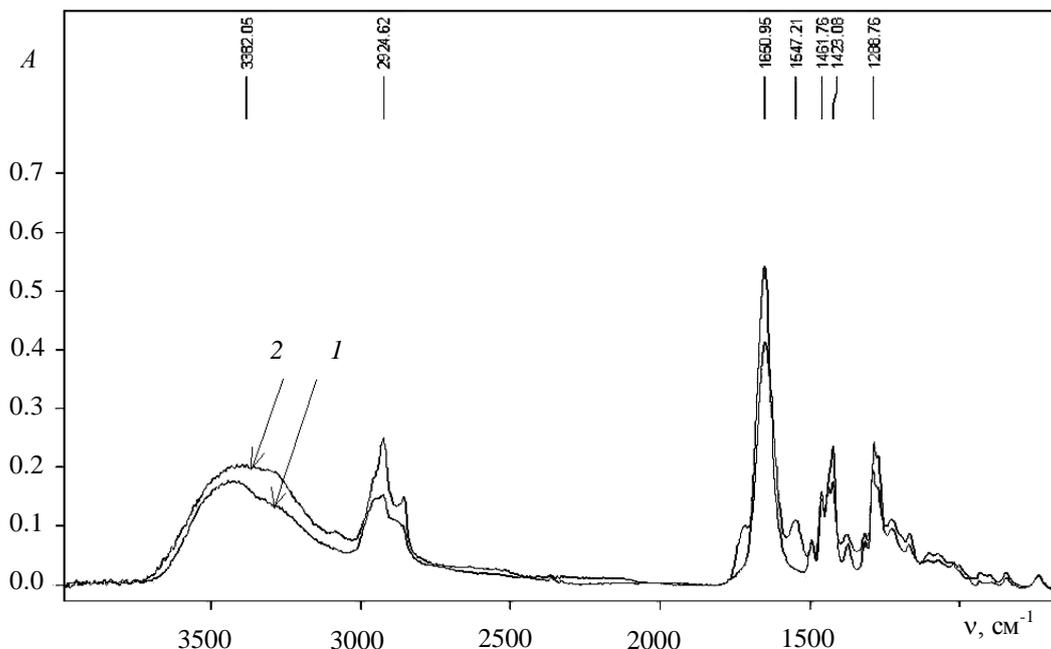


Рис. ИК спектры, полученные в таблетке с KBr: (1) – поливинилпирролидон; (2) – сополимер ВП-6-КАКК II-1
Fig. IR spectra of polyvinylpyrrolidone(1), VP-6-KACA (II-1) (2) obtained in a KBr pill

Сополимеры ВП относятся к карбоцепным бионедegradуемым носителям ЛВ. К ним предъявляются жесткие требования по величине молекулярной массы (ММ), которая не должна превышать 40 000 Да – критического значения ММ синтетических полимеров, пропускаемых почками [9]. Для целей модификации ЛВ используются сополимеры ВП с ограниченными (20 000–30 000 Да) значениями ММ. Молекулярные массы (M_{SD}) синтезированных сополимеров П определяли седиментационно-диффузионным методом, описанным нами в статье [8]. Они составляют 19000–21000 Да (таблица).

Таблица

Сополимеризация ВП с 6-КАКК в ДМФА при 70°C, АИБН = 1%.

Table. Co-polymerization of VP with 6-CACA in DMF at 70° C, AIBN = 1%

№ опыта	$[M_1^0]:[M_2^0]$ мол. %	$[M_1^0+M_2^0]$ масс. %	Выход за 48 ч., %	$[m_2]$, мол. %	$[\eta]^*$, дл/г	M_{SD}
1	75:25	40	48,0	24,3	0,13	21000
2	70:30	40	37,8	23,4	0,11	19000
3	70:30	40	44,2	23,9	0,11	-
4	70:30	50	37,9	26,8	0,10	-

Примечание: * $[\eta]$ -характеристическая вязкость, измерена в вискозиметре Уббелюде при 25°C в 0,1N растворе ацетата Na в воде

Note: * $[\eta]$ – characteristic viscosity measured in Ubbelohde viscometer at 25 ° C in 0.1N Na acetate aqueous solution

В результате проведенной работы получены новые карбоксилсодержащие сополимеры ВП, которые с учетом их строения, состава, молекулярных масс могут рассматриваться в качестве перспективных носителей ЛВ сложной химической природы.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН профессору Е.Ф. Панарину за содействие в работе.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры России” на 2009-2013 гг. (контракт №14.740.11.0382).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Панарин Е.Ф., Ушакова В.Н.** Полимеры медицинского назначения. М.: Изд-во ИНХС РАН. 1988. 204 с.;
Panarin E.F., Ushakova V.N. Polymers for medical purposes. M.: Publisher INKHS RAN. 1988. 204 p. (in Russian).
2. **Ушаков С.Н., Кропачёв В.А., Трухманова Л.Б., Груз Р.И., Маркелова Т.М.** // Высокомолекулярное соединение. 1967. Т. 9(А). № 8. С. 1807-1812;
Ushakov S.N., Kropachev V.A., Trukhmanova L.B., Gruz R.I., Markelova T.M. // *Vysokomol.soed.* 1967. V. 9(A). N 8. P. 1807-1212 (in Russian).
3. **Ушаков С.Н., Трухманова Л.Б., Маркелова Т.М., Кропачёв В.А.** // Высокомолекулярные соединения. 1967. Т. 9(А). № 5. С. 999-1004;
Ushakov S.N., Trukhmanova L.B., Markelova T.M., Kropachev V.A. // *Vysokomol.soed.* 1967. V. 9(A). N 5. P. 999-1004 (in Russian).
4. **Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф.** Антимикробные полимеры. СПб: Гиппократ. 1993. 261 с.;
Afinogenov G.E., Panarin E.F. Antimicrobial polymers. Saint-Petersburg: Hippocrat. 1993. 261 p. (in Russian).
5. **Соловский М.В., Назарова О.В., Панарин Е.Ф.** // ЖПХ. 1992. Т. 65. Вып. 9. С. 2103-2107;
Solovskiy M.V., Nazarova O.V., Panarin E.F. // *Zhurn.Prikl.Khim.* 1992. V. 65. N 9. P. 2103-2107 (in Russian).
6. **Назарова О.В., Панарин Е.Ф.** // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 1. С. 139-141;
Nazarova O.V., Panarin E.F. // *Zhurn.Prikl.Khim.* 1997. V. 70. N 1. P. 139-141 (in Russian).
7. **Drobnik J., Exner J., Koreček J.** // *Makromol. Chem.* 1976. V. 177. P. 2833-2848.
8. **Соловский М.В., Корчагин А.М., Потехина Т.С., Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Амирова А.И.** // Научно-технич. вестн. СПбГПУ. 2007. № 2. С. 168-175;
Solovskiy M.V., Korchagin A.M., Potekhina T.S., Tarabukina E.B., Shpyrkov A.A., Amirova A.I. // *Nauchno-technich. Vestnik SPbGPU.* 2007. N 2. P. 168-175 (in Russian).
9. **Hulme B., Hardwicke J.** // *Clin. Sci.* 1968. V. 34. P. 515-520.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПОИАНИЛИНА С МОЛИБДАТ-АНИОНОМ

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

Проведен электрохимический синтез полианилина в присутствии молибдат-анионов и исследовано влияние концентрации молибдат-аниона на скорость процесса полимеризации анилина. С помощью циклической вольтамперометрии и спектроскопии установлено влияние молибдат-аниона на свойства получаемых комплексов полианилина.

Ключевые слова: полианилин, молибдат-анион, электронный спектр, морфология

В литературе известны исследования в области образования устойчивых комплексов полианилина с анионами-допантами органических и неорганических кислот [1]. В связи с этим, представляло интерес проверить возможность получения комплексов полианилина не с анионами кислот, а с анионными соединениями, содержащими металл. Данные комплексы полианилина могут обладать уникальными свойствами. В качестве анионных соединений могут быть использованы молибдаты натрия и аммония, ионы которых в растворах легко дают агрегаты, образуя различные полианионы вследствие реакции полимеризации-конденсации [2].

Целью работы являлось получение комплексов полианилина с молибдат-анионом электрохимическим способом и исследование их свойств.

Исследования закономерностей электрохимического синтеза комплексов полианилина с молибдат-анионом проводились в трехэлектродной ячейке на потенциостате IPC-Pro. Рабочий и вспомогательный электроды выполнены из нержавеющей стали марки 12Х18Н9. Площадь рабочего электрода составляла 2 см². Электродом сравнения являлся насыщенный «хлоридсеребряный» электрод.

Изучению состояния соединений пятивалентного и шестивалентного молибдена в растворах при различных условиях посвящен ряд исследований [2]. При pH > 7 в водной среде преобладают ионы Mo₂O₄²⁻. Понижение pH вызывает образование полимерных соединений. Некоторые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в солянокислых, сернокислых и хлорнокислых растворах шестивалентный молибден находится в форме полимеризованных катионов [2].

Процесс электрохимического синтеза полианилина осуществляли в водном растворе сульфата анилина и серной кислоты в присутствии

соединений молибдена. Для исследования синтеза комплексов полианилина были использованы следующие соединения молибдена: (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и Na₂MoO₄.

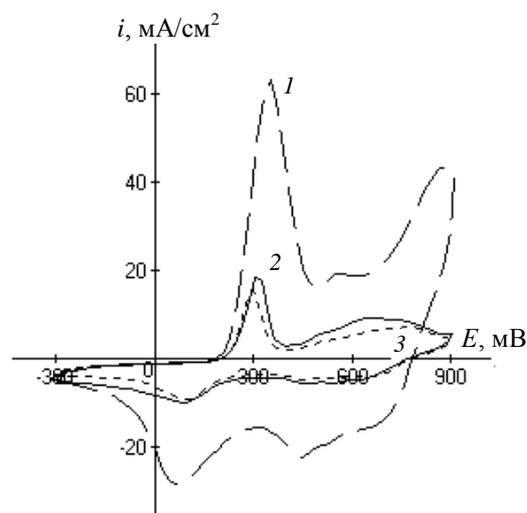


Рис. 1. ЦВА синтеза полианилина в растворе 1 М H₂SO₄ и 0.1 М сульфата анилина с добавкой соединения молибдена: 1- без добавки; 2- 5 г/л (NH₄)₆Mo₇O₂₄; 3- 5 г/л Na₂MoO₄
Fig. 1. CVA synthesis of polyaniline in a solution of 1 M H₂SO₄ and 0.1 M aniline sulfate with additions of molybdenum compounds: 1- no addition of; 2- 5 g/l of (NH₄)₆Mo₇O₂₄; 3- 5 g/l of Na₂MoO₄

Был проведен синтез полианилина в потенциодинамическом режиме как в присутствии соединений молибдена, так и в их отсутствие. На циклической вольтамперограмме (ЦВА) (рис. 1) видно, что анодный пик при 800 мВ, соответствующий образованию окисленной формы полианилина – пернигранилина, исчезает, при этом образуется пологий максимум в интервале потенциалов 600-800 мВ. Катодный пик при 400 мВ, соответствующий переходу полианилина из формы пернигранилина в полуокисленную форму полианилина – эмеральдин, сглаживается, а катод-

ный пик при 100 мВ, соответствующий переходу полианилина из формы эмеральдина в восстановленную форму полианилина – лейкоэмеральдин, сохраняется [3]. Это свидетельствует о затруднении образования окисленной формы полианилина, что приводит к снижению общей скорости полимеризации полианилина, так как окисленная форма полианилина является катализатором процесса синтеза.

Для установления влияния концентрации молибдата натрия на полимеризацию было проведено исследование синтеза в потенциостатическом режиме (рис. 2). В раствор, содержащий 1 М H_2SO_4 , 0.1 М сульфата анилина, вводили молибдат натрия с концентрацией от 1 до 12 г/л. Было установлено, что повышение концентрации молибдата натрия приводит к уменьшению скорости синтеза полианилина, то есть достигаемые предельные плотности тока в процессе синтеза снижаются. Аналогичные закономерности синтеза полианилина наблюдались и при введении в раствор аммония молибденовокислого с концентрацией от 0.5 до 10 г/л.

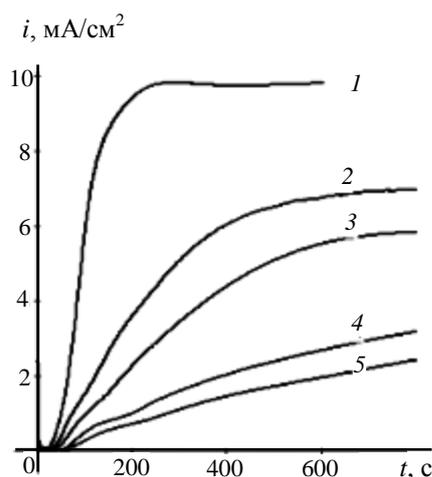


Рис. 2. Кинетические кривые синтеза полианилина при потенциале 900 мВ в водном растворе 1 М H_2SO_4 и 0.1 М сульфата анилина с концентрацией $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$: 1- 0 г/л; 2- 1 г/л; 3- 2.5 г/л; 4- 5 г/л; 5- 12 г/л

Fig. 2. Kinetic curves of polyaniline synthesis at a potential of 900 mV in aqueous of 1 M H_2SO_4 and 0.1 M concentration of aniline sulfate with $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ concentration: 1- 0 g/l; 2- 1 g/l; 3- 2.5 g/l; 4- 5 g/l; 5- 12 g/l

Также было проведено исследование влияния кислотности раствора на электросинтез комплексов полианилина. При этом исследования проводились при разной концентрации серной кислоты (от 0.1 до 1 моль/л). Было установлено, что при увеличении кислотности электролита наблюдается аналогичное уменьшение предельной плотности тока образования полианилина, но в меньшей степени.

На вольтамперограммах пленок полианилина, полученных в присутствии молибдат-аниона в потенциостатическом режиме, при увеличении концентрации аниона происходит уменьшение площади ЦВА, а также уменьшение анодного пика при 800 мВ. При этом катодные пики при 400 мВ и 600 мВ переходят в пологое плато. Остальные пики сохраняют характерную форму. Это также может свидетельствовать об изменении структуры полианилина под действием молибдат-аниона. Предположительная структура комплексов полианилина с молибдат-анионом аналогична комплексам полианилина с анионами-допантами кислот, то есть в структуре полианилина у четвертичных заряженных иминных атомов азота в хинондииминных фрагментах в качестве противоионов находятся молибдат-анионы MoO_4^{2-} или $Mo_7O_{24}^{6-}$.

Из рис. 3 видно, что морфология электрохимически синтезированного полианилина в присутствии соединений молибдена характеризуется однородностью структурных элементов. Из анализа микрофотографий можно сделать вывод, что при синтезе полианилина не происходит образование сильно агрегированных частиц. Это может быть связано с тем, что в процессе синтеза часть поверхности блокируется полимерными соединениями молибдена, которые к тому же образуют интерполимерные комплексы с полианилином.

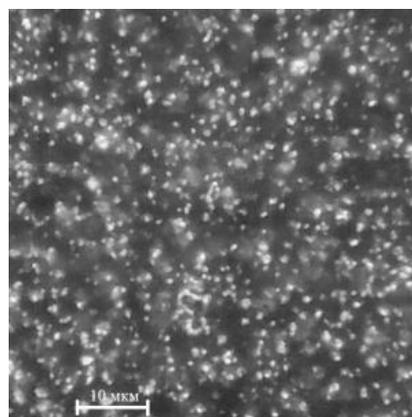


Рис. 3. Микрофотография водной дисперсии полианилина, полученного в присутствии молибдата натрия

Fig. 3. Microphoto of an aqueous dispersion of polyaniline obtained in the presence of sodium molybdate

Спектральные исследования электрохимически синтезированного полианилина в присутствии молибдата натрия представлены на рис. 4. На спектрах оптического поглощения, снятых в растворе N-метилпирролидона обнаруживаются характерные полосы поглощения полианилина, соответствующие различным структурным компонентам: ~330 нм – аминной форме, ~550 нм – форме пернигранилина, ~630 нм – хинониминной

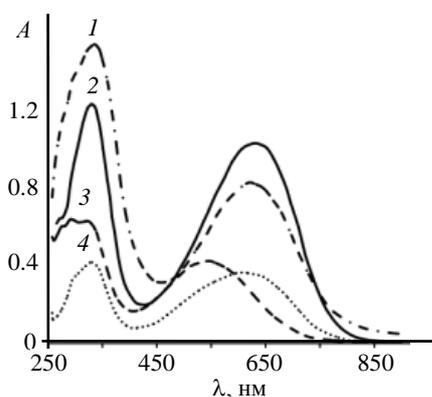


Рис. 4. Электронный спектр поглощения в растворе N-метилпирролидона полианилина, синтезированного: 1- химически; 2- электрохимически; 3- электрохимически в присутствии молибдата натрия; 4- электрохимически в присутствии молибдата натрия и дедопированный

Fig. 4. Electronic absorption spectrum of the solution of N-methylpyrrolidone polyaniline synthesized: 1- chemically; 2- electrochemically; 3- electrochemically in the presence of sodium molybdate; 4- electrochemically in the presence of sodium molybdate and dedoped

форме. Как видно из рис. 3, переход от химического синтеза полианилина к электрохимическому приводит к увеличению интенсивности поглощения при длине волны 630 нм относительно интенсивности поглощения при длине волны 330 нм, что свидетельствует об увеличении доли хинониминной формы в полианилине, характерной для эмеральдина (630 нм). На спектре электрохимически синтезированного полианилина с молибдат-анионом наблюдается смещение максимума поглощения к длине волны 550 нм и появление второго максимума поглощения в области длин

волн 270 – 330 нм, что может служить доказательством образования интерполимерного комплекса полианилина. При дедопировании данного комплекса в растворе NaOH концентрацией 0.1 моль/л в течение 60 минут происходит изменение спектра поглощения с переходом его к характерному спектру эмеральдина (максимумы поглощения при длине волны 330 нм и 630 нм), что свидетельствует об отсутствии интерполимерного комплекса из-за разрушения полимерных соединений молибдена в щелочной среде.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при электрохимическом синтезе в присутствии соединений молибдена наблюдается образование однородных по размеру частиц полианилина. При этом полученные результаты исследований говорят об образовании интерполимерных комплексов полианилина с молибдат-анионом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Солодов М.С., Солодов А.С., Клеменкова В.С., Соболева Е.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 85-87;
Solodov M.S., Solodov A.S., Klemenkova V.S., Soboleva E.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 85-87 (in Russian).
2. **Бусев А.И.** Аналитическая химия молибдена. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 302 с.;
Busev A.I. Analytical chemistry of molybdenum. M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences. 1962. 302 p.
3. **Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И.** Электрохимия полимеров. М.: Наука. 1990. 238 с.;
Tarasevich M.R., Orlov S.B., Shkolnikov E.I. Electrochemistry of polymers. M.: Nauka. 1990. 238 p.

Кафедра общей химической технологии и электрохимического производства

Н.А. Лежнина, А.О. Каранец, М.Е. Соловьев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ФРАГМЕНТОВ ЦЕПЕЙ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: trashkod@yandex.ru, alexeal@gmail.com, soloviev56@gmail.com

Одной из характеристик вязкоупругих свойств эластомеров является распределение времен релаксации. Экспериментальное исследование релаксационного спектра в коротко-временном диапазоне затруднительно. В работе показана возможность расчета коротких времен релаксации методом молекулярного моделирования (ланжевенновской динамики) для фрагментов цепи бутадиен-нитрильного каучука. Установлено, что зависимость времен релаксации от деформации цепи имеет нелинейный характер. Нелинейность возникает из-за уменьшения исключенного объема цепи при растяжении до небольших деформаций и уменьшения объема, доступного для конформаций цепи, при высокой деформации, отвечающей почти полностью вытянутой молекуле. Таким образом, зависимость релаксационных свойств от деформации качественно соответствует флуктуационным режимам при переходах равновесных состояний макромолекул, таких как клубок-глобула и глобула-вытянутая цепь.

Ключевые слова: молекулярное моделирование, времена релаксации, ланжевенновская динамика, вязкоупругие свойства

Для полимеров вязкоупругие свойства являются одной из наиболее фундаментальных механических характеристик, определяющей способность этих материалов к переработке. Они непосредственно связаны с такими важными эксплуатационными показателями как прочность, усталостная выносливость, сопротивление истиранию, коэффициент трения и другими. Вязкоупругие свойства шитых эластомеров, в свою очередь, зависят от типа сшивающего агента и от концентрации поперечных связей. Одним из методов оценки вязкоупругих свойств является определение времен релаксации, распределение которых в общем случае представляет собой спектр протяженностью более 14 десятичных порядков по шкале времени [1]. Длинные времена релаксации определяются экспериментально, в отличие от коротких времен релаксации, изучение которых затруднительно в связи с их малыми значениями — в диапазоне от нано- до пикосекунд. С ростом мощностей современных ЭВМ, появляется возможность провести компьютерное моделирование динамики фрагментов цепей наиболее распространенных эластомерных материалов.

Расчет энергии атомно-молекулярного ансамбля в процессе моделирования может осуществляться квантово-химическими методами или в рамках классической механики. Квантово-химические методы расчета энергии системы во внешнем силовом поле позволяют моделировать процессы деформации молекул, сопровождаю-

щиеся перестройкой их электронной структуры [2], однако для высокомолекулярных соединений время моделирования динамики в этом случае оказывается неприемлемо большим. Методы, основанные на классической механике, позволяют исследовать процессы физической релаксации, связанные с изменением конформационного набора и внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

В данной работе исследовалась возможность вычисления коротких времен релаксации методом молекулярного моделирования фрагментов цепи бутадиен-нитрильного сополимера. Для моделирования использовался метод ланжевенновской динамики, который, в отличие от классической молекулярной динамики, позволяет сочетать детерминированный и стохастический подходы в описании динамического поведения системы [3–5]. Ланжевенновская динамика описывает диссипацию энергии, которая происходит в реальных системах, за счет наличия виртуальных частиц среды. Это достигается путем добавления случайной силы (моделирование влияния столкновений) и силы трения (для моделирования диссипативных потерь) для каждого атома на каждом шаге интегрирования по времени уравнений движения атомно-молекулярного ансамбля. В настоящей работе расчет энергии системы на каждом шаге интегрирования по времени производился методом молекулярной механики [6] в параметризации MM+. Величина коэффициента трения для атомов относительно виртуальной среды и ампли-

туда случайной силы подбирались таким образом, чтобы процесс свободной релаксации модели полимерной цепочки из растянутого состояния протекал в аperiodическом режиме, что характерно для конденсированного состояния.

В качестве объекта исследования была изучена молекулярная модель бутадиен-нитрильного каучука: цепь из четырех повторяющихся фрагментов. Каждый фрагмент состоял из четырех мономерных звеньев бутадиена (БД) и нитрила акриловой кислоты (НАК), расположенных в следующей последовательности: *транс*-БД – *цис*-БД – *транс*-БД – НАК. Расположение мономерных звеньев – голова к хвосту. Перед началом моделирования проводилась оптимизация геометрии модели.

В недеформированном состоянии молекула представляет статистическую глобулу (рис. 1), флуктуационное состояние которой контролируется сильными невалентными взаимодействиями нитрильных групп звеньев НАК. Исследование механической релаксации модели проводилось следующим образом: к концам цепи прикладывалась растягивающая сила и регистрировались зависимости расстояния между концами цепи от времени в ходе интегрирования уравнений движения.

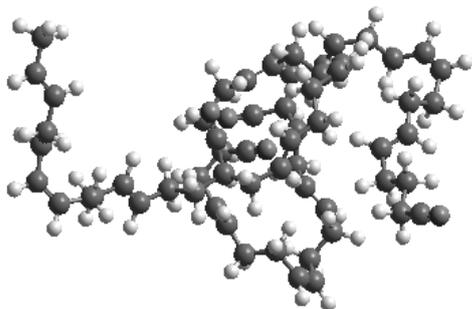


Рис. 1. Фрагмент цепи бутадиен-нитрильного сополимера в недеформированном состоянии
Fig. 1. Fragment of the chain of butadiene-nitrile copolymer in a non-stretched state

После растяжения до равновесного значения расстояния между концами цепи величина силы увеличивалась на некоторый инкремент. Растяжение проводилось вплоть до почти полного растяжения молекулы (рис. 2).

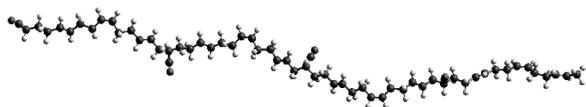


Рис. 2. Фрагмент цепи бутадиен-нитрильного сополимера на одном из последних шагов растяжения
Fig. 2. Fragment of the chain of butadiene-nitrile copolymer in one of the last steps of stretching

Для каждой итерации зависимость расстояния между концами цепи от времени была аппроксимирована двойной экспоненциальной функцией вида:

$$\varepsilon_{\infty}^i = \varepsilon_{\infty}^{i-1} + \Delta\varepsilon_{\infty}^i \cdot \left(\alpha \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) + (1 - \alpha) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right) \right),$$

где $\varepsilon_{\infty}^{i-1}$ – равновесная деформация на предыдущем шаге нагружения, ε_{∞}^i – равновесная деформация на текущем шаге, $\Delta\varepsilon_{\infty}^i$ – приращение равновесной деформации, τ_1, τ_2 – времена релаксации, α – коэффициент, учитывающий вклад короткого времени релаксации.

Для найденных методом наименьших квадратов коэффициентов уравнения были построены зависимости времен релаксации и коэффициента α от равновесной деформации, обозначенные на рис. 3, 4 точками. Далее эти зависимости были аппроксимированы функцией вида:

$$f(\varepsilon) = p_6 + \frac{p_5}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - p_1}{p_2}\right)} \cdot \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon - p_3}{p_4}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - p_3}{p_4}\right)},$$

где p_1, \dots, p_6 – коэффициенты аппроксимации, ε – деформация. Коэффициенты аппроксимации были найдены методом наименьших квадратов, и полученная аппроксимационная функция была нанесена на графики зависимостей времен релаксации (рис. 3, 4) в виде сплошной линии.

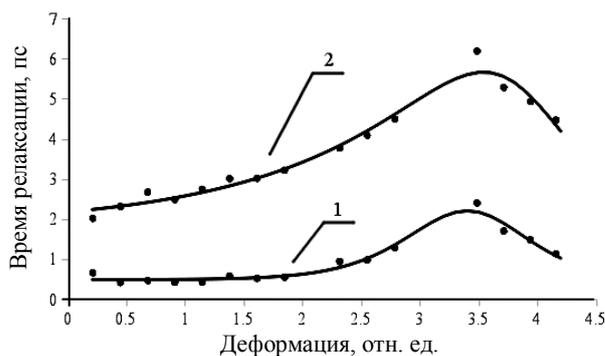


Рис. 3. Зависимость времен релаксации от деформации для молекулы БНК: 1 – $\tau_1 \times 2$, 2 – τ_2

Fig. 3. Dependence of the relaxation times on the deformation for butadiene-nitrile molecule 1 – $\tau_1 \times 2$, 2 – τ_2

Как видно из графиков, до деформации $\varepsilon=1$ оба времени релаксации от деформации почти не зависят, что отвечает области линейной вязкоупругости. По мере дальнейшего увеличения деформации времена релаксации начинают возрастать. Их согласованное изменение показывает,

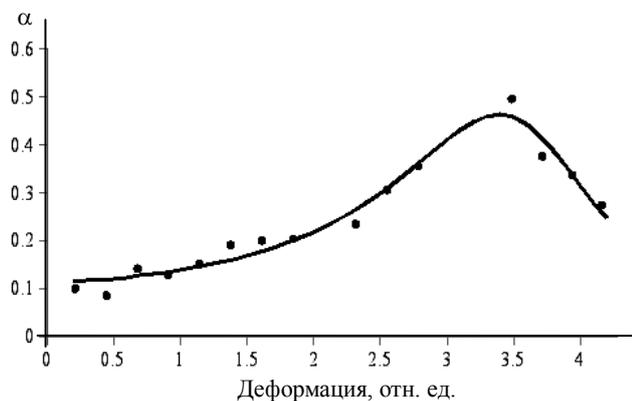


Рис. 4. Зависимость коэффициента α от деформации молекулы БНК

Fig. 4. Dependence of α on the deformation of butadiene-nitrile molecule

что каждое из времен не является характеристикой какого-то индивидуального физического процесса, а они вместе характеризуют некоторый совокупный процесс установления механического равновесия в системе. Исследование распределения конформаций молекулярной модели при разных деформациях показало, что вплоть до достижения максимумов на зависимостях рис. 3, 4 в молекулярной модели сохраняются контакты между группами НАК, отвечающие сильным межмолекулярным взаимодействиям, тогда как число контактов между звеньями БД постепенно уменьшается. При уменьшении этих контактов увеличивается число звеньев, принимающих участие в общем релаксационном процессе за счет увеличения числа возможных конформаций молекулы. Этот механизм обеспечивает рост времен релаксации. Характерным является то, что возрастает доля короткого времени релаксации τ_1 , связанного с диффузионным движением небольших участков цепи. В точке максимума на кривых доступный объем для молекулярных конформаций достигает наибольшего значения и молекула имеет максимальное число степеней свободы.

После достижения деформацией значения $\varepsilon=3,5$ начинается противоположный процесс уменьшения времен релаксации и уменьшения доли короткого времени релаксации. Исследование конформаций модели показывает, что к этому моменту полностью разрушаются контакты между группами НАК, отвечающие сильным невалентным взаимодействиям. Молекулярная модель

сильно вытягивается (рис. 2) и ее движение больше не контролируется невалентными внутримолекулярными взаимодействиями, а определяется жесткими валентными взаимодействиями, которые не допускают сильных отклонений участков цепи от направления вектора между ее концами. При этом доступный объем для конформаций уменьшается, доля внутримолекулярного взаимодействия начинает падать, гибкость цепи уменьшается. В конце растяжения, когда молекула вытянута почти «в струну» времена релаксации определяются только процессами скоррелированных колебаний валентных связей и углов и имеют достаточно малые значения.

Таким образом, исследование локальной динамики фрагментов цепи бутадиен-нитрильного сополимера позволяет выяснить механизм нелинейности его вязкоупругих свойств. Эта нелинейность возникает вследствие увеличения объема, доступного для конформаций макромолекулы при малых деформациях (за счет уменьшения исключенного объема) и уменьшения его при больших. Зависимость релаксационных свойств от деформации качественно согласуется с равновесными переходами макромолекул между состояниями с разным флуктуационным режимом: переходом клубок – глобула [7] и глобула – вытянутая цепь.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бартенев Г.М.** Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия. 1979. 288 с.; **Bartenev G.M.** Structure and relaxation properties of elastomers. M.: Khimiya. 1979. 288 p. (in Russian).
2. **Соловьев М.Е., Раухваргер А.Б., Любимов Д.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 80-83; **Soloviev M.E., Raukhvarger A.B., Lyubimov D.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 80-83 (in Russian).
3. **Allen M.P., Tildesley D.J.** Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press. Oxford. 1987. 385 p.
4. **Verlet L.** // Phys. Rev. 1967. V.159. P. 98–103.
5. **Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., W.F. van Gunsteren, DiNola A., Haak J.R.** // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684-3690.
6. **Burkert U., Allinger N.L.** // ACS Monograph. 1982. V. 177. P. 42-46.
7. **Гроссберг А.Ю., Хохлов А.П.** Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. 1989. 344 с.; **Grossberg A.Yu. Khokhlov A.P.** Statistical physics of macromolecules. M.: Nauka. 1989. 344 p. (in Russian).

Е.В. Борзова, Е.П. Гришина, А.М. Пименова, Н.О. Кудрякова

**ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ – СОЛИ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ
ДЛЯ ЕМКОСТНЫХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ**(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail:epg@isc-ras.ru

Для трех ионных жидкостей – гексафторфосфата, трифторметансульфоната и бис(трифторметилсульфонил)имида 1-н-бутил-3-метилимидазолия получены и обсуждены температурные зависимости удельной электропроводности в диапазоне от -65 °С до 85 °С, напряжение искрения, а также изучено влияние температуры (25-85 °С) на «электрохимическое окно» ионных жидкостей и анодное поведение алюминия в них. На основании экспериментальных данных сделан вывод о возможности применения изученных солей в низковольтных алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторах, функционирующих, в зависимости от природы аниона, при температурах не ниже минус 5-15 °С

Ключевые слова: ионные жидкости, «электрохимическое окно», удельная электропроводность, напряжение искрения, алюминий, анодное окисление

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные при комнатной температуре соли (ионные жидкости, ИЖ) обладают набором физико-химических свойств, включая химическую и термическую устойчивость, высокую ионную проводимость и широкое электрохимическое окно, которые дают возможность рассматривать их в качестве электролитов/компонентов электролитов в различных системах накопления и преобразования энергии. Значительное число работ посвящено изучению ионных жидкостей и их смесей с органическими растворителями применительно к литиевым батареям [1, 2] и двойнослойным конденсаторам (ионисторам) [3-6], в меньшей степени – применительно к фотогальваническим ячейкам [7] и оксидно-электролитическим конденсаторам [8]. Подавляющее большинство ионных жидкостей обладает высокой термической стабильностью и низким давлением паров. В ряду других свойств ИЖ наибольшее значение при рассмотрении возможности их практического применения имеют такие физико-химические параметры, как электропроводность, напряжение разложения (или «электрохимическое окно»), гигроскопичность (обеспечивающая удобство в работе), для оксидно-электролитических конденсаторов (ОЭК) также важны напряжение искрения и формирующая способность электролита, обеспечивающая «залечивание» мелких дефектов в оксидном диэлектрике в процессе изготовления и эксплуатации конденсатора [9]. Поэтому актуальными являются комплексные исследования, охватывающие все аспекты функционирования

ионных жидкостей как электролитов ОЭК. Следует отметить, что, поскольку слой электролита представляет собой последовательное сопротивление в конденсаторе [9], исследователи большое внимание уделяют изучению температурной зависимости удельной электропроводности ИЖ. Однако работ, в которых рассмотрен температурный интервал, соответствующий области применения систем накопления и преобразования энергии (от -60 до 80-100 °С и выше), мало [4, 5, 8, 11 и др.].

Цель данной работы – на основе изучения температурной зависимости электропроводности, «электрохимического окна», формирующей способности и напряжения искрения установить пригодность ряда ионных жидкостей – солей 1-бутил-3-метилимидазолия – для применения в качестве рабочих электролитов в оксидно-электролитических конденсаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы ионные жидкости – гексафторфосфат 1-н-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF_6 , 0.25 масс.% H_2O), трифторметансульфонат 1-н-бутил-3-метилимидазолия (BMImOTf , 1.76 масс.% H_2O), бис(трифторметилсульфонил)имид 1-н-бутил-3-метилимидазолия ($\text{BMImN}(\text{Tf})_2$, 0.04 масс.% H_2O) (производство Merck, Германия, содержание основного вещества >98%). Контроль содержания воды в исследуемых солях проводили методом амперометрического титрования по Фишеру, погрешность определения H_2O составляет 1.5-2%.

Удельную проводимость ионных жидкостей определяли в стеклянной кондуктометриче-

Таблица

Физико-химические свойства солей 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами
Table. Physical-chemical properties of salts of 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium with various anions

Свойство	PF ₆ ⁻	OTf ⁻	N(Tf) ₂ ⁻
t _m , °C	10 [°] (0.06)*	13 [°] (0.28)*	-2 [°] (0.05)*
t _g , °C	-80 [°] (0.06)*	-82 [°] (0.28)*	-104 [°] (0.05)*
t _d , °C	349 [°] (0.06)*	392 [°] (0.28)*	439 [°] (0.05)*
κ, См м ⁻¹			
85°C	1.7228	2.3668	1.8615
25°C	0.1868	0.4164	0.3904
-25°C	0.0051 (0.25)**	0.0078 (1.76)**	0.0357 (0.04)**
t _{fr} , °C	-27	-37	-46
U _{сп.з} , В	170	147	222
Электрохимич. окно, В			
85°C	2.2	2.8	3.3
45°C	3.4	2.9	3.4
25°C	3.8	3.0	3.5
E _к , кДж моль ⁻¹			
I	29	26	25
II	84	68	76

Примечание: в скобках указано содержание H₂O, масс.%.
 * По литературным данным: [°] Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker, G.A., Rogers R. D. // Green Chem. 2001. V. 3. N 7. P. 156-164. [°] Fredlake C.P., Crosthwaite J.M., Hert D.G., Aki S.N.V.K., Brennecke J.F. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. N 10. P. 954-964. [°] Tokuda H., Tsuzuki S., Susan M.A.B.H., Hayamizu K., Watanabe M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 8. P. 19593-19600.

** Определено в данной работе

Note: the content of H₂O, wt% is cited in parentheses. * On literature data: [°] Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker, G.A., Rogers R. D. // Green Chem. 2001. V. 3. N 7. P. 156-164. [°] Fredlake C.P., Crosthwaite J.M., Hert D.G., Aki S.N.V.K., Brennecke J.F. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. N 10. P. 954-964. [°] Tokuda H., Tsuzuki S., Susan M.A.B.H., Hayamizu K., Watanabe M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 8. P. 19593-19600.

** Was determined in given study

ской ячейке погружного типа с плоско-параллельными платиновыми электродами (постоянная ячейки $k=0.095 \text{ см}^{-1}$ по 0.01 н KCl) в камере крайне низких температур Mini Subzero MC-811 (Tabai. Corp., Япония, точность поддержания температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$) при помощи 712 Conductometer (Metrohm Ltd., Швейцария).

Напряжение искрения ионных жидкостей определяли при помощи источника питания постоянного тока GPR-100H05D (Good Will Instrument Co., Ltd., Тайвань) на образцах из гладкой алюминиевой фольги с анодно сформированным при напряжении 700 В диэлектрическим слоем Al₂O₃ при температуре 20°C.

«Электрохимическое окно» ИЖ определяли на платиновом электроде при температурах 25, 45 и 85 °C. Формующую способность ионных жидкостей оценивали на основании анодного поведения алюминия А 99 в условиях циклической вольтамперометрии. Все поляризационные исследования проводили с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-Pro-3 (ООО «Элинс», Россия) под управлением программного обеспечения PS_Pack_2 по трехэлектродной схеме подключения герметично закрытой электрохимической ячейки. Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготовлены из платины [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены основные физико-химические характеристики изученных ионных жидкостей, имеющиеся в литературе и полученные в данной работе. Температуры плавления t_m солей достаточно низкие, и при комнатной температуре исследуемые ИЖ находятся в жидком состоянии. Температуры деструкции t_d ИЖ составляют несколько сот градусов, а температуры стеклования t_g существенно ниже, чем заявляемая нижняя граница рабочего диапазона температур современных электролитов для емкостных накопителей энергии (минус $55 \div 60^\circ\text{C}$ [13]). Это позволяет предположить, что при значительных отрицательных температурах ИЖ могут иметь достаточную электропроводность для поддержания требуемых параметров изделия, а при повышенных температурах внутреннее давление в герметичных устройствах не превысит допустимые значения.

Электропроводность. Для описания температурной зависимости удельной электропроводности стеклюющихся жидкостей предложено несколько эмпирических уравнений (Adam–Gibbs, Vogel–Fulcher–Tammann (VFT), Šantić с соавторами, Мауго с соавторами и др.) [8]. Для ИЖ наиболее часто применяют уравнение VFT, однако от-

мечено, что в области положительных температур применимо уравнение Аррениуса [14, 15]. На рис. 1 приведены температурные зависимости удельной электропроводности исследуемых ИЖ в координатах Аррениуса, которые имеют два хорошо выраженных линейных участка (коэффициенты корреляции $r \geq 0.99$) с точкой перегиба при температуре $t_m > t_{fr}$ (t_{fr} – температура замерзания). Следует отметить, что, по-видимому, значения t_m исследуемых ИЖ (BMImPF₆ и BMImOTf) несколько ниже, чем указано в таблице, из-за более высоко-

го содержания примеси воды. Ранее для BMImBr было установлено [16, 17], что вода понижает t_m , так как играет роль пластификатора. Начальная стадия процесса замерзания визуально определяется, как образование твердой соли в зоне электродов кондуктометрической ячейки. Измеренная t_{fr} ИЖ значительно выше, чем температура стеклования, и более низкая, чем температура кристаллизации. Температуры замерзания, значения удельной электропроводности κ при некоторых температурах и значения эффективной энергии активации E_k удельной электропроводности, рассчитанные из полученных данных в двух температурных областях для исследуемых солей, сведены в таблице.

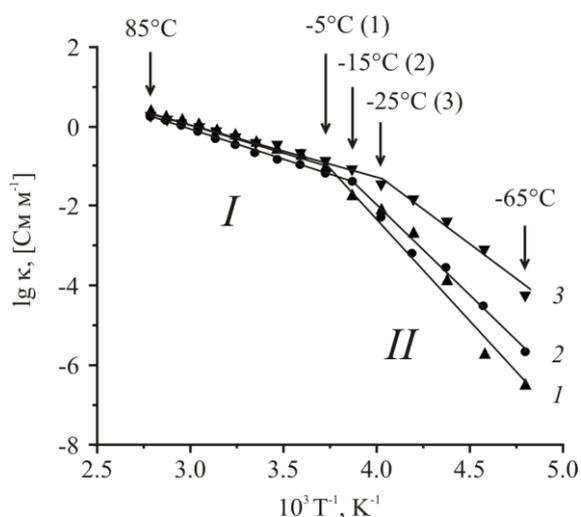


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности ионных жидкостей в координатах Аррениуса:

1 - BMImOTf, 2 - BMImPF₆, 3 - BMImN(Tf)₂

Fig. 1. Temperature dependencies of specific conductivities of ionic liquids in Arrhenius coordinates: 1 - BMImOTf, 2 - BMImPF₆, 3 - BMImN(Tf)₂

Как видно на рис. 1, линейность зависимости $\lg \kappa$ от T^{-1} при условном делении на два участка (I и II) соблюдается в широкой области температур. Первая область соответствует жидкому состоянию ИЖ и характеризуется близкими и относительно низкими значениями E_k (табл.) для незначительно обводненных BMImPF₆, BMImOTf и BMImN(Tf)₂, что согласуется с литературными данными [8]. Для второй температурной области значения E_k примерно в 3 раза превышают таковые, найденные для жидкого состояния, и зависят от природы аниона, как и в работе [8]. Тот факт, что изменение значения E_k происходит при температуре $t > t_{fr}$, свидетельствует о едином механизме удельной электропроводности в существенно переохлажденных расплавах и в полностью замерзшей ИЖ.

Полученные результаты показывают, что при подборе ИЖ с высокой электропроводностью

для применения в электрохимических устройствах необходимо ориентироваться на температуру плавления ИЖ.

«Электрохимическое окно». Наряду с электропроводностью, важным критерием выбора электролита для электрохимических устройств является его электрохимическая стабильность, то есть область потенциалов электрохимической устойчивости («электрохимическое окно», напряжение разложения). Значения этого параметра ионных жидкостей сопоставимы с таковым у ряда органических растворителей и составляют, в зависимости от сочетания катион-анион, 2-6 В [14]. Определение «электрохимического окна» обычно проводят методом циклической вольтамперометрии на инертном (платиновом или стеклоуглеродном) электроде при комнатной температуре. Однако, рассматривая электрохимическую стабильность электролита применительно к электрохимическим устройствам, в которых максимальная рабочая температура обычно не ниже 60-80°C, необходимо учитывать влияние температуры на скорость электродных процессов, как это, например, сделано в работе [2], где установлено, что на стеклоуглеродном и платиновом инертных электродах повышение температуры от комнатной до 90°C приводит к сужению «электрохимического окна» бис(фторсульфонилимида)1-этил-3-метилимидазолия ~ на 1 В. На рис. 2 показаны типичные циклические вольтамперограммы платинового электрода в исследуемых ИЖ, значения «электрохимического окна», измеренные в данной работе для трех ионных жидкостей, приведены в табл.1. Из этих данных следует, что повышение температуры от 25°C до 85°C приводит к незначительному сужению «электрохимического окна» BMImOTf и BMImN(Tf)₂ (~ на 0.2 В). В большей степени чувствительна к повышению температуры соль BMImPF₆, область потенциалов электрохимической устойчивости которой уменьшается ~ на 1.6 В.

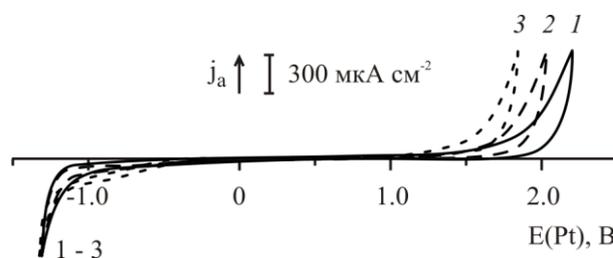


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы платинового электрода в ионной жидкости BMImOTf при температурах, °C: 1 - 25, 2 - 45, 3 - 85. Скорость развертки потенциала 5 мВ с⁻¹

Fig. 2. Cycle voltammograms of platinum electrode in BMImOTf ionic liquid at the temperatures, °C: 1 - 25, 2 - 45, 3 - 85. Sweep rate of potential is 5 mV s⁻¹

Напряжение искрения U_{sp} – напряжение, при котором на поверхности оксидированного анода появляются мелкие искры. Этот параметр особенно важен при разработке электролитов для оксидно-электролитических конденсаторов, так как определяет интервал рабочего напряжения изделия, и зависит от температуры, природы и концентрации электролита, его электропроводности, U_{sp} во всем интервале рабочих температур должно оставаться выше номинального рабочего напряжения [9]. Для индивидуальных ИЖ значения U_{sp} не определялись, но в работе [18] приводятся значения напряжения искрения в системе $Al|Al_2O_3|$ электролит для растворов на основе γ -бутиролактона, содержащих в качестве электролита ионные жидкости (до 25 масс.%) с малеат- и фталат-анионами. Напряжение искрения при 30°C находится в пределах 83–88 В при удельной электропроводности электролитов $1.1\text{--}1.4\text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ и снижается при увеличении электропроводности электролита, что согласуется с литературными данными [19]. В данной работе было измерено U_{sp} расплавленных при комнатной температуре солей $BMImOTf$, $BMImN(Tf)_2$ и $BMImPF_6$ (табл.). Измерения проведены для системы $Al|Al_2O_3|$ ионная жидкость при 20°C, и не была обнаружена корреляция между удельной электропроводностью и U_{sp} . По-видимому, в данном случае особую роль играют индивидуальные особенности процессов, протекающих на границе раздела фаз оксид|электролит [9]. Вместе с тем следует отметить, что для изученной группы ИЖ значение U_{sp} снижается с увеличением содержания примеси воды.

Формующая способность электролита.

Если разрабатывается электролит для оксидно-электролитических конденсаторов, то принимается во внимание такое его свойство, как формующая способность [9]. Поскольку при изготовлении ОЭК и его эксплуатации целостность диэлектрического оксидного слоя нарушается, очень важно, чтобы электролит обеспечивал подформовку алюминия при появлении дефектов оксидного слоя (срезов фольги, микротрещин). В наибольшей степени влияние содержания воды проявляется в электролитах для высоковольтных АОЭК. При изменении оптимального влагосодержания рабочего электролита, например, на основе γ -бутиролактона, заявленные параметры конденсатора не подтверждаются ($c_{H_2O} < 1.5\%$), либо существенно ухудшаются в процессе тренировки ($c_{H_2O} > 2.5\%$) [20].

**Форма анодных поляризационных кри-
вых** металлов является одним из критериев формующей способности электролита. Методом циклической вольтамперометрии было изучено элек-

трохимическое поведение алюминия с естественной оксидной пленкой в $BMImPF_6$, $BMImOTf$ и $BMImN(Tf)_2$. Тонкая (до 10 нм) естественная оксидная пленка на алюминии не предохраняет металл от окисления в исследуемых ИЖ (рис. 3). На анодной ветви циклических вольтамперограмм алюминиевого электрода наблюдаются волна тока, высота которой возрастает с увеличением скорости развертки потенциала и температуры. Сопряженная с анодной катодная волна тока на циклической вольтамперограмме отсутствует, что свидетельствует о необратимости анодного процесса. При анодной поляризации на электроде происходит формирование резистивного слоя продуктов электрохимического окисления алюминия, поэтому при повторном потенциодинамическом импульсе электрохимический отклик, соответствующий реакции окисления металла, в исследуемой системе отсутствует вплоть до потенциала, соответствующего реверсу. Подобное анодное поведение было установлено ранее [21] для ниобия и тантала в обводненной ионной жидкости – бромиде 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия ($BMImBr$). Как показали исследования, проведенные в $BMImPF_6$, плотность тока j анодной волны зависит от содержания воды: при увеличении c_{H_2O} от 0.1 до 0.3 мас. % значение j ($V=5\text{ мВ с}^{-1}$) возрастает более чем в 17 раз. По-видимому, анодный ток связан с электрохимическим формированием оксида алюминия по реакции:



а не с электрохимическим окислением примеси воды. Это заключение основано также на том, что: а) в отличие от анодного окисления воды, в последующем цикле сканирования потенциала анодный ток начинает возрастать лишь при потенциале, соответствующем изменению направления развертки в предыдущем цикле; б) электрохимическое окисление воды в ИЖ протекает квазиобратимо [22], а в рассматриваемых системах не наблюдается катодной волны тока, соответствующей анодному процессу. При многократном циклировании потенциала анодный процесс смещается в область более положительных потенциалов из-за возрастающей от цикла к циклу толщины пассивирующей пленки и, соответственно, падения потенциала в ней. Кроме того, формирующийся оксидный слой способствует увеличению перенапряжения катодного процесса и, таким образом, расширению электрохимического окна (например, в $BMImPF_6$ на 0.2–0.3 В в 10–20-м циклах) в катодном направлении. Аналогичное анодное поведение алюминия установлено и в других исследованных ионных жидкостях (рис. 3).

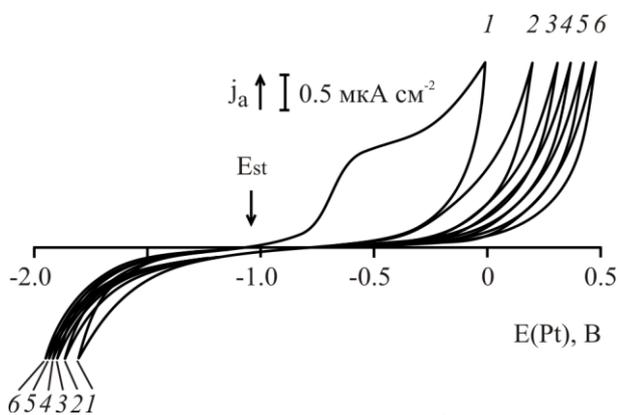


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы Al фольгового электрода в ионной жидкости $\text{VMImN}(\text{Tf})_2$. Температура 85°C , скорость развертки потенциала $10\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Цифры на рисунке соответствуют номеру цикла сканирования потенциала
Fig. 3. Cycle voltammograms of aluminium foil electrode in $\text{VMImN}(\text{Tf})_2$ ionic liquid. Temperature is 85°C , sweep rate of potential is $10\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Numbers at the figure correspond to numbers of cycles of potential sweep

ВЫВОДЫ

Изучение практически значимых физико-химических свойств трех ионных жидкостей – гексафторфосфата, трифторметансульфоната и бис(трифторметилсульфонил)имида 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия показало, что:

- в исследуемых ИЖ в присутствии примеси воды в указанном количестве на алюминиевом аноде формируется оксидная пленка, что характеризует хорошую способность электролита к устранению дефектов диэлектрического слоя ОЭК, при этом возможна корректировка содержания воды в сторону увеличения до концентрации насыщения 0.37 мас.%, 3.33 мас.% и 0.44 мас.% ($t=23^\circ\text{C}$), соответственно, для VMImPF_6 , VMImOTf и $\text{VMImN}(\text{Tf})_2$;

- исследуемые ИЖ могут быть применены в низковольтных (до 150 В) ОЭК;

- у трифторметансульфоната и бис(трифторметилсульфонил)имида 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия сужение «электрохимического окна» при повышении температуры от 25 до 85°C составляет не более 10%, что делает эти ИЖ более предпочтительными в использовании, чем гексафторфосфат 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия;

- применение исследованных индивидуальных ИЖ целесообразно в емкостных накопителях энергии, проектируемых для работы при температурах не ниже минус 5 - 15°C .

Благодарим руководство ОАО «Элеконд» (г. Сарапул, Удмуртская республика) за предоставленную возможность проведения кондуктометрических исследований в области крайне низких температур.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-00521

ЛИТЕРАТУРА

1. Serizawa N., Seki S., Tsuzuki S., Hayamizu K., Umebayashi Y., Takei K., Miyashiro H. // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. N 9. P. A1023-A1030.
2. Best A.S., Bhatt A.I., Hollenkamp A.F. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. N 8. P. A903-A911.
3. Kurig H., Vestli M., Jañnes A., Lust E. // Electrochem. Solid-State Lett. 2011. V. 14. N 8. P. A120-A122.
4. Yuyama K., Masuda G., Yoshida H., Sato T. // J. Power Sources. 2006. V. 162. N 10. P. 1401-1408.
5. Ue M., Takeda M., Toriumi A., Kominato A., Hagiwara R., Ito Y. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. N 4. P. A499-A502.
6. Largeot C., Taberna P.L., Gogotsi Y., Simona P. // Electrochem. Solid-State Lett. 2011. V. 14. N 12. P. A174-A176.
7. Chen J., David L., Officer D.L., Pringle J.M., MacFarlane D.R., Too C.O., Wallace G.G. // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. V. 8. N 10. P. A528-A530.
8. McEwen A.B., Ngo H.L., LeCompte K., Goldman J.L. // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. N 5. P. 1687-1695.
9. Закгейм Л.Н. Электролитические конденсаторы. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1963. 284 с.; Zakgeym L.N. Electrolytic capacitors. M-L.: Gosenergoizdat. 1963. 284 p. (in Russian).
10. Galinski M., Stepniak I. // J. Appl. Electrochem. 2009. V. 39. N 10. P. 1949-1953.
11. Ue M., Takeda M., Takahashi T., Takehara M. // Electrochem. Solid-State Lett. 2002. V. 5. N 6. P. A119-A121.
12. Гришина Е.П., Владимиров Т.В., Раменская Л.М., Шиловский К.С. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 2. С. 247-251; Grishina E.P., Vladimirova T.V., Ramenskaya L.M., Shilovskiy K.S. // Elektrokhimiya. 2007. V. 43. N 2. P. 247-251 (in Russian).
13. Alwitt R.S., Liu Y. // Passive Component Industry. 2000. July/August. P. 14-24.
14. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH. 2002. 364 p.
15. Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Пименова А.М., Раменская Л.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 103-106; Grishina E.P., Kudryakova N.O., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 103-106 (in Russian).
16. Раменская Л.М., Гришина Е.П., Пименова А.М., Груздев М.С. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 7. С. 1246-1251; Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Pimenova A.M., Gruzdev M.S. // Zhurn. Phys. Khimii. 2008. V. 82. N 7. P. 1246-1251.
17. Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Gruzdev M.S., Kraeva O.V. // J. Molec. Liq.. 2013. V. 117. N 1. P. 267-272.
18. Song Y., Zhu X., Wang X., Wang M. // J. Power Sources. 2006. V. 157. N 1. P. 610-615.
19. Ikonopisov S. // Electrochim. Acta. 1977. V. 22. N 7. P. 1077-1082.
20. Волков С.В. Рабочие электролиты на основе гамма-бутиролактона для алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов. Дис. ... к.т.н. Иваново. 2012. 175 с.; Volkov S.V. Working electrolytes based on gamma-butyrolactone for aluminum oxide electrolytic capacitors. Candidate dissertation for technical science. 2012. 175 p. (in Russian).
21. Гришина Е.П., Раменская Л.М., Пименова А.М. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 2. С. 230-234; Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Pimenova A.M. // Elektrokhimiya. 2008. V. 44. N 2. P. 230-234 (in Russian).
22. Гришина Е.П., Пименова А.М., Раменская Л.М., Краева О.В. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 11. С. 1352-1357; Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M., Kraeva O.V. // Elektrokhimiya. 2008. V. 44. N 11. P. 1352-1357 (in Russian).

УДК 546.88 + 621.795.3

М.К. Котванова, С.С. Павлова, Н.Н. Ефремова

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ОКСИДНЫХ БРОНЗ ТИТАНА, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА КАК КОМПОНЕНТЫ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ(Югорский государственный университет)
e-mail: kotvanova@mail.ru

Получены электропроводящие наноматериалы на основе оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механохимическим взаимодействием. Разработан способ повышения коррозионной стойкости электропроводящих деталей и узлов машин за счет нанесения защитных покрытий, содержащих нанопорошки оксидных бронз.

Ключевые слова: наноматериалы, оксидные бронзы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механохимическое взаимодействие, коррозионная стойкость, электрическая проводимость

Проблема борьбы с коррозией металлов – одна из важнейших в мировой экономике. Большинство деталей и узлов машин выполняется из нелегированных сталей, которые необходимо защищать от коррозионного разрушения путем нанесения различных защитных и защитно-декоративных покрытий. Особо проблемным звеном машин являются подвижные электропроводящие узлы, для защиты которых используются органические смазки, требующие постоянной замены. Целью настоящей работы явилось получение наноматериалов на основе оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама и их использование в качестве защитных покрытий для повышения коррозионной стойкости деталей машин.

Оксидные бронзы представляют собой фазы внедрения, образование которых обусловлено перестройкой кристаллической структуры базисного оксида за счет внедрения атомов щелочного металла в слои, каналы или пустоты его структуры. В настоящее время оксидные бронзы переходных металлов находят широкое применение благодаря своим каталитическим, электрохромным, электрическим свойствам, химической инертности и термостойкости. В то же время на пути практического применения этих соединений возникают трудности, связанные со сложным аппаратным оформлением и большими энергозатратами при синтезе, а также с проблемой их получения в виде высокодисперсных порошков с

минимальной дефектностью кристаллов и возможностью регулирования их гранулометрического состава.

Предлагаемые в настоящей работе методы характеризуются экспрессностью и малыми энергозатратами. Оксидные бронзы получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВ-синтез) и механохимическим взаимодействием исходных компонентов. Процесс образования оксидных бронз заключается в частичном восстановлении атомов переходного металла в его высшем оксиде. В качестве восстановителей нами использовались иодиды щелочных металлов. Получение оксидных бронз термодинамически затруднено, поскольку эти соединения являются эндотермическими (характеризуются положительными энтальпиями образования). Очевидно, что СВ-синтез требует введения в систему некоторой экзотермической смеси.

В основу СВ-синтеза (на примере оксидной бронзы $K_{0,06}TiO_2$) была положена реакция

$$2CuO + TiO_2 + Ti + 0,12KI \rightarrow 2K_{0,06}TiO_2 + 2Cu + 0,06I_2.$$

В шихту, содержащую $TiO_2 + KI$, вводили экзотермическую смесь $CuO + Ti$ [1]. Возможность протекания СВ-синтеза оценивали, рассчитывая энтальпии и адиабатические температуры реакций (табл. 1).

Влияние состава шихты на выход продукта контролировали методом рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro Philips, Cu-анод). На

рис. 1 представлены математически обработанные рентгенограммы продуктов реакций с различным составом шихты. Показано, что оптимальным условиям СВ-процесса отвечает состав $\text{CuO}:\text{Ti}:\text{TiO}_2:\text{KI} = 1:1:0,5:0,2$.

Таблица 1

Термодинамический анализ реакций СВ-синтеза
Table 1. Thermodynamic analysis of SHS-reactions

Мольное соотношение компонентов $\text{CuO}:\text{Ti}:\text{TiO}_2:\text{KI}$	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	$T_{\text{ал}}$, °C	Результат
0:1:0,5:0,2	+2,5	-	Реакция не протекает
1:1:0,5:1	-2650	2400	Избыток KI в продуктах (по данным РФА)
1:1:0,5:0,2	-2650	2500	Оптимальные условия
0,8:1:0,5:0,2	-1580	2000	Требуется нагревание
1,2:1:0,5:0,2	-2900	3150	Взрыв

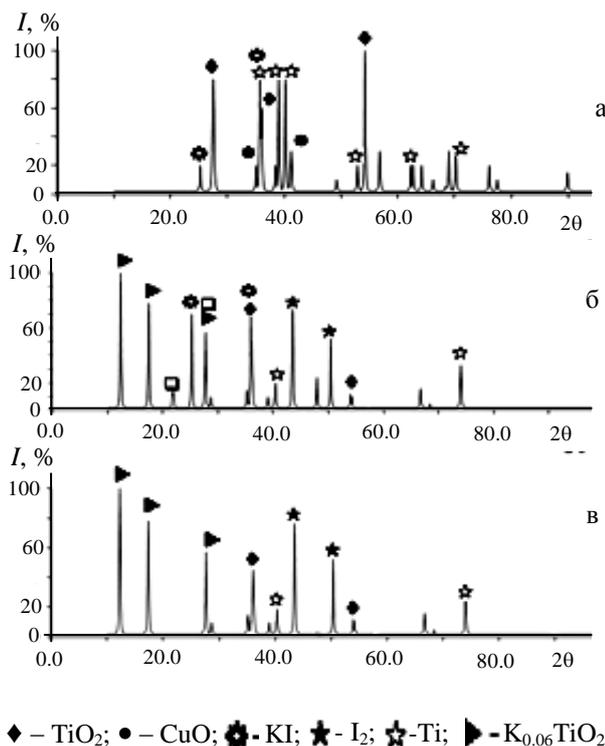
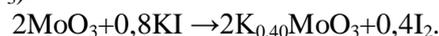


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов СВ-синтеза для различных составов исходной шихты: а – $\text{CuO}:\text{Ti}:\text{TiO}_2:\text{KI}=1:1:1:0,2$; б – $\text{CuO}:\text{Ti}:\text{TiO}_2:\text{KI}=1:1:0,5:1$; в – $\text{CuO}:\text{Ti}:\text{TiO}_2:\text{KI}=1:1:0,5:0,2$
Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of SHS-products for different compositions of initial mixes: а – $\text{CuO}:\text{Ti}:\text{TiO}_2:\text{KI}=1:1:1:0,2$; б – $\text{CuO}:\text{Ti}:\text{TiO}_2:\text{KI}=1:1:0,5:1$; в – $\text{CuO}:\text{Ti}:\text{TiO}_2:\text{KI}=1:1:0,5:0,2$

После обработки СВ-продуктов водой и этанолом нами получены порошковые материалы, содержащие 80-95% оксидной бронзы и 5-20% оксида переходного металла. В дальнейшем нами

показано, что присутствие в исследуемом материале небольших количеств оксида переходного металла не ухудшает его антикоррозионных свойств.

В последние годы многие авторы при проведении твердофазного неорганического синтеза стали прибегать к методам механоактивации [2, 3]. Особенно часто механоактивацию рекомендуют в качестве предварительной стадии СВ-синтеза. В нашем случае первая же попытка механоактивации шихты на планетарной мельнице АГО-3 показала, что одновременно с механоактивацией имеет место химическое взаимодействие компонентов шихты. Мы называем его механохимическим взаимодействием. Нами показано, что основными факторами, определяющими возможность механохимического взаимодействия реагентов и получения наноматериалов, являются мощность измельчающего аппарата, состав шихты и время синтеза. В основу механосинтеза была положена реакция (на примере оксидной бронзы $\text{K}_{0,40}\text{MoO}_3$):



В качестве измельчающих агрегатов использованы шаровая мельница марки МЛ-1м, планетарные мельницы АГО-2У и АГО-3. Характеристики измельчающих агрегатов, а также состав продуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние мощности измельчающего аппарата на состав и размер частиц
Table 2. Influence of power of the mill on the composition and size of particles

Установка	Мощность, Вт	Состав продукта	Размер, нм
АГО-3	1900	$\text{K}_{0,40}\text{MoO}_3$, I_2 , KI , MoO_3	40 ± 10
АГО-2У	900	KI , MoO_3	50 ± 10
МЛ-1м	100	KI , MoO_3	300 ± 30

В случае применения планетарной мельницы АГО-3 с мощностью 1900 Вт действительно протекает механохимическое взаимодействие. В других случаях в аппаратах с меньшей мощностью измельчаемые тела не получают энергии, достаточной для разрыва химических связей. По мере увеличения времени синтеза уменьшается содержание исходных компонентов шихты и увеличивается доля продукта. Оптимальной продолжительностью синтеза оказалось время 400 с.

Влияние состава шихты на выход продукта иллюстрирует рис. 2, на котором представлены математически обработанные рентгенограммы исходных веществ и продуктов.

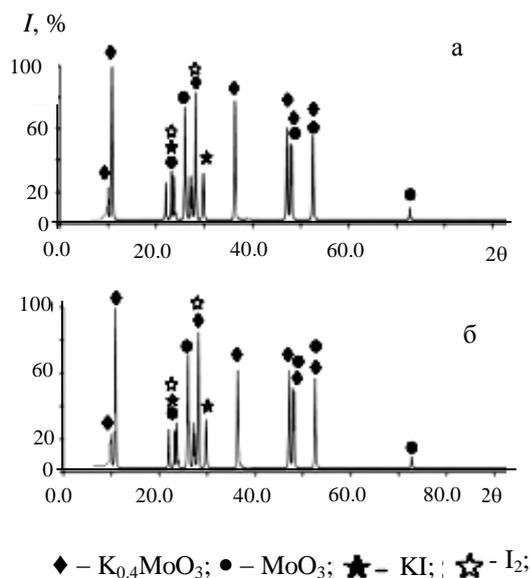


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов механохимического взаимодействия для различных составов исходной шихты:

а – MoO₃:KI=1:0,8; б – MoO₃:KI=1:0,4

Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of products of the mechanochemical interaction for different compositions of initial mixes:

а – MoO₃:KI=1:0,8; б – MoO₃:KI=1:0,4

Избыток какого-либо исходного компонента в составе шихты загрязняет конечный продукт, оптимальный состав шихты – строго стехиометрический состав.

Нами получены вещества, составы которых приведены в табл. 3. Параметры ячейки, рассчитанные для каждого из полученных веществ с использованием пакета программного обеспечения PDWin, удовлетворительно совпали с литературными данными.

Таблица 3

Составы полученных веществ

Table 3. The compositions of obtained substances

Вещество	Способ получения
K _{0,06} TiO ₂	СВ-синтез
K _{0,12} TiO ₂	СВ-синтез, механохимическое взаимодействие
K _{0,1} MoO ₃	Механохимическое взаимодействие
K _{0,40} MoO ₃	Механохимическое взаимодействие
Na _{0,04} WO ₃	Механохимическое взаимодействие
Na _{0,10} WO ₃	СВ-синтез, механохимическое взаимодействие
Na _{0,3} WO ₃	Механохимическое взаимодействие
Na _{0,36} WO ₃	СВ-синтез
Na _{0,50} WO ₃	СВ-синтез
K _{0,20} WO ₃	СВ-синтез

Микрофотографии кристаллов оксидных бронз получали на сканирующем электронном

микроскопе «VEGA II LMU» фирмы «TESCAN» с использованием программного комплекса «Vega TC» (рис. 3). Морфология кристаллов демонстрирует особенности их кристаллической структуры. Так, кристаллы оксидной бронзы K_{0,1}MoO₃ со слоистой структурой имеют пластинчатую форму с толщиной пластин порядка 10 нм. Каркасные K_{0,06}TiO₂ и Na_{0,04}WO₃ образуют наностержни с линейными размерами порядка 50 нм.

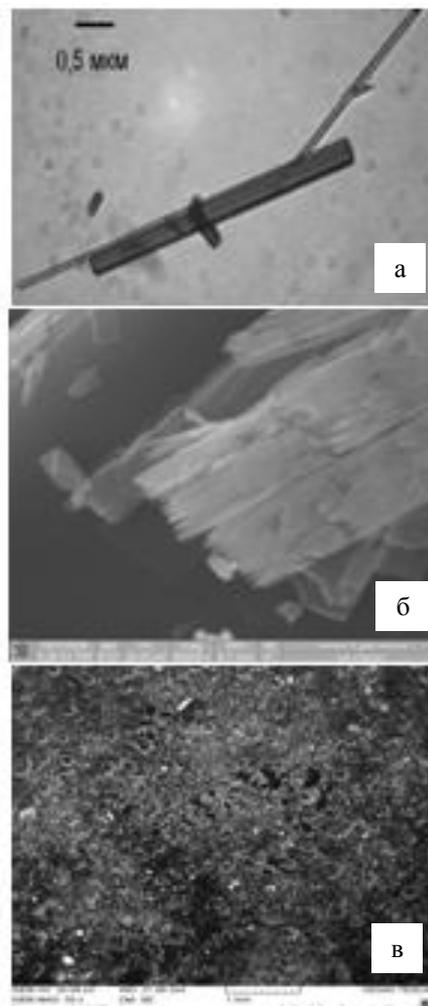


Рис. 3. Микрофотографии кристаллов: а – K_{0,06}TiO₂;

б – K_{0,1}MoO₃; в – Na_{0,04}WO₃

Fig. 3. Microphotos of crystals: а – K_{0,06}TiO₂; б – K_{0,1}MoO₃; в – Na_{0,04}WO₃

Результаты определения гранулометрического состава частиц представлены на гистограммах (рис. 4), полученных путем анализа изображений на микрофотографиях с помощью программы «Видеотест – Структура 5,0».

Наибольший выход наноразмерных частиц – более 80 % с размером менее 100 нм достигается при механохимическом синтезе. При использовании СВ-синтеза получают кристаллы с менее равномерным распределением гранулометрического состава.

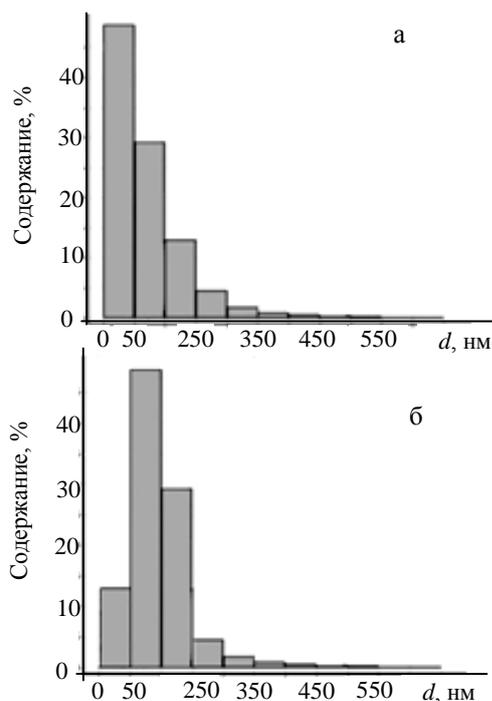


Рис. 4. Гистограммы распределения гранулометрического состава кристаллов: а – $\text{Na}_{0,04}\text{WO}_3$ (механохимическое взаимодействие); б – $\text{Na}_{0,36}\text{WO}_3$ (СВ-синтез)
 Fig. 4. Histograms of the distribution of grain size of crystals: а – $\text{Na}_{0,04}\text{WO}_3$ (mechano-chemical interaction); б – $\text{Na}_{0,36}\text{WO}_3$ (SHS)

Антикоррозионные покрытия получали плазмотронным ламинарным напылением полученных нами нанодисперсных порошков оксидных бронз (установка ПЛМВ 1500 с межэлектродными вставками). Толщина покрытия составляла 60-80 нм. Коррозионную стойкость покрытий оценивали по ГОСТ 9.308-85, метод 1 для покрытий металлического типа (табл.4). Тест показал высокую коррозионную стойкость покрытий.

Кроме того, качество покрытия оценивали по результатам испытаний на следующие эксплуатационные свойства: адгезию (ГОСТ 15140-78, метод №2), прочность при изгибе вокруг цилиндрического стержня (ГОСТ Р 52740-2007, прибор типа 1), прочности при ударе (ГОСТ 4765-73, прибор типа У-1), истирание (ГОСТ 20811-75), стойкость к статическому воздействию жидкостей (ГОСТ 9.403-80, метод А). Во всех случаях покрытие не ухудшает эксплуатационных свойств деталей, при этом не уменьшается их электропроводность.

Кафедра химии

Таблица 4
Коррозионная стойкость образцов стали 14X17H2
Table 4. The corrosive resistance of samples of steel 14X17H2

Образец	Без покрытия	С покрытием
Тип коррозии	Коррозия пятнами	Коррозия пятнами
Распределение коррозии	Неравномерно распределенное коррозионное поражение	Неравномерно распределенное коррозионное поражение
Степень поражения поверхности (%) за 96 часов	20±3	1,0±0,2
Время достижения допустимой (заданной) степени поражения (ч) (30%)	130±2	900±2

Удельная электропроводность, измеренная четырехзондовым методом на образце оксидной бронзы $\text{K}_{0,12}\text{TiO}_2$, полученном напылением на тефлоновую подложку, составила $0,079 \pm 0,002 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таким образом, в результате работы были получены наноразмерные электропроводящие кристаллы оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама СВ-методом и методом механохимического взаимодействия. Кроме того, в работе предложен способ повышения коррозионной стойкости деталей машин путем нанесения защитных покрытий, содержащих нанопорошки оксидных бронз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котванова М.К., Павлова С.С., Ефремова Н.Н. // Полз. Вестник. 2010. № 1. С. 207-209;
 Kotvanova M.K., Pavlova S.S., Efremova N.N. // Polz. Vestnik. 2010. N 1. P. 207-209 (in Russian)
2. Хороненкова С.В., Чеканова А.Е., Еремина А.Е. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. Т. 45. № 2. С. 107-111;
 Khoronenkova S.V., Chekanova A.E., Eremina A.E. // Vest. Moscow University. Ser 2. Khimiya. V. 45. N 2. P. 107-111 (in Russian).
3. Urretavizcaya G., Tonus F., Gaudin E., Bobet J.-L., Castro F.J. // J. Solid State Chem. 2007. N 180. P. 2785-2789.

А.С. Кручинин, М.П. Цыганков

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ КОНСОЛИДАЦИЯ ДАННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ВЫХОДА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: cigg@rambler.ru, sashadima85-86@yandex.ru*Рассматриваются вопросы консолидации статистических данных измерения выхода технического углерода. Предлагается универсальный способ оценки зависимости выхода от свойств используемого сырья для различных марок технического углерода.***Ключевые слова:** технический углерод, распределение сырья, сырьевая смесь, оптимизация, статистические данные, параметрическая консолидация данных, регрессионная зависимость

В [1] выявлены особенности решения задачи двухуровневой оптимизации управления смешением углеводородных компонентов параллельно производимых марок технического углерода. Установлено, что эффект оптимизации существенно образом определяется зависимостью выхода B продукта каждого вида от индекса корреляции I_k сырьевой смеси, характеризующего степень ароматизованности сырья.

Основные исследования влияния I_k на качество и выход получаемого из него технического углерода были проведены в 70-90-х гг. [2–3], и до настоящего момента установленные закономерности не подвергались пересмотру. Согласно данным [2–4], выход технического углерода монотонно нарастает с ростом индекса корреляции (рис. 1).

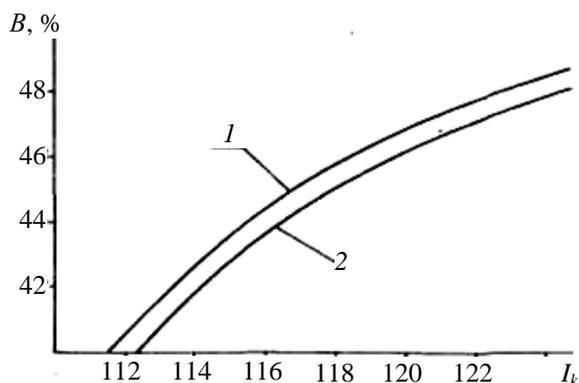


Рис. 1. Зависимость выхода технического углерода ПМ-105 от индекса корреляции сырья: 1 - для реактора МРС 100/1500; 2 - для циклонного реактора

Fig. 1. Dependence of the yield of carbon black PM-105 on an index of correlation of raw materials: 1 - for reactor MRS 100/1500; 2 - for the cyclonic reactor

При решении задачи оптимизации зависимость $B=f(I_k)$ в [1] принималась линейной. Это оказывается верным лишь для узкого диапазона изменения I_k . Поэтому далее с учетом характера нелинейности (рис 1) [2], выполняется формали-

зация такой зависимости для оптимизации составов и количества различных сырьевых смесей сырья при производстве продукции каждой марки.

Качественный характер нелинейности функции $B=f(I_k)$ сохраняется для промышленных условий производства. Выход технического углерода быстро нарастает с ростом показателя ароматизованности сырья только в области низких значений этого показателя, а в области его высоких значений наблюдается тенденция к насыщению. Так рост индекса корреляции сырья от 120 до 125 единиц обеспечивает повышение выхода технического углерода П-245 на 1,2 – 1,5 % [2], в то время как в области значений 112–116 – на 4%.

Таким образом, чувствительность dB/dI_k выхода B к I_k падает с ростом последнего. Однако данные авторов [2–4] отражают лишь общие представления о характере влияния качества сырья на технико-экономические показатели процессов производства и не опираются на его статистическое исследование в условиях промышленной эксплуатации. Эмпирическая проверка таких представлений должна базироваться на анализе статистических данных о параметрах работы объекта исследования.

В промышленном производстве выход оценивается тремя способами.

Первый опирается на данные балансовых испытаний, проводящихся, в основном, для проверки эффективности технологических нововведений и экономических показателей производства. Такие испытания проводятся редко и их результаты могут быть получены лишь за достаточно длительный промежуток времени, в течение которого составы сырьевых смесей, так же как и режимы технологических процессов могут неоднократно меняться, нарушая чистоту эксперимента.

Согласно второму способу, сбор информации осуществляется по имеющимся данным об отгрузке технического углерода каждой из марок.

Должны рассматриваться периоды использования для их производства сырьевых смесей с идентичными показателями качества. Понятно, что с точки зрения объема поступающей информации этот способ является наиболее предпочтительным, так как сведения об отгрузке и показателях качества сырья являются обязательными для текущего контроля и архивирования на любом предприятии. Однако при оценке выхода для конкретной марки технического углерода предполагается выявление границ интервала его производства в идентичных условиях (по свойствам сырья, характеристикам технологической линии, значениям параметров технологического режима). С этим связаны следующие недостатки контроля:

а) наличие переходного режима при изменении марки производимой продукции. Продукция, не отвечающая требованиям качества, направляется на утилизацию (сжигание) или на смешивание с другими марками, для которых результат смешивания по этим требованиям оказывается удовлетворительным;

б) подмешивание к техническому углероду, направляемому на отгрузку, части ранее произведенной продукции, не отвечающей требованиям к показателям качества, таким образом, чтобы показатели полученного продукта удовлетворяли этим требованиям;

в) возможная смена сырьевого резервуара в течение периода производства технического углерода одной марки. Хотя имеются возможности управления показателями качества сырья путем смешения его компонентов на стадии приготовления, подготовить полностью идентичные по показателям качества сырьевые смеси не удается.

Задача оценивания параметров выхода и производительности еще более осложняется при переходе на другой вид сырья (отличие индекса корреляции на 5 – 20 единиц). Возникающий переходный процесс приводит к изменению технологического режима производства продукта и корректировке показателей качества.

По третьему способу традиционно используется отраслевая методика (разработанная еще в 1960-70-х гг.) для расчета значения B по анализу состава проб газовой фазы аэрозоля [5], получаемого в реакторах производства, которая и по настоящее время применяется в качестве факультативной оценки эффективности работы реакторов производства средствами экспресс-анализа. Такая оценка выхода наиболее оперативна. Но она является косвенной и вычисляется путем решения системы уравнений материальных балансов элементов в компонентах, вводимых и выводимых из реактора. Достоверность имеющихся отраслевых

методик контроля выхода по результатам этого анализа сомнительна, потому что получаемые таким образом значения B оказываются завышенными как по отношению к данным балансовых испытаний, так и данным отгрузки продукции потребителям.

На рис. 2 приведены примеры данных девятимесячных наблюдений за значениями выхода B технического углерода различных марок по результатам газового анализа и по результатам отгрузки продукции, отобранные в периоды постоянства показателей качества сырья при параллельных замерах отгрузки и выполнении анализов состава отходящих газов реакторного процесса.

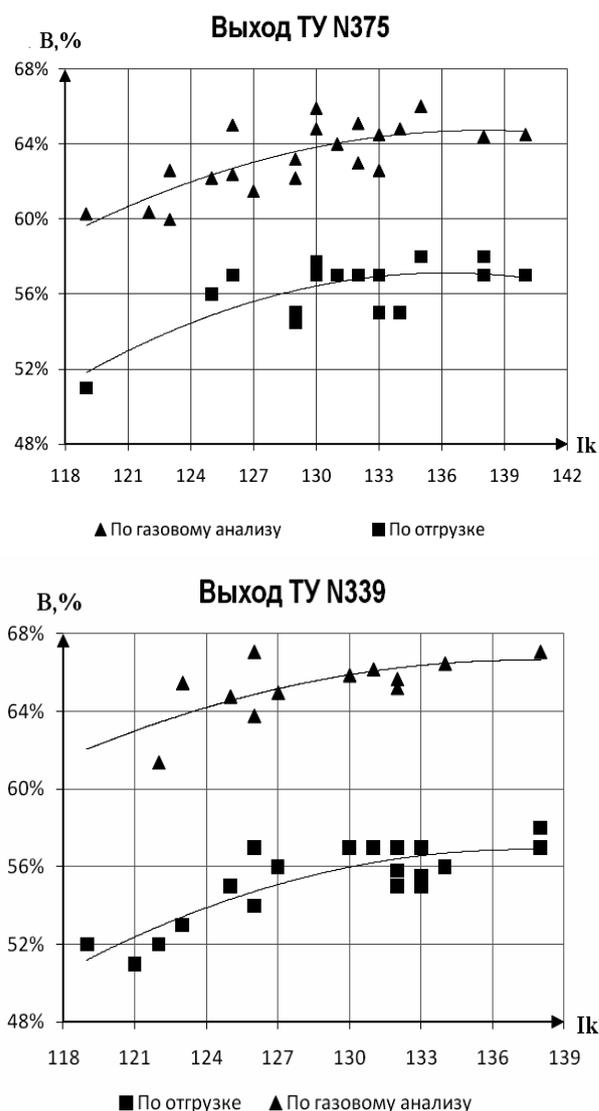


Рис. 2. Пример статистических данных по значению выхода ТУ марок N375 и N339 от индекса корреляции
Fig. 2. The example of the statistical data on yield value of N375 and N339 marks of TC on the correlation index

На основании предварительного визуального сопоставления эмпирических зависимостей с данными, приводящимися в литературе, можно

прийти к выводу о том, что функции $B=f(I_k)$ во всех случаях монотонно нарастают, асимптотически приближаясь к уровню насыщения, причем характер изменения производной dB/dI_k в каждом из этих случаев аналогичен.

Различия зависимостей $B=f(I_k)$ проявляются, прежде всего, их смещением по отношению друг к другу, которое далее полагаем постоянной величиной по I_k , равной разности между соответствующими значениями линий трендов для каждого из их наборов экспериментальных значений $B=f(I_k)$.

С учетом сказанного, целесообразным представляется объединение статистических данных с целью повышения точности и надежности результатов контроля.

Попытки аппроксимации этих данных квадратичной: $B = K_1 + K_2 I_k + K_3 I_k^2$, или полиномиальной зависимостью более высокого порядка на базе стандартных методик регрессионного анализа встроенными средствами пакетов Microsoft Excel, Matlab и др. приводят к выводу о несоответствии полученного характера линий тренда представлениям об асимптотическом характере зависимости $B=f(I_k)$. Поэтому далее для построения регрессионных зависимостей используется выражение:

$$B=f(I_k)=\frac{K_1+K_2 \cdot I_k}{1+K_3 \cdot I_k} \quad (1)$$

Оно удовлетворяет условиям асимптотичности:

$$\lim_{I_k \rightarrow \infty} f(I_k) = K_2 / K_3 = \text{const},$$

и монотонности уменьшения

$$\frac{df(I_k)}{dI_k} = \frac{K_2 - K_1 \cdot K_3}{(1 + K_3 \cdot I_k)^2}$$

по I_k с ростом I_k (при $K_2 > K_1 \cdot K_3$).

Для получения оценок вектора коэффициентов это выражение приводится к виду линейному по $K_i, (i \in \{1, 2, 3\})$: $B = K_1 + K_2 \cdot I_k - K_3 \cdot I_k \cdot B$.

Значения переменных B и I_k далее удобно нормировать:

$$B_n = \frac{B - B_{\text{ср}}}{B_{\text{max}} - B_{\text{min}}}; I_{\text{кн}} = \frac{I_k - I_{\text{к ср}}}{I_{\text{кmax}} - I_{\text{кmin}}},$$

где $B_{\text{ср}}$ – среднее значение выхода технического углерода в соответствующей группе статистических данных; $B_{\text{max}}, B_{\text{min}}$ и $I_{\text{кmax}}, I_{\text{кmin}}$ – максимальные и минимальные значения выхода и индекса корреляции, $I_{\text{к ср}}$ – среднее значение I_k по всей совокупности экспериментального материала.

Результатом нормирования является выражение:

$$B_n = k_1 + k_2 \cdot I_{\text{кн}} - k_3 \cdot I_{\text{кн}} \cdot B_n \quad (2)$$

В силу линейности операции нормирования оно изменяет лишь интерпретацию значений

коэффициентов K_i без нарушения вида выбранного характера зависимости.

Для нормированных переменных отыскивается оптимальная (по критерию минимума суммы квадратов отклонений расчетных значений B_n от экспериментальных) оценка вектора коэффициентов k :

$$K = (x^T \cdot x)^{-1} \cdot x^T \cdot B_n. \quad (3)$$

Матрица x , согласно выражению (2), должна составляться по правилу:

$$x_i = [1_i \quad I_{\text{кн}i} \quad -I_{\text{кн}i} \cdot B_{ni}],$$

где i – номер строки в нормированной таблице экспериментальных значений I и B .

Результаты аппроксимации для группы рассчитываются по формуле:

$$B = \frac{k_1 + k_2 \cdot I_{\text{кн}}}{1 - k_3 \cdot I_{\text{кн}}} \cdot (B_{\text{max}} - B_{\text{min}}) + B_{\text{ср}}, \quad (4)$$

Согласно принятой гипотезе относительно характера смещения отдельных групп данных по маркам технического углерода, а также групп измерений по отгрузке и газовому анализу, модель данных для каждой группы (4) можно представить в виде:

$$B_j = \frac{k_1 + k_2 \cdot I_{\text{кн}}}{1 - k_3 \cdot I_{\text{кн}}} \cdot (B_{\text{max}} - B_{\text{min}}) + B_{\text{ср}j}, \quad (5)$$

где j – номер группы.

Пример консолидации экспериментальных данных путем смещения на величину $\Delta B_{\text{ср}}$ результатов измерения выхода по газовому анализу по отношению к результатам измерения выхода по отгрузке изображен на рис. 3.

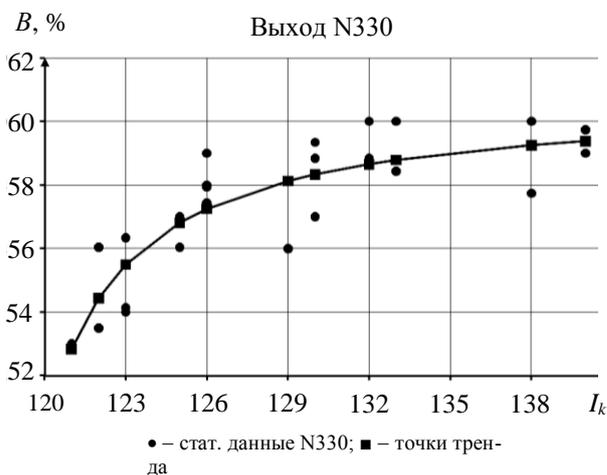


Рис. 3. Совмещенные статистические данные по отгрузке и газовому анализу зависимости выхода от индекса корреляции для марки ТУ N330

Fig. 3. The combined statistical data on shipment and the gas analysis of dependence of the yield on an index of correlation for N330 mark of TC

Обобщая полную совокупность групп имеющихся статистических данных по маркам технического углерода, получаем единое корреля-

ционное поле (рис. 4). Смещение отдельных групп (корреляционных полей) выполняется на величины $\Delta B_{срj}$ относительно общего среднего $B_{ср}$ по всем группам измерений.

Оптимальные значения коэффициентов линии трендов находятся по методу наименьших квадратов, согласно выражению (3).

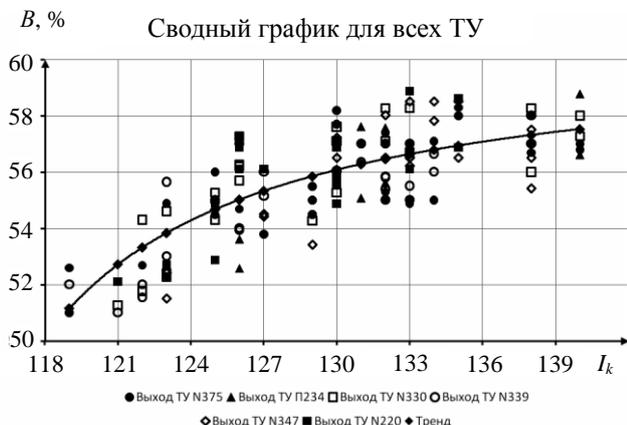


Рис. 4. Совмещенная совокупность статистических данных для всех марок ТУ, отобранных для статистического анализа
Fig. 4. The combined set of statistic data for all marks of TC selected for statistic analysis

Оценки первого приближения коэффициентов k_i , найденные с использованием (3), и оценки $B_{срj}$ далее уточняются минимизацией суммы квадратов отклонений расчетных значений B_j (4) от измеренных. Поскольку выражения (4) нелинейны по коэффициентам k_i , используется алгоритм прямого сканирования.

В результате получается единая параметризованная регрессионная зависимость:

$$B_j = B = f(I_{кн}, B_{срj}) = \frac{0.0424 + 0.616 \cdot I_{кн}}{1 + I_{кн}} (0.589 - 0.5) + B_{срj},$$

которая может быть использована далее для оптимизации производства технического углерода.

Согласно предположению относительно характера зависимостей (4), остаточные дисперсии по группам измерений и всей совокупности данных должны быть однородны. Для проверки используем критерий Фишера. Для этого находим оценки S_j дисперсии распределения данных относительно линий тренда для каждой марки в отдельности, для всех групп и для всей совокупности по формуле:

$$S_j = \sum_i (\varepsilon_{ji}^2) / (n_j - a),$$

где ε_{ji} – значение разности между соответствующими точками экспериментальных данных в j -ой группе и линией тренда; n_j – количество экспериментальных данных в группах и во всей совокупности

Кафедра кибернетики

ности; a – потери степеней свободы на коэффициенты линий тренда, включая постоянные смещения между марками.

Далее из рассчитанного находим отношение худшего значения дисперсии к лучшему и сравниваем с соответствующим значением критерия Фишера для заданного уровня значимости, расчетное значение должно быть меньше значения этого критерия.

С учетом степеней свободы имеем худшее значение дисперсии для марки П234 равное 0,212, а лучшее для марки N347 равное 0,135. Получаем $F_{расч} = 1,57$. Оно меньше табличного значения критерия Фишера для 5% уровня значимости $F = 2,46$, следовательно, дисперсии различаются статистически незначимо, и выборки можно объединить.

Таким образом, на базе анализа статистических данных в производстве технического углерода показано, что их параметрическая консолидация по различным видам продукции позволяет построить единую форму зависимости выхода продукта j -ой марки $B_j = f(I_k) + b_j$ от показателя качества сырья I_k в широком диапазоне изменения последнего. Точность оценок коэффициентов этой модели выше, чем точность оценок получаемых для каждой марки технического углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Цыганков М.П., Кручинин А.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 51. Вып. 3. С. 137–138;
Tsygankov M. P., Kruchinin A.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. T. 51. N 3. P. 137–138 (in Russian).
2. **Цеханович М.С., Сурувикин В.Ф.** // Проблемы получения и эффективного использования сырья для производства технического углерода. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1991. С. 4–10;
Tseckhanovich M.C., Surovikin V.F. // Problems of production and an effective utilization of raw materials for manufacture of carbon black. М.: TSNITEneftekhim. 1991. P. 4–10 (in Russian).
3. **Гюльмисарян Т.Г., Гилязетдинов Л.П.** Сырье для производства печных саж. М.: Химия. 1975. 157 с.;
Gulmisaryan T.G., Gilyazetdinov L.P. Raw material for production of furnace blacks. М.: Khimiya. 1975. P. 157 (in Russian).
4. **Шурупов С. В.** Закономерности образования дисперсного углерода при изотермическом пиролизе углеводородного сырья. Автореф. дис... д.т.н. Москва. 2001 г.;
Shurupov S. V. Regularities of formation of disperse carbon at isothermal pyrolysis of hydrocarbonic raw materials. Extended abstract of doctor dissertation for technical science. Moscow. 2001 (in Russian).
5. **Зуев В.П., Михайлов В.В.** Производство сажи. М.: Химия. 1970. 318 с.;
Zuev V.P., Mikhaiylov V.V. Production of carbon-black. М.: Khimiya. 1970. 318 p. (in Russian).

А.И. Балунув, **В.П. Майков****РАСЧЕТ СОСТАВОВ ПРОДУКТОВЫХ ПОТОКОВ СЛОЖНЫХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА МАКСИМАЛЬНОЙ ЭНТРОПИИ**(Ярославский государственный технический университет,
Московский государственный университет инженерной экологии)
e-mail: balunovai@ystu.ru

Рассматривается близкий к термодинамическому методу расчет составов продуктов разделения многокомпонентных смесей в многопродуктовых ректификационных системах. В основе метода лежит информационный принцип максимальной энтропии. Обсуждаются особенности и преимущества предложенного метода. Приведены результаты расчета составов продуктовых потоков ректификационных систем в проектной и проверочной постановках задачи.

Ключевые слова: ректификация, сложная система, составы продуктовых потоков, принцип максимальной энтропии

В последние годы для описания различных процессов в условиях неопределенности получил широкое распространение вариационный принцип максимальной энтропии [1]. В литературе этот принцип известен как формализм Джейнса [2, 3], энтропийный метод моделирования [4], информационный подход [5].

Результаты, получаемые на основе принципа максимальной энтропии, следует истолковывать как наиболее правдоподобные, т.е. их необходимо рассматривать в качестве беспристрастных выводов, которые можно сделать на основе имеющейся достоверной, но неполной информации. В качестве критерия правдоподобия используется информационная энтропия: максимуму энтропии отвечает наиболее правдоподобный (вероятный) ответ на поставленную задачу.

Энтропийный метод моделирования иногда называют моделированием по принципу "серого ящика", имея в виду, что в отличие от кибернетического "черного ящика", в котором полностью отсутствует информация об его внутреннем устройстве, здесь информация имеется, но она всегда неполная.

Анализ показывает, что для успешного использования принципа максимальной энтропии необходим вполне определенный объем исходной информации [6]. Практика применения этого принципа к расчету многокомпонентной ректификации дает основание считать, что объем используемой априорной информации вполне достаточен для адекватного описания процесса, во всяком случае, для систем, близких к идеальным [7, 8]. Так, определение наиболее вероятных составов выходных потоков простых (двухпродуктовых) ректификационных колонн приводит к результа-

там, очень близким к термодинамическому пота-релочному расчету [7]. При этом собственно итерационной процедуры расчета "от тарелки к тарелке" в таком подходе удается избежать.

В настоящей статье излагается развитие энтропийного метода моделирования применительно к задаче расчета составов продуктов разделения сложных ректификационных систем, к которым относятся системы простых колонн с рециклами и без них, сложные колонны с боковыми отборами, системы со связанными тепловыми потоками и другие.

Для наглядности применение рассматриваемого метода иллюстрируется примерами расчета модельных многокомпонентных смесей. Однако все полученные результаты могут быть перенесены и на реальные, близкие к идеальным, смеси.

Наиболее вероятное распределение компонентов. Рассмотрим ректификационную систему, предназначенную для разделения исходной m -компонентной смеси на p продуктов (потоков). Обозначим мольный расход j -го продукта, приведенный к единице питания, (относительный отбор продукта) – ε_j ($j = \overline{1, p}$); концентрацию i -го компонента в питании – z_i ($i = \overline{1, m}$); концентрацию i -го компонента в j -ом продукте – x_{ij} ($i = \overline{1, m}$; $j = \overline{1, p}$).

Сформулируем задачу о наиболее вероятном распределении компонентов между продуктовыми потоками сложной ректификационной системы. Следуя формализму Джейнса, аналогично [8] запишем исходную информацию в следующей форме записи

$$\sum_{j=1}^p \varepsilon_j x_{ij} = z_i, \quad i = \overline{1, m}; \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^m x_{ij} = 1, \quad j = \overline{1, p}; \quad (2)$$

$$\varepsilon_j \sum_{i=1}^m a_{ij} x_{ij} = \langle a_j \rangle, \quad j = \overline{1, p-1}, \quad (3)$$

где $a_{ij} = a_{ij}^o - a_{ip}^o$; a_{ij}^o – феноменологический коэффициент, оценивающий характерное для данной задачи свойство i -го компонента при условиях (температуре и давлении) j -го продукта; $\langle a_j \rangle$ – среднее значение (математическое ожидание) коэффициентов a_{ij}^o для j -го продукта.

Уравнения (1) вытекают из материального баланса системы, а выражения (2) есть условия нормировки концентраций. Считается, что в продуктовых потоках присутствуют все компоненты исходной смеси, хотя бы в сколь угодно малых количествах.

Уравнения (3) являются характерными для энтропийного метода моделирования [2, 9]. Они вводят свойства компонентов и фиксируют степень разделения смеси в системе при постановке задачи. Число уравнений (3) соответствует числу ограничений, которые следует наложить на систему (помимо материальных балансов и заданных отборов продуктов), чтобы поставленная задача приобрела физический смысл. Для задач с фазовыми и химическими превращениями в выражения типа (3) входят феноменологические коэффициенты, имеющие смысл потенциалов Планка i -го компонента для условий j -го продукта [9]. Их также можно выразить через константы фазового равновесия и коэффициенты относительных летучестей компонентов [5]

$$a_{ij} = \ln \sqrt{K_{ij}^o K_{ip}^o} = \ln K_{ij};$$

$$a_{ij} - a_{nij} = \ln K_{ij} - \ln K_{nj} = \ln(K_{ij}/K_{nj}) = \ln \alpha_{ij},$$

$$i = \overline{1, m}; \quad j = \overline{1, p-1}, \quad (4)$$

где K_{ij}^o – константа фазового равновесия i -го компонента для условий j -го продукта; K_{ij} – эффективная константа фазового равновесия i -го компонента для условий j -го продукта; K_{nj} – то же для эталонного компонента, выбор которого произволен; α_{ij} – эффективный коэффициент относительной летучести i -го компонента для условий j -го продукта.

Решение задачи заключается в поиске составов продуктовых потоков x_{ij} при заданных ε_j , z_i , a_{ij} , $\langle a_j \rangle$. Для определения искомым концентраций используем принцип максимальной энтропии. Это означает, что наиболее правдоподобный (наименее предвзятый) закон распределения будет отве-

чать максимуму информационной энтропии выходных потоков

$$H = - \sum_{j=1}^p \left(\varepsilon_j \sum_{i=1}^m x_{ij} \ln x_{ij} \right) \quad (5)$$

при соблюдении ограничений (1) – (3).

Задача может быть решена методом множителей Лагранжа и сводится к максимизации функции

$$F = H + \sum_{i=1}^m \left(\sigma_i \sum_{j=1}^p \varepsilon_j x_{ij} \right) + \sum_{j=1}^p \left(\mu_j \varepsilon_j \sum_{i=1}^m x_{ij} \right) + \sum_{j=1}^p \left(\lambda_j \varepsilon_j \sum_{i=1}^m a_{ij} x_{ij} \right),$$

где σ_i ($i = \overline{1, m}$), $\mu_j \varepsilon_j$, λ_j ($j = \overline{1, p}$) – неопределенные множители Лагранжа.

В использованной форме записи $\lambda_p = 0$.

Необходимые условия максимума функции F по переменным x_{ij} имеют вид

$$\frac{\partial F}{\partial x_{ij}} = -\varepsilon_j (1 + \ln x_{ij}) + \sigma_i \varepsilon_j + \mu_j \varepsilon_j + \lambda_j \varepsilon_j a_{ij} = 0,$$

$$i = \overline{1, m}; \quad j = \overline{1, p}.$$

Для $\varepsilon_j \neq 0$ получаем решение

$$x_{ij} = \exp(\sigma_i + \mu_j + \lambda_j a_{ij} - 1), \quad i = \overline{1, m}; \quad j = \overline{1, p}. \quad (6)$$

После этого имеем замкнутую систему $m+2p-1+mp$ уравнений (1)–(3) и (6) для определения mp неизвестных концентраций и $m+2p-1$ множителей Лагранжа.

Используя (1), из выражения (6) можно исключить множители σ_i

$$x_{ij} = z_i \exp(\mu_j + \lambda_j a_{ij}) / \sum_{j=1}^p \varepsilon_j \exp(\mu_j + \lambda_j a_{ij}),$$

$$i = \overline{1, m}; \quad j = \overline{1, p}. \quad (7)$$

Для определения множителей μ_j , входящих в уравнения (7), можно было бы воспользоваться ограничениями (2) или (3). Однако в практике расчетов бывают заданы не величины $\langle a_j \rangle$, ограничивающие степень разделения согласно исходной постановке задачи, а концентрации отдельных компонентов в продуктовых потоках системы. Поэтому далее вместо $p-1$ уравнений (3), вводим $p-1$ уравнений (7), записанных для заданных концентраций

$$x_{kl} = z_k \exp(\mu_l + \lambda_l a_{kl}) / \sum_{j=1}^p \varepsilon_j \exp(\mu_j + \lambda_j a_{kj}),$$

где x_{kl} – заданная концентрация компонента k в продукте l .

После преобразований последние уравнения можно привести к системе линейных уравнений относительно $\exp(\mu_j)$:

$$\sum_{j=1}^{p-1} \varepsilon_j C_{fj} \exp(\lambda_j a_{mj}) \exp(\mu_j) = -\varepsilon_p C_{fp} \exp(\lambda_p a_{mp}) \exp(\mu_p),$$

$$f = \overline{1, p-1},$$

где f – порядковый номер заданной концентрации x_{kl} ;

$$C_{fj} = \begin{cases} \exp[\lambda_j (a_{kj} - a_{mj})], & \text{если } j \neq l, \\ \left(1 - \frac{z_k}{x_{kl}\varepsilon_l}\right) \exp[\lambda_l (a_{kl} - a_{ml})], & \text{если } j = l. \end{cases}$$

Решая систему линейных уравнений, находим

$$\exp(\mu_j) = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_j} \exp(\lambda_p a_{mp} - \lambda_j a_{mj}) \exp(\mu_p) \frac{D_j}{D_p},$$

где $D_p = \det\|C_{fj}\|$; $D_j = -\sum_{f=1}^{p-1} A_{fj} C_{fp}$; $f = \overline{1, p-1}$;

A_{fj} – алгебраическое дополнение матрицы с элементами C_{fj} в определителе D_p .

Подставляя значение $\exp(\mu_j)$ в (7), имеем

$$x_{ij} = z_i \exp[\lambda_j (a_{ij} - a_{mj})] D_j / \varepsilon_j \sum_{j=1}^p \exp[\lambda_j (a_{ij} - a_{mj})] D_j, \\ i = \overline{1, m}; \quad j = \overline{1, p}.$$

С учетом (4) получаем решение в окончательном виде

$$x_{ij} = z_i \alpha_{ij}^{\lambda_j} D_j / \varepsilon_j \sum_{j=1}^p \alpha_{ij}^{\lambda_j} D_j, \quad i = \overline{1, m}; \quad j = \overline{1, p}, \quad (8)$$

где
$$C_{fj} = \begin{cases} \alpha_{kj}^{\lambda_j}, & \text{если } j \neq l, \\ \left(1 - \frac{z_k}{x_{kl}\varepsilon_l}\right) \alpha_{kl}^{\lambda_l}, & \text{если } j = l. \end{cases}$$

Совместное решение уравнений (2) и (8) позволяет определить неизвестные множители λ_j и концентрации компонентов в продуктовых потоках системы x_{ij} .

При $p=2$ получаем формулы для расчета составов продуктов разделения простой колонны. Если задана концентрация x_{k1} , то $D_1 = -\alpha_{k2}^{-\lambda_2} = -1$; $D_2 = (1 - z_k/\varepsilon_1 x_{k1}) \alpha_{k1}^{\lambda_1}$, а зависимости для расчета концентраций компонентов в дистилляте ($j=1$) и кубовом остатке ($j=2$) принимают вид, аналогичный полученному ранее [7]

$$x_{i1} = z_i / \left[\varepsilon_1 + \frac{z_k - x_{k1}\varepsilon_1}{x_{k1}} \left(\frac{\alpha_{i1}}{\alpha_{k1}} \right)^{-\lambda_1} \right]; \quad (9)$$

$$x_{i2} = z_i / \left[\varepsilon_2 + \frac{x_{k1}\varepsilon_2}{z_k/\varepsilon_1 - x_{k1}} \left(\frac{\alpha_{i1}}{\alpha_{k1}} \right)^{\lambda_1} \right], \quad i = \overline{1, m} \quad (10)$$

Для простой колонны параметр λ_1 является корнем любого из двух уравнений нормировки (2).

Физический смысл лагранжевых множителей. Распределению (9), (10) отвечает линейно-логарифмическое соотношение

$$\lambda_1 = \ln \frac{x_{i1} x_{k2}}{x_{i2} x_{k1}} / \ln \frac{\alpha_{i1}}{\alpha_{k1}}, \quad i, k = \overline{1, m}, \quad i \neq k,$$

которое совпадает с известным уравнением Фенске – Андервуда. Таким образом, для двухпродуктовой колонны множитель Лагранжа λ_1 имеет физический смысл минимального числа теоретических тарелок, необходимых для достижения заданного качества разделения, и характеризует разделительную способность (условную высоту) колонны. В случае многопродуктовой системы физический смысл множителей λ_j , как минимального числа теоретических тарелок, необходимых для разделения исходной смеси на продукты с j до p и выполнении требований на заданное качество разделения, сохраняется.

Практика применения энтропийного метода к описанию процессов химической технологии показала, что окончательные расчетные зависимости содержат только разность феноменологических коэффициентов a_{ij}^o . Поэтому начало отсчета этих коэффициентов не влияет на структуру конечных формул, а приводит лишь к новой системе отсчета множителей Лагранжа, вводимых для ограничений типа (3). В настоящей работе, в отличие от [8], за начало отсчета коэффициентов a_{ij}^o выбраны их значения для условий потока p , а уравнения для осредненных характеристик записаны в разностной форме (3). Такую систему отсчета удобно применять, когда заданы концентрации целевых компонентов в потоках с 1 до $p-1$. Если по условиям задачи не задана концентрация целевого компонента в промежуточном потоке q , то начало отсчета коэффициентов a_{ij}^o удобно перенести к условиям потока q . В этом случае уравнения (3) и (4) должны быть записаны иначе

$$\varepsilon_j \sum_{i=1}^m (a_{ij}^o - a_{iq}^o) x_{ij} = \langle a_j \rangle; \\ (a_{ij}^o - a_{iq}^o) - (a_{sj}^o - a_{sq}^o) = \ln \alpha_{ij}, \quad i = \overline{1, m}; \quad j = \overline{1, q-1}, \\ \overline{q+1, p}.$$

Здесь обозначения для осредненных характеристик и коэффициентов относительных летучестей оставлены прежними. При новой системе отсчета коэффициентов a_{ij}^o структура формул (8) останется прежней, а новые множители Лагранжа (Λ_j) будут связаны с принятыми первоначально следующими соотношениями:

$$\Lambda_j = \lambda_j - \lambda_q, \quad j = \overline{1, q}; \quad \Lambda_j = \lambda_q - \lambda_j, \quad j = \overline{q, p}.$$

Алгоритм проектного расчета. Расчетные зависимости (8) ориентированы на проектный вариант расчета системы. Они позволяют рассчитать условную высоту элементов системы (секций) и распределения компонентов в продуктовых потоках при заданных составе питания, коэффициентах

относительных летучестей компонентов, отборах продуктов и $p-1$ концентрациях произвольно выбранных компонентов в $p-1$ продуктах разделения. Алгоритм проектного расчета, как было сказано ранее, сводится к определению значений множителей λ_j в результате решения системы уравнений (2), (8) и расчету концентрации x_{ij} по формулам (8).

При использовании уравнений (2), (8) коэффициенты относительных летучестей компонентов в начале расчета принимаются для температур выходных потоков, оцениваемых приближенно. После определения составов выходных потоков температуры уточняются, и в случае необходимости проводится повторный расчет.

Очевидно, что задача проектного расчета ректификационной системы имеет физический смысл и тогда, когда число заданных концентраций меньше, чем $p-1$, и нет смежных продуктовых потоков с незакрепленными концентрациями. В такой постановке задачи наиболее вероятное распределение компонентов может быть найдено в

результате многократного решения модели (2), (8) и выбора незакрепленных концентраций из условия максимума энтропии (5).

В табл. 1 приведены результаты расчета четырехпродуктовой системы, разделяющей восьмикомпонентную модельную смесь. Использованные исходные данные: $z_i=0.125$ ($i=\overline{1,8}$); $\alpha_{1j}=8$, $\alpha_{ij}=\alpha_{i-1j}-1$ ($i=\overline{2,8}$; $j=\overline{1,4}$); $\varepsilon_j=0.25$ ($j=\overline{1,4}$); заданы концентрации трех (x_{21} , x_{42} и x_{63}) и двух (x_{21} и x_{63}) компонентов (их значения в табл. 1 подчеркнуты). В последнем случае концентрация x_{42} считалась свободной, и ее значение определялось из условия максимума (5). Как и следовало ожидать, при двух заданных концентрациях больше не только энтропия выходных потоков, оценивающая их неупорядоченность, но и меньше значение параметра λ_1 , характеризующее разделительную способность всей системы. Энтропия возрастает, а параметр λ_1 убывает также с уменьшением четкости разделения смеси (табл. 1)

Таблица 1

Результаты расчета сложной системы (проектный вариант)
Table 1. Calculation results of complex system (project version)

i	x_{i1}	x_{i2}	x_{i3}	x_{i4}	i	x_{i1}	x_{i2}	x_{i3}	x_{i4}
$\lambda_1=64.1266$; $\lambda_2=44.8686$; $\lambda_3=6.3344$; $H=1.0001$					$\lambda_1=34.3075$; $\lambda_2=15.6948$; $\lambda_3=10.0648$; $H=1.1666$				
1	0.49175	0.00825	0.00000	0.00000	1	0.49134	0.00837	0.00029	0.00000
2	<u>0.41000</u>	0.09000	0.00000	0.00000	2	<u>0.41000</u>	0.08384	0.00616	0.00000
3	0.09482	0.40517	0.00001	0.00000	3	0.09552	0.34420	0.06028	0.00001
4	0.00343	<u>0.49000</u>	0.00651	0.00006	4	0.00311	0.33366	0.16310	0.00013
5	0.00000	0.00658	0.47425	0.01917	5	0.00003	0.18316	0.31447	0.00234
6	0.00000	0.00000	<u>0.40000</u>	0.10000	6	0.00000	0.04612	<u>0.40000</u>	0.05388
7	0.00000	0.00000	0.11734	0.38266	7	0.00000	0.00065	0.05564	0.44370
8	0.00000	0.00000	0.00189	0.49811	8	0.00000	0.00000	0.00006	0.49994
$\lambda_1=78.5441$; $\lambda_2=46.9447$; $\lambda_3=11.9579$; $H=0.8619$					$\lambda_1=56.1136$; $\lambda_2=24.9559$; $\lambda_3=17.6060$; $H=1.0130$				
1	0.49936	0.00064	0.00000	0.00000	1	0.49934	0.00066	0.00001	0.00000
2	<u>0.46000</u>	0.04000	0.00000	0.00000	2	<u>0.46000</u>	0.03868	0.00132	0.00000
3	0.04050	0.45948	0.00002	0.00000	3	0.04054	0.41554	0.04391	0.00000
4	0.00014	<u>0.49000</u>	0.00986	0.00000	4	0.00012	0.35613	0.14375	0.00000
5	0.00000	0.00988	0.48876	0.00136	5	0.00000	0.16227	0.33767	0.00006
6	0.00000	0.00000	<u>0.46000</u>	0.04000	6	0.00000	0.02668	<u>0.46000</u>	0.01332
7	0.00000	0.00000	0.04135	0.45865	7	0.00000	0.00004	0.01334	0.48662
8	0.00000	0.00000	0.00001	0.49999	8	0.00000	0.00000	0.00000	0.50000

Алгоритм поверочного расчета. Поверочный расчет проводят при анализе и оптимизации действующих ректификационных систем. Исходными данными, наряду с z_i , ε_j , α_{ij} , являются множители λ_j , которые играют роль параметров идентификации модели, а определению по-прежнему подлежат составы выходных потоков x_{ij} . При такой постановке задачи зависимости для расчета коэффициентов C_{fj} в формулах (8) следует преобразовать к иному виду. Для этого в каждом продуктовом потоке целевым следует считать гра-

ничный компонент, концентрации которого в рассматриваемом потоке и питании равны $z_k=x_{kl}$. Если таких компонентов в разделяемой смеси нет, то всегда можно гипотетически считать, что они присутствуют в качестве микропримесей в дифференциально малом количестве, для них $z_{ep}=x_{ep}$. Выполнив необходимые преобразования, получим

$$C_{fj} = \begin{cases} \alpha_{epj}^{\lambda_j}, & \text{если } j \neq f, \\ (1-1/\varepsilon_f)\alpha_{ep1}^{\lambda_f}, & \text{если } j = f, \end{cases} \\ j, f = \overline{1, p-1},$$

где α_{npj} – коэффициент относительной летучести граничного компонента для потока j .

Алгоритм поверочного расчета системы сводится к определению значений α_{npj} ($j = \overline{1, p-1}$) в результате решения системы уравнений (2), (8) и расчету концентрации x_{ij} по формулам (8).

При $p=2$ получаем $D_1 = -1$; $D_2 = (1 - 1/\varepsilon_1)\alpha_{np1}^{\lambda_1}$, а зависимости для расчета концентраций компонентов в дистилляте и кубовом остатке принимают вид

$$x_{i1} = z_i / \left[\varepsilon_1 + \varepsilon_2 (\alpha_{i1}/\alpha_{np1})^{-\lambda_1} \right];$$

$$x_{i2} = z_i / \left[\varepsilon_2 + \varepsilon_1 (\alpha_{i1}/\alpha_{np1})^{\lambda_1} \right], \quad i = \overline{1, m}.$$

Для простой колонны параметр α_{np1} является корнем любого из двух уравнений нормировки (2).

В табл. 2 приведены результаты расчета сложной системы, разделяющей рассмотренную ранее восьмикомпонентную модельную смесь на восемь продуктов ($\varepsilon_j=0.125$; $j = \overline{1,8}$) в поверочной постановке задачи. Видно, что с увеличением значений параметров λ четкость разделения смеси в системе возрастает.

Таблица 2

Результаты расчета сложной системы (поверочный вариант)
Table 2. Calculation results of complex system (verification version)

i	x_{i1}	x_{i2}	x_{i3}	x_{i4}	x_{i5}	x_{i6}	x_{i7}	x_{i8}
$\lambda_1=260.0; \lambda_2=210.0; \lambda_3=160.0; \lambda_4=95.0; \lambda_5=65.0; \lambda_6=40.0; \lambda_7=9.0; H=0.1803;$ $\alpha_{np1}=7.1969; \alpha_{np2}=6.2345; \alpha_{np3}=5.3155; \alpha_{np4}=4.1907; \alpha_{np5}=3.2068; \alpha_{np6}=2.3007; \alpha_{np7}=1.1393$								
1	0.96607	0.03393	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
2	0.03393	0.94569	0.02038	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
3	0.00000	0.02038	0.97703	0.00259	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4	0.00000	0.00000	0.00259	0.96391	0.03349	0.00000	0.00000	0.00000
5	0.00000	0.00000	0.00000	0.03350	0.94028	0.02622	0.00000	0.00000
6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.02623	0.97198	0.00179	0.00000
7	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00180	0.95592	0.04229
8	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.04229	0.95771
$\lambda_1=176.0; \lambda_2=142.0; \lambda_3=108.0; \lambda_4=64.0; \lambda_5=44.0; \lambda_6=27.0; \lambda_7=6.0; H=0.4025;$ $\alpha_{np1}=7.0703; \alpha_{np2}=6.1290; \alpha_{np3}=5.2429; \alpha_{np4}=4.0639; \alpha_{np5}=3.0988; \alpha_{np6}=2.2366; \alpha_{np7}=1.0236$								
1	0.90937	0.09056	0.00007	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
2	0.09059	0.84528	0.06413	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
3	0.00004	0.06416	0.91938	0.01637	0.00004	0.00000	0.00000	0.00000
4	0.00000	0.00000	0.01642	0.89104	0.09235	0.00019	0.00000	0.00000
5	0.00000	0.00000	0.00000	0.09256	0.83202	0.07543	0.00000	0.00000
6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00003	0.07559	0.91165	0.01259	0.00014
7	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01273	0.87694	0.11033
8	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.11047	0.88953

Анализ влияния структуры системы.

Ограничения, наложенные на разделение многокомпонентной смеси, как правило, можно выполнить, проводя процесс в ректификационных системах различной структуры, в том числе и системах простых колонн (многоколонных установках). При этом параметры λ систем, реализующих аналогичное разделение, связаны простыми соотношениями, вытекающими из физического смысла этих параметров. Так, при принятой системе отсчета коэффициентов α_{ij}^o разности $\lambda_{j-1} - \lambda_j$ ($j = \overline{2, p}$), характеризующие разделительную способность элементов многопродуктовой системы, приблизительно равны значениям параметров λ колонн с такой же границей разделения в многоколонных установках. Указанные условия выполняются при любой структуре многоколонной установки и тем точнее, чем выше четкость разделения. Также в

условиях четкого разделения практически совпадают составы выходных потоков систем различной структуры. На это, в частности, указывают приведенные в табл. 3 результаты расчета ректификационных систем, разделяющих четырехкомпонентную модельную смесь: $z_i=0.25$ ($i = \overline{1,4}$); $\alpha_{1j}=4$; $\alpha_{2j}=3$; $\alpha_{3j}=2$; $\alpha_{4j}=1$; $\varepsilon_j = 0.25$ ($j = \overline{1,4}$). Заданные концентрации целевых компонентов подчеркнуты. Расчет выполнен по формулам (2) и (8) для многопродуктовой системы без учета внутренней структуры (система 1), а также для пяти возможных вариантов трехколонных установок различной структуры (системы 2–6). В последнем случае расчет проводился по формулам (2), (9) и (10), используемым последовательно для каждой из трех колонн установки.

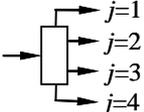
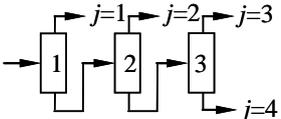
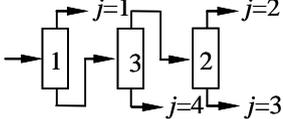
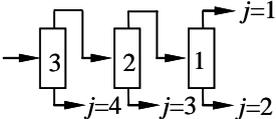
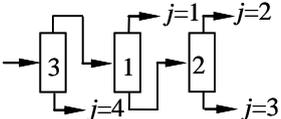
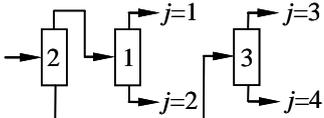
Из табл. 3 видно, что при заданной достаточно высокой четкости разделения структура

системы не оказывает существенного влияния на распределения компонентов в продуктовых потоках, а между параметрами λ четырехпродуктовой системы и трехколонных установок

выполняются указанные ранее соотношения: $\lambda_1 - \lambda_2 \approx \lambda_1^{K1}$, $\lambda_2 - \lambda_3 \approx \lambda_1^{K2}$ и $\lambda_3 \approx \lambda_1^{K3}$.

Таблица 3

Результаты расчета четырехпродуктовых систем
Table 3. Calculation results of four-product systems

Система	Распределение компонентов				
	i	x_{i1}	x_{i2}	x_{i3}	x_{i4}
$\lambda_1=50.1538$; $\lambda_2=28.1324$; $\lambda_3=9.1394$					
	1	0.96000	0.04000	0.00000	0.00000
	2	0.04000	0.94000	0.01998	0.00002
	3	0.00000	0.02000	0.94000	0.04000
	4	0.00000	0.00000	0.04002	0.95998
$\lambda_1^{K1}=22.0947$; $\lambda_1^{K2}=19.0929$; $\lambda_1^{K3}=9.1394$					
	1	0.96000	0.04000	0.00000	0.00000
	2	0.03999	0.94000	0.01999	0.00002
	3	0.00001	0.02000	0.94000	0.03999
	4	0.00000	0.00000	0.04001	0.95999
$\lambda_1^{K1}=22.0947$; $\lambda_1^{K2}=19.1142$; $\lambda_1^{K3}=9.1338$; $H=0.2183$					
	1	0.96000	0.03999	0.00000	0.00000
	2	0.03999	0.94000	0.01902	0.00099
	3	0.00001	0.02001	0.94000	0.03999
	4	0.00000	0.00000	0.04098	0.95902
$\lambda_1^{K1}=22.0341$; $\lambda_1^{K2}=19.2041$; $\lambda_1^{K3}=9.1357$					
	1	0.96000	0.03985	0.00008	0.00007
	2	0.04000	0.94000	0.01898	0.00102
	3	0.00000	0.02015	0.94000	0.03985
	4	0.00000	0.00000	0.04094	0.95906
$\lambda_1^{K1}=22.0974$; $\lambda_1^{K2}=19.1105$; $\lambda_1^{K3}=9.1357$					
	1	0.96000	0.03992	0.00000	0.00008
	2	0.03999	0.94000	0.01898	0.00102
	3	0.00001	0.02008	0.94000	0.03991
	4	0.00000	0.00000	0.04101	0.95999
$\lambda_1^{K1}=22.0282$; $\lambda_1^{K2}=19.1866$; $\lambda_1^{K3}=9.1448$					
	1	0.96000	0.03992	0.00008	0.00000
	2	0.04000	0.94000	0.01998	0.00002
	3	0.00000	0.02008	0.94000	0.03992
	4	0.00000	0.00000	0.03994	0.96006

Примечание. В системах 2–6 верхний индекс у параметров λ_1 указывает на их принадлежность к соответствующей колонне установки.

Note: For 2-6 systems upper index at λ_1 parameters shows on their belonging to appropriate column of set up.

Заключение. В заключение важно отметить принципиальное различие в интерпретации задачи при традиционном и рассматриваемом методах. При традиционном термодинамическом методе составы продуктов разделения определяются, кроме заданных величин отборов и требований к четкости разделения, также структурой системы, числом тарелок, местом ввода сырья, флегмовым числом, фазовым состоянием сырья и другими параметрами. С точки зрения рассматриваемого метода эта информация опускается, т.е. за-

данному разделению может отвечать различное сочетание конструктивных и технологических параметров системы, определение которых представляет самостоятельную задачу [7]. Если же эта информация (или часть ее) известна, то это позволит несколько уточнить решение задачи. Однако степень уточнения решения существенно зависит от четкости разделения.

При гипотетическом полном разделении, когда каждый компонент присутствует только в

одном продукте, вся упомянутая дополнительная информация оказывается избыточной, поскольку все определяется лишь материальными балансами. При отступлении от четкого разделения дополнительная информация позволяет более точно рассчитать составы выходных потоков системы. Так, в случае расчета многоколонных ректификационных установок, структура которых известна, следует использовать последовательный расчет каждой двухпродуктовой колонны в установке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голицын Г.А., Левич А.П. // Философские науки. 2004. № 1. С. 105–136;
Golitsin G.A., Levich A.P. // Filosofskie nauki. 2004. N 1. P. 105–136 (in Russian).
2. Jaynes E.T. // I. Phys. Rev. 1957. V. 106. N 4. P. 620–630.
3. Джейнс Э.Т. // Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике. 1982. Т. 70. № 9. С. 33–51;
Jaynes E.T. // Proc. of the IEEE. 1982. V. 70. N 9. P. 33–51 (in Russian).
4. Вильсон А.Дж. Энтропийные методы моделирования сложных систем. М.: Наука. 1978. 248 с.
5. Майков В.П. Процессы и аппараты химической техники. Системно-информационный подход. Сб. М.: МИХМ. 1977. С. 7–69;
Maiykov V.P. Processes and apparatuses of chemical techniks. M.: MIKHM. 1977. P. 7–69 (in Russian).
6. Фриден Б.Р. // Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике. 1985. Т. 73. № 12. С. 78–87;
Frieden B.R. // Proc. of the IEEE. 1985. V. 73. N 12. P. 1764–1770 (in Russian).
7. Балунов А.И., Майков В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 9. С. 54–67;
Balunov A.I., Maiykov V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2003. V. 46. N 9. P. 54–67 (in Russian).
8. Майков В.П., Мухамадеев И.Г., Караваяев Н.М. // Доклады. АН СССР. 1977. Т. 232. № 3. С. 667–670;
Maiykov V.P., Mukhamadeev I.G., Karavaev N.M. // Doklady AN USSR. 1977. V. 232. N 3. P. 667–670 (in Russian).
9. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. М.: Энергия. 1970. 504 с.;
Tribus M. Thermostatics and Thermodynamics. M.: Energiya. 1970. 504 p. (in Russian).

Кафедра кибернетики

УДК 532+533

А.Д. Полянин, А.В. Вязьмин

УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ДИФФУЗИИ С КОНЕЧНЫМ ВРЕМЕНЕМ РЕЛАКСАЦИИ. ПОСТАНОВКИ ЗАДАЧ И НЕКОТОРЫЕ РЕШЕНИЯ

(Институт проблем механики им. Ю.А. Ишлинского РАН,
Московский государственный машиностроительный университет)
e-mail: av1958@list.ru, polyanin@ipmnet.ru

Рассмотрены уравнения теплопроводности и диффузии с конечным временем релаксации, которые дают конечную скорость распространения возмущений. Для потока тепла используется модель Каттанео – Вернотте. Приведено точное решение дифференциально-разностного уравнения теплопроводности для одномерной задачи Стокса без начальных условий с произвольным периодическим граничным условием. Сформулированы постановки начально-краевых задач о распространении тепла с конечным временем релаксации. Получены некоторые точные решения линейного и нелинейного дифференциально-разностного уравнения теплопроводности.

Ключевые слова: модель Каттанео – Вернотте, время релаксации, дифференциально-разностное уравнение теплопроводности, точные решения, краевые задачи, точные решения нелинейных дифференциально-разностных уравнений

ВВЕДЕНИЕ

Уравнение теплопроводности параболического типа. Классическая модель теплопроводности основана на законе Фурье

$$q = -\lambda \nabla T, \quad (1)$$

где q – поток тепла, T – температура, λ – коэффициент теплопроводности, ∇ – оператор градиента.

В простейшем случае при отсутствии источников тепла закон сохранения энергии имеет вид:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\operatorname{div} q, \quad (2)$$

где t – время, ρ – плотность, c_p – удельная теплоемкость тела (среды).

Подставив (1) в (2), получим классическое уравнение теплопроводности [1–11]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\Delta T, \quad \Delta T \equiv \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (3)$$

где x, y, z – декартовы координаты, $a = \lambda/(\rho c_p)$ – коэффициент температуропроводности, Δ – оператор Лапласа.

Уравнение теплопроводности (3) является уравнением параболического типа и обладает физически парадоксальным свойством – бесконечной скоростью распространения возмущений, что свидетельствует об ограниченной области применимости классического уравнения теплопроводности (1). Указанное обстоятельство привело к необходимости разработки моделей теплопроводности, которые приводят к конечной скорости распространения возмущений.

Гиперболические уравнения теплопроводности и диффузии. Закон Фурье (1) можно «подправить» с помощью дифференциальной модели Каттанео – Вернотте [12–15]:

$$q = -\lambda \nabla T - \tau \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4)$$

где τ – время релаксации (запаздывания). Модель (4) отличается от закона Фурье (1) наличием дополнительного нестационарного члена, пропорционального τ , и при $\tau = 0$ переходит в (1).

Использование модели (4) с учетом (2) приводит к уравнению теплопроводности гиперболического типа

$$\tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = a\Delta T, \quad (5)$$

которое дает конечную скорость распространения возмущений и широко используется для решения тепловых задач [16–31]. В математической физике уравнения вида (5) называются телеграфными уравнениями (32).

Замечание 1. Аналогичная модель и гиперболическое уравнение диффузии с релаксацией получаются из (4), (5) заменой температуры T на концентрацию C и коэффициента температуропроводности a на коэффициент диффузии D .

Оценки теплового времени релаксации. Время релаксации τ является характеристикой неравновесности процесса теплопроводности и учитывает инерционность теплового потока. Для металлов, сверхпроводников и полупроводников теоретические оценки теплового времени релаксации дают $\tau \sim 10^{-6} - 10^{-12}$ с [33–36]. Столь малые значения τ нужно учитывать при анализе высокоинтенсивных нестационарных процессов, время протекания которых сопоставимо с временем релаксации, например, при обработке материалов с

использованием сверхкоротких лазерных импульсов и высокоскоростных электронных устройств [36–38]. К подобным процессам относятся также процессы нагревания при трении с высокой скоростью, локального нагрева при динамическом распространении трещины в околозвуковом режиме и т.п. [30–40].

Для материалов и сред с неоднородной внутренней структурой (капиллярно-пористые тела, пасты, суспензии, порошки, жидко-газовые многофазные среды, шламы, биологические субстанции, пищевые продукты, древесина и др.) время релаксации может быть значительно больше [6, 30, 41–43]. Например, в [44, 45] оценки теплового времени релаксации мясных продуктов и некоторых сыпучих сред дали значения τ порядка десяти и более секунд.

Тепловая и диффузионная скорости распространения возмущений. Диффузионное время релаксации. Для простых систем, таких как смеси идеальных газов, характерное время диффузионной релаксации τ_D , т.е. время установления локально равновесных значений концентрации диффундирующего компонента, совпадает с характерным временем тепловой релаксации τ_T (здесь для наглядности поставлен индекс «Т»), т.е. временем установления локально равновесных значений температуры. Однако в системах с более сложной структурой, в частности в расплавах металлов [46, 47], $\tau_D \gg \tau_T$. В таких системах сначала устанавливается тепловое равновесие и лишь затем диффузионное. Каждой из этих стадий установления локального равновесия соответствует своя характерная скорость (которая определяется исходя из гиперболического уравнения теплопроводности (5): диффузионная скорость $V_D = (D/\tau_D)^{1/2}$ и скорость тепловой волны $V_T = (a/\tau_T)^{1/2}$. Для однородных газообразных и жидких сред приближенно можно считать, что скорость тепловой волны V_T примерно равна скорости звука. Для расплавов металлов $V_D \sim 1-10$ м/с и $V_T \sim 10^3-10^4$ м/с, т.е. $V_D \ll V_T$.

Скорость распространения теплоты в воздухе примерно равна скорости звука $V_T \approx 330$ м/с. При распространении массы при диффузии в капиллярно-пористых телах она меньше, чем V_T примерно в 10^6-10^7 раз и ее необходимо учитывать в уравнениях массопереноса [6].

Для диффузии в полимерах время релаксации составляет несколько секунд [48].

Приведенные примеры показывают, что тепловое и диффузионное времена релаксации могут варьироваться в очень широких пределах и должны учитываться при решении многих задач тепло- и массопереноса.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{t+\tau} = a\Delta T, \quad (7)$$

Дифференциально-разностная модель теплопроводности. Для обоснования модели Каттанео – Вернотте (4) наиболее часто используют дифференциально-разностное соотношение [12, 14, 47, 49]:

$$q|_{t+\tau} = -\lambda \nabla T. \quad (6)$$

Здесь левая часть уравнения (6) вычисляется при $t + \tau$, где τ – время релаксации, а правая часть вычисляется, как обычно, при t (нет сдвига по времени).

При $\tau = 0$ дифференциально-разностное соотношение (6) переходит в закон Фурье (1). Если формально разложить левую часть (6) в ряд по τ и удержать два главных члена разложения, то получим дифференциальную модель Каттанео – Вернотте (4) (это стандартное рассуждение, используемое в цитируемой выше литературе, как будет показано ниже, не всегда оправдано).

Физический смысл (6) заключается в том, что процесс теплопереноса в локально-неравновесных средах обладает инерционными свойствами: система реагирует на тепловое воздействие (или тепловой поток откликается на изменение градиента температуры) не в тот же момент времени t , как в классическом локально-равновесном случае, а на время релаксации τ позже.

В модели (4) и гиперболическом уравнении (5) члены пропорциональные τ при $\tau \rightarrow 0$ дают значительный вклад (по сравнению с законом Фурье) только при малых временах $t \sim \tau$. При $t \sim \tau$, однако, нельзя использовать разложение (6) в ряд по τ и, следовательно, нельзя вывести модель (4), исходя из (6). Очевидно также, что при конечных значениях τ модели (4) и (6) существенно отличаются.

В данной работе модель (6) использована без каких-либо упрощений для получения и анализа дифференциально-разностного уравнения теплопроводности, а также для формулировки и решения некоторых тепловых (диффузионных) задач с конечным временем релаксации.

Дифференциально-разностное уравнение теплопроводности. В модель Каттанео – Вернотте (4) был введен дополнительно член по отношению к закону Фурье (1), чтобы обеспечить запаздывание (релаксацию) процесса. Запаздывание в этой модели введено неявно с помощью линейного дифференциального соотношения первого порядка для потока.

Модель (6) приводит к дифференциально-разностному уравнению теплопроводности с конечным временем релаксации

где $T|_{t+\tau} = T(\mathbf{r}, t + \tau)$.

ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-РАЗНОСТНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Укажем некоторые частные точные решения одномерного дифференциально-разностного уравнения теплопроводности

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, t + \tau) = a \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t). \quad (8)$$

1°. Решения с разделяющимися переменными:

$$T = [A \cos(kx) + B \sin(kx)] e^{-\lambda t}, \quad ak^2 = \lambda e^{-\lambda \tau} (\lambda > 0); \quad (9)$$

$$T = [A \cos(kx) + B \sin(kx)] e^{-\lambda t}, \quad ak^2 = -\lambda e^{-\lambda \tau} (\lambda > 0), \quad (10)$$

где A, B, λ – произвольные постоянные.

Решение (9) является периодическим по пространственной переменной x и затухающим при $t \rightarrow \infty$. При $0 < \lambda < \infty$ и $\tau > 0$ диапазон изменения параметра k является ограниченным: $0 < k \leq [(\lambda/a) e^{-\lambda \tau}]^{1/2}$.

Решения (9) и (10) являются частными случаями решения

$$T = \varphi(x)\psi(t),$$

где функции $\varphi(x)$ и $\psi(t)$ удовлетворяют линейным уравнениям с постоянными коэффициентами

$$\varphi_{xx}'' - c\varphi = 0,$$

$$\psi_i'(t + \tau) - ac\psi(t) = 0,$$

первое из которых является дифференциальным, а второе – дифференциально-разностным, c – постоянная. Заменой $\bar{t} = t + \tau$ второе уравнение сводится к дифференциальному уравнению с запаздывающим аргументом [50].

2°. Решение, периодическое по времени t :

$$T = e^{-\gamma x} [A \cos(\omega t - \beta x) + B \sin(\omega t - \beta x)] + C, \quad (11)$$

$$\beta = \left(\frac{\omega}{2a}\right)^{1/2} [1 + \sin(\tau\omega)]^{1/2}, \quad \gamma = \left(\frac{\omega}{2a}\right)^{1/2} \frac{\cos(\tau\omega)}{[1 + \sin(\tau\omega)]^{1/2}},$$

где A, B, C, ω – произвольные постоянные.

Решение (11) является затухающим при $t \rightarrow \infty$ при выполнении условий $C = 0$ и $\tau\omega < \frac{1}{2}\pi$.

3°. Решения полиномиального типа:

$$T = Ax + B,$$

$$T = A(x^2 + 2at) + B,$$

$$T = A(x^3 + 6atx) + B,$$

$$T = A[x^4 + 12a(t - \tau)x^2 + 12a^2(t - 2\tau)^2] + B,$$

$$T = A[x^5 + 20a(t - \tau)x^3 + 60a^2(t - 2\tau)^2x] + B,$$

$$T = x^{2n} + \sum_{k=1}^n \frac{(2n)(2n-1)\cdots(2n-2k+1)}{k!} a^k (t - k\tau)^k x^{2n-2k},$$

$$T = x^{2n+1} + \sum_{k=1}^n \frac{(2n+1)(2n)\cdots(2n-2k+2)}{k!} a^k (t-k\tau)^k x^{2n-2k+1},$$

где A, B – произвольные постоянные, n – целое положительное число. Первые три решения не зависят от времени релаксации τ .

Приведенные выше частные точные решения могут быть использованы для решения некоторых начально-краевых задач для дифференциально-разностного уравнения теплопроводности (8). В силу линейности уравнения (8) частные решения можно складывать (умножив предварительно на любые константы).

Замечание 2. Линейное дифференциально-разностное уравнение теплопроводности с источником

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, t + \tau) = a \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) + kT(x, t + \tau)$$

заменой

$$T(x, t) = e^{kt} u(x, t)$$

сводится к более простому уравнению без источника вида (8):

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x, t + \tau) = a e^{-k\tau} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t).$$

НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-РАЗНОСТНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Постановки начально-краевых задач.

Граничные условия для уравнения (7) ставятся точно так же как и для обычного параболического уравнения теплопроводности (3) [1–9].

Поскольку в правую часть уравнения (7) время входит с запаздыванием (по отношению к левой части), то начальное условие задается так:

$$T = f(\mathbf{r}) \quad \text{при} \quad 0 \leq t \leq \tau, \quad (12)$$

где $f(\mathbf{r})$ – некоторая заданная непрерывная функция. При $\tau = 0$ условие (12) переходит в обычное начальное условие для параболического уравнения теплопроводности.

Начальное условие (12) означает, что в рассматриваемой модели теплопроводности температура начинает изменяться только на временах больших времени релаксации.

Замечание 3. Уравнение с частными производными с запаздывающим аргументом (7) можно рассматривать также с начальным условием общего вида

$$T = f(\mathbf{r}, t) \quad \text{при} \quad 0 \leq t \leq \tau, \quad (13)$$

где $f(\mathbf{r}, t)$ – некоторая заданная непрерывная функция, определенная на промежутке $0 \leq t \leq \tau$. При $\tau = 0$ условие (13) переходит в обычное начальное условие для параболического уравнения теплопроводности.

Точные решения задач с граничными условиями вида (13) полезно использовать в качестве теста для численных решений дифференциально-разностного уравнения теплопроводности.

Задача Стокса с периодическим граничным условием. Рассмотрим задачу Стокса без начальных условий, которая описывается одномерным дифференциально-разностным уравнением теплопроводности (8) и периодическими граничными условиями специального вида

$$T = T_0 \cos(\omega t) \quad \text{при} \quad x = 0, \quad T \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad x \rightarrow \infty. \quad (14)$$

Решение задачи (8), (14) является частным случаем решения (11) и дается формулами

$$T = T_0 e^{-\gamma x} \cos(\omega t - \beta x), \quad (15)$$

где

$$\beta = \left(\frac{\omega}{2a} \right)^{1/2} [1 + \sin(\tau\omega)]^{1/2}, \quad \gamma = \left(\frac{\omega}{2a} \right)^{1/2} \frac{\cos(\tau\omega)}{[1 + \sin(\tau\omega)]^{1/2}}. \quad (16)$$

)

Решение (15), (16) при $\tau = 0$ переходит в решение аналогичной задачи без начальных условий для классического параболического уравнения теплопроводности, которое дается формулой (15), где

$$\beta = \gamma = \left(\frac{\omega}{2a} \right)^{1/2}. \quad (17)$$

Решение аналогичной задачи без начальных условий для гиперболического уравнения теплопроводности (5) для дифференциальной модели Каттанео – Вернотте (4) описывается формулой (15), где

$$\beta = \left(\frac{\omega}{2a} \right)^{1/2} [\tau\omega + (1 + \tau^2\omega^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (18)$$

$$\gamma = \left(\frac{\omega}{2a} \right)^{1/2} [\tau\omega + (1 + \tau^2\omega^2)^{1/2}]^{-1/2}.$$

Сравнение формул (15–17) показывает, что при $\omega\tau \ll 1$ декремент затухания γ для дифференциально-разностной модели меньше, чем для классической модели (которая описывается параболическим уравнением), а коэффициент сдвига β для дифференциально-разностной модели больше, чем для классической модели.

Два главных члена разложения формул (16) и (18) в ряд по малым τ (при $\omega\tau \ll 1$) совпадают. При малых $\tau > 0$ и больших частотах $\omega \gg \tau^{-1}$ коэффициенты (18) имеют следующие асимптотики:

$$\beta = \omega \sqrt{\frac{\tau}{a}}, \quad \gamma = \frac{1}{2\sqrt{a\tau}}, \quad (19)$$

т.е. при больших частотах декремент затухания γ не зависит от частоты ω , что качественно отличается от соответствующего решения для параболического уравнения теплопроводности.

ческого уравнения теплопроводности (17). Оба определяющих параметра в (19) существенным образом зависят от коэффициента возмущения τ . При больших значениях комплекса $\tau\omega$ решения (15), (16) и (18) отличаются качественно – декремент затухания γ для дифференциально-разностной модели существенно зависит от частоты ω [и не стремится к постоянной величине как модели Каттанео – Вернотте, см. асимптотики (19)].

Задача об установлении температуры в плоском канале. Рассмотрим теперь сумму постоянного решения и решений вида (9):

$$T = T_0 + \sum_{n=1}^N A_n \exp(-\lambda_n t) \sin\left(\frac{\pi n x}{l}\right), N \leq \frac{l}{\pi\sqrt{a\tau}}, \quad (20)$$

где A_n – произвольные постоянные (которые могут зависеть от времени релаксации τ), а константы λ_n

являются положительными решениями трансцендентного уравнения

$$\lambda_n \exp(-\lambda_n \tau) = a(\pi n / l)^2. \quad (21)$$

Формула (20), (21) дает решение модельной одномерной задачи для дифференциально-разностного уравнения (8) об установлении температуры в плоском канале $0 \leq x \leq l$, на стенках которого поддерживается постоянная температура

$$T = T_0 \text{ при } x = 0, \quad T = T_0 \text{ при } x = l, \quad (22)$$

при выборе специального начального условия вида (13) (это условие дается формулой (20) при $0 \leq t \leq \tau$).

Точное решение (20), (21) может быть использовано для тестирования численных методов

Таблица

Точные решения нелинейного уравнения $T_{t+t\tau} = [f(T)T_x]_x + g(t)/t\tau$
 Table. Exact solutions to the non-linear equation $T_{t+t\tau} = [f(T)T_x]_x + g(t)/t\tau$

№	Функция $f(T)$	Функция $g(T)$	Вид решения
1	любая	любая	$T = \psi(z), \quad z = C_1 x + C_2 t$
2	aT^n	0	$T = (x + C)^{2/n} \psi(t)$
3	aT^n	bT	$T = (x + C)^{2/n} \psi(t)$
4	aT	bT	$T = C_1 x e^{bt} + C_2 e^{bt} + C_1^2 (a/b) e^{2b(t-\tau)},$ $T = -\frac{1}{6} (a/b)(x + C)^2 + \psi(t),$ $T = C_1 x + aC_1^2 t + C_2$
5	$aT + b$	$cT + d$	$T = \psi_1(t)x + \psi_0(t),$ $T = \psi_2(t)x^2 + \psi_1(t)x + \psi_0(t)$
6	$aT + b$	$cT^2 + dT + s$	$T = A + Ce^{kx+\lambda t},$ A, k, λ – определяются из алгебраической системы
7	$aT^{-1/2}$	$b + cT^{1/2}$	$T = [\varphi_1(x)t + \varphi_2(x)]^2$
8	$aT^{-1/2}$	$b + cT^{1/2} + dT$	$T = \left[\varphi_1(x) \exp\left(\frac{1}{2} dt\right) + \varphi_2(x) \right]^2$
9	aT^{-1}	0	$T = \frac{2aC_1^2 t + C_2}{\text{sh}^2(C_1 x + C_3)}, \quad T = \frac{C_2 - 2aC_1^2 t}{\text{ch}^2(C_1 x + C_3)},$ $T = \frac{2aC_1^2 t + C_2}{\cos^2(C_1 x + C_3)}$
10	$ae^{\beta T}$	0	$T = \frac{1}{\beta} \ln(C_1 x^2 + C_2 x + C_3) + \frac{1}{\beta} \psi(t)$
11	ae^T	b	$T = \ln C_1 x + C_2 + bt + C_3,$ $T = \varphi(x) + \psi(t), \quad \psi(t) \neq bt$
12	e^T	$ae^T + b$	$T = \ln[C_1 \cos(kx) + C_2 \sin(kx)] + bt + C_3,$ $ae^{b\tau} = k^2 > 0;$ $T = \ln[C_1 \text{ch}(kx) + C_2 \text{sh}(kx)] + bt + C_3,$ $ae^{b\tau} = -k^2 < 0$

решения дифференциально-разностных уравнений теплопроводности и диффузии и приближенного решения задачи об установлении температуры в плоском канале с произвольным начальным условием

$$T = f(x) \quad \text{при} \quad 0 \leq t \leq \tau. \quad (23)$$

В частности, при $\tau \ll 1$ приближенное решение задачи об установлении температуры в плоском канале с нулевыми граничными условиями (22) (при $T_0 = 0$) и начальным условием (23) дается формулой

$$T = \sum_{n=1}^N A_n \exp[-\lambda_n(t - \tau)] \sin\left(\frac{\pi n x}{l}\right), \quad \tau \leq t; \quad (24)$$

$$A_n = \frac{2}{l} \int_0^l f(x) \sin\left(\frac{\pi n x}{l}\right) dx,$$

где A_n – коэффициенты разложения функции $f(x)$, входящей в начальное условие (23), в ряд Фурье по синусам, а λ_n – корни уравнения (21). Формула (24) точно удовлетворяет дифференциально-разностному уравнению (8) и граничным условиям (22) при $T_0 = 0$, и при достаточно большом N хорошо согласуется с начальным условием (23).

НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-РАЗНОСТНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ИХ ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ

Помимо линейного уравнения (7) значительный интерес представляет также нелинейное дифференциально-разностное уравнение теплопроводности (диффузии) с источником

$$\frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{t+\tau} = \operatorname{div} [f(T) \nabla T] + g(T) \Big|_{t+\tau}. \quad (25)$$

При $\tau = 0$ уравнение (25) переходит в обычное нелинейное дифференциальное уравнение теплопроводности, большой список точных решений которого для различных функций $f(T)$ и $g(T)$ дан в [51]. При $f(T) = \text{const}$ нелинейное уравнение (25) приведено в работе [49].

В таблице указаны некоторые точные решения или структура точных решений одномерного нелинейного дифференциально-разностного уравнения теплопроводности вида (25), где функции $\varphi(x)$, $\varphi_n(x)$ описываются нелинейными обыкновенными дифференциальными уравнениями (системами уравнений), функции $\psi(z)$, $\psi(t)$, $\psi_n(t)$ – нелинейными обыкновенными дифференциально-разностными уравнениями (системами уравнений), C, C_1, C_2, C_3 – произвольные постоянные.

Отметим, что в решениях 2 и 10 из таблицы функции $\psi(t)$ описываются нелинейными обыкновенными дифференциально-разностными уравнениями

$$\psi'(t + \tau) = \frac{2(n+2)}{n^2} a \psi^{n+1}(t) \quad (\text{решение 2}),$$

$$\psi'(t + \tau) = 2a C_2 e^{\psi(t)} \quad (\text{решение 10}),$$

для решения которых можно использовать метод последовательного интегрирования [50].

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

a – коэффициент температуропроводности;
 C – концентрация;
 c_p – удельная теплоемкость;
 D – коэффициент диффузии;
 q – поток тепла;
 T – температура;
 t – время;
 V_T – скорость тепловой волны;
 x, y, z – декартовы координаты;
 Δ – оператор Лапласа;
 λ – коэффициент теплопроводности;
 ρ – плотность;
 τ – время релаксации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука. 1964. 488 с.;
Carlsow H.C., Jaeger J.C. Conduction of Heat in Solids. New York: Pergamon Press. 1959.
2. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1967. 600 с.;
Lykov A.V. Theory of Heat Conduction. М.: Vysshaya Shkola. 1967. 600 p. (in Russian).
3. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия. 1977. 269 с.;
Akselrud G.A., Molchanov A.D. Dissolution of Solid Substances. М.: Khimiya. 1977. 269 p. (in Russian).
4. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия. 1974. 688 с.;
Bird R.V., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport Phenomena. New York: Wiley. 1965 (in Russian).
5. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат. 1979. 416 с.;
Kutateladze S.S. Foundations of the Theory of Heat Transfer. М.: Atomizdat. 1979. 416 p. (in Russian).
6. Лыков А.В. Тепломассообмен: справочник. М.: Энергия. 1978. 480 с.;
Lykov A.V. Handbook of Heat and Mass Transfer. М.: Energiya. 1978. 480 p. (in Russian).
7. Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия. 1987. 496 с.;
Planovskiy A.N., Nikolaev P.I. Processes and Apparatus of Chemical and Oil-chemical Technology. М.: Khimiya. 1987. 496 p. (in Russian).
8. Polyaniin A.D., Kutepov A.M., Vyazmin V.A., Kazenin D.A. Hydrodynamics, mass and heat transfer in chemical engineering. London: Taylor & Francis. 2002. 387 p.
9. Полянин А.Д. // Теор. осн. хим. технол. 2000. Т. 34. № 6. С. 563-574.;
Polyaniin A.D. // Theor. Osnovy. Khim. Tekhol. 2000. V. 34. N 6. P. 563-574. (in Russian).
10. Полянин А.Д., Ерохин Л.Ю. // Теор. осн. хим. технол. 1990. Т. 24. № 1. С. 12-19.;

- Polyanin A.D., Erokhin L.Yu.** // Theor. Osnovy. Khim. Tekhol. 1990. V. 24. N 1. P. 12-19. (in Russian).
11. **Полянин А.Д., Вязьмин А.В.** // Теор. осн. хим. технол. 1995. Т. 29. № 2. С. 141-153;
 - Polyanin A.D., Vyazmin A.V.** // Theor. Osnovy. Khim. Tekhol. 1995. V. 29. N 2. P. 141-153. (in Russian).
 12. **Cattaneo C.** // Atti Semin. Mat. Fis. Univ. Modena. 1948. V. 3. P. 3-21.
 13. **Cattaneo C.** // Comptes Rendus. 1958. V. 247. P.431-433.
 14. **Vernotte P.** // Comptes Rendus. 1958. V. 246. P. 3154-3155.
 15. **Vernotte P.** // Comptes Rendus. 1961. V. 252. P. 2190-2191.
 16. **Baumeister K.J., Hamill T.D.** // J. Heat Transfer. 1969. V. 91. P. 542-548.
 17. **Taitel Y.** // Int. J. Heat Mass Transfer. 1972. V. 15. P. 369-371.
 18. **Joseph D. D., Preziosi L.** // Rev. Modern Phys. 1989. V. 61. P. 41-73.
 19. **Joseph D. D., Preziosi L.** // Rev. Modern Phys. 1990. V. 62. P. 375-391.
 20. **Kar A., Chan C.L., Mazumder J.** // Int. J. Heat Transfer. 1992. V. 114. P. 14-20.
 21. **Ozisik M. N., Tzou D.Y.** // J. Heat Transfer. 1994. V. 116. P. 526-535.
 22. **Bai C., Lavine A.S.** // J. Heat Transfer. 1995. V. 117. P. 256-263.
 23. **Jou D., Casas-Vázquez J., Lebon G.** Extended Irreversible Thermodynamics. 2nd ed. Berlin: Springer. 1996. 201 p.
 24. **Barletta A., Zanchini E.** // Int. J. Heat Mass Transfer. 1997. V. 40. P. 1007-1016.
 25. **Tzou D.Y.** Macro- to Microscale Heat Transfer. Washington: Taylor & Francis. 1997.
 26. **Kronberg A.E., Benneker A.H., Westerterp K.R.** // Int. J. Heat Mass Transfer. 1998. V. 41. P. 127-137.
 27. **Wang L.** // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2000. V. 43. P. 365-373.
 28. **Lewandowska M., Malinowski L.** // Int. Comm. Heat and Mass Transfer. 2006. V. 33. P. 61-69.
 29. **Terentyev A., Skryl Yu.** // arXiv: cond-mat/0507333v1. 2005.
 30. **Таганов И.Н.** Моделирование процессов массо- и энергопереноса. Л.: Химия. 1979. 208 с.;
Taganov I.N. Modeling Processes of Mass and Energy Transfer. L: Khimiya. 1979. 208 p. (in Russian).
 31. **Шашков А.Г., Бубнов В.А., Яновский С.Ю.** Волновые явления теплопроводности: системно-структурный подход. М.: Едиториал УРСС. 2004. 296 с.;
Sashkov A.G., Bubnov V.A., Yanovskiy S.Yu. Wave Phenomena of Heat Conduction: Structure and System Approach. M.: Editorial URSS. 2004. 296 p. (in Russian).
 32. **Polyanin A.D.** Handbook of Linear Partial Differential Equations for Engineers and Scientists. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC Press. 2002. 785 p.
 33. **Galovic S., Kotoski D.** // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. N 5. P. 3063-3070.
 34. **Vedavarz A., Kumar S., Moallemi M.K.** // ASME J. Heat Transfer. 1994. V. 116. N 1. P. 221-224.
 35. **Ozisik M.N., Tzou D.Y.** // ASME J. Heat Transfer. 1994. V. 116. N 3. P. 526-535.
 36. **Ordóñez-Miranda J., Alvarado-Gil J.J.** // Int. J. Therm. Sci. 2009. V. 48. P. 2053-2062.
 37. **Antaki P.J.** // Int. J. Heat Mass Transfer. 1997. V. 40. N 13. P. 3247-3250.
 38. **Roetzel W., Putra N., SaritDas K.** // Int. J. Therm. Sci. 2003. V. 42. N 6. P. 541-552.
 39. **Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Д.Ж.** Расширенная необратимая термодинамика. М.–Ижевск: РХД. 2006. 528 с.;
Zhou D., Kasas-Beskes X., Lebon D.Zh. Extended Irreversible Thermodynamics. Moscow – Izhevsk. RKhD. 2006. 528 p. (in Russian).
 40. **Кудинов В.А., Кудинов И.В.** // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2010. № 5 (21). С. 159-169.;
Kudinov V.A., Kudinov I.V. // Vestnik Samarskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta. Seriya Phisico-Mathematische nauki. 2010. N 5 (21). P. 159-169. (in Russian).
 41. **Бражников А.М., Карпычев В.А., Лыкова А.В.** // Инж.-физ. журн. 1975. Т. 28. № 4. С. 677-680.;
Brazhnikov A.V., Karpuchev V.A., Lykova A.V. // Ingen. Phys. Zhurn. 1975. V. 28. P. 677-680 (in Russian).
 42. **Demirel Y.** Nonequilibrium Thermodynamics, Second Edition: Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems. 2 Edition. Elsevier Science. 2007. 730 p.
 43. **Damsen R. A., Al-Odat M. Q., Al-Azab T. A., Shannak B. A., Aa-Hussien F. M.** // J. Indian Inst. Sci. 2006. V. 86. P. 695-703.
 44. **Kaminski W.** // ASME J. Heat Transfer. 1990. V. 112. N 3. P. 555-560.
 45. **Mitra K., Kumar S., Vedavarz A., Moallemi M.K.** // ASME J. Heat Transfer. 1995. V. 117. N 3. P. 568-573.
 46. **Соболев С.Л.** // ЖТФ. 1998. Т. 68. № 3. С. 42-52;
Sobolev S.L. // Zhurnal Tekhnicheskoiy Fiziki. 1998. V. 68. N 3. P. 42-52. (in Russian).
 47. **Соболев С.Л.** // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 3. С. 5-29;
Sobolev S.L. // Uspekhi Phizicheskikh Nauk. 1991. V. 161. N 3. P. 5-29. (in Russian).
 48. **Kalospiros N. S., Edwards B.J., Beris A.N.** // Int. J. Heat Mass Transfer. 1993. V. 36. P. 1191-1200.
 49. **Fort J., Méndez V.** // Rep. Prog. Phys. 2002. V. 65. P. 895-954.
 50. **Беллман Р., Кук К.** Дифференциально-разностные уравнения. М.: Мир. 1967. 548 с.;
Bellman R., Kuk K. Differential-difference equations. M.: Mir. 1967. 548 p. (in Russian).
 51. **Polyanin A.D., Zaitsev V.F.** Handbook of Nonlinear Partial Differential Equations. Second Edition. Chapman & Hall/CRC Press, Boca Raton, 2012. 1912 p.

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии,
кафедра физической химии

А.Б. Капранова, А.А. Петров, А.И. Зайцев

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТАПА УДАРНОГО ВХОДА ОДИНОЧНОЙ ЧАСТИЦЫ
В НЕПОДВИЖНЫЙ СЛОЙ СЫПУЧЕЙ СРЕДЫ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: kap@yars.free.net, pa2311@gmail.com, zaicevai@ystu.ru

Получена функциональная зависимость между скоростью движения сферической частицы в неподвижном слое сыпучей среды с зёрнами твёрдого скелета значительно меньших размеров и расширяющимся радиусом воронки с учетом порозности и толщины уплотненного слоя в контактной области с налетающей частицей на базе механики гетерогенных систем.

Ключевые слова: ударное взаимодействие, сферическая частица, неподвижный слой сыпучей среды, дисперсная фаза, порозность, уплотнение, контактная область, скорость движения, радиус расширяющейся воронки

С целью формирования теоретической базы проектирования оборудования по переработке сыпучих материалов, в том числе, смесителей различных принципов действия, предлагается исследовать начальный этап «атаки» неподвижного слоя сыпучей среды одиночной сферической частицей, радиус которой значительно превышает радиус частиц, составляющий указанный слой. Проведенные опыты показали, что данное проникновение одиночной частицы можно разбить на три условных этапа: ударный вход в слой с образованием всплеска (I, рис. 1), появление расширяющегося «кратера» (II) и распад всплеска сыпучей среды на составляющие частицы (III). В настоящей работе ограничимся рассмотрением этапа I, когда по аналогии с абсолютно неупругим ударом двух тел, одно из которых покоится, считается, что следствием ударного взаимодействия указанной механической системы является деформация части сыпучего материала. В частности, этот участок деформации представляет собой сначала две цилиндрические области из сыпучего материала – первая – с расширяющимся радиусом $R(t)$ и порозностью α_{20} при погружении сферической частицы, а вторая – вблизи контактной поверхности с ней в виде уплотненного слоя радиусом R_c и порозностью α_2 . Считается, что дальнейшая деформация сыпучего материала приводит к формированию всплеска с цилиндрическим полым профилем толщиной $l(t)$, высотой $H_B(t)$ (этап II) и внутренним радиусом $R(t)$, причем указанный всплеск частично распадается на элементы сыпучей среды (этап III).

Принимается приближение о структуре сыпучего материала, как дисперсной системы «твёрдые частицы – газ», основной характеристикой состояния которой является порозность α_2 ,

равная отношению приведенной плотности дисперсной фазы ρ_2 и истинной плотности ее вещества ρ_T . При этом процесс деаэрации [1] слоя толщиной δ в контактной области со сферической частицей описывается системой, включающей уравнения: движения и неразрывности дисперсной фазы, а также реологическое соотношение $\sigma^{kl} = \alpha_2 (\lambda \varepsilon_2^{nm} \delta^{kl} + 2\mu \varepsilon_2^{kl})$ для компонентов тензоров деформации ε_2^{kl} и напряжений σ^{kl} :

$$\frac{\partial v_{2z}}{\partial t} - \frac{B^2}{(1-\alpha_2)} \frac{\partial \alpha_2}{\partial z} + v_{2z} \frac{\partial v_{2z}}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \alpha_2}{\partial t} + v_{2z} \frac{\partial \alpha_2}{\partial z} - (1-\alpha_2) \frac{\partial v_{2z}}{\partial z} = 0. \quad (2)$$

Здесь приняты следующие обозначения: $B = (\lambda + 2\mu)/\rho_T$; v_{2z} – вертикальная скорость движения дисперсной фазы; λ и μ – коэффициенты Ламэ; δ^{kl} – символ Кронекера. Учитывая, что, согласно опытным данным, толщина деаэрируемого слоя δ зна-

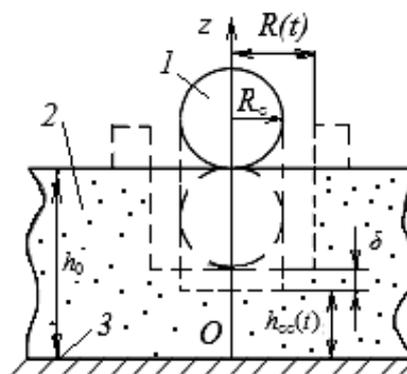


Рис. 1. Упрощенная расчетная схема начального этапа (I) взаимодействия одиночной частицы с неподвижным слоем сыпучей среды: 1 – сферическая частица; 2 – слой сыпучей среды; 3 – поверхность подложки

Fig. 1. A simplified calculated scheme of the initial step of interaction of single particle with fixed layer of bulk material: 1 - spherical particle; 2 - layer of bulk material; 3 - substrate surface

чительно меньше начальной высоты сыпучей среды h_0 , а изменение скорости v_{2z} за рассматриваемый промежуток времени t_1 незначительно, уравнения (1) и (2) преобразуются к разностному виду

$$\frac{B^2}{1-\alpha_2}(\alpha_2 - \alpha_{20}) = v_{\delta 1}(v_{\delta 1} - v_1^{(0)}), \quad (3)$$

$$v_{\delta 1}(\alpha_2 - \alpha_{20}) = (1 - \alpha_2)(v_{\delta 1} - v_1^{(0)}), \quad (4)$$

где α_{20} – начальное значение порозности; $v_1^{(0)}$ и $v_{\delta 1}$ – начальная и конечная скорости движения твердого скелета за промежуток времени, соответствующий времени проникновения сферической частицы в объем сферы, занимаемой сыпучим материалом.

Из уравнений (3) и (4) следует, что $v_{\delta 1} = B$, а также соотношение

$$\alpha_2 = \frac{v_1^{(0)} - B(1 - \alpha_{20})}{2B - v_1^{(0)}}. \quad (5)$$

Предполагая линейную зависимость между толщиной деаэрированного слоя δ и временем уплотнения дисперсной фазы в форме $\delta = Bt_1$ применим теорему об изменении количества движения механической системы в приближении об ударном взаимодействии двух сфер – первой – налетающей с вертикальной скоростью v_0 (например, с высоты h_{00} , когда $v_0 = (2g h_{00})^{1/2}$) для частицы радиусом R_c , плотностью ρ_c и второй сферы, имеющей объем с тем же радиусом R_c и состоящей из сыпучего материала в его слое. Тогда $v_1^{(0)} = v_0[1 + \rho_c(\alpha_{20}\rho_T)^{-1}]^{-1}$. При $v_1^{(0)} \approx 2R_c/t_1$ из (5) получается значение t_1 , которое после подстановки в выражение $\delta = Bt_1$ приведет к соотношению

$$\delta = 2R_c B v_0^{-1} [1 + \rho_c(\alpha_{20}\rho_T)^{-1}] \quad (6)$$

Итак, получены оценочные выражения для порозности уплотненного слоя α_2 и его толщины δ соответственно, с учетом $v_{\delta 1} = B$ и вида $v_1^{(0)}$. Перейдем к рассмотрению ударного взаимодействия сферической частицы с цилиндрической областью, заполненной сыпучим материалом, которая имеет расширяющийся радиус $R(t)$ и порозность α_{20} (рис. 1). Вследствие теоремы об изменении количества движения описанной механической системы (этап I) с учетом движения уплотненной цилиндрической части сыпучего слоя толщиной δ , определим скорость движения сферической частицы после удара

$$v_1(t) = \left[v_0 - 3\alpha_{20}\rho_T\delta B(4\rho_c R_c)^{-1} \right] \left\{ 1 + 3\alpha_{20}\rho_T R^2(t) [h_0 - \delta - h_{cc}(t)] (4\rho_c R_c^3)^{-1} \right\}^{-1}. \quad (7)$$

Расстояние $h_{cc}(t)$ от дна подложки до уплотненного слоя сыпучего материала, рассчитывается, когда $v_1(t) \approx -dh_{cc}(t)/dt$, из баланса потоков, вытесненных из дисперсной среды

$$2R(t)[h_0 - \delta - h_{cc}(t)]dR(t)/dt = R^2(t)v_1(t), \quad (8)$$

следовательно, из (8) получим связь между функциями $h_{cc}(t)$ и $R(t)$ в виде $h_{cc}(t) = (h_0 - \delta) R_c^2 / R^2(t)$, которая может быть учтена в выражении (7). Тогда имеем следующую связь для зависимости между искомой скоростью движения сферической частицы и расширяющимся радиусом кратерной воронки до некоторой точки торможения потока сыпучего материала, введенной по аналогии с ударным взаимодействием жидкой капли с тонким слоем жидкости из работы [2]:

$$v_1(t) = \left[v_0 - 3\alpha_{20}\rho_T\delta B(4\rho_c R_c)^{-1} \right] \left\{ 1 + 3\alpha_{20}\rho_T(h_0 - \delta) [R^2(t)R_c^{-2} - 1] (4\rho_c R_c)^{-1} \right\}^{-1}. \quad (9)$$

Выражения (6), (9) и соотношение для расчета $h_{cc}(t)$ могут быть использованы для оценки двумя способами времени образования всплеска цилиндрического полого профиля τ , которое соответствует образованию воронки радиусом $R(\tau) = R_\tau$. С одной стороны, применяя выражение (9) для скорости $v_1(\tau)$ и вводя условное среднее ускорение движения сферической частицы $a_1^{(0)}$ как отношение изменения ее скорости при внедрении в сыпучую среду с таким же объемом $a_1^{(0)} = [v_1^{(0)} - v_0] \sqrt{t_1^{(0)}}$, где из (6) определяется $t_1^{(0)}$. Тогда искомое значение τ определяется соотношением

$$\tau = \frac{1}{a_1^{(0)}} \left\{ \frac{v_0 - k_1}{1 + k_2(R_\tau^2 R_c^{-2} - 1)} - v_0 \right\} \quad (10)$$

где $a_1^{(0)} = -v_0^2(2R_c)^{-1}[\rho_c(\alpha_{20}\rho_T + \rho_c)]$ и введены обозначения $k_1 = 3\alpha_{20}\rho_T\delta B/(4\rho_c R_c)$; $k_2 = 3\alpha_{20}\rho_T(h_0 - \delta)/(4\rho_c R_c)$. С другой стороны, используя следующее приближение $h_{cc}(\tau) = a_1^{(0)} \tau^2 / 2$, получим $\tau = [2(h_0 - \delta)/a_1^{(0)}]^{1/2} R_\tau R_c^{-1}$. Приравняв правые части последнего выражения и соотношения (10), можно получить алгебраическое уравнение третьего порядка относительно R_τ .

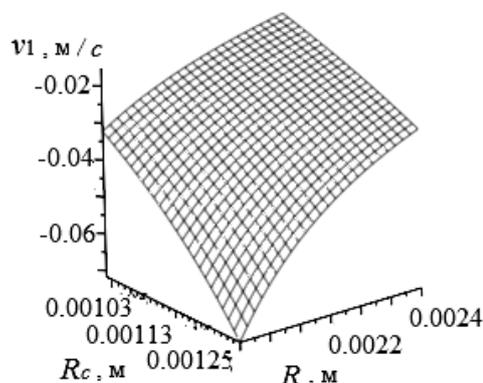


Рис. 2. Зависимость $v_1 = v_1(R, R_c)$: $v_0 = 24$ м/с
Fig. 2. Depending $v_1 = v_1(R, R_c)$: $v_0 = 24$ м/с

Итак, полученное выражение (9) проиллюстрировано на примере ударного входа дробинки в слой пшена (рис. 2): для физико-механических характеристик среды $\alpha_{20}=0,54$; $\alpha_2=0,56$; $\lambda=1,1 \cdot 10^4$ Па; $\mu=0,5 \cdot 10^4$ Па; $\rho_T=1,34 \cdot 10^3$ кг/м³ и параметров одиночной частицы $\rho_c=4,89 \cdot 10^3$ кг/м³; $v_0=24$ м/с при $h_0=0,33$ м при изменении радиуса частицы в пределах $R_c=(1,00-1,25) \cdot 10^{-3}$ м в диапазоне радиуса «кратера» $R=(1,8-2,4) \cdot 10^{-3}$ м.

Как видно из представленной на рис. 2 поверхности для зависимости $v_1=v_1(R, R_c)$, увеличение размеров одиночной частицы, атакующей дисперсный слой с ненулевой начальной вертикальной скоростью, приводит к нелинейному росту модуля скорости ее продвижения в сыпучем материале. Причем изменение радиуса R_c данной частицы на 25 % (например, от значения $1,00 \cdot 10^{-3}$ м до $1,25 \cdot 10^{-3}$ м) при $R=1,8 \cdot 10^{-3}$ м влечет за собой почти в 2,3 раза рост модуля скорости движения сферической частицы после удара вследствие меньшего сопротивления дисперсной среды. Данные опытных исследований указанного ударного

взаимодействия показали, что при ударе дробинки с радиусом $R_c=1,12 \cdot 10^{-3}$ м о поверхность дисперсного слоя пшена радиус воронки достигает $R=2,15 \cdot 10^{-3}$ м. Причем «атака» указанного сыпучего материала частицей большего размера ($R_c=1,25 \cdot 10^{-3}$ м, т.е. на 11,6 %) соответствует образованию воронки радиусом $R=2,3 \cdot 10^{-3}$ м. Подстановка этих значений параметров в полученную зависимость $v_1=v_1(R, R_c)$ дает следующие величины искомого модуля скорости: $5,32 \cdot 10^{-2}$ м/с и $7,64 \cdot 10^{-2}$ м/с, что показывает его рост в 1,4 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капанова А.Б., Лебедев А.Е., Дубровин А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 4. С. 70-71;
Капанова А.Б., Лебедев А.А., Дубровин А.В. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 4. P. 70-71 (in Russian).
2. Зайцев А.И., Бытев Д.О. Ударные процессы в дисперсно-пленочных системах. М.: Химия. 1994. 176 с.;
Zaiytsev A.I., Bytev D.O. Shock processes in disperse-film systems. M.: Khimiya. 1994. 176 p.

Кафедра теоретической механики

УДК 547.472+541.49+546.137

В.М. Никольский*, М.В. Симонова*, С.Н. Гридчин**, А.Н. Семенов*, А.А. Яковлев*

**СИНТЕЗ И КОНСТАНТЫ СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН-
N,N'-ДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ**

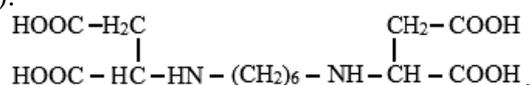
(*Тверской государственной университет,
**Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: p000797@mail.ru

Впервые синтезирован новый перспективный комплексон – гексаметилендиамин-N,N'-диянтарная кислота. Методом потенциометрического титрования исследованы протолитические равновесия этого соединения в водном растворе, и определены константы ступенчатой диссоциации при 25°C и значении ионной силы 0.15 (KNO₃).

Ключевые слова: комплексоны, аминополикарбоновые кислоты, синтез, ступенчатые константы диссоциации, потенциометрия

Среди аминокарбоновых соединений особое место занимает этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота, широко используемая в различных областях химической технологии, аналитической химии, медицины. В то же время, этот лиганд характеризуется низкой селективностью комплексообразования. Одним из направлений повышения избирательности комплексообразования по отношению к некоторым катионам является увеличение числа метиленовых звеньев между атомами азота и введение в этот фрагмент функциональных групп, содержащих дополнительные донорные атомы [1-3]. Другим перспективным способом модификации служит реконструкция карбоксилатных групп комплексона [4,5].

Ранее нами был синтезирован и исследован ряд соединений – производных малоновой, янтарной и глутаровой кислот [5–8]. Продолжая исследования по созданию биологически активных экологически чистых комплексонов, в настоящей работе впервые синтезирована гексаметилендиамин-N,N'-диянтарная кислота (ГМДДЯ, H₄L):



Синтез осуществляли взаимодействием гексаметилендиамина с двумя молекулами малеиновой кислоты. В 200 мл воды растворяли 100 г (1,02 моль) малеинового ангидрида. Полученный раствор смешивали со 160 г 50%-ного раствора

NaOH. Разогретый в процессе нейтрализации раствор смешивали с 58 г (0,5 моль) 1,6-гександиамина и кипятили 48 часов с обратным холодильником. После охлаждения реакцию смесь подкисляли 160 мл концентрированной соляной кислоты до pH 2,6 и выдерживали в течение нескольких часов для формирования белого осадка. Затем осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Выход 75 г (64,6 % от теоретического). Элементный анализ дал следующие результаты:

	C	H	N
Вычислено	42,57	5,54	9,31
C ₁₆ H ₂₅ N ₃ O ₁₂ , %			
Найдено, %	48,40	5,66	9,22

Для очистки полученного продукта его растворяли в 10%-ном растворе NaOH и переосаждали подкислением до pH 2,6 концентрированной соляной кислотой. После прекращения выпадения осадка его отфильтровывали, промывали водой и сушили при температуре не выше 120°C.

Протолитические равновесия в растворах ГМДДЯ исследовали методом потенциометрического титрования при 25°C и значении ионной силы 0.15 моль/л (в качестве “фонового” электролита использован нитрат калия). Точный объем раствора тетракалийевой соли ГМДДЯ с заданным значением ионной силы помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальная концентрация комплексона составляла 2·10⁻³ моль/л.

Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия и азотной кислоты (рисунок). Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали с помощью универсального иономера И-135. Температуру потенциометрической ячейки поддерживали постоянной с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Перед снятием кривой титрования установку калибровали по стандартным буферным растворам. Погрешность потенциометрических изменений рассчитывали как доверительный интервал среднего значения констант диссоциации комплексона с вероятностью 0,95.

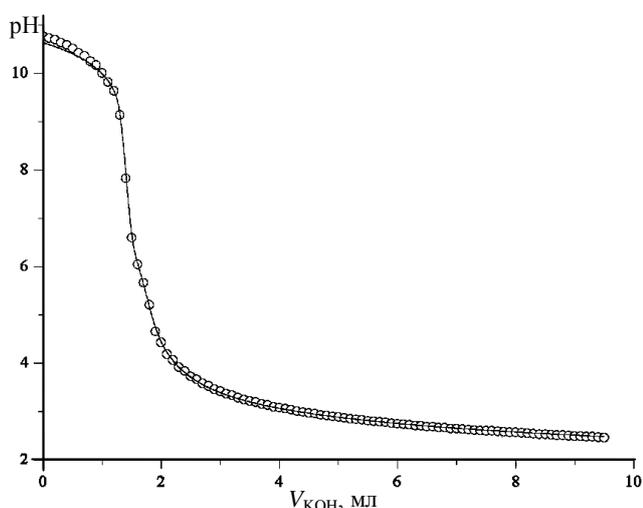


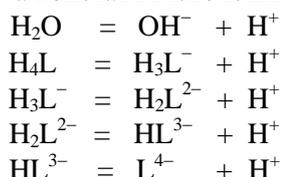
Рис. Кривая титрования K_4HMDDS 0.05 М раствором HNO_3 в присутствии 0.15 М KNO_3 и температуре 25°C .

$C_{\text{HMDDS}} = 2.00 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{KOH(доб)}} = 8.00 \cdot 10^{-3}$ М. Точки – эксперимент, линия – расчет

Fig. Curve of titration of K_4HMDDS with the 0.05 М HNO_3 solution in the presence of 0.15 М of KNO_3 and temperature 25°C .

$C_{\text{HMDDS}} = 2.00 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{KOH(add)}} = 8.00 \cdot 10^{-3}$ М. Points – experiment, line – calculation

Расчет констант ступенчатой ионизации ГМДДЯ выполнен по алгоритму автоматизированного построения адекватной модели [9], реализованному в программе AUTOEQUIL [10,11]. В модель для расчета констант включены равновесия:



В основу работы программы положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений рК:

$$F = \sum (\lg[\text{H}^+]_{j, \text{эксп}} - \lg[\text{H}^+]_{j, \text{расч}})^2 \rightarrow \min, \quad (1)$$

где $\lg[\text{H}^+]_{j, \text{эксп}}$, $\lg[\text{H}^+]_{j, \text{расч}}$ – логарифмы равновесных концентраций, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях рК (для минимизации критериальной функции (1) использован алгоритм Дэвидона – Флетчера – Пауэлла [12]). Рассчитанные значения констант ступенчатой диссоциации гексаметилендиамин- N, N' -диянтарной кислоты приведены в таблице в виде средних величин из восьми независимо полученных кривых титрования. Последние две ступени диссоциации комплексона соответствуют отрыву “бетаиновых” протонов, остальные относятся к диссоциации карбоксильных групп. При этом диссоциация H_4L и H_3L^- , по-видимому, происходит в результате отщепления протонов от β -карбоксильных групп ГМДДЯ, а α -карбоксильные группы изначально депротонированы при реализации цвиттер-ионного строения H_4L и H_3L^- .

Таблица

Константы ступенчатой диссоциации ГМДДЯ при 298.15К и ионной силе 0.15 (KNO_3)

Table. Stepwise dissociation constants for HMDDS at 298.15K and at ionic force of 0.15 (KNO_3)

Реакция:	рК
$\text{H}_4\text{L} = \text{H}_3\text{L}^- + \text{H}^+$	4.27 ± 0.10
$\text{H}_3\text{L}^- = \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$	4.60 ± 0.10
$\text{H}_2\text{L}^{2-} = \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$	6.11 ± 0.08
$\text{HL}^{3-} = \text{L}^{4-} + \text{H}^+$	10.05 ± 0.08

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (проект №14.В37.21.0653) и фонда Бортника по программе «У.М.Н.И.К.-2012».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Anderegg G.** // Helv. chim. acta. 1964. Bd 47. N 7. P. 1801.
2. **Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.** Комплексонны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с.; **Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I.** Complexones and metal complexonates. M.: Khimiya. 1988. 544 p. (in Russian).
3. **Гридчин С.Н.** // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 6. С. 583; **Gridchin S.N.** // Zhurn. analit. khimii. 2007. V. 62. N 6. P. 583 (in Russian).
4. **Гридчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э., Лыткин А.И., Никольский В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 10. С. 32; **Gridchin S.N., Tukumova N.V., Litvinenko V.E., Lytkin A.I., Nikolskiy V.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 10. P. 32 (in Russian).
5. **Никольский В.М.** Особенности свойств комплексонных моноаминного типа и их комплексов. Саарбрюккен: Ламберт. 2011. 300 с.; **Nikolskiy V.M.** Features of monoamine type complexones and their complexes. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing. 2011. 300 p. (in Russian).

6. **Никольский В.М., Горелов И.П.** // Журн. неорг. химии. 1976. Т. 21. № 3. С. 846;
Nikolskiy V.M., Gorelov I.P. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1976. V. 21. N 3. P. 846 (in Russian).
7. **Горелов И.П., Никольский В.М.** // Журн. общей химии. 1977. Т. 47. № 7. С. 1606;
Gorelov I.P., Nikolskiy V.M. // Zhurn. Obshch. Khimii. 1977. V. 47. N 7. P. 1606 (in Russian).
8. **Горелов И.П., Самсонов А.П., Никольский В.М., Бабич В.А., Светогоров Ю.Е., Смирнова Т.И., Малахаев Е.Д., Козлов Ю.М., Капустников А.И.** // Журн. общей химии. 1979. Т. 49. № 3. С. 659;
Gorelov I.P., Samsonov A.P., Nikolskiy V.M., Babich V.A., Svetogorov Yu.E., Smirnova T.I., Malakhaev E.D., Kozlov Yu.M., Kapustnikov A.I. // Zhurn. Obshch. Khimii. 1979. V. 49. N 3. P. 659 (in Russian).
9. **Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С., Евсеев А.М.** // Журн. неорг. химии. 1989. Т. 34. № 7. С. 1635;
Kiryayov Yu.A., Nikolaeva L.S., Evseev A.M. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1989. V. 34. N 7. P. 1635 (in Russian).
10. **Евсеев А.М., Николаева Л.С., Кирьянов Ю.А.** // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 5. С. 1153;
Evseev A.M., Nikolaeva L.S., Kiryanov Yu.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 1988. V. 62. N 5. P. 1153 (in Russian).
11. **Евсеев А.М., Николаева Л.С.** Математическое моделирование химических равновесий. М.: МГУ. 1988. 192 с.;
Evseev A.M., Nikolaeva L.S. Mathematical simulation of chemical equilibria. M.: MGU. 1988. 192 p. (in Russian).
12. **Химмельблау Д.** Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир. 1975. 534 с.;
Himmelblau D. Applied non-linear programming. M.: Mir. 1975. 534 p. (in Russian).

УДК 541.123.5:543.572.3

И.К. Гаркушин, М.А. Демина, Е.М. Бехтерева

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СТАБИЛЬНОМ ТЕТРАЭДРЕ $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li, K/F, Cl, Br, MoO}_4$

(Самарский государственный технический университет)
e-mail: masha.demina2010@yandex.ru, dvoryanova_kat@mail.ru

Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K/F, Cl, Br, MoO}_4$, разграничены объемы кристаллизации фаз. Состав кристаллизующихся фаз в объеме тетраэдра подтвержден рентгенофазовым анализом.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, T - x -диаграмма, фазовые равновесия, непрерывные ряды твердых растворов

ВВЕДЕНИЕ

Разработка низкоплавких и энергоемких солевых композиций с заданными свойствами, необходимыми для применения в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока (ХИТ) и аккумулирования тепловой энергии на базе многокомпонентных солевых систем, является актуальной проблемой. Перспективное направление в области создания ХИТ и тепловых аккумуляторов – использование расплавов с высокой ионной проводимостью и скрытой теплотой фазового перехода солевых эвтектических смесей [1].

Применение твердых растворов в качестве теплоаккумулирующих материалов изучено недостаточно. Среди многочисленных комбинаций смесей с участием соединений s^1 -элементов вызывает интерес исследование фазовых равновесий, химического взаимодействия и выявление условий образования непрерывных рядов твердых растворов (НРТР) в многокомпонентных системах из

галогенидов и молибдатов s^1 -элементов, что является актуальным в настоящее время, как в теоретическом, так и в прикладном отношении.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Стабильный тетраэдр $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ исследован методом дифференциального термического анализа (ДТА) в стандартном исполнении [2]. Термоаналитические исследования проводили в платиновых микротиглях с использованием платина-платинородиевых термопар. Холодные спаи термопар термостатировали при 0°C в сосудах Дьюара с тающим льдом. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации «ч.д.а.».

Для подтверждения состава кристаллизующихся фаз в объеме тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ проведен рентгенофазовый анализ (РФА) [3] на дифрактометре ARL X'TRA. Образцы для РФА отжигали в течение 4 часов в платиновых тиглях при температуре на $10\text{-}20^\circ\text{C}$ ниже темпе-

ратуры конечного затвердевания расплава, закалили в смеси льда с водой, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы PCPDFWIN.

Исходные реактивы квалификаций «ч.д.а.» (LiF, KCl, KBr) и «ч.» (Li_2MoO_4) были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ ($^{\circ}\text{C}$) соответствовали справочным данным [4,5]. Масса навесок составляла 0.3 г. Составы выражены в молярных концентрациях эквивалентов веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементами ограничения стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ являются две двухкомпонентные системы, исследованные ранее: $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4$ [6], KCl-KBr [7], а также четыре квазибинарные системы LiF-KCl [8], LiF-KBr [9], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl}$ [10], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ (исследована авторами ранее), являющиеся стабильными диагоналями трехкомпонентных взаимных систем Li,K||F,Cl , Li,K||F,Br , Li,K||Cl,MoO_4 и Li,K||Br,MoO_4 соответственно. Трехкомпонентные системы, ограничивающие тетраэдр, также изучены ранее: LiF-KCl-KBr [11], $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl}$ [12], $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ [13], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ (исследована авторами ранее). Системы, ограничивающие тетраэдр, за исключением двухкомпонентной системы KCl-KBr , характеризуются эвтектическим типом плавления. В соответствии с [11,14] наличие НРТР на одной боковой стороне тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ уменьшает вариантность состояний на единицу, при этом реализуется только моновариантное равновесное состояние.

Планирование эксперимента в стабильном тетраэдре $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [15]. Для изучения выбрано политермическое сечение $f[\text{LiF} - 22\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 78\%]\text{-g}[\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 78\%, \text{KBr} - 22\%]\text{-h}[\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 78\%, \text{KCl} - 22\%]$, представленное на рис. 1. Сечение расположено в объеме кристаллизации молибдата лития параллельно двухкомпонентной системе KCl-KBr с НРТР и вне области расслаивания жидких фаз на квазибинарной стороне LiF-KBr . В сечении fgh экспериментально исследован одномерный политермический разрез $\text{C}[\text{LiF} - 15.6\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 78\%, \text{KCl} - 6.4\%]\text{-F}[\text{LiF} - 15.6\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 78\%, \text{KBr} - 6.4\%]$ (рис. 2). Точки \bar{E}_1 и \bar{E}_2 являются проекциями соответствующих тройных эвтектик, нанесенных из вершины молибдата лития на стороны сечения.

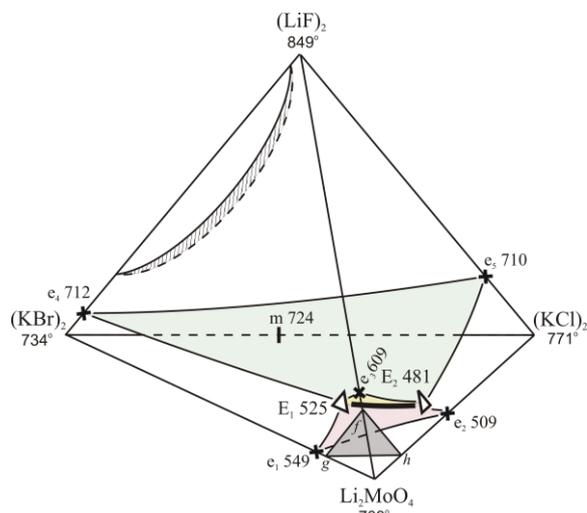


Рис. 1. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$
Fig. 1. Sketch of volumes of crystallization of $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ stable tetrahedron

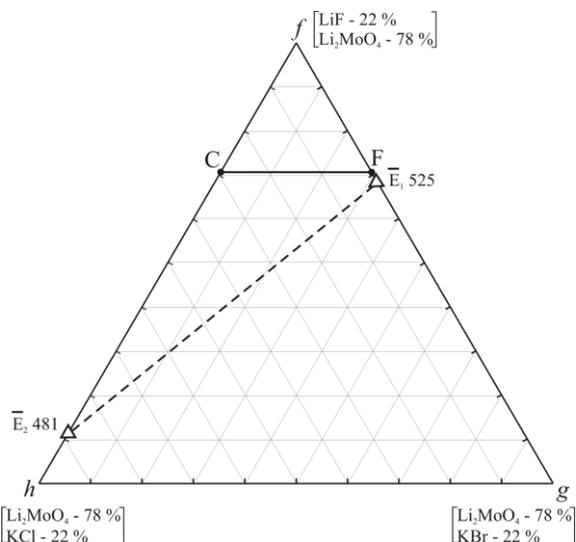


Рис. 2. Политермическое сечение fgh стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$
Fig. 2. Polythermal section fgh of $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ stable tetrahedron

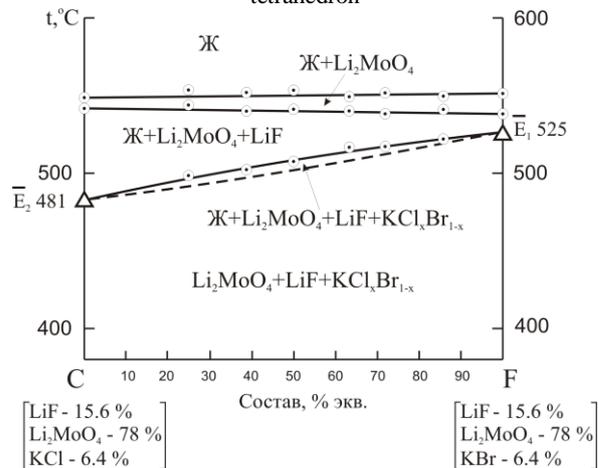


Рис. 3. T - x -диаграмма разреза CF сечения fgh в тетраэдре $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$
Fig. 3. T - x -diagram of cut, CF , of section fgh , in $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ tetrahedron

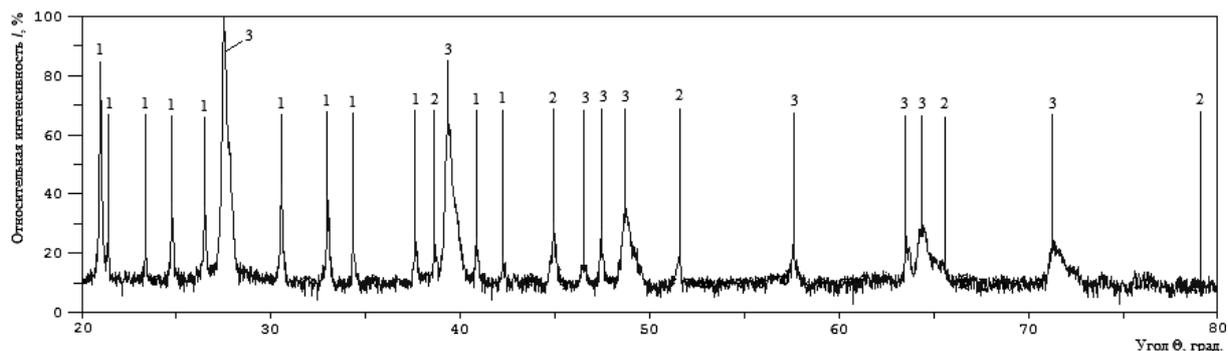


Рис. 4. Дифрактограмма порошка состава 25 экв.% LiF + 25 экв.% Li_2MoO_4 + 25 экв.% KCl + 25 экв.% KBr: 1 – Li_2MoO_4 , 2 – LiF, 3 – $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$

Fig. 4. X-ray pattern of powder of composition 25 equiv.% LiF + 25 equiv.% Li_2MoO_4 + 25 equiv.% KCl + 25 equiv.% KBr: 1 – Li_2MoO_4 , 2 – LiF, 3 – $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$

Как видно из T - x -диаграммы политермического разреза CF (рис. 3), в стабильном тетраэдре LiF- Li_2MoO_4 -KCl-KBr сохраняется устойчивость НРТР на основе хлорида и бромида калия, т.е. реализуется только моновариантное равновесное состояние.

Первой фазой из расплава кристаллизуется молибдат лития, т.к. политермическое сечение находится в объеме кристаллизации этого компонента. Вторичная кристаллизация соответствует Li_2MoO_4 +LiF. Совместная кристаллизация четырех фаз отсутствует, поэтому в тетраэдре LiF- Li_2MoO_4 -KCl-KBr третичной кристаллизации отвечают фазы Li_2MoO_4 +LiF+ $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

Фазовые реакции, протекающие в стабильном тетраэдре LiF- Li_2MoO_4 -KCl-KBr, приведены в таблице. Тетраэдр LiF- Li_2MoO_4 -KCl-KBr, представленный на рис. 1, состоит из трех объемов кристаллизации: молибдата лития, фторида лития, твердых растворов на основе хлорида и бромида калия.

Таблица

Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре LiF- Li_2MoO_4 -KCl-KBr

Table. Phase equilibria in the LiF- Li_2MoO_4 -KCl-KBr stable tetrahedron

Элементы диаграммы	Фазовые равновесия
объемы	тривариантные
$\text{Li}_2\text{MoO}_4e_1E_1e_3E_2e_2\text{Li}_2\text{MoO}_4$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4$
$\text{KCl}e_2E_2E_1e_1\text{KBr}e_4e_5\text{KCl}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$
$\text{LiFe}_5E_2e_3E_1e_4\text{LiF}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF}$
поверхности	дивариантные
$e_1E_1E_2e_2e_1$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$
$e_3E_1E_2e_3$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiF}$
$e_4E_1E_2e_5e_4$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$
линия	моновариантная
E_1E_2	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$

Данные РФА сплава состава (25 экв.% LiF + 25 экв.% Li_2MoO_4 + 25 экв.% KCl + 25 экв.% KBr) приведены на рис. 4: кристаллизующимися фазами являются молибдат лития, фторид лития и твердые растворы $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Результаты РФА подтверждают прогноз фаз в тетраэдре LiF- Li_2MoO_4 -KCl-KBr и данные ДТА.

Работа проведена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013 гг» с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

ЛИТЕРАТУРА

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка. 1988. 192 с.; Delimarskiy Y.K., Barchuk L.P. Applied chemistry of ionic molten electrolyte. Kiev: Naukova dumka. 1988. 192 p. (in Russian).
2. Егуннов В.П. Введение в термический анализ. Самара: ПО «СамВен». 1996. 270 с.; Egunov V.P. Introduction to thermak analysis. Samara: PO «SamVen». 1996. 270 p. (in Russian)
3. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ. 1991. 256 с.; Kovba L.M. Radiography in inorganic chemistry. M.: Press MSU. 1991. 256 p. (in Russian).
4. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. Глушко В.П. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ. 1981. 300 с.; Thermal constants of substances. Directory. / Ed. Glushko V.P. N. X. P. 1. M.: VINITI. 1981. 300 p. (in Russian).
5. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. Глушко В.П. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ. 1981. 300 с.; Thermal constants of substances. Directory. / Ed. Glushko V.P. N. X. P. 2. M.: VINITI. 1981. 300 p. (in Russian).
6. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С., Анипченко Б.В. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов щелочных металлов. М.: Машиностроение. 2005. Т. 1. 118 с. Garkushin I.K., Gubanova T.V., Petrov A.S., Anipchenko B.V. Fazovie ravnovesia v sistemah s uchastiem metava-

- nadatov shelochnih metallov. M.: Mashinostroenie. 2005. V. 1.118 p. (in Russian)
7. **Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.** Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Metallurgiya. 1979. 204 с.;
Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A. Diagrams of fusion of salt systems. Part.III. Binary systems with a common cation. M.: Metallurgiya. 1977. 204 p. (in Russian).
 8. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия. 1977. 392 с.;
Diagrams of fusion of salt systems. Ternary reciprocal systems. / Ed. Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A. M.: Khimiya. 1977. 392 p. (in Russian).
 9. **Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А.** Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: УрО РАН. 2008. 132 с.;
Egortsev G.E., Garkushin I.K., Istomova M.A. Phase equilibria and chemical interaction in systems with participations of fluorides and bromide of alkaline metals. Ekaterinburg: YrO RAN. 2008. 132 p. (in Russian)
 10. **Сорокина Е.И., Гаркушин И.К., Губанова Т.В.** // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 11. С. 1908-1912;
Sorokina E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V. // Zhurn. Inorg. Khimii. 2011. V. 56. N 11. P. 1908-1912 (in Russian).
 11. **Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Милов С.Н.** Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН. 2011. 140 с.;
Garkushin I.K., Chygynova M.V., Milov S.N. Formation of continuous sets of solid solutions in triple and multi-component salt systems. Ekaterinburg: YrO RAN. 2011. 140 s. (in Russian)
 12. **Сорокина Е.И., Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И.** // «Бутилеровские сообщения». 2010. Т. 22. № 12. С. 21-26;
Sorokina E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V., Frolov E.I. // «Bytlerovskie soobshenia». 2010. V. 22. N 12. P. 21-26. (in Russian)
 13. **Радзиховская М.А., Гаркушин И.К., Данилушкина Е.Г.** // Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии. Матер. Всерос. молодеж. конф. Казань: КНИТУ. 2012. С. 96-97;
Radzhovskaya M.A., Garkushin I.K., Danilushkina E.G. // Chemistry under sigma sign: studies, innovations, technologies. Mater. Proceedings of All Russia youth Conference. Kazan: KNIITU. 2012. P. 96-97. (in Russian)
 14. **Трунин А.С., Гаркушин И.К., Дибиров М.А.** // Совершенствование процессов нефтепереработки и нефтехимии: Сб. науч. тр. Куйбышев. 1982. С. 114;
Trunin A.S., Garkushin I.K., Dibirov M.A. // Improvement of processes of oil processing and oil chemistry: Coll. of sciencetransactions. Kuyibyshev. 1982. P. 114. (in Russian).
 15. **Трунин А.С., Космынин А.С.** Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев. 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77. № 1372-77;
Trunin A.S., Kosminin A.S. Projective-thermographic method of studies of heterogeneous equilibria in condensed multi-component systems. Kuyibyshev. Dep. VINITI. 1977. 68 p. 12.04.77. № 1372-77 (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 66.011

А.В. Рухов

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

(Тамбовский государственный технический университет)
e-mail: artem1@inbox.ru

Предложен новый подход к разработке и исследованию основных процессов синтеза углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения на поверхности металлического катализатора при термическом разложении углеродсодержащих веществ. Проведен анализ взаимосвязей основных процессов синтеза углеродных нанотрубок. На основе предложенного подхода разработана математическая модель, показавшая расхождение с экспериментальными данными менее 10%.

Ключевые слова: синтез углеродных нанотрубок, газофазное химическое осаждение, математическое моделирование

Углеродные нанотрубки (УНТ) находят все более широкое приложение в различных областях, что обусловлено их специфическими свойствами (способность к холодной эмиссии электронов, химическая и термическая стабиль-

ность, уникальные сорбционные свойства, хорошая электропроводность, высокая прочность). Постоянно увеличивается количество изделий и материалов, полученных с применением УНТ: антидетонационные присадки к авто- и авиамоторным

топливам, моторные масла и консистентные смазочные вещества, полимерные композиты, асфальтобетонные дорожные покрытия и взлетно-посадочные полосы, радиопоглощающие, антистатические и фотоустойчивые покрытия и многое другое. Соответственно, исследования основных процессов синтеза УНТ, направленные на совершенствование существующих и разработку новых промышленных технологий являются актуальной задачей.

Мировой опыт показал, что наиболее предпочтительным для синтеза УНТ в промышленных масштабах является метод газофазного химического осаждения (ГФХО) углерода на поверхности металлического катализатора при разложении углеродсодержащих веществ.

Однако, судя по информации из открытых источников, наряду с возрастающим спросом на УНТ отсутствуют общие теоретические подходы к исследованию и разработке основных процессов синтеза УНТ методами ГФХО. В настоящее время, при разработке новых технологий и оборудования для синтеза УНТ упор делается на проведение дорогостоящих экспериментальных исследований в лабораторных и промышленных условиях, что негативно сказывается на конечной цене продукта. В то же время работами отечественных и зарубежных ученых [1–10] накоплен потенциал, позволяющий перейти на новый уровень в расчете параметров основных процессов синтеза УНТ.

Синтез углеродных нанотрубок методом ГФХО на поверхности металлического катализатора при пиролизе углеродсодержащих веществ является чрезвычайно сложным процессом, включающим следующие элементарные стадии: массообменные, тепловые, химические, гидродинамические. При том процесс формирования углеродной наноразмерной структуры на поверхности катализатора является наименее изученной стадией и в настоящее время не существует общепризнанных теорий механизмов роста. Структурная схема основных процессов синтеза УНТ методом ГФХО представлена на рис. 1.

Для проведения исследования и практических расчетов параметров процессов синтеза УНТ предлагается подход, базирующийся на том, что процессы формирования наноструктур на микро- и нано-уровне определяются набором параметров контролируемых на макро-уровне (температура, давление, скорость потока и т.д.), а скорость процесса определяет лимитирующая стадия – внешняя массоотдача от потока к катализатору. Исследование стадии внешней массоотдачи осуществляется методами математического моделирования.



Рис. 1. Структурная схема основных процессов синтеза углеродных нанотрубок

Fig. 1. The block diagram of the basic processes of carbon nanotubes synthesis

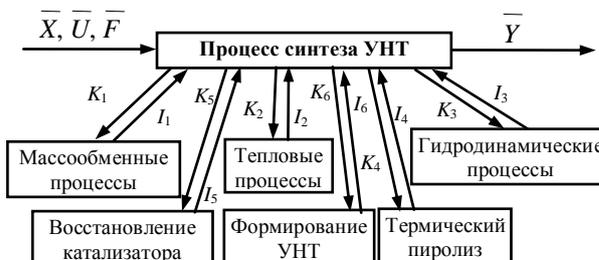


Рис. 2. Декомпозиция задачи исследования основных процессов синтеза УНТ

Fig. 2. Decomposition of the research problem of the basic processes of CNT synthesis

Изучение основных процессов синтеза УНТ представляется целесообразным с позиций системного анализа. Предлагается двухуровневая декомпозиция. Верхний уровень содержит блок, принимающий входной, управляющий и возмущающий векторы параметров и осуществляющий увязку блоков нижнего уровня, прием информационных (I_j) и выработку координирующих (K_j) сигналов. Нижний уровень содержит шесть блоков, по числу выделенных элементарных стадий: массообменные, гидродинамические, тепловые

процессы и стадии объемного термического пиролиза, восстановления катализатора и формирования углеродных нанотрубок. Декомпозиция задачи исследования основных процессов синтеза УНТ представлена на рис. 2.

Выходящий (\bar{Y}), входящий (\bar{X}), возмущающий (\bar{F}), управляющий (\bar{U}), информационные (\bar{I}_i) и координационные (\bar{K}_i) вектора представлены на рис. 2, имеют следующий вид:

$$\bar{Y} = \{m(x, y, z, \tau)\}; \quad (1)$$

$$\bar{X} = \{\bar{\Psi}, \bar{\Phi}\}; \quad (2)$$

$$\bar{F} = \{t_{oc}, P_{амм}, C_{C_xH_y, 0}(\tau)\}; \quad (3)$$

$$\bar{U} = \{V_{C_xH_y}, V_{H_2}, V_{Ar}, t_{0,r}\}; \quad (4)$$

$$K_1 = \{t_n(x, y, z, \tau), t_k(x, y, z, \tau), \omega(x, y, z, \tau), P_{амм}, K_{Fm}, C_{C_xH_y, 0}(\tau), \bar{\Psi}\}; \quad (5)$$

$$I_1 = \{\bar{c}_n(x, y, z, \tau), \bar{c}_k(x, y, z, \tau)\}; \quad (6)$$

$$K_2 = \{\bar{c}_n(x, y, z, \tau), \bar{c}_k(x, y, z, \tau), \omega(x, y, z, \tau), Q_{n, k}(x, y, z, \tau), t_0, \bar{\Psi}\}; \quad (7)$$

$$I_2 = \{t_n(x, y, z, \tau), t_k(x, y, z, \tau)\}; \quad (8)$$

$$K_3 = \{t_n(x, y, z, \tau), t_k(x, y, z, \tau), \bar{c}_n(x, y, z, \tau), \bar{\Psi}, V_{C_xH_y}, V_{H_2}, V_{Ar}\}; \quad (9)$$

$$I_3 = \{\omega(x, y, z, \tau)\}; \quad (10)$$

$$K_4 = \{\bar{c}_n(x, y, z, \tau)_0, \omega(x, y, z, \tau), t_n(x, y, z, \tau), t_0, P_{амм}, \bar{\Psi}, V_{C_xH_y}, V_{H_2}, V_{Ar}\}; \quad (11)$$

$$I_4 = \{\bar{c}_0(x, y, z, \tau), Q_n(x, y, z, \tau)\}; \quad (12)$$

$$K_5 = \{\bar{c}_k(x, y, z, \tau)_0, t_k(x, y, z, \tau)\}; \quad (13)$$

$$I_5 = \{\bar{c}_k(x, y, z, \tau), Q_k(x, y, z, \tau), K_{Fm}\}; \quad (14)$$

$$K_6 = \{\bar{c}_k(x, y, z, \tau)_0, t_k(x, y, z, \tau), K_{Fm0}\}; \quad (15)$$

$$I_6 = \{m(x, y, z, \tau), \bar{c}_k(x, y, z, \tau), Q_k(x, y, z, \tau), K_{Fm}\} \quad (16)$$

На основе анализа фундаментальных работ [11-13] составлена структурная схема механизма объемного пиролиза для исходных углеводородов до бутана включительно, включающая 82 химических реакции с участием 20 индивидуальных веществ и 14 радикалов.

С использованием предложенного подхода и методологии разработанной проф. Туголуковым Е.Н. [14], базирующейся на представлении полей определяющих параметров в виде совокупности полей локальных областей, моделируемых решениями систем линейных дифференциальных уравнений, разработана математическая модель процессов переноса массы и энергии при синтезе углеродных нанотрубок методом ГФХО на поверхно-

сти металлического катализатора при пиролизе углеводородов.

Приняты следующие допущения:

1. Значения физических и физико-химических характеристик внутри локальной области постоянны.

2. Процессы переноса – квазистационарные с распределенными параметрами.

3. Газовый поток движется в режиме идеального вытеснения.

4. Сечение ректора прямоугольное со сторонами b и R .

Математическая модель процессов переноса массы и энергии при синтезе УНТ, записанная для локальной области, включает ряд взаимосвязанных задач.

Концентрационное поле углеводородов и радикалов в процессе объемного термического пиролиза:

$$\frac{dc_i(\tau)}{d\tau} = f_i(c_i); \quad \Delta\tau = \frac{\Delta x \rho_{гм} R b}{G_n}; \quad c_i(0) = c_{0i}; \quad (17)$$

$$i = 1..34; \quad \Delta x \in [0, L]$$

$$c_i \in \left\{ \begin{array}{l} c_{n-C_xH_{10}}, c_{инт-C_xH_{10}}, c_{C_3H_8}, c_{CH_4}, c_{C_2-C_4H_8}, c_{инт-C_4H_8}, c_{1-C_4H_8}, c_{C_3H_6}, c_{C_2H_6}, \\ c_{C_2H_4}, c_{C_2H_2}, c_{C_2H_4}, c_{C_6H_6}, c_{n-C_3H_{12}}, c_{C_6H_5CH_3}, c_{C_6H_5C_2H_5}, c_{C_6H_5}, c_{инт-C_3H_{12}}, \\ c_{C_3H_4}, c_{H_2}, c_{H}, c_{CH_3}, c_{C_2H_3}, c_{C_2H_2}, c_{n-C_3H_7}, c_{инт-C_3H_7}, c_{C_3H_5}, c_{n-C_4H_9}, \\ c_{инт-C_4H_9}, c_{трет-C_4H_9}, c_{C_4H_9}, c_{C_4H_8}, c_{n-C_3H_{11}}, c_{C_4H_7CH_3} \end{array} \right\}. \quad (18)$$

Изменение доли восстановленного катализатора:

$$\frac{d\Omega}{dx} = K_2(1 - \exp(-K_1 x))(c_{H_{\bullet}} + c_{H_{\bullet}}^*); \quad \Omega(0) = \Omega_0, \quad 0 \leq x \leq \Delta x, \quad (19)$$

где
$$K_1 = \frac{V_n \cdot b \cdot H \cdot c_k \cdot K_{F1} \cdot (1 - \Omega)}{G_n}$$

$$K_2 = \frac{K_s p_{H_{\bullet}} R b \rho_k}{m_0^B}$$

Концентрационное поле в газовом потоке:

$$\frac{dc_{CH_3 \bullet}(x)}{dx} + K c_{CH_3 \bullet}(x) = K c_{CH_3 \bullet}^*(x); \quad 0 \leq x \leq \Delta x; \quad (20)$$

$$c_{CH_3 \bullet}(0) = c_{CH_3 \bullet, 0}; \quad K = \frac{\beta_c b H \rho_k K_{F2} K_{Fm} \Omega}{G_n}; \quad (21)$$

Температурное поле в газовом потоке:

$$\frac{dt_n(x)}{dx} + K_1 t_n(x) = S_1(x); \quad 0 \leq x \leq \Delta x; \quad (22)$$

$$t_n(0) = t_0; \quad K_1 = \frac{\alpha_k \Pi_1 + \alpha_n \Pi_2}{G_n c_{2n}}; \quad \Pi_1 = K_{F3} \rho_k H b; \quad (23)$$

$$S_1(x) = \frac{\alpha_k \Pi_1 t_{F1}(x) + \alpha_n \Pi_2 t_{F2}(x) + q_{\Psi} b R}{G_n c_{2n}},$$

$$q_{\Psi} = \frac{\sum_{i=1}^{34} \Delta H(\Delta c_i)}{b R \Delta x}. \quad (24)$$

Температурное поле в слое катализатора:

$$a_{\kappa} \frac{d^2 t_{\kappa}(y)}{dy^2} + \frac{q_r}{\rho_{\kappa} c_{\kappa-p}} = 0; \quad a_{\kappa} = \frac{\lambda_{\kappa}}{\rho_{\kappa} c_{\kappa-p}}; \quad 0 \leq y \leq H; \quad (25)$$

$$\frac{dt_{\kappa}(0)}{dy} = 0; \quad \lambda_{\kappa} \frac{dt_{\kappa}(H)}{dy} + \alpha_{\kappa} (t_{\kappa}(H) - \bar{t}_n) = 0. \quad (26)$$

Решением уравнений модели являются температурные и концентрационные поля, определяющие процесс синтеза УНТ. Учет кинетического характера процесса реализуется через введение дискретизации по времени.

Проверка адекватности математической модели выполнялась методом сравнения экспериментальных и расчетных данных. Результаты сравнения расчета кинетики изменения удельного выхода углерода K_y с экспериментальными данными для процессов синтеза УНТ из этанола (20 мл/час (жидк.)) и пропан-бутановой смеси (50 мл/мин (н.у.)) на NiO-MgO катализаторе представлены на рис. 3.

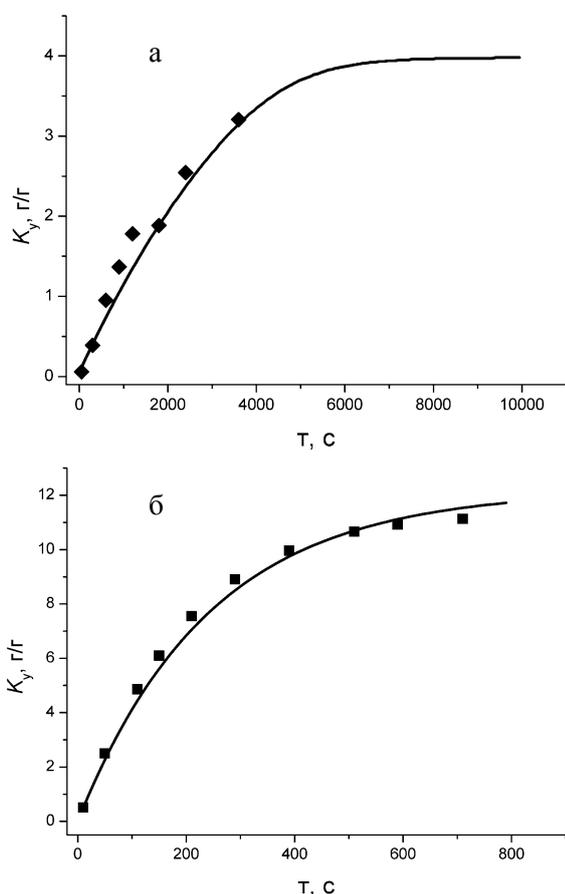


Рис. 3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных кинетики изменения удельного выхода K_y УНТ на NiO-MgO катализаторе при пиролизе: а – этанола, б – пропан-бутановой смеси

Fig. 3. Comparison of calculated and experimental data of kinetics of change of specific yield, K_y , of CNT on NiO-MgO catalyst at pyrolysis: а – ethanol, б – propane - butane mixture

Как видно, расхождение расчетных данных с результатами экспериментов не превышает 10%, что может свидетельствовать об адекватности математической модели и показывает возможность применения предложенного подхода для исследования и разработки основных процессов синтеза УНТ.

Выводы. Предложен подход к разработке и исследования основных процессов синтеза УНТ, на основе которого разработана математическая модель, показавшая расхождение расчетных данных с результатами эксперимента менее 10%.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-6578.2013.8.

Использованные обозначения

b – ширина подложки с катализатором, м;
 $\bar{C}_{C,H,O}$ – вектор начальных концентраций углеводородов в исходной газовой смеси; $c_{CH_3 \cdot O}$, $c_{H \cdot O}$ – начальная концентрация углеродсодержащего вещества и водорода, кг/кг; $c_{CH_3 \cdot}^*$, $c_{H \cdot}^*$ – равновесная концентрация углеводорода и водорода на поверхности катализатора, соответственно, кг/кг; $c_{п}$, c_{κ} – концентрации углеводорода в газовом потоке и слое катализатора, кг/кг; $c_{гп}$ – теплоемкость газового потока, Дж/(кг·К); $c_{\kappa-p}$ – теплоемкость слоя катализатора, Дж/(кг·К); $G_{п}$ – массовый расход газового потока углеродсодержащих веществ, кг/с; H – высота слоя катализатора, м; ΔH – тепловой эффект реакций объемного термического пиролиза, Вт; K_{Fm} – коэффициент активности поверхности катализатора; K_S – стехиометрический коэффициент; K_{F1} , K_{F2} , K_{F3} – удельная поверхность не восстановленного, восстановленного и УНТ, соответственно, м²/кг; L – длина подложки с катализатором, м; m , m_0^B – масса УНТ и восстановленного катализатора, кг; $P_{атм}$ – атмосферное давление. Па; $p_{н \cdot}$ – стерический фактор; $Q_{п}$, Q_{κ} – тепловой эффект в газовом потоке и слое катализатора, соответственно, Дж/кг; q_v – тепловой эффект формирования УНТ, Вт/м³; R – высота над подложкой, м; $t_{п}$, t_{κ} – температуры в газовом потоке и слое катализатора, °С; $\bar{t}_{п}$ – средняя температура газового потока, °С; t_{oc} , t_{F1} , t_{F2} – температуры окружающей среды, поверхности катализатора и обогревающей поверхности, соответственно, °С; t_0 – начальная температура исходной газовой смеси, °С; $V_{C_1H_4}$, V_{H_2} , V_{Ar} – объемные расходы смеси предельных углеводородов, водорода и инертного газа м³/с; x , y , z , r – пространственные координаты, м; α_{κ} , $\alpha_{н}$ – коэффициент теплоотдачи от потока к слою катализатора и обогревающей поверхности в реакторе синтеза УНТ, Вт/(м²·К); β_c , $\beta_{н}$ –

коэффициент эффективной массоотдачи углеродсодержащего вещества и атомарного водорода от потока слою катализатора, $\text{кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$; λ_k – коэффициент теплопроводности слоя катализатора, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; ρ_k – насыпная плотность слоя катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$; τ – время, с; $\vec{\Phi}$ – вектор физических, физико-химических и химических характеристик вещества и среды; $\vec{\Psi}$ – вектор геометрических параметров реактора получения УНТ; ω – скорость газового потока в реакторе синтеза УНТ, $\text{м}/\text{с}$; Ω – доля восстановленного катализатора; Ω_0 – начальная доля восстановленного катализатора; P_2 – периметр обогревающей поверхности, м;

ЛИТЕРАТУРА

1. **Царева С.Ю.** // Изв. вузов. Электроника. 2003. № 1. С. 20 – 24;
Tsareva S.Yu. // Izv. vuzov. Elektronika. 2003. V. 1. P. 20 – 24 (in Russian).
2. **Чесноков В.В., Буянов Р.А.** // Крит. технологии. Мембраны. 2005. № 4 (28). С. 75-79;
Chesnokov V.V., Buyanov R.A. // Kriticheskie tekhnologii. Membrany. 2005. 4 (28). P. 75-79 (in Russian).
3. **Kumar Mukul, Ando Yoshinori** // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2010. V. 10. P. 3739-3758.
4. **Раков Э.Г.** // Росс. хим. журн.. 2004. Т. 48. № 5. С. 12-20;
Rakov E.G. // Ross. Khim. Zhurn. 2004. V. 48. 5. P. 12-20 (in Russian).
5. **Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Коновалов В.И.** // Росс. нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 7-8. С. 100-108;
6. **Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Коновалов В.И.** // Ross. Nanotekhnologii. 2007. T. 2. 7-8. P. 100-108 (in Russian).
7. **Мележик А.В., Смыков М.А.** // Вестник ТГТУ. 2010. № 4(16). С. 918 – 923;
Melezhik A.V., Smykov M.A. // Vestnik TSTU. 2010. N 4(16). P. 918 – 923 (in Russian).
8. **Zhou J.-M., Lin G.-D., Zhang H.-B.** // Catal. Comm.. 2009. 10. P. 1944-1947.
9. **Jeong S.W., Son S.Y., Lee D.H.** // Advanced Powder Technology. 2010. 21. P. 93-99.
10. **Li W., Wang H., Ren Z., Wang G., Bai J.** // Appl. Catal. B: Environmental. 2008. 84. P. 433-439.
11. **Inoue M., Asai K., Nagayasu Y., Takane K., Iwamoto S., Yagasaki E., Ishii K.** // Diamond and Related Materials. 2008. V. 17. P. 1471-1475.
12. **Ямпольский Ю.П.** Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. М.: Химия. 1990. 216 с.;
Yampolsky Yu.P. Elemental reactions and mechanism of hydrocarbons pyrolysis. M: Khimiya. 1990 . 216 p. (in Russian).
13. **Мухина Т.Н., Баранов Н.Л., Бабаш С.Е.** Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия. 1987. 240 с.
Mukhina T.N., Baranov N.L., Babash S.E. Pyrolysis of hydrocarbonic raw materials. M: Khimiya. 1987 . 240 p. (in Russian).
14. **Магарил Р.З.** Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия. 1970. 224 с.
Magaril R.Z. Mechanism and kinetics of homogeneous thermal transformations of hydrocarbons. M: Khimiya. 1970 . 224 p. (in Russian).
15. **Туголуков Е.Н.** // Хим. промышленность. 2004. Т. 81. № 3. С. 157 – 164;
Tugolukov E.N. // Khimich. Promyshlennost.. 2004. T. 81. N 3. P. 157 – 164 (in Russian).

Техника и технологии производства нанопродуктов

О.В. Романкевич, О.А. Гаранина, Н.А. Бардаш

ТЕРМОДИНАМИКА СМАЧИВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

(Киевский национальный университет технологий и дизайна)
e-mail: Rom.41@mail.ru; helgaranina@gmail.com; nata_bardash@ukr.net

Проведен анализ термодинамики смачивания с представлением межфазной области в виде слоя конечной толщины с постоянными термодинамическими свойствами в объеме слоя. Введена величина относительного изменения свободной энергии межфазного слоя при смачивании (ΔG_{rel}), которая позволяет оценивать изменение термодинамических свойств поверхности.

Ключевые слова: смачивание, межфазный слой, поверхностное натяжение, краевой угол смачивания, изменение свободной энергии при смачивании

Состав и структура поверхностного нанослоя вещества влияют на свойства поверхности, в частности, на смачивание и адгезию. При переходе к наночастицам роль этого слоя существенно возрастает. Одним из методов оценки изменения свойств поверхности по сравнению с объемом мог бы быть анализ термодинамических параметров смачиваемости. Важными для смачивания являются поверхностные слои, описание которых в подходе Гиббса основано на замене реального поверхностного слоя гипотетической разделяющей поверхностью, не имеющей толщины. Уравнение для разделяющей поверхности содержит реальное поверхностное натяжение σ и избыточные величины [1]:

$$U_s = TS_s + \sum \mu_{si} n_{si} + \sigma A, \quad (1)$$

где U_s , S_s , n_{si} , μ_{si} и A – избыточные внутренняя энергия, энтропия, число молей, химический потенциал i -го компонента и площадь разделяющей поверхности соответственно, T – температура. В работе [2] анализ уравнения:

$$F_s = \sum \mu_{si} n_{si} + \sigma A,$$

где F_s – свободная энергия Гельмгольца разделяющей поверхности, привел к выводу, что реальное поверхностное натяжение становится равным свободной энергии Гельмгольца единицы площади разделяющей поверхности в однокомпонентной системе при $n_s=0$.

Особое внимание поверхностному натяжению в качестве меры поверхностной свободной энергии обусловлено двумя причинами: 1) σ для жидкостей – величина, измеряемая в эксперименте; 2) остальные слагаемые в правой части уравнения (1) являются разницей между свойствами реальной системы и «свойствами» модели Гиббса, их использование в одном уравнении с реальной величиной σ неправомерно.

Известны эмпирические уравнения, связывающие величину поверхностного натяжения с плотностью энергии когезии [3]. Существование подобной связи логично в свете причины появления поверхностного натяжения: различие в межмолекулярном взаимодействии в объеме и в поверхностном слое вещества или различие во внутренней энергии молекул в объеме и в поверхностном слое вещества. Разработаны методы оценки величины поверхностного натяжения на основе характера межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое [4-8]. Если рассматривать величину σ в качестве характеристики поверхностной свободной энергии, то подход, используемый в работах [4-8], означает, что принимается во внимание только изменение внутренней энергии и термодинамические соотношения, базирующиеся на этом подходе, являющиеся термодинамикой без энтропии. Для гибкоцепных полимеров взаимодействие макромолекул с поверхностью сопровождается изменением конформаций макромолекул [9] и, как следствие, существенным вкладом изменения энтропии в изменение свободной энергии при образовании межфазной границы.

Уравнение (1) для плоской разделяющей поверхности может быть представлено для однокомпонентной системы с использованием экстенсивных величин:

$$\begin{aligned} n_s u_s &= T n_s s_s + \sigma A + n_s \mu_s, \\ \sigma &= n_s (-\mu_s - T s_s + u_s) / A, \end{aligned} \quad (2)$$

где $u_{si} = \partial U_s / \partial n_{si}$ и $s_{si} = \partial S_s / \partial n_{si}$ – избыточные парциальные мольные величины внутренней энергии и энтропии. Для эквимолекулярной разделяющей поверхности при $n_{si}=0$ все экстенсивные избыточные термодинамические величины, зависящие от количества вещества на разделяющей поверхности, равны нулю (не учитывается в [2]). Из уравнения (2) следует, что в таком случае $\sigma=0$ [10].

Величина σ в модели Гиббса зависит от положения плоской разделяющей поверхности и экспериментальные величины σ не могут использоваться в уравнении (1) и в уравнениях для изменения свободной энергии при смачивании или адгезии. Уместно отметить, что при анализе термодинамики образования зародышей в однокомпонентных системах используется представление межфазной поверхности в виде эквивалентной разделяющей поверхности [11, 12].

Цель работы: провести анализ термодинамики смачивания недеформируемой плоской поверхности жидкостью с использованием модели межфазного слоя конечной толщины. В модели Гуггенгейма реальный межфазный слой с переменными по толщине свойствами заменен условной фазой, которая является слоем конечной толщины с постоянными термодинамическими свойствами, причем свойства системы, в целом, не изменяются. Свободная энергия «фазы» Гуггенгейма [13,14]:

$$G^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma + PV^\sigma - \sigma^\sigma A, \quad (3)$$

где G – свободная энергия Гиббса, надстрочный индекс σ обозначает термодинамические параметры «фазы» Гуггенгейма; p – давление, V – объем, σ^σ – поверхностное натяжение. В модели Гуггенгейма величина поверхностного натяжения не совпадает с величиной свободной энергии Гиббса $\Delta G^\sigma \neq \sigma^\sigma \Delta A$ (уравнение (3)).

При рассмотрении изменения состояния системы обычно идет речь об изменении свободной энергии, но не об абсолютном ее значении. Одним из исключений являются поверхностные явления: при использовании подхода Гиббса принимается, что при появлении поверхности свободная энергия на единицу площади численно равна поверхностному натяжению. Переход к представлению межфазной области как «фазы» (межфазный слой конечной толщины) с некоторыми усредненными по ее объему (эффективными) свойствами приводит к описанию изменения свободной энергии при образовании межфазной области между фазами a и b в виде:

$$\Delta g_{v,ab} = G_{\text{int}} - (G_a + G_b),$$

где $\Delta g_{v,ab}$ – изменение свободной энергии при образовании межфазной области между фазами a и b в расчете на единицу ее объема; G_{int} и $(G_a + G_b)$ свободные энергии компонентов, в единице объема межфазной области и равного количества компонентов фаз a и b до их перехода в межфазную область соответственно.

Для капли, лежащей на плоской твердой подложке, свободная энергия единицы объема межфазного слоя до смачивания равна $G_1 = (\Delta g_{v,lg} +$

$+\Delta g_{v,sg})$, после смачивания равна $G_2 = \Delta g_{v,sl}$, где $\Delta g_{v,s}$ – изменение свободной энергии при образовании единицы объема «фазы» Гуггенгейма, соответствующей межфазному слою между веществом подложки и жидкостью; $\Delta g_{v,lg}$ и $\Delta g_{v,sg}$ аналогично для межфазных слоев жидкость – газ и вещество подложки – газ. При смачивании изменение свободной энергии на единицу объема «фазы» Гуггенгейма:

$$\Delta G_v = (G_2 - G_1) = (\Delta g_{v,sl} - \Delta g_{v,sg} - \Delta g_{v,lg}), \quad (4)$$

и смачивание жидкостью возможно при $\Delta G_v < 0$.

При равновесии энергия не должна изменяться при обратимых бесконечно малых смещениях (dx) положения линии контакта трех фаз капли, лежащей на твердой поверхности (алгоритм вывода аналогичен изложенному в [15, 16]). При таком сдвиге: а) энергия «фазы» Гуггенгейма остается прежней – она перемещается как целое; б) объемы поверхностей (на единицу длины линии контакта) уменьшаются на δdx для межфазного слоя твердое – газ, увеличиваются на δdx для слоя твердое – жидкость, возрастают на $\delta dx \cos \theta$ для слоя жидкость – газ (δ – толщина межфазного слоя, θ – краевой угол смачивания). Тогда изменение свободной энергии при равновесии составит:

$$\Delta g_{v,sl} - \Delta g_{v,sg} + \Delta g_{v,lg} \cos \theta = 0$$

$$\text{и} \quad \cos \theta = (\Delta g_{v,sg} - \Delta g_{v,sl}) / \Delta g_{v,lg} \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) приводят к уравнению для изменения свободной энергии при смачивании (подобному по форме уравнению Дюпре для работы адгезии [15]):

$$\Delta G_v = -\Delta g_{v,lg} (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

Введем величину ΔG_{rel}

$$\Delta G_{\text{rel}} = \Delta G_v / \Delta g_{v,lg} = -(1 + \cos \theta), \quad (7)$$

которая может рассматриваться как величина относительного изменения свободной энергии межфазной области («фазы» Гуггенгейма) при смачивании и имеет пределы изменения $-2 \leq \Delta G_{\text{rel}} \leq 0$.

Уравнение (5) выводится при рассмотрении равновесия в точке контакта трех фаз: жидкости, твердого вещества и окружающей газовой фазы. Если твердая поверхность покрыта адсорбционным слоем паров жидкости, то свободные энергии твердой поверхности и свободного от адсорбата твердого вещества различны [17–19]. Старов с соавторами [19] считает, что в таком случае нет реальной трехфазной линии контакта при равновесии и уравнения, рассматривающие свободную от адсорбата поверхность подложки, неприменимы в реальных условиях. Свойства первых слоев молекул в адсорбционном слое,

прилегающего к твердой поверхности, отличаются от свойств этих же молекул в объеме (это обстоятельство учитывается в уравнении Брунауэра – Эммета – Тейлора (БЭТ). Как следствие, иная свободная энергия поверхности с сорбированной жидкостью заставляет рассматривать трехфазный контакт в виде: поверхность твердого вещества с сорбционным слоем – жидкость – газ (сорбированные пары жидкости в данном случае входят в состав «фазы» Гуггенгейма).

При рассмотрении межфазного слоя твердого тела Старов и другие авторы, опирающиеся на модель Гиббса, считают, что молекулы пара осаждаются на разделяющую поверхность Гиббса, естественно, в процессе адсорбции. Аналогичным образом выглядит модель не имеющей толщины поверхности с адсорбированными молекулами пара в теории БЭТ. Реальная межфазная поверхность имеет толщину (например, в полимерных системах это десятки нанометров и более [9]) причем со стороны, скажем, фазы А преобладают молекулы фазы А, а с другой стороны межфазного слоя преобладают молекулы фазы В, состав слоя изменяется от фазы А к фазе В. С этой точки зрения можно рассматривать растворение в межфазном слое, например, паров жидкости в межфазном слое твердое вещество – газ. Изменение состава при растворении (адсорбции) паров может быть описано с помощью уравнения, совпадающего по форме с уравнением БЭТ [20].

При изменении свободной энергии поверхности твердого вещества за счет сорбции паров смачивающей жидкости ($\Delta G_{v,sor}$, на единицу объема) изменение свободной энергии на единицу объема «фазы» Гуггенгейма:

$$\Delta G_v = \Delta g_{v,sl} - (\Delta g_{v,sg} - \Delta G_{v,sor}) - \Delta g_{v,lg}$$

Изменение свободной энергии при равновесии для капли, лежащей на поверхности, при наличии сорбции паров жидкости на твердом веществе составит:

$$\Delta g_{v,sl} - (\Delta g_{v,sg} - \Delta G_{v,sor}) + \Delta g_{v,lg} \cos \theta = 0 \quad (8)$$

и

$$\cos \theta = [(\Delta g_{v,sg} - \Delta G_{v,sor}) - \Delta g_{v,sl}] / \Delta g_{v,lg} \quad (9)$$

Таким образом, межфазный слой, включающий пары смачивающей жидкости, в уравнениях (8) и (9) описывается как новая «фаза» Гуггенгейма:

$$\Delta g_{v,sg,new} = (\Delta g_{v,sg} - \Delta G_{v,sor}) .$$

При протекании реакции, например, кислотно-основного взаимодействия в межфазном слое твердое вещество – жидкость величина изменения свободной энергии при образовании межфазного слоя $\Delta g_{v,sl}$ будет уменьшаться за счет

изменения свободной энергии при протекании реакции $\Delta G_{v,R} < 0$ (на единицу объема). Тогда

$$\Delta g_{v,sl,new} = (\Delta g_{v,sl} + \Delta G_{v,R}) .$$

Взаимодействие твердого вещества и смачивающей жидкости в межфазном слое приведет к подобному по форме уравнению, содержащему величину уменьшения свободной энергии за счет растворения $\Delta G_{v,Sol} < 0$ (в результате изменения состава межфазного слоя жидкость – твердое вещество). В итоге, взаимодействие трех фаз на линии контакта при ограниченном взаиморастворении будет определять величину θ и соответствующую величину ΔG_{rel} за счет новой величины $\Delta g_{v,sl,new} = (\Delta g_{v,sl} + \Delta G_{v,Sol})$. Меньшая величина $\Delta g_{v,sl,new}$ при протекании химической реакции или (и) взаиморастворения в межфазном слое должна обуславливать, как это следует из уравнения (10), большую величину $\cos \theta$ по сравнению со случаем, когда реакция или взаиморастворение в межфазном слое отсутствуют. В общем случае:

$$\cos \theta = (\Delta g_{v,sg,new} - \Delta g_{v,sl,new}) / \Delta g_{v,lg} \quad (10)$$

Уменьшение краевого угла смачивания при протекании химической реакции в межфазном слое полимер – жидкость продемонстрировано в работах [21, 22].

В работах [22, 23] определение термодинамических параметров смачивания рассматривается как метод физико-химического анализа для оценки области применения полимеров. Хотя определение равновесной величины θ сопряжено с рядом экспериментальных затруднений, например, [16,18,10], тем не менее, величина ΔG_{rel} (уравнение (7)) может использоваться в качестве характеристики изменения природы поверхности в серии экспериментов с варьированием параметров процесса при сохранении неизменной смачивающей жидкости. С другой стороны, применение пробных жидкостей различной природы при неизменной полимерной подложке делает возможным оценку вклада различных составляющих межмолекулярного и кислотно-основного взаимодействий в свойства полимерной поверхности

ВЫВОДЫ

1. Использование модели межфазного слоя конечной толщины позволяет рассчитывать величину относительного изменения свободной энергии межфазной области при смачивании ΔG_{rel} .

2. Величина ΔG_{rel} при сохранении неизменной смачивающей жидкости может использоваться в качестве характеристики изменения состояния поверхности твердого вещества в серии экспериментов с варьированием параметров процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гиббс Дж.В.** Теория капиллярности. М.-Л.: Гостехтеоретиздат. 1950. С. 288-421;
Gibbs J.W. Capilarity theory. М.-Л.: Gostekhtheorizdat. 1950. P. 288-421 (in Russian).
2. **Оно С., Кондо С.** Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ. 1963. 291 с.;
Ono S., Kondo S. Molecular theory of surface tension in liquids. Berlin: Springer-Verlag. 1963 291 p. (in Russian).
3. **Van Krevelen D.W., te Nijenhuis K.** Properties of polymers : their correlation with chemical structure : their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Amsterdam: Elsevier. 2009. 1004 p.
4. **Fowkes F.M.** // *Ind. Eng. Chem.* 1964. V. 56. N. 12. P. 40-52.
5. **Owens D.K., Wendt R.C.** // *J. Appl. Polymer Sci.* 1969. V. 13. P. 1741-1747.
6. **Good R.J., Girifalco L.A.** // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. P. 561-565.
7. **Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J.** // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. N 6. P. 927-941.
8. **Etzler F.M.** Characterization of surface free energies and surface chemistry of solids // in *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. Netherlands: VSP BV. 2003. V. 3. P. 219-264.
9. **Lipatov Y.S.** *Polymer Reinforcement*. ChemTec Publishing: Canada. 1995. 406 p.
10. **Romankevich O.V., Osipenko N.A., Kadochnikov V.M.** // *Fibre Chem.* 2005. V. 37. Issue 3. P. 227-229.
11. **Kashchiev D.** *Nucleation. Basic Theory with Applications*. Oxford: Butterworth – Heinemann. 2000. 529 p.
12. **Kelton K.F., Greer A.L.** *Nucleation in condensed matter. Application in materials and biology*. Amsterdam: Elsevier Ltd. 2010. 726 p.
13. **Guggenheim E.A.** // *Trans. Faraday Soc.* 1940. V. 36. P. 397-412.
14. **Adam N.K.** *The Physics and Chemistry of Surfaces*. London: Oxford University Press. 1941. 436 p.
15. **Фридрихсберг Д.А.** *Курс коллоидной химии*. Л.: Химия. 1984. 368 с.;
Fridrihsberg D.A. *Course of Colloid Chemistry*. L.: Khimiya. 1984. 368 p. (in Russian).
16. **De Gennes P-G.** // *Rev. Mod. Phys.* 1985. V. 57. P. 827-863.
17. **Bangham D.H., Razouk R.I.** // *Trans. Faraday Soc.* 1937. V. 33. P. 1459-1463.
18. **Zisman W. A.** Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. Washington. DC: ACS. 1964. P. 1-51.
19. **Starov V.M., Velarde M., Radke C.** *Wetting and spreading dynamics*. N.Y.: Taylor & Francis Group. 2007. 506 p.
20. **Romankevich O.V.** // *Fibre Chem.* 2008. V.40. Issue 5. P. 434-437.
21. **Holmes-Farley S.R., Colin D., Bain C.D., Whitesides G.M.** // *Langmuir*. 1988. V.4. N 4. P. 921-937.
22. **Ruckenstein E., Gourisankar S.V.** // *Biomaterials*. 1986. V. 7. P. 403-422.
23. **Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Белов Г.П., Голодков О.Н., Чалых А.Е.** // *Вестник МГУ. Сер.2. Химия*. 2008. Т. 49. № 5. С. 319-322;
Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D., Belov G.P., Golodkov O.N., Chalykh A.E. // *Vestnik MGY. Ser. 2. Khimiya*. 2008. T. 49. N 5. P. 319-322 (in Russian).

Кафедра технологии полимеров и химических волокон

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Сергеев Д.Н., Моталов В.Б., Бутман М.Ф., Иванов Д.А., Дунаев А.М., Кудин Л.С.
Состав пара при диспропорционировании и разложении галогенидов самария, европия и иттербия 3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Калинина Т.А. Медные комплексы диаминодидимидов аспарагиновой кислоты.....	16
Румянцев Е.В., Алёшин С.Н., Марфин Ю.С. Квантово-химическое моделирование начальных стадий протолитической диссоциации борфторидного комплекса дипирролилметена.....	18
Доброхотов О.В., Луференко Д.В., Абрамов И.Г., Чиркова Ж.В., Филимонов С.И. Разработка метода синтеза 9Н-карбазол-3-ил-азофталонитрилов	22
Бобова Т.А., Колобов А.В., Овчинников К.Л. Синтез ангидридов гетарилянтарных кислот, содержащих фрагмент пиридазинона или фталазинона, и их производных.....	24
Котов А.Д., Базлов Д.А., Проказников М.А., Орлов В.Ю., Антонова Е.А. Теоретическое изучение строения 2,5-ди(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола.....	27
Ибрагимов А.А., Мешалкин В.П., Панчихина Л.А., Рахимов М.Н. Влияние разветвленных алканов на процесс изомеризации <i>n</i> -гексана в среде суперкислотной ионной жидкости.....	30
Лобачев А.Л., Фомина Н.В., Лобачева И.В., Ревинская Е.В. Обеспечение правильности измерения идентификационных параметров нефти	35
Кочергина Л.А., Лыткин А.И., Крутова О.Н., Дамрина К.В. Стандартные энтальпии образования <i>L</i> -цистеина в водном растворе.....	38
Корпатенков Д.О., Комаров А.А., Меркин А.А., Лефедова О.В. Каталитическая гидрогенизация 2-нитроанизола на скелетном никеле в водно-органических средах	41
Хомутова Е.Г., Загородникова В.А., Загородникова С.А., Копылова Е.В. Каталитическая активность растворов соединений иридия в индикаторной каталитической реакции окисления сульфарсазена периодатом калия.....	45
Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Использование нечеткой логики для построения адекватных кинетических моделей химических реакций.....	50
Сунцов Ю.К., Власов М.В. Объемные и рефрактометрические свойства бинарных растворов бутанол - алифатические кетоны	54
Лазарев С.И., Котельникова И.В. Влияние методов обработки на эффективность обратноосмотической очистки от анилина промышленных растворов и стоков.....	57
Высоковский А.С., Коротнева И.С. Исследование взаимодействия поверхностно-активных веществ в мицеллярных растворах смесей натриевой соли сульфата эфира алкилфенола и алкиларилсульфоната натрия и их использование для синтеза латексов графт-сополимеров	60
Вилкова Н.Г., Еланева С.И. Влияние гидрофобности частиц кремнезема на устойчивость пен и пенных пленок.....	62

Федосов С.В., Акулова М.В., Таничев М.В., Слащёв Р.В., Шутов Д.А. Влияние тлеющего разряда постоянного тока на адгезионные и гидрофильные свойства ремонтного флизелина	66
Вершинина И.А., Горнухина О.В., Гладышева А.А., Петров О.А., Голубчиков О.А. Тetra-(4- <i>трет</i> -бутил)-тетрабензопорфиразин: кислотно-основные свойства и применение	70
Соловский М.В., Захарова Н.В., Тарабукина Е.Б., Борисенко М.С., Власова Е.Н., Алексеева П.Е. Синтез 6-критоноиламинокапроновой кислоты и ее сополимеров с <i>N</i> -винилпирролидоном	74
Солодов М.С., Солодов А.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г. Электрохимический синтез комплексов полианилина с молибдат-анионом	77
Лежнина Н.А., Каранец А.О., Соловьев М.Е. Моделирование динамики фрагментов цепей бутадиен-нитрильного каучука	80
Борзова Е.В., Гришина Е.П., Пименова А.М., Кудрякова Н.О. Ионные жидкости – соли 1-бутил-3-метилимидазолия как электролиты для емкостных накопителей энергии	83

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Котванова М.К., Павлова С.С., Ефремова Н.Н. Наноразмерные кристаллы оксидных бронз титана, молибдена, вольфрама как компоненты антикоррозионных покрытий	88
Кручинин А.С., Цыганков М.П. Параметрическая консолидация данных измерений выхода технического углерода	92
Балунов А.И., Майков В.П. Расчет составов продуктовых потоков сложных ректификационных систем на основе принципа максимальной энтропии	96
Полянин А.Д., Вязьмин А.В. Уравнения теплопроводности и диффузии с конечным временем релаксации. Постановки задач и некоторые решения	102
Капанова А.Б., Петров А.А., Зайцев А.И. Исследование этапа ударного входа одиночной частицы в неподвижный слой сыпучей среды	109

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Никольский В.М., Симонова М.В., Гридчин С.Н., Семенов А.Н., Яковлев А.А. Синтез и константы ступенчатой диссоциации гексаметилендиамин- N,N' -диянтарной кислоты	112
Гаркушин И.К., Демина М.А., Бехтерева Е.М. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $LiF-Li_2MoO_4-KCl-KBr$ пятикомпонентной взаимной системы $Li, K F, Cl, Br, MoO_4$	114
Рухов А.В. Основные процессы синтеза углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения	117
Романкевич О.В., Гаранина О.А., Бардаш Н.А. Термодинамика смачивания полимеров	122

CONTENTS

REVIEWS

Sergeev D.N., Motalov V.B., Butman M.F., Ivanov D.A., Dunaev A.M., Kudin L.S.
 Vapor composition of samarium, europium and ytterbium halides at condition of disproportionation and decomposition 3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Kalinina T.A.
 Copper complexes of diaminodiimids of aspartic acid 16

Rumyantsev E.V., Alyoshin S.N., Marfin Yu.S.
 Quantum chemical modeling initial steps of protolytic dissociation of boron difluoride complex of dipyrrolylmethene 18

Dobrokhotov O.V., Lufarenko D.V., Abramov I.G., Chirkova Zh.V., Filimonov S.I.
 Development of synthesis method of 9H-carbazol-3-yl-azophthalonitriles 22

Bobova T.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L.
 Synthesis of anhydrides of getarylsuccinic acids containing fragment of pyridazinone or phtalazinone and their derivatives 24

Kotov A.D., Bazlov D.A., Prokaznikov M.A., Orlov V.Yu., Antonova E.A.
 Theoretical study of structure of 2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole 27

Ibragimov A.A., Meshalkin V.P., Panchikhina L.A., Rakhimov M.N.
 Influence of branching alkanes on process of *n*-hexane isomerization in super acid ionic liquid 30

Lobachev A.L., Fomina N.V., Lobacheva I.V., Revinskaya E.V.
 Ensuring correctness of measurement of identification parameters of oil 35

Kochergina L.A., Lytkin A.I., Krutova O.N., Damrina K.V.
 Standard enthalpies of formation of *L*-cysteine in aqueous solution 38

Korpatenkov D.O., Komarov A.A., Merkin A.A., Lefedova O.V.
 Catalytic hydrogenation of 2-nitroanizole in water-organic solvents on skeletal nickel 41

Khomutova E.G., Zagorodnikova V.A., Zagorodnikova S.A., Kopylova E.V.
 Iridium compounds solutions catalytic activity in indicator catalytic reaction of sulfarsazene oxidation by potassium periodate 45

Fedotov V.Kh., Koltsov N.I.
 Fuzzy logic use for construction of adequate kinetic models of chemical reactions 50

Suntsov Yu.K., Vlasov M.V.
 Volume and refractometric properties of binary solutions of butanol - aliphatic ketones 54

Lazarev S.I., Kotelnikova I.V.
 Influence of treatment methods on efficiency of reverse osmotic purification of industrial solutions and drains from aniline 57

Vysokovskiy A.S., Korotneva I.S.
 Study of interaction of surfactants in micelle solutions of mixtures of sodium salt of ether of alkylphenol sulfate and sodium alkylarylsulphonate and their use for synthesis of graft-copolymer latexes 60

Vilkova N.G., Elaneva S.I.
 Influence of hydrophobicity of silica particles on foams and foam films stability 62

Fedosov S.V., Akulova M.V., Tanchev M.V., Slatshchyov R.V., Shutov D.A.
 Direct current glow discharge treatment influence on adhesion and hydrophilic properties of vlieseline 66

Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Gladysheva A.A., Petrov O.A., Golubchikov O.A. Tetra-(4- <i>tert</i> -butyl)-tetrabenzoporhyrazin: acid-base properties and application.....	70
Solovskiy M.V., Zakharova N.V., Tarabukina E.B., Borisenko M.S., Vlasova E.N., Alekseeva P.E. Synthesis of 6-crotonoilaminocaproic acid and its copolymers with <i>N</i> -vinylpyrrolidone	74
Solodov M.S., Solodov A.S., Soboleva E.S., Koshel S.G. Electrochemical synthesis of polyaniline complexes with molybdate anion	77
Lezhnina N.A., Karanets A.O., Solovyev M.E. Modeling dynamics of chain fragments of butadiene-nitrile rubber.....	80
Borzova E.V., Grishina E.P., Pimenova A.M., Kudryakova N.O. Ionic liquids – salts of 1-butyl-3-methylimidazolium as electrolytes for energy capacitive storages	83

CHEMICAL TECHNOLOGY
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Kotvanova M.K., Pavlova S.S., Efremova N.N. Nano-size crystals of oxide bronzes of titanium, molybdenum and tungsten as components of anticorrosive coats.....	88
Kruchinin A.S., Tsygankov M.P. Parametrical consolidation of measurements data of carbon black yield	92
Balunov A.I., Maiykov V.P. Calculation of distillation products composition for complex rectification systems based on maximum entropy principle.....	96
Polyanin A.D., Vyazmin A.V. Heat and diffusion equations with finite relaxaton times. Statement of problem and some solutions	102
Kapranova A.B., Petrov A.A., Zaiytsev A.I. Investigation of phase of shock input of single particle to fixed layer of bulk material	109

SHORT COMMUNICATIONS

Nikolskiy V.M., Simonova M.V., Gridchin S.N., Semenov A.N., Yakovlev A.A. Synthesis and constants of stepwise dissociation of hexamethylenediamine- <i>N,N'</i> -disuccinic acid	112
Garkushin I.K., Dyomina M.A., Bekhtereva E.M. Phase equilibria in stable tetrahedron of LiF-Li ₂ MoO ₄ -KCl-KBr of Li,K F, Cl, Br, MoO ₄ quinary reciprocal system.....	114
Rukhov A.V. Basic processes of synthesis of carbon nanotubes with method of chemical gas-phase deposition.....	117
Romankevich O.V., Garanina O.A., Bardash N.A. Wetting thermodynamics of polymers.....	122

A B S T R A C T S

**D.N. SERGEEV, V.B. MOTALOV, M.F. BUTMAN, D.A. IVANOV, A.M. DUNAEV, L.S. KUDIN
VAPOR COMPOSITION OF SAMARIUM, EUROPIUM AND YTTERBIUM HALIDES
AT CONDITION OF DISPROPORTIONATION AND DECOMPOSITION**

The review of studies of a vapor phase composition of Sm, Eu, and Yb di- and trihalides is presented. Many of these compounds are thermally unstable. This fact leads to incongruent evaporation and complex vapor composition. Within high-temperature mass spectrometry technique, approaches to mass spectra interpretation were developed. These approaches based on a joint analysis of ionization efficiency functions, temperature and time dependences of the ionic currents in the electron ionization and thermionic emission modes allow establishing the molecular and ionic composition of a vapor at different steps of evaporation.

Key words: lanthanide halogenides, vapor composition, thermal instability, mass-spectrometry

T.A. KALININA

COPPER COMPLEXES OF DIAMINODIIMIDS OF ASPARTIC ACID

The paper presents the study of structure and properties of copper complexes of stereo isomeric diaminodiimids of aspartic acid by methods of infrared spectroscopy and ESR-spectroscopy. The protonization constants of the ligands' and stability constants of copper complexes were calculated with the potentiometric titration.

Key words: diaminodiimides, complexation, composition, structure, protonation constants, complexes stability constants

E.V. RUMYANTSEV, S.N. ALYOSHIN, Yu.S. MARFIN

**QUANTUM CHEMICAL MODELING INITIAL STEPS OF PROTOLYTIC DISSOCIATION
OF BORON DIFLUORIDE COMPLEX OF DIPYRROLYLMETHENE**

The energy profiles of the two theoretically possible initial steps of the protolytic dissociation of boron fluoride complex of dipyrrolylmethene were calculated using quantum-chemical methods. The structural and energy characteristics for the corresponding transition states were obtained. The protonation of the heterocyclic ligand was shown to be energetically less favorable than protonation of the fluorine ligands, which is consistent with experimental data. The observed difference in the mechanisms of bodipy and complexes with d-metals dissociation explains the anomalously high kinetic stability of the bodipy in acidic media.

Key words: bodipy, protolytic dissociation, quantum-chemical calculation, energy profile

**O.V. DOBROKHOTOV, D.V. LUFERENKO, I.G. ABRAMOV, Zh.V. CHIRKOVA, S.I. FILIMONOV
DEVELOPMENT OF SYNTHESIS METHOD OF 9H-CARBAZOL-3-YL-AZOPHTALONITRILES**

The article is devoted to new approach to synthesis of novel 9H-carbazol-3-yl-azophthalonitriles. Due to a low solubility of 9H-carbazoles in aqueous solutions there is difficulties in synthesizing of targeted compounds under classical conditions. The solvents influence on azocoupling reaction was studied. The best result was achieved under using THF:Water solution in 1:2 ratio.

Key words: non-linear optical properties, 4-aminohtalonitrile, diazotization, azocoupling, 9H-carbazol-3-yl-azophthalonitrile

T.A. BOBOVA, A.V. KOLOBOV, K.L. OVCHINNIKOV

**SYNTHESIS OF ANHYDRIDES OF GETARYLSUCCINIC ACIDS CONTAINING FRAGMENT
OF PYRIDAZINONE OR PHTALAZINONE AND THEIR DERIVATIVES**

The conditions for carrying out the dehydration reaction of substituted succinic acid containing fragments of pyridazinone or ftalazinone were developed. Corresponding amides and imides were synthesized by reacting obtained anhydride with aromatic amines

Key words: substituted succinic anhydride, phtalazinone derivatives, pyridazinone derivatives, dicarboxylic acid, amide, imide

**A.D. KOTOV, D.A. BAZLOV, M.A. PROKAZNIKOV, V.Yu. ORLOV, E.A. ANTONOVA
THEORETICAL STUDY OF STRUCTURE OF 2,5-BIS(4-NITROPHENYL)-1,3,4-OXADIAZOLE**

The optimized molecular geometry and nuclear charges for 2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole were calculated by different methods. Comparison of results of calculations by the semi-empirical PM3 method, Hartree-

Fock methods (with different basic sets), Møller-Plesset, the density functional theory with Single-crystal X-ray diffraction data was carried out. The analysis of Mulliken charges was made. On the basis of molecular geometry and the analysis of Mulliken charges intermolecular interactions were identified.

Key words: quantum-chemical modeling, 2,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole, X-ray diffraction analysis

A.A. IBRAGIMOV, V.P. MESHALKIN, L.A. PANCHIKHINA, M.N. RAKHIMOV

INFLUENCE OF BRANCHING ALKANES ON PROCESS OF *n*-HEXANE ISOMERIZATION IN SUPER ACID IONIC LIQUID

Influence of catalytic activity of super acid ionic liquid in a process of isomerization of *n*-hexane on the yield and selectivity of formation of iso-components was studied. It was established that the mono substituted alkanes attending in pentane-hexane fractions can initiate the process of isomerization of *n*-alkanes in the medium of ionic liquids.

Key words: isomerization, ionic liquid, super acid, initiator, isopentane

A.L. LOBACHEV, N.V. FOMINA, I.V. LOBACHEVA, E.V. REVINSKAYA

ENSURING CORRECTNESS OF MEASUREMENT OF IDENTIFICATION PARAMETERS OF OIL

Methods of ensuring correctness of determination of standard indicators of oil quality in accordance with GOST R 51858-2002 for the purpose of their further use as identification parameters of oil were studied.

Key words: oil, oil products, identification, identification parameters, correctness

L.A. KOCHERGINA, A.I. LYTKIN, O.N. KRUTOVA, K.V. DAMRINA

STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION OF *L*-CYSTEINE IN AQUEOUS SOLUTION

The heat effects of dissolutions of crystalline *L*-cysteine in water at 298.15K were determined by direct calorimetry. The standard enthalpies of formation of *L*-cysteine solution at various dilutions were calculated. The standard enthalpy of formation of *L*-cysteine in the hypothetical non-dissociated state at infinite dilution was determined.

Key words: thermodynamics, amino acid, solutions, calorimeter, enthalpy

D.O. KORPATENKOV, A.A. KOMAROV, A.A. MERKIN, O.V. LEFEDOVA

CATALYTIC HYDROGENATION OF 2-NITROANIZOLE IN WATER-ORGANIC SOLVENTS ON SKELETAL NICKEL

The liquid phase catalytic hydrogenation is effective method for obtaining aromatic amines having practical importance. In given article the kinetics of hydrogenation of 2-nitroanizole in water and water-alcohol solvents with addition of sodium hydroxide was considered under different temperatures.

Key words: liquid phase hydrogenation, solvents, skeletal nickel, 2-nitroanizole

E.G. KHOMUTOVA, V.A. ZAGORODNIKOVA, S.A. ZAGORODNIKOVA, E.V. KOPYLOVA

IRIDIUM COMPOUNDS SOLUTIONS CATALYTIC ACTIVITY IN INDICATOR CATALYTIC REACTION OF SULFARSAZENE OXIDATION BY POTASSIUM PERIODATE

Catalytic activity of 10^{-4} - 10^{-5} M solutions of complex chlorides of Ir(III) and Ir(IV) in an indicator reaction of sulfarsazene oxidation by potassium periodate was studied by spectrophotometric and kinetic methods. The preparation recommendations of iridium comparison solutions were given for catalytic method.

Key words: test-method, catalytic reaction, iridium determination

V.Kh. FEDOTOV, N.I. KOLTSOV

FUZZY LOGIC USE FOR CONSTRUCTION OF ADEQUATE KINETIC MODELS OF CHEMICAL REACTIONS

Application of fuzzy logic for building kinetic models of chemical reactions taking into account the error of experimental data was described. Fuzzy analogs of kinetic equations were formulated for the simple model (in the form of the law of mass action) reaction and complex (in the form of the equations of Langmuir-Hinshelwood) hydrochlorination reaction of acetylene. The application of fuzzy logic was shown to allow constructing kinetic models which are adequately described experimental data.

Key words: fuzzy logic, kinetic models, chemical reactions, adequacy, experimental data

Yu.K. SUNTSOV, M.V. VLASOV

VOLUME AND REFRACTOMETRIC PROPERTIES OF BINARY SOLUTIONS OF BUTANOL - ALIPHATIC KETONES

The obtained experimental data on density and index of refraction of binary mixtures formed by common component, *n*-butanol, and members of homologous series of aliphatic ketones have allowed to reveal a linear relation of molar volume and a molar refraction for the given systems and to propose the equations describing properties in a temperature range from 318K to 338K.

Key words: molar volume, molar refraction, linear relation, operative check

S.I. LAZAREV, I.V. KOTELNIKOVA

INFLUENCE OF TREATMENT METHODS ON EFFICIENCY OF REVERSE OSMOTIC PURIFICATION OF INDUSTRIAL SOLUTIONS AND DRAINS FROM ANILINE

In this paper, the methods of improving the efficiency of cleaning solutions and industrial drains from aniline by modification of the membrane surface, acidification of the initial solution and applying a dc electric field on the membrane – solution system are considered. All methods of treatment increase the detention coefficient, reduce sedimentation on the membranes and increase the service life of reverse osmotic semi-permeable membranes.

Key words: membrane, detention coefficient, solvent specific flux

A.S. VYSOKOVSKIY, I.S. KOROTNEVA

STUDY OF INTERACTION OF SURFACTANTS IN MICELLE SOLUTIONS OF MIXTURES OF SODIUM SALT OF ETHER OF ALKYLPHENOL SULFATE AND SODIUM ALKYLARYLSULPHONATE AND THEIR USE FOR SYNTHESIS OF GRAFT-COPOLYMER LATEXES

The interaction in the binary anionic surfactant systems was researched. The interaction parameter was calculated and its independence on emulsifiers mixture composition was shown. Synthesis of graft-copolymer latexes was performed with utilization of surfactant researched combinations.

Key words: interaction parameter, mixed micelles, synergism, graft-copolymers

N.G. VILKOVA, S.I. ELANEVA

INFLUENCE OF HYDROPHOBICITY OF SILICA PARTICLES ON FOAMS AND FOAM FILMS STABILITY

The properties of foam films stabilized by silica particles of different sizes and degrees of hydrophobicity were investigated. The properties of the foams produced from suspensions of aerosil and ludox with the addition of hexylamine were studied. It was shown that the thick (up to 200 μm) films and very stable foams are formed from suspensions of aerosil with the mass content of solids in the initial suspensions of 2-6% and the degree of hydrophobicity of the particles corresponding to the values of the contact angle of $\theta = 52^\circ$. Insulated foam films, obtained from 20% of the sol ludox and hexylamine with the concentration of 11-44 mmol/L have bilayer structure and are quickly destroyed. Gel formation in an isolated foam film at hexylamine concentrations of more than 44 mmol/L corresponds a stability of thin layers of the foam.

Key words: silica, hexylamine, dispersion, gel-formation, stability

S.V. FEDOSOV, M.V. AKULOVA, M.V. TANICHEV, R.V. SLATSHCHYOV, D.A. SHUTOV
DIRECT CURRENT GLOW DISCHARGE TREATMENT INFLUENCE ON ADHESION AND HYDROPHILIC PROPERTIES OF VLESSELINE

The influence of the direct current air glow discharge treatment on the adhesion and hydrophilic properties of vlieseline in the ranges of discharge current of 20-100 mA, pressure of 50-200 Pa, treatment time of 15-120 s was studied. The plasma treatment was shown to result in the increase in the water absorption and in the decrease in wetting time of material. Also plasma treatment increases the material adhesion to concrete and wood surface at a glue deposition onto material.

Key words: glow discharge, air plasma, treatment, vlieseline, adhesion, hydrophilic properties

I.A. VERSHININA, O.V. GORNUKHINA, A.A. GLADYSHEVA, O.A. PETROV, O.A. GOLUBCHIKOV
TETRA-(4-TERT-BUTYL)-TETRABENZOPORPHYRAZIN: ACID-BASE PROPERTIES AND APPLICATION

The features of the acid-base interaction of tetra-(4-tert-butyl)-tetrabenzoporphyrazin with nitrogen-containing bases in dimethylsulfoxide were investigated. Complex materials such as polymer type – tetra-(4-tert-butyl)-tetrabenzoporphyrazin were obtained. The modified polymeric materials were shown to have the sorption activity in relation to the nitrogenous bases.

Key words: acid-base interaction, tetrabenzoporphyrazin, polymeric materials, polypropylene, polyethylene-terephthalate, sorption activity

M.V. SOLOVSKIY, N.V. ZAKHAROVA, E.B. TARABUKINA, M.S. BORISENKO, E.N. VLASOVA, P.E. ALEKSEEVA
SYNTHESIS OF 6-CROTONOILAMINOCAPROIC ACID AND ITS COPOLYMERS WITH N-VINYLPYRROLIDONE

New monomer, 6-crotonoilaminocaproic acid, was synthesized. Its ability to react with N-vinyl-pyrrolidone through the reaction of radical co-polymerization was found out. The structure of water soluble copolymers of N-vinylpyrrolidone and 6-aminocaproic acid obtained with the yield of 38-40 % was confirmed by means of IR spectroscopy. The composition and molar mass characteristics of the copolymers were determined.

Key words: N-vinylpyrrolidone, 6-crotonoilaminocaproic acid, co-polymerization, polymer composition, molar mass

M.S. SOLODOV, A.S. SOLODOV, E.S. SOBOLEVA, S.G. KOSHEL

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLYANILINE COMPLEXES WITH MOLYBDATE ANION

The electrochemical synthesis of polyaniline in the presence of molybdate anions was carried out. The influence of the concentration of molybdate anion on the polymerization rate of aniline was studied. Using the cyclic voltammetry and spectroscopy the molybdate anion effect on the properties of polyaniline complexes was established.

Key words: polyaniline, molybdate anion, electron spectrum, morphology

N.A. LEZHINA, A.O. KARANETS, M.E. SOLOVYEV

MODELING DYNAMICS OF CHAIN FRAGMENTS OF BUTADIENE-NITRILE RUBBER

In this work the possibility of calculation of short relaxation times was estimated by means of molecular simulation with Langevin dynamics method for chain fragments of butadiene-nitrile rubber. The distribution of relaxation times was found to have a non-linear behavior. Thus, the dependence of relaxation properties on strain qualitatively corresponds to equilibrium transitions for macromolecule states such as globule-coil and coil - stretched chain.

Key words: molecular simulation, relaxation times, Langevin dynamics, viscoelastic properties

E.V. BORZOVA, E.P. GRISHINA, A.M. PIMENOVA, N.O. KUDRYAKOVA

IONIC LIQUIDS – SALTS OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM AS ELECTROLYTES FOR ENERGY CAPACITIVE STORAGE

Temperature dependencies of specific conductivity in the range from -65°C to 85°C and sparking voltage were obtained and discussed for three ionic liquids namely 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluoro-phosphate, trifluoromethanesulfonate and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Also, the effect of temperature (25-85°C) on “electrochemical window” of these ionic liquids and anodic behaviour of aluminium in them were investigated. Conclusion on possibility of investigated ionic liquid application in low voltage aluminum electrolytic capacitors operating at the temperature below (-5 -15°C) was made from experimental data.

Key words: ionic liquids, “electrochemical window”, specific conductivity, sparking voltage, aluminium, anodic oxidation

M.K. KOTVANOVA, S.S. PAVLOVA, N.N. EFREMOVA

NANO-SIZE CRYSTALS OF OXIDE BRONZES OF TITANIUM, MOLYBDENUM AND TUNGSTEN AS COMPONENTS OF ANTICORROSIVE COATS

Conductive nanomaterials based on oxide bronzes of titanium, molybdenum, tungsten were obtained by means of the self-propagating high-temperature synthesis and the mechano-chemical interaction. The method of improvement of corrosive resistance of the conducting machine details was proposed by means of deposition of protective coats containing nano-powders of oxide bronzes.

Key words: nanoparticles, oxide bronzes, self-propagating high temperature synthesis, mechano-chemical interaction, corrosion resistance, electrical conductivity

A.S. KRUCHININ, M.P. TSYGANKOV

PARAMETRICAL CONSOLIDATION OF MEASUREMENTS DATA OF CARBON BLACK YIELD

Questions of parametrical consolidation of the statistic measurements data of the carbon black yield are considered. The universal way of the estimation of dependence of the yield on properties of used raw materials for various marks of carbon black is offered.

Key words: carbon black, raw materials distribution, raw mix, optimization, statistic data, parametrical consolidation, regression dependence

A.I. BALUNOV, V.P. MAIYKOV

CALCULATION OF DISTILLATION PRODUCTS COMPOSITION FOR COMPLEX RECTIFICATION SYSTEMS BASED ON MAXIMUM ENTROPY PRINCIPLE

The calculation close to thermodynamic one of separation products of multi-component mixtures in multi-products rectification systems is considered. The method is based on information approach of entropy maximum. Features and advantages of the proposed method are discussed. The calculation results are shown for products composition for project and verification tasks.

Key words: rectification, complex system, flow products compositions, entropy maximum principle

A.D. POLYANIN, A.V. VYAZMIN

HEAT AND DIFFUSION EQUATIONS WITH FINITE RELAXATION TIMES. STATEMENT OF PROBLEM AND SOME SOLUTIONS

Heat and diffusion equations with finite relaxation times, which give a finite velocity of perturbations propagation, are considered. For the heat flux the model of Cattaneo–Vernotte is used. An exact solution of the differential-difference equations of Stocks problem without initial conditions (with any periodic boundary conditions) was

found. The statement of initial value problems of heat-transfer with finite relaxation times is discussed. Several exact solutions of linear and non-linear heat differential-difference equation were found.

Key words: Kattaneo-Vernotte model, relaxation time, heat-conductivity difference-differential equation, exact solutions, boundary tasks, non-linear difference-differential equations exact solution

A.B. KAPRANOVA, A.A. PETROV, A.I. ZAIYTSSEV
INVESTIGATION OF PHASE OF SHOCK INPUT OF SINGLE PARTICLE TO FIXED LAYER OF BULK MATERIAL

The functional relationship between the velocity of a spherical particle in a fixed layer of bulk material with grains of the essentially smaller solid skeleton and extending the range of the funnel with the porosity and thickness of the compacted layer in the contact area with the incident particle on the basis of the mechanics of heterogeneous systems was obtained.

Key words: shock interaction, spherical particles, fixed layer of bulk media, disperse phase, porosity, compaction, contact area, movement velocity, expanding funnel radius

V.M. NIKOLSKIY, M.V. SIMONOVA, S.N. GRIDCHIN, A.N. SEMENOV, A.A. YAKOVLEV
SYNTHESIS AND CONSTANTS OF STEPWISE DISSOCIATION OF HEXAMETHYLENEDIAMINE-N,N'-DISUCCINIC ACID

For the first time, the new prospective complexone, hexamethylenediamino-N,N' disuccinic acid, was synthesized. Protolytic equilibria of this compound in an aqueous solution were studied by potentiometric titration. Constants of stepwise dissociation were determined at 25 °C and at solution ionic force of 0.15 (KNO₃).

Key words: complexones, aminopolycarbonic acids, synthesis, dissociation stepwise constants, potentiometry

I.K. GARKUSHIN, M.A. DYOMINA, E.M. BEKHTEREVA
PHASE EQUILIBRIA IN STABLE TETRAHEDRON OF LiF-Li₂MoO₄-KCl-KBr OF Li,K||F,Cl,Br,MoO₄ QUINARY RECIPROCAL SYSTEM

Phase equilibria in the stable tetrahedron of LiF-Li₂MoO₄-KCl-KBr of Li,K||F, Cl, Br, MoO₄ quinary reciprocal system were studied by the differential thermal analysis. Volumes of crystallizable phases were marked off. The composition of crystallizing phases in volume of tetrahedron was confirmed by the X-ray diffraction analysis.

Key words: differential thermal analysis, T-x-diagram, phase equilibria, solid solutions continuous series

A.V. RUKHOV
BASIC PROCESSES OF SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES WITH METHOD OF CHEMICAL GAS-PHASE DEPOSITION

The new approach to developing and research of the basic processes of carbon nanotubes synthesis by a method of chemical deposition from a gas phase on metallic catalyst surface was offered at thermal decomposition of substances containing carbon. The analysis of interconnections of the basic processes of carbon nanotubes synthesis was carried out. On the basis of the offered approach the mathematical model which has shown a divergence with experimental data less than 10 % was developed.

Key words: carbon nanotubes synthesis, gas-phase chemical deposition, mathematical modeling

O.V. ROMANKEVICH, O.A. GARANINA, N.A. BARDASH
WETTING THERMODYNAMICS OF POLYMERS

The analysis of wetting thermodynamics with the interphase region presentation in a form of limited thickness layer with constant thermodynamic properties in the bulk layer was carried out. The value of the relative change in the free energy of interfacial layer upon wetting (ΔG_{rel}) was introduced. It allows estimating the change in the thermodynamic properties of the surface.

Key words: wetting, interfacial layer, surface tension, wetting contact angle, free energy change at wetting

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 заголовке 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 ВИНТИ 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**