ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ.
Т 59 (5) Серия «**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**» 2016

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY
Т 59 (5) **KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA** 2016

Для цитирования:
Ольшанская Л.Н., Баканова Е.М., Яковлева Е.В. Гистохимические исследования локализации тяжелых металлов в тканях высших растений в процессе фитоэкстракции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 3-15.
For citation:
Olshanskaya L.N., Bakanova E.M., Yakovleva E.V. Histochemical study of heavy metals localization in embryophytes tissues in course of phytoextraction. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 3-15.

УДК 504.53.06.001.8

Л.Н. Ольшанская, Е.М. Баканова, Е.В. Яковлева

Любовь Николаевна Ольшанская (✉), Екатерина Михайловна Баканова

Кафедра экологии и дизайна, Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина (ЭТИ (филиал) СГТУ им. Ю.А. Гагарина), пл. Свободы, 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100.
E-mail: ecos123@mail.ru (✉), catinca77@mail.ru

Елена Владимировна Яковлева

Кафедра ботаники, химии и экологии, Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, Театральная пл., 1, Саратов, Российская Федерация, 410012
E-mail: aw_71@mail.ru

ГИСТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТКАНЯХ ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ФИТОЭКСТРАКЦИИ*

Рассмотрены гистохимические методы анализа, возможности их использования для определения локализации металлов в тканях и органах растений. Исследовано распределение и особенности накопления меди и кадмия тканями фасоли и сои в процессе фито экстракции без воздействия и при действии внешних физических полей (ВФП: постоянное магнитное поле, УФ-облучение). Установлено, что локализация металлов происходит преимущественно в корнях растений, ткани которых выполняют барьерную функцию (эндодерма), защищая стебли и листья, а также генеративные органы от поллютантов. ВФП оказали благоприятное воздействие на растения в процессе фитоэкстракции Cu и Cd из почвы.

Ключевые слова: фитоэкстракция, локализация, тяжелые металлы, медь, кадмий, растительная клетка, внешние физические поля, магнитное поле, ультрафиолетовое излучение

* Обзорная статья

L.N. Olshanskaya, E. M. Bakanova, E. V. Yakovleva

Lyubov N. Olshanskaya (✉), Ekaterina M. Bakanova

Department of Ecology and Design of Gagarin Yu. A. Saratov State Technical University (Engels Technological Institute (branch)). Freedom Square, 17, Engels, Saratov region, 413100, Russia
E-mail: ecos123@mail.ru (✉), catinca77@mail.ru

Elena V. Yakovleva

Department of Botany, Chemistry and Ecology, Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov, Theatre Square str., 1, Saratov, 410012, Russia
E-mail: aw_71@mail.ru

HISTOCHEMICAL STUDY OF HEAVY METALS LOCALIZATION IN EMBRYOPHYTES TISSUES IN COURSE OF PHYTOEXTRACTION

The paper studies histochemical analysis methods and possibilities of using them to define metals localization in tissues and organs of plants. Heavy metals localizations in the plant body are of importance when studying their toxic effect and plant mechanisms of resistance. Different organs, tissues and even different cells of separate plant tissue accrete metals variously. Distribution of metals in the whole body may become strongly inhomogeneous. The paper analyses distribution and peculiarities of copper and cadmium accretion by pod and soya bean tissues in the course of phytoextraction without any influence and under the influence of external physical fields (constant magnetic field, ultraviolet irradiation). The research specified that metals localization predominantly takes place in the plant roots which tissues function as a barrier (endodermis) and protect stems, leaves, and generative organs from pollutants. External physical fields had a favorable effect on the plants in the course of Cu and Cd phytoextraction out of the soil. The plants were of greater vitality, contained more moisture under the identical conditions, and thus had a bigger amount of cell electrolyte essential for biochemical behavior in the plant cells and tissues.

Key words: phytoextraction, localization, heavy metals, copper, cadmium, plant cell, external physical fields, magnetic field, ultraviolet irradiation

1. ГИСТОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гистохимические исследования направлены на изучение химического состава тканей и клеток при сохранении их структуры, а также установление локализации химических веществ в определенных компонентах тканей, типах клеток и клеточных структурах [1-5]. В силу того, что гистохимия имеет своей основной целью установление связи между выявляемыми веществами и их структурной локализацией, ее можно в значительной мере рассматривать как топохимию, или гистотопохимию [1]. Схожий по смыслу термин цитохимия применяется в литературе в двух значениях – либо как ульрагистохимия клетки, либо как сумма микроскопических методов, позволяющих проводить химический и ферментативный анализ клеток или групп клеток при сохранении их морфологии. Сохранение целостности биологических структур при анализе – главное отличие гистохимического подхода от биохимического.

Оформление гистохимии как научного направления произошло в середине XIX века благодаря трудам французского фармацевта, ботаника и микроскописта Франсуа Винсента Распайля (F.V. Raspail) (1794-1878 гг.), который считается её основателем [1, 2]. Еще в 20-30-х гг. XIX-го века он опубликовал свои первые работы по ботанической гистохимии. Для изучения процесса оплодотворения у злаковых Ф.В. Распайль использовал йодную реакцию на крахмал. В 1829 г. им впервые была применена ксантопротеиновая реакция на белки, также ему приписывается от-

крытие микросжигания для изучения неорганических соединений в тканях. Он же был первым ученым, который занимался определением pH протоплазмы с использованием индикаторных красителей (лакмус) [2].

Во второй половине XIX века гистохимия являлась разделом биохимии животных, в конце века это направление стало рассматриваться как раздел физиологии животных, и только в 30-х годах прошлого столетия гистохимия вновь стала считаться составной часть наук о тканях и клетках. Становление современной гистохимии и оформление ее как самостоятельного научного направления связано с появлением в 50-х годах XX столетия ряда крупных специализированных научных журналов: Experimental Cell Research (1950 г.); Journal of Histochemistry and Cytochemistry (1953 г.), Acta Histochemia (1954 г.); Journal of Biophysical and Biochemical Cytology (1955 г.); Rivistadi Histochimica (1955 г.); Annalesd' Histochemie (1956 г.); Histochemie (1958 г.). До выхода этих изданий специальные работы по гистохимии публиковались в основном в журнале Stain Technology (1925 г., с 1991 г. журнал называется Biotechnic and Histochemistry) и в многочисленных журналах по микроскопии и микроскопической анатомии [1-3].

В конце 50-х годов были опубликованы две классические книги крупнейшего бельгийского цитолога Жана Браше «Биохимическая цитология» (1957 г.) и «Биохимическая эмбриология» (1960 г.), в которых автором проведены подробные исследования цитофизиологии клеток (цитоплазмы и ядра покоящейся клетки, а также их взаимодействие у одноклеточных организмов, при эмбриональной дифференцировке и при малигнизации клеток). На примере изучения, в основном, нуклеиновых кислот в клетках при помощи цитохимических методов, автор показал широкие возможности цитохимии для клеточной биологии и обозначил цитохимию как биохимическую цитологию [1, 2].

В настоящее время гистохимический анализ широко применяется во всех направлениях биологии. Гистохимия развивается на стыке различных наук и, прежде всего, на стыке гисто- и цитологии, биохимии, аналитической химии и клеточной биофизики. Развитие и совершенствование гистохимии связано с развитием химии красителей, разработкой оптических и оптико-электронных приборов, методов компьютерной обработки изображений, развитием теоретической и прикладной оптики (микрофотометрия) и ряда биологических наук – иммунологии, клеточной инженерии, молекулярной биологии. Последние достижения гистохимии связаны с применением некоторых методов молекулярной биологии нуклеиновых кислот, что привело к разработке специальной гистохимической технологии, которая вошла в научную литературу под названием гибридизация мРНКinsitu и расцвету иммуноцитохимии и иммуногистохимии [1, 4].

Гистохимические методы являются эффективными инструментами для анализа локализации и распространения в клетках и тканях различных веществ: белков, нуклеиновых кислот, углеводов, липидов, фенолов, суберина, алкалоидов, таннинов, гормонов, перекиси водорода, а также широкого спектра ионов [1-24] (рис. 1).

На рис. 1а показан Апекс корня Alyssum, выращенного в присутствии 30 мкМ $Ni(NO_3)_2$, окрашенного диметилглиоксимом, где Кч – корневой чехлик [5]. Распределение Zn в корне Thlaspicaerulescens (экотип Lellingen) после 7 недель инкубации на растворах $Zn(NO_3)_2$ 200 мкМ приведено на рис. 1б, где Р – ризодерма, К – кора, Э – эндодерма [6]. Гистохимический способ обнаружения перекисного окисления липидов и других событий, вызванных алюминием в корнях гороха, показан на рис. 1в. Саженцы (слева) обрабатывали 10 мкМ алюминия в 100 мкм $CaCl_2$ (pH 4,75) в течение 24 ч, справа – без воздействия алюминия. Корни окрашивали гематоксилином (A, накопление алюминия), реагентом Шиффа (B, перекисное окисление липидов), анилином голубым (C, производство каллозы), или красителем Эванса синим (D, потеря целостности мембраны плазмы). C – изображение, полученное в флюоресцентной микроскопии, A, B и D – в обычной оптической. Бар на каждом графике равен 1 мм [4].

В основе гистохимических исследований лежат реакции между исследуемым веществом и специально подобранным реагентом. Результатом такого взаимодействия является образование окрашенного либо флуоресцирующего комплекса. По распределению окраски (флюоресценции) в препарате можно судить о локализации, а по интенсивности – о количественном присутствии в тканях и клетках интересующего вещества [1-4]. Исследования проводят либо с использованием обычной микроскопии, либо применяя флуоресцентную микроскопию. До проведения самой реакции главной задачей исследования является правильная подготовка ткани. Здесь очень важно сохранить исследуемые вещества в тканях и клетках, чтобы можно было судить об их прижизненном состоянии. При этом необходимо перевести исследуемую ткань из лабильного состояния живого вещества в стабильное.

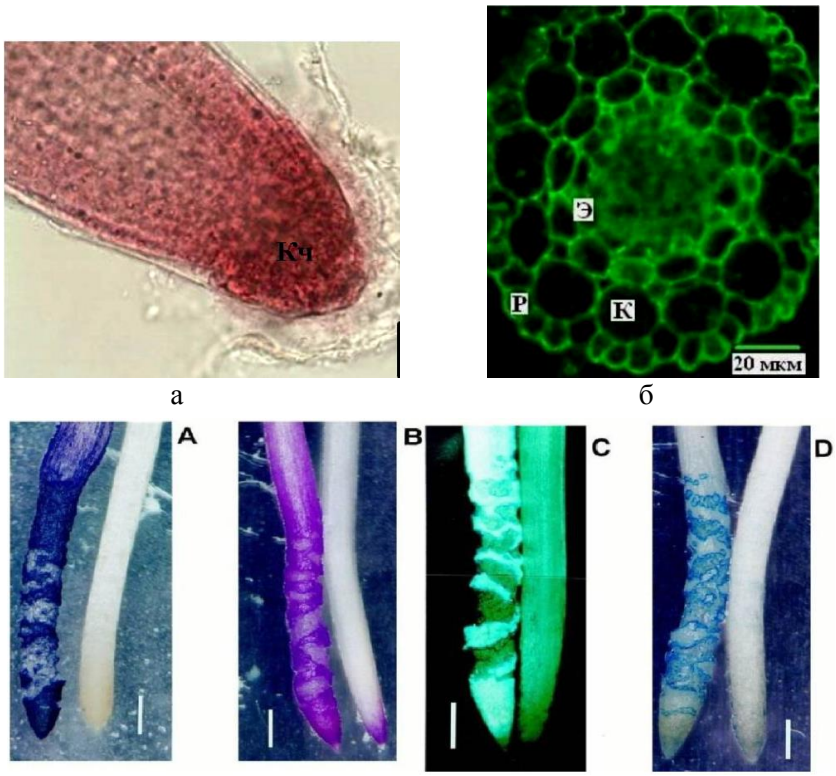


Рис. 1. Примеры гистохимических исследований растений
Fig. 1. Examples of plant histochemical studies

Для этой цели используют два метода:

1) консервирование нативного материала глубоким замораживанием;

2) химическая фиксация.

Для сохранения прижизненной структуры в тканях пригодны оба этих подхода. Тонкие срезы получают с помощью микротома. При этом используют обычные гистологические техники [2].

Однако для изучения присутствия металлов в растениях используют временные препараты: срезы делают бритвой от руки, сами срезы не подвергаются консервации и фиксации [9-13]. Анализ проводят сразу после приготовления среза, осуществляя гистохимическую реакцию на предметном стекле.

В основу принципа классификации красителей, используемых в гистохимии, положена их химическая структура, в частности, наличие определенных групп – хромофоров. Согласно этой классификации все красители можно подразделить на следующие основные классы [2].

1. Нитрокрасители содержат поляризующий электроноакцепторный заместитель – нитрогруппу ($-NO_2$).

2. Нитрозокрасители: к цепочке сопряженных двойных связей присоединена нитрозогруппа (-NO), играющая роль электроноакцепторного заместителя.

3. Азокрасители содержат одну или несколько азогрупп (-N=N-) в цепочке двойных сопряженных связей. Бывают моно-, ди- и полиазокрасители в зависимости от числа азогрупп.

4. Арилметановые красители: в хромоформной системе арилметановых красителей имеется центральный атом углерода и цепочки двойных сопряженных связей в виде нескольких ароматических колец, на которых находятся электронодонорные (ДЭ) и электроноакцепторные (АЭ) заместители: ДЭ-Ar-CR=Ar'=АЭ.

5. Ариламиновые красители имеют общую формулу: ДЭ-Ar-N=Ar'=АЭ.

6. Сернистые красители – разнообразные органические соединения, в состав молекул которых входит сера, включенная в гетероциклы.

7. Индигоидные красители: включают индиго, тиоиндиго и их производные.

8. Антрахиноновые красители: красители, производные антрахинона (рис. 2)

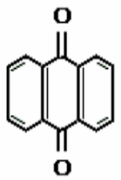


Рис. 2. Структурная формула молекулы антрахинона [2]
Fig. 2. Structural formula of anthraquinone molecule [2]

9. Кубовые полициклические красители: в состав их молекул входит несколько ароматических циклов и не менее двух карбонильных групп, углеродные атомы которых принадлежат ароматическим структурам.

10. Фталоцианиновые красители: содержат четыре остатка пиррола, которые связанны атомами азота.

11. Молекулы *полиметиновых красителей* имеют цепочку двойных сопряженных связей, включающих свободные или замещенные метиновые группы -CR=, связывающие ДЭ- и АЭ-заместители: ДЭ-(CR=CR')n-CH-АЭ.

12. Азометиновые красители содержат цепочку двойных сопряженных связей, включающих азометиновые группы –>C=N-.

Внутриклеточные и межклеточные вещества кислой природы, легко окрашивающиеся основными анилиновыми красителями, называются базофильными. К таким соединениям относятся нуклеиновые кислоты, сульфатированные полисахариды, олигосахариды, в состав которых входят сиаловые и уроновые кислоты.

Тканевые и клеточные структуры, содержащие вещества, которые хорошо прокрашиваются кислыми красителями, называются ацидофильными, или иногда используют термин – ацидофилия тканевых и клеточных структур.

Кислые красители представляют слабые органические соединения, хромоформной частью таких красителей являются катионы, в то время как хромоформные части основных красителей представляют анионы.

При взаимодействии ряда красителей с тканевыми веществами происходит изменение максимума в спектре поглощения красителя. Это свойство красителей называется метахромазией. Молекулярный механизм метахромазии, по-видимому, связан с конформационными изменениями молекул красителя при их взаимодействии с внутриклеточными структурами. В гистохимической практике используются некоторые красители тиозинового ряда, которые меняют свой цвет от синего до красного.

Особенно выраженную метахромазию вызывают сульфатные группы, в меньшей степени – фосфатные группы и наиболее слабую – карбонильные группы. Метахромазирующие красители часто используются для гистохимического выявления основного вещества хряща, муцина, гранул тучных клеток и др. [2].

1.1. Особенности гистохимических исследований при анализе распределения металлов в растениях

Одной из важнейших проблем экологической физиологии растений является изучение ответной реакции растений на ионы тяжелых металлов, которые при повышенных концентрациях оказывают токсическое действие на самые разнообразные физиологические процессы. Данная проблема имеет не только очевидное практическое значение, которое определяется возрастающим загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами, но также имеет и важное фундаментальное значение, которое связано с исследованием механизмов адаптации и устойчивости растений к тяжелым металлам.

В силу ряда биологических особенностей растения вынуждены поглощать большинство тяжелых металлов. Поэтому вопрос о локализации металлов в растительном организме имеет большое значение при изучении их токсического действия и механизмов устойчивости. Разные органы, ткани и даже различные клетки внутри одной ткани растения по-разному накапливают металлы; их распределение в целом организме может быть крайне неравномерным. К настоящему моменту разработаны простые в использовании гистохимические методы, которые позволяют качественно, либо полуколичественно оценивать распределение, накопление и пути передвижения металлов в растениях [12]. В сочетании с методами определения суммарного содержания металлов в органах растений гистохимические методы позволяют выстроить полную картину взаимодействия металла и растения.

Способность растений накапливать тяжелые металлы реализуется на разных уровнях организации: клеточном, тканевом и органном, что связано, прежде всего, со способностью растений накапливать металлы в клеточных оболочках и вакуолях клеток разных тканей и органов, а также с существованием барьерных тканей, ограничивающих передвижение ряда тяжелых металлов [12].

В ранних работах для определения свинца использовали сульфидный метод. Позднее для гистохимического определения металлов стали применять органические нефлуоресцентные и флуоресцентные индикаторы, в 1972 г. впервые был разработан гистохимический метод определения Pb с использованием родизоната натрия. Гистохимический метод определения Ni появился несколько позже. В настоящее время он модифицирован, что позволило повысить его чувствительность. Кроме того, разработаны гистохимические методы определения других тяжелых металлов, а также стронция [12]. Методы активно используются для изучения деталей взаимодействия растений с металлами [4-6, 13].

Для выявления Zn существует ряд методик с использованием флуоресцентных индикаторов

Zinquin, RhodZin-3,FluoZin-1, FluoZin-2, Fluo- Zin-3, lndoZin-1, FuraZin-1, TSQ, NewportGreenPDX и NewportGreenDCF, различающихся по своей специфичности и чувствительности к ионам Zn, а также по способности проникать через плазматическую мембрану. Для определения Cu и Fe, а также Hg, Ni, Cd и Pb используют малоспецифичные флуоресцентные красители PhenGreenSK и PhenGreenFL [12]. Вышеперечисленные флуоресцентные индикаторы применяются, главным образом, в физиологии животных, а в физиологии растений используются при изучении транспорта металлов через клеточные мембраны.

Основные руководящие принципы для разработки гистохимических методов, имеющих цель выявления металлов в тканях растений, подробно изложены в [12]:

1. Аналитический реагент должен образовывать окрашенный или флуоресцирующий комплекс с изучаемым металлом, который будет отчетливо виден под микроскопом, так как именно по его распределению можно судить о распределении металла по тканям.

2. Используемый реагент должен обладать высокой чувствительностью и селективностью по отношению к изучаемому металлу.

3. Реагент должен проникать в неповрежденные клетки.

4. Возможность перераспределения металла во время проведения анализа должна быть незначительной, что особенно важно для ионов, поступающих внутрь клетки.

5. При разработке метода данные гистохимического анализа должны быть подтверждены результатами, полученными с помощью альтернативных методов.

Описанные гистохимические методы выявления металлов в тканях растений являются полуколичественными, в ряде случаев – качественными. По интенсивности окрашивания можно судить о накоплении металла в клетках и тканях. Можно также провести сравнительный анализ накопления металла в клеточных оболочках и в протопластах клеток разных тканей. Для идентификации металлов, связанных с материалом клеточных оболочек, а также находящихся в периплазматическом пространстве и на поверхности протопласта, можно использовать плазмолиз перед проведением гистохимического анализа (рис. 3) [6].

Анализируя распределение металлов в растущих частях растений, необходимо учитывать, что уменьшение интенсивности окрашивания растягивающихся клеток по сравнению с меристематическими свидетельствует лишь об уменьшении содержания металла в растягивающихся клетках в единице объема клетки. Содержание металла в пересчете на клетку может и не уменьшаться или даже увеличиваться в результате его поглощения, например, в зоне растяжения корня.

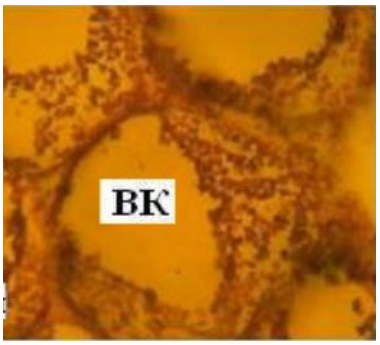


Рис. 3. Распределение Sr в клетках корня проростков кукурузыпосле 7 сут инкубации на растворе 3 мМ $Sr(NO_3)_2$.
ВК – внутренняя кора. Клетки подверглись плазмолизу: виден отошедший от клеточной стенки протопласта, периплазматическое пространство заполнено комплексами родиозоната натрия со стронцием [6]
Fig. 3. Sr distribution in the root cells of corn plantet after 7 days of incubation with 3 μm of $Sr(NO_3)_2$ preparation. IB – inner bark. Cells were undegone with plasmolysis: protoplast come off the cell wall can be seen, periplasmatic space is filled with Na and Sr rhodizonate complexes [6]

Гистохимические методы являются незаменимыми для анализа передвижения и распределения металлов в живых тканях растений. Однако, как и любой другой метод, они обладают рядом недостатков:

1. Можно предположить, что этими методами выявляются не все ионы изучаемого металла. Кроме того, большая часть металла находится в клетке в связанном состоянии в виде комплексов с белками, пептидами, углеводами, органическими и аминокислотами. Чтобы повысить чувствительность методов, были отобраны реагенты, обладающие наибольшим сродством к изучаемым металлам и подобрана среда, в которой реагент наиболее чувствителен к изучаемым ионам.

2. Большинство аналитических реагентов недостаточно селективны.

Для определения кадмия, к сожалению, пока не существует столь селективного аналитического реагента, и поэтому при проведении анализа обязательно нужно учитывать наличие в среде мешающих ионов в высоких концентрациях [12].

3. При проведении гистохимического анализа важно учитывать чувствительность метода. Чувствительность гистохимических методов нельзя определить непосредственно на срезах, так как содержание металла в тканях растений очень часто превышает их содержание в питательной среде за счет эффекта концентрирования.

Необходимо принимать во внимание, что отсутствие окрашивания тех или иных тканей или органов при инкубации растений на растворах солей тяжелых металлов свидетельствует лишь о том, что содержание металлов в тканях ниже предела определения гистохимического метода. Однако при изучении распределения металлов по тканям растений следует учитывать, что растения способны накапливать металлы в концентрациях, в десятки и даже сотни раз превышающих их содержание в растворе или почве. Следовательно, даже при концентрации металлов в среде на границе или даже ниже предела определения гистохимических методов, содержание металлов в растениях, скорее всего, будет достаточным для изучения их распределения с помощью этих методов.

Гистохимические методы были использованы для определения распределения, накопления и передвижения тяжелых металлов у целого ряда видов растений, относящихся как к исключателям, накапливающим тяжелые металлы преимущественно в подземных органах, так и у гипераккумуляторов, накапливающих тяжелые металлы в больших количествах преимущественно в надземных органах без видимого нарушения метаболизма. Полученные с применением этих методов данные внесли значительный вклад в выяснение роли разных тканей корня и побега растений в передвижении и накоплении тяжелых металлов, что важно для решения проблемы избирательного накопления тяжелых металлов в подземных органах исключателей и надземных органах гипераккумуляторов. Проведенное картирование передвижения и накопления тяжелых металлов у исключателей и гипераккумуляторов позволило заключить, что роль тканей растений в поступлении, передвижении и накоплении тяжелых металлов неодинакова не только для разных металлов, но и для растений исключателей и гипераккумуляторов, что в свою очередь определяет металло- и тканеспецифичность токсического действия металлов.

Недостатками данных приемов являются субъективная оценка, основанная на индивидуальном цветовосприятии, и невозможность оценить количественные различия в распределении металла даже в пределах одного препарата. В работах [9, 10] была сделана попытка преодолеть данные ограничения и разработать метод определения количества никеля в органах растений на основании анализа микрофотографий в пакете программ *Mat Lab* (рис. 4).

Авторы, анализируя фотографии, определили сочетание каналов, в которых цвет комплекса никель-диметилглиоксим максимально отличался от цвета хлорофилла. Используя специально приготовленные агаровые стандарты с известной концентрацией металла в них, была получена зависимость интенсивности окраски комплекса от концентрации металла в срезе. После чего была построена цветовая шкала, показывающая распределение металла в единицах мг/кг массы растения.

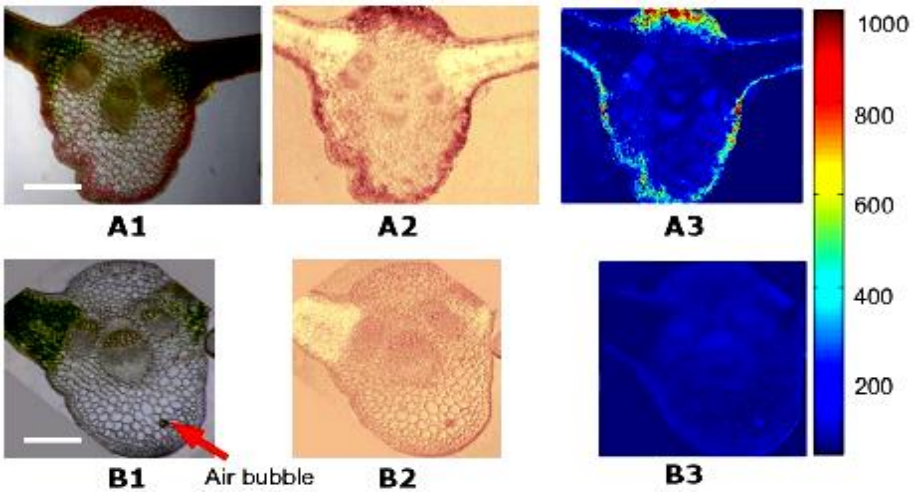


Рис. 4. Этапы обработки изображения: «сырые» RGB-изображений (A1, B1), интенсивности (A2, B2), калиброванных карт концентрации (A3, B3) (цветовая шкала показывает содержание Ni в мг/кг свежего веса [9])
Fig. 4. Stages of image processing: «raw» ones of RGB-mages (A1, B1), stage of intensity (A2, b2), stage of concentration calibrated cards (a3, B3) (colour chart depicts Ni concentration in fresh weight ppm [9]

Аналогичные работы проведены и на других объектах [8, 25]. Так в работе [8] авторы использовали трансгенные растения *Arabidopsisthaliana* L. и предложили методику количественной оценки концентрации индолилуксусной кислоты (ИУК) с помощью анализа цифровых микрофотографий. Выявлена эмпирическая квадратическая зависимость между концентрацией ИУК в среде и

интенсивностью GUS-зависимого окрашивания (GUS β-глюкуронидаза). С помощью оригинальной методики установлено, что при развитии латерального перераспределения ауксина в корнях *A. thaliana,* гравистимулированных в течение 90 мин, концентрация ИУК в нижней части корня в зоне растяжения и апикальной меристеме повышается в среднем на 200%.

1.2. Гистохимические исследования локализации меди и кадмия в тканях и органах фасоли и сои

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) и изучение реакций растений на указанные вещества является важной экологической проблемой. При изучении влияния ТМ на растения большой интерес представляют сведения об их накоплении и содержании в растениях, а также распределении в органах, тканях и клетках. Кроме этого, развитие методов очистки почв от ионов ТМ с помощью растений - фитомелиорантов повышает интерес к выявлению механизмов взаимодействия растений с металлами.

По способности накапливать ТМ растения можно разделить на три группы: 1) аккумуляторы, накапливающие металлы главным образом в надземных органах как при низком, так и высоком содержании их в почве; 2) индикаторы, в которых концентрация металла отражает его содержание в окружающей среде; 3) исключатели, у которых поступление металлов в побеги ограничено, несмотря на их высокую концентрацию в окружающей среде, ТМ накапливаются, главным образом, в корневой системе [26].

ТМ по накоплению в органах растений группируются следующим образом: 1) Cd, Fe, Cu, Co, Mo и 2) Pb, Sn, Ti, Ag, Cr, Zr, V – уровень аккумуляции в корнях высокий, а в побегах – средний и низкий соответственно; 3) Zn, Mn, Ni – уровень накопления в корнях и в побегах средний. В отличие от накопления характер распределения ТМ по органам и тканям в большинстве случаев не зависит от эдафических и сезонных факторов и определяется главным образом свойствами металлов и видовыми особенностями растений. Виды растений, а также сорта могут заметно различаться по распределению ТМ по органам, что связано с особенностями поглощения ионов металлов корнями и их перемещения из корней в побеги. В целом по содержанию ТМ в органах растений образуется следующий ряд (по убыванию): корень > > стебель > листья > плоды или семена. Большинство видов растений накапливает ТМ (кадмий, свинец, цинк) преимущественно в корнях. Так, доля кадмия в корнях однолетних злаков составляет 54-91% от его общего содержания в растении [27].

Неоценимую помощь в изучении распределения и накопления металлов по тканям растений могут оказать простые в использовании гистохимические методы. Полученные с их помощью данные дополняют результаты количественного анализа, что позволяет полнее понять основные закономерности распределения, накопления, а также пути передвижения металлов по растению [11, 12, 18, 22]. В их основе лежит образование окрашенных комплексов исследуемого металла и подобранного к нему реагента в клетках и тканях растения. В сочетании с методами определения суммарного содержания металлов в органах растений гистохимические методы позволяют выстроить полную картину взаимодействия металла и растения. Кроме этого, они могут служить хорошими экспресс-методами в полевых экологических исследованиях загрязнений окружающей среды.

В последние десятилетия обнаружены многочисленные факты, свидетельствующие о высокой чувствительности растений к воздействию внешних физических полей (ВФП: постоянные магнитные (ПМП), электрические поля, ультрафиолетовое (УФ), инфракрасное (ИК) и лазерное излучения (ЛИ) и их сочетание). Поля создают дополнительные электрические токи в биообъектах, и могут изменять течение процессов роста и развития организмов [28-35], оказывая как стимулирующее, так и тормозящее влияние. Это воздействие зависит от характеристик данного фактора: длины волны, частоты колебаний электромагнитных излучений (ЭМИ), силы и времени действия ВФВ [36-47]. Применение ультрафиолетового, лазерного облучений и обработка магнитными полями семян растений является прогрессивным способом их подготовки к посеву, позволяющим не только вывести семена из состояния покоя, но и активизировать работу разнообразных биологических катализаторов – ферментов, обеспечивающих быстрый рост и развитие растений [30, 31].

Нами исследовано распределение меди и кадмия в тканях растений-фитосорбентов. В качестве тестовых культур (фитосорбентов) использовали сою (*Glycine max*) сорт Самер 2 и фасоль зерновую красную (*Phaseolus vulgaris*) сорт Рубин. Выбор был обусловлен тем, что в целях фиторемедиации обычно используют высокопродуктивные культуры. Семена растений предварительно обрабатывали в течение 6 ч УФ облучением (в качестве УФ источника выступала бактерицидная лампа, марки СБПе 3×30 Вт, с постоянным УФ излучением длиной волны λ = 257 нм.) и ПМП (в качестве источника ПМП выступал электромагнит, создающий напряженность поля H = 2 кА/м). Облучаемые семена находились на расстоянии 1 м от источника света.

Облученные и предварительно пророщенные семена фасоли и сои высеивали на глубину 2-3 см. Пробы почв были отобраны из пахотного горизонта – это средний суглинок (pH ≥ 5,5) характерный для Саратовской области. Почва была предварительно очищена от корней, камней и других включений, просеяна через сито с размером ячеек 2 мм. На 1 кг почвы вносили определенное количество ионов металлов (5 и 15 ПДК) из солей $CuSO_4$ и $CdSO_4$ с различной концентрацией кати-

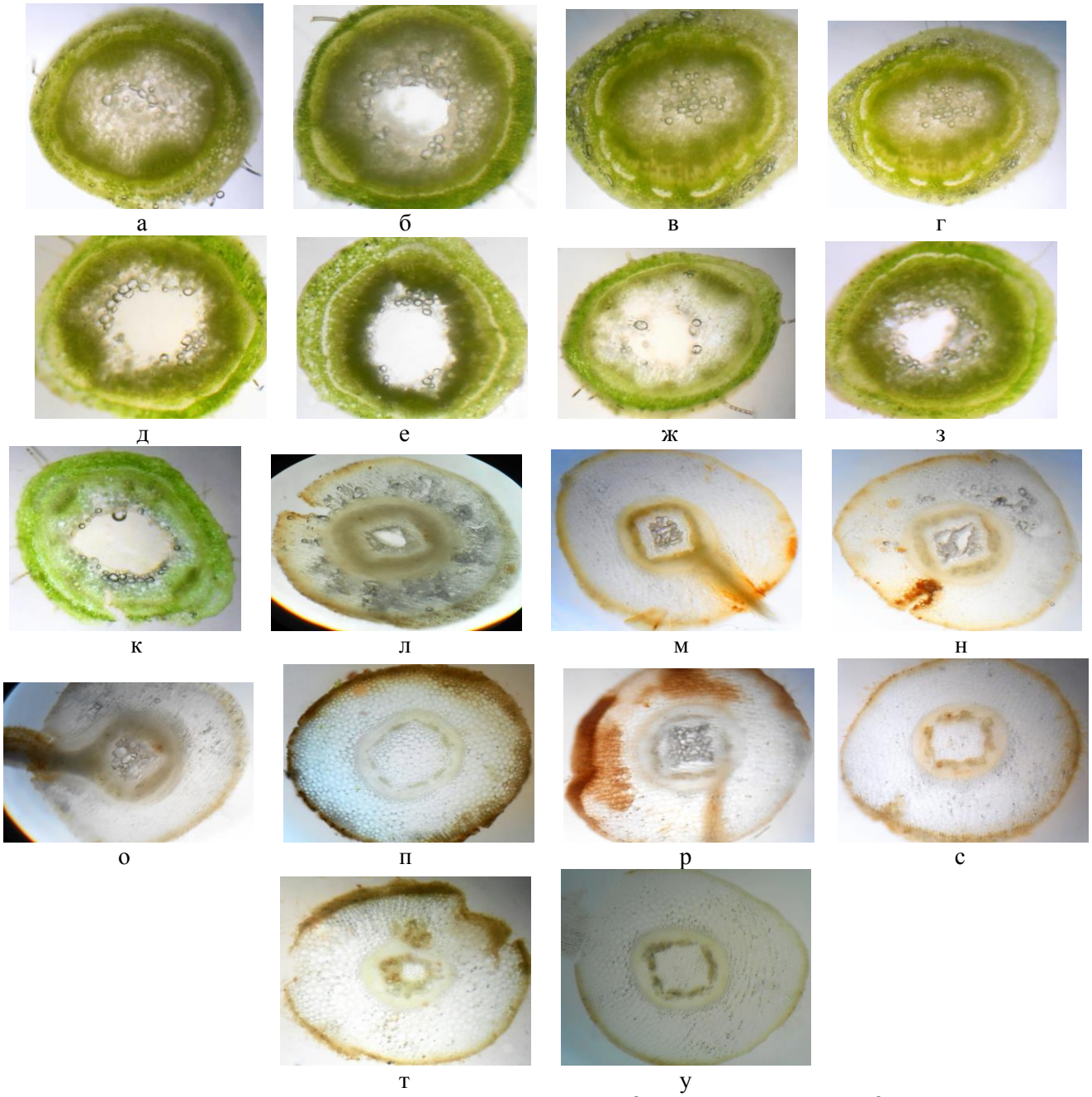


Рис. 5. Микроструктура сои. Поперечный срез стебля сои: а – 5 ПДК Cu^{2+}+ УФ (6 ч); б – 15 ПДК Cu^{2+}+ УФ (6 ч); в – 5 ПДК Cu^{2+}+ ПМП (6 ч); г – 15 ПДК Cu^{2+}+ ПМП (6 ч); д – 5 ПДК Cd^{2+}+ УФ (6 ч); е – 15 ПДК Cd^{2+}+УФ (6 ч); ж – 5 ПДК Cd^{2+}+ ПМП (6 ч); з – 15 ПДК Cd^{2+}+ПМП (6 ч); к – контроль; поперечный срез корня сои: л – 5 ПДК Cu^{2+}+ УФ (6 ч); м – 15 ПДК Cu^{2+}+ УФ (6 ч); н – 5 ПДК Cu^{2+}+ ПМП (6 ч); о – 15 ПДК Cu^{2+}+ ПМП (6 ч); п – 5 ПДК Cd^{2+}+ УФ (6 ч); р – 15 ПДК Cd^{2+}+ УФ (6 ч); с – 5 ПДК Cd^{2+}+ ПМП (6 ч); т – 15 ПДК Cd^{2+}+ ПМП (6 ч); у – контроль

Fig. 5. Soya bean microstructure. Transversal section of soya bean stem: a – 5 Cu^{2+} TLV + UV (6 h); б – 15 Cu^{2+} TLV + UV (6 h); в – 5 Cu^{2+}+ TLV + CMF (6 h); г – 15 Cu^{2+} TLV + CMF (6 h); д – 5 Cd^{2+} TLV + UV (6 h); e – 15 Cd^{2+} TLV + UV (6 h); ж – 5 Cd^{2+} TLV + CMF (6 h); з – 15 Cd^{2+} TLV + CMF (6 h); к – control transversal section of soya bean root: л – 5 Cu^{2+} TLV + UV (6 h); м – 15 Cu^{2+} TLV + UV (6 h); н – 5 Cu^{2+}+ TLV + CMF (6 h); o – 15 Cu^{2+} TLV + CMF (6 h); п – 5 Cd^{2+} TLV + UV (6 h); p – 15 Cd^{2+} TLV + CMF (6 h); c – 5 Cd^{2+} TLV + CMF (6 h); т – 15 Cd^{2+} TLV + CMF (6 h); y – control

онов меди и кадмия, предварительно растворенных в 250 мл воды. Добавленные растворы поллютантов тщательно перемешивали с почвой. Повторные поливы производили через 1-2 дня, по мере высыхания почвы.

За систему отсчета количества ИТМ в почве была принята величина ПДК [48], а не количество элемента в мг/кг почвы. Это сделано из соображения, что разные металлы содержатся в почве в различных несопоставимых, если их выражать в мг, количествах, различающихся на два порядка, и, кроме того, они обладают различной степенью токсичности. Такой подход позволил сопоставить силу воздействия различных ИТМ между собой.

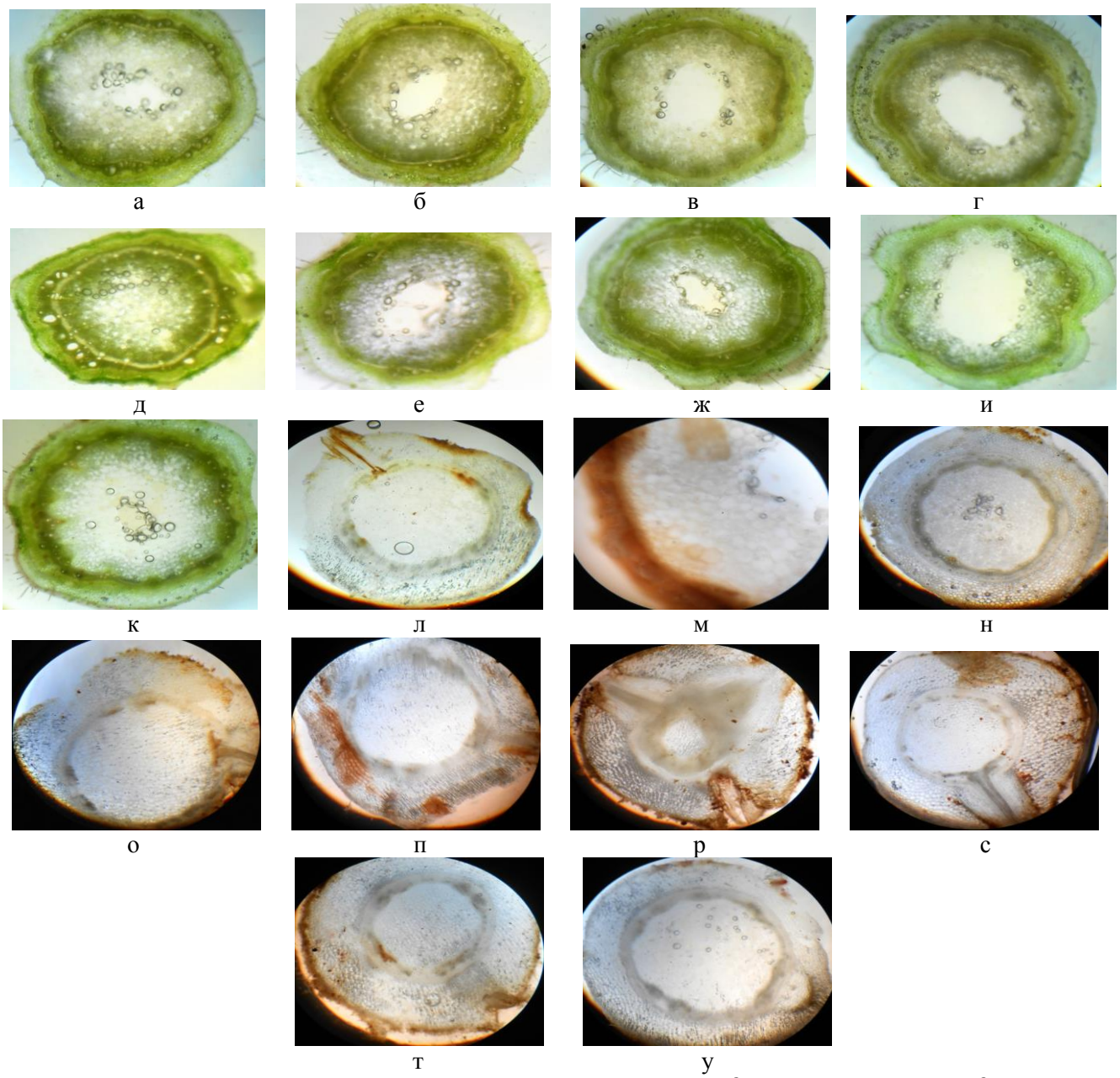


Рис. 6. Микроструктура фасоли. Поперечный срез стебля фасоли: а – 5 ПДК Cu^{2+}+ УФ (6 ч); б – 15 ПДК Cu^{2+}+ УФ (6 ч); в – 5 ПДК Cu^{2+}+ ПМП (6 ч); г – 15 ПДК Cu^{2+}+ ПМП (6 ч); д – 5 ПДК Cd^{2+}+ УФ (6 ч); е – 15 ПДК Cd^{2+}+УФ (6 ч); ж – 5 ПДК Cd^{2+}+ ПМП (6 ч); з – 15 ПДК Cd^{2+}+ПМП (6 ч); к – контроль; поперечный срез корня фасоли: л – 5 ПДК Cu^{2+}+ УФ (6 ч); м – 15 ПДК Cu^{2+}+УФ (6 ч); н – 5 ПДК Cu^{2+}+ ПМП (6 ч); о – 15 ПДК Cu^{2+}+ ПМП (6 ч); п – 5 ПДК Cd^{2+}+ УФ (6 ч); р – 15 ПДК Cd^{2+}+ УФ (6 ч); с – 5 ПДК Cd^{2+}+ ПМП (6 ч); т – 15 ПДК Cd^{2+}+ ПМП (6 ч); у – контроль

Fig. 6. Pod microstructure. Transversal section of pod stem: a – 5 Cu^{2+} TLV + UV (6 h); б – 15 Cu^{2+} TLV + UV (6 h); в – 5 Cu^{2+}+ TLV + CMF (6 h); г – 15 Cu^{2+} TLV + CMF (6 h); д – 5 Cd^{2+} TLV + UV (6 h); e – 15 Cd^{2+} TLV + UV (6 h); ж – 5 Cd^{2+} TLV + CMF (6 h); и – 15 Cd^{2+} TLV + CMF (6 h); к – control transversal section of pod bean root: л – 5 Cu^{2+} TLV + UV (6 h); м – 15 Cu^{2+} TLV + UV (6 h); н – 5 Cu^{2+}+ TLV + CMF (6 h); o – 15 Cu^{2+} TLV + CMF (6 h); п – 5 Cd^{2+} TLV + UV (6 h); p – 15 Cd^{2+} TLV + CMF (6 h); c – 5 Cd^{2+} TLV + CMF (6 h); т – 15 Cd^{2+} TLV + CMF (6 h); y – control

По истечении 28 дней отбирали часть растений и изучали изменения, произошедшие в стеблях и корнях путем гистохимического анализа, а остальную часть растений оставили еще на 28 дней, чтобы сравнить результаты анализа в разные периоды роста растений. Живые клетки сильно ограничивают проницаемость внутрь органических веществ, и помещенные в раствор красителя они практически не окрашиваются. В мертвые клетки краска проникает свободно.

Для исследования изменений, происходящих с растениями в работе, использовали гистохимический метод анализа. Срезы растений для определения меди предварительно обрабатывали раствором диэтилдитио-карбамата натрия ($C_5H_{10}NS_2Na$) – в 1,5% растворе карбоната натрия растворяли навеску диэтилдитиокарбамата до массовой доли 0,1%. Раствор перемешивали, фильтровали. Хранили в течение 2-3 недель, в склянке из темного стекла. Цвет комплекса с медью – буро-желтый. Для гистохимического выявления кадмия в растениях использовали раствор дитизона ($C_{13}H_{12}N_4S$): для приготовления основного 1%-го водно-аммиачного раствора дитизона в колбу с притертой пробкой наливали 45 мл дистиллированной воды, добавляли 0,9 мл 25%-го раствора гидроокиси аммония и 600 мг дитизона. Смесь перемешивали на водяной бане (+70 °С) в течение 10 мин, затем фильтровали через беззольный фильтр. Рабочий 0,2%-ый раствор дитизона для цитохимических исследований готовили пятикратным разбавлением дистиллированной водой основного раствора.

Анализ проводили на микроскопе «МИНИМЕД-502». Срезы накрывали покровным стеклом и анализировали при 100-кратном увеличении. Фотографии препаратов делали с помощью цифрового фотоаппарата. Масштаб определяли объект микрометром отраженного света ОМО. Снимки обрабатывали на компьютере с использованием программы Gimp 2.8.

По окрашенной площади судили о распределении металла в фитомассе, процессах цитоплазмолиза или некроза растений.

Микроструктура сои представлена на рис. 5.

Микроструктура фасоли представлена на рис. 6.

Анализ полученных данных указывает на то, что активное накопление ТМ наблюдается в корнях растения. Было отмечено окрашивание корневых волосков, ризодермы, паренхимы корня. Причём при концентрации металлов 15 ПДК выявлено более интенсивное окрашивание тканей, чем при концентрации металлов 5 ПДК.

В тканях стебля и листа присутствие металлов не выявлено. С течением времени (до 56 сут.) изменений в местоположении металлов не выявлено. Металлы вглубь стебля не прошли.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что локализация меди и кадмия происходит преимущественно в корне растения, ткани которого выполняют барьерную функцию (эндодерма), защищая стебли и листья, а также генеративные органы от поллютантов, что соответствует растениям-исключителям [26] и согласуется с литературными данными [27].

ВЫВОДЫ

Анализ научно-технической литературы показал, что гистохимические методы анализа могут с успехом использоваться для определения локализации металлов в тканях и органах растений. В настоящее время, судя по литературным данным, эти эффективные и простые в использовании методы исследования не адаптированы и применяются крайне редко.

Проведенные исследования позволили установить, что локализация ТМ меди и кадмия происходит преимущественно в корнях растений фасоли и сои, ткани которых выполняют барьерную функцию, защищая стебли и листья, а также генеративные органы от воздействия поллютантов. По истечении 28 и 56 сут. присутствия металлов в стеблях и листьях не обнаружено.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания № госрегистрации № 114112570078.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Луппа Х.** Основы гистохимии. М.: Мир. 1980. 344 с.
2. Гистохимия. Пущинский госуниверситет: учебное пособие [электронный ресурс] Режим доступа: http://himsnab-spb.ru/article/mag/histochemistry/
3. **Пирс Э.** Гистохимия. М.: Иностр. лит. 1962. 964 с.
4. **Hassan E.A.** // Nature and Science. 2013. N 11(12). P. 54-67.
5. **Бакланов И.А.** Накопление, распределение и действие никеля на растения - гипераккумуляторы и исключатели из рода Alyssum. Автореф. дис. … к.б.н. Москва. 2011. 24 с.

REFERENCES

1. **Luppa H.** Bases of histochemistry. M.: Mir. 1980. 344 p. (in Russian).
2. Histochemistry. Pushchino State University: training manual [electronical resourse] – Access mode:spb.ru/article/mag/histochemistry/ (in Russian).
3. **Pirs E.** Histochemistry. M.: Inostr.. Lit. 1962. 964 p. (in Russian).
4. **Hassan E.A.** // Nature and Science. 2013. N 11(12). P. 54-67.
5. **Baklanov I.A.** Accumulation, distribution and effects of nickel on hyperaccumulator and excluder plants belonging to the Genus Alyssum. Extended abstract of dissertation for

6. **Серегин И.В.** Распределение тяжелых металлов в растениях и их действие на рост растений. Автореф. дис. … д.б.н. Москва. 2009. 53 с.
7. **Bhatia N., Walsh K., Orlic I.** // Functional plant biology. 2004. N 31. P. 1061-1074.
8. **Пожванов Г.А., Медведев С.С.** // Физиология растений. 2008. Т. 55. № 5. С. 786-792.
9. **Gramlich A.** [Электронный ресурс]: режим доступа: http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:30274/eth-30274-01.pdf (in Russian).
10. **Gramlich A., Moradi A. B., Brett H.** // Environmental and Experimental Botany. 2011. V. 71. P. 232-240.
11. **Серегин И.В., Иванов В.Б.** // Физиология растений. 1997. Т. 44. С. 915 — 921.
12. **Серегин И.В., Кожевникова А.Д.** // Физиология растений. 2011. Т. 58. № 4. С. 617-623.
13. **Прохорова Н.В., Макарова Ю.В.** // Вестн. СамГУ. Естественнонауч. сер. 2006. № 7. С. 177-185.
14. **Vollenweider P., Cosio C., Günthardt-Goerg M.S.** // Environmental and Experimental Botany. 2006. V. 58. P. 25–40.
15. **Макарова Ю.В.** // Вестн. СамГУ. Естественнонаучная серия. 2010. № 6. С. 217-225.
16. **Макарова Ю.В.** Гистохимическая оценка накопления и распределения тяжелых металлов в органах и тканях сельскохозяйственных растений в зависимости от условий произрастания. Автореф. дис. … к.б.н. Тольятти. 2006. 19 с.
17. **Baklanov I.A., Seregin I.V., Ivanov V.B.** // Doklady Biological Sciences. 2009. V. 429. N 1. P. 548-550.
18. **Серегин И.В., Кожевникова Л.Д.** // Физиология растений. 2004. Т. 51. С. 241-248.
19. **Кузнецова Е.А.** // Фундаментальные исследования. 2013. № 10. Ч. 6. С. 1266 - 1270.
20. **Рогулева Н.О.** // Вопросы современной науки и практики. 2007. № 4(10). Т. 1. С. 23-27.
21. **Еремченко О.З., Чудинова Л.А.** [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.science-education.ru/pdf/2012/5/162.pdf
22. **Wójcik M., Tukiendorf A.** // Acta Physiol. Plant. 1999. V. 21. N 2. P. 99–107.
23. **Маджугина Ю.Г.** Исследование способности вейника наземного аккумулировать тяжелые металлы с целью разработки технологии фиторемедиации. Автореф. дис… к.б.н. Москва. 2008. 25 с.
24. **Щудло М.М., Ступина Т.А., Щудло Н.А.** // Изв. Челябинского науч. центра. 2004. Т. 25. С. 17 - 22.
25. **Startseva M.S., Chertok V.M.** // Pacific Medical Journal. 2012. № 1. P. 121–123.
26. **Antosiewicz D.M.** // Acta Soc. Bot. Pol. 1992. V. 61. P. 281–299.
27. **Wójcik M., Tukiendorf A.** // Biol. Plant. 2005. V. 49. N 2. P. 237–245.
28. **Bornman J.F.** // J. Photochem. Photobiology. 1991. V. 8. N 3. P. 337- 341.
29. **Али-Заде Г.И.** // Современ. пробл. науки и образования. 2009. № 4. С. 18 – 26.
30. **Бердоносов С.С., Сапожников Ю.А.** // Сорос. Образоват. журн. 2001. Т. 7. № 2. С. 40 – 46.
31. **Алтухов И.В., Федотов В.А., Очиров В.Д.** // Вестн. ИрГСХА: сб. науч. тр. Иркутск: ИрГСХА. 2010. Вып. 40. С. 107 – 115.
32. **Алтухов И.В., Федотов В.А.** // Ползуновский вестник 2011. № 2/1. С. 156-159.
33. **Савельев В.А.** // Сибир. вестн. науки. 1981. № 5. С. 26 – 29.
34. **Савельев В.А.** // Физические факторы в растениеводстве в аспекте экологических проблем Средней Азии и Казахстана: сборник докладов. Ташкент. 1990. С. 98 – 99.

candidate degree on biological sciences. Moscow. 2011. 24 p. (in Russian).
6. **Seregin I.V.** Distribution of heavy metals in plants and their effects on plant growth. Extended abstract of dissertation for doctor degree on biological sciences. Moscow. 2009. 53 p. (in Russian).
7. **Bhatia N., Walsh K., Orlic I.** // Functional plant biology. 2004. N 31. P. 1061-1074.
8. **Pozhvanov G.A., Medvedev S.S.** // Fiziologiya rasteniy. 2008. V. 55. N 5. P. 786-792 (in Russian).
9. **Gramlich A.** http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:30274/eth-30274-01.pdf (in Russian).
10. **Gramlich A., Moradi A. B., Brett H.** // Environmental and Experimental Botany. 2011. V. 71. P. 232-240.
11. **Seregin I.V., Ivanov V.B.** // Fiziologiya rasteniy. 1997. V. 44. P. 915-921 (in Russian).
12. **Seregin I.V., Kozhevnikova A.D.** // Fiziologiya rasteniy. 2011. V. 58. N 4. P. 617-623 (in Russian).
13. **Prokhorova N.V., Makarova Yu.V.** // Vestnik SamGU. 2006. N 7. P. 177-185 (in Russian).
14. **Vollenweider P., Cosio C., Günthardt-Goerg M.S.** // Environmental and Experimental Botany. 2006. V. 58. P. 25–40.
15. **Makarova Yu.V.** // Vestnik SamGU. 2010. N 6. P. 217-225 (in Russian).
16. **Makarova Yu.V.** Histochemical evaluation of accumulation and distribution of heavy metals in the organs and tissues of agricultural plants under different growing environments. Extended abstract of dissertation for candidate degree on biological sciences. Tolyatti. 2006. 19 p. (in Russian).
17. **Baklanov I.A., Seregin I.V., Ivanov V.B.** // Doklady Biological Sciences. 2009. V. 429. N 1. P. 548-550.
18. **Seregin I.V., Kozhevnikova L.D.** // Fiziologiya rasteniy. 2004. V. 51. P. 241-248 (in Russian).
19. **Kuznetsova E.A.** // Fundamentalnye Issledovaniya.. 2013. N 10. N 6. P. 1266-1270 (in Russian).
20. **Roguleva N.O.** // Voprosy sovremennoiy nauki i praktiki. 2007. N 4 (10). V. 1. P. 23-27 (in Russian).
21. **Eremchenko O.Z., Chudinova L.A.** [electronical resourses] - Access mode (in Russian): http://www.science-education.ru/pdf/2012/5/162.pdf (in Russian).
22. **Wójcik M., Tukiendorf A.** // Acta Physiol. Plant. 1999. V. 21. N 2. P. 99–107.
23. **Madzhugina Yu.G.** Investigation of ability of Calamagrostis to accumulate of heavy metals for develop a phytoremediation technology. Extended abstract of dissertation for candidate degree on biological sciences. Moscow. 2008. 25 p. (in Russian).
24. **Shchudlo M.M., StupinaT.A., Shchudlo N.A.** // Izvestia of Chelaybinskogo nauchnogo tsentra. 2004. V. 25. P. 17-22 (in Russian).
25. **Startseva M.S., Chertok V.M.** // Pacific Medical Journal. 2012. N 1. P. 121–123.
26. **Antosiewicz D.M.** // Acta Soc. Bot. Pol. 1992. V. 61. P. 281–299.
27. **Wójcik M., Tukiendorf A.** // Biol. Plant. 2005. V. 49. N 2. P. 237–245.
28. **Bornman J.F.** // J. Photochem. Photobiology. 1991. V. 8. N 3. P. 337- 341.
29. **Ali-Zade G.I.** // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2009. N 4. P. 18-26 (in Russian).
30. **Berdonosov S.S., Sapozhnikov Yu.A.** // Soros obrazovatelnyiy zhurnal. 2001. V. 7. N 2. P. 40-46 (in Russian).
31. **Altukhov I.V., Fedotov V.A., Ochirov V.D.** // Vestnik IrSAA. Irkutsk IrSAA. 2010. N 40. P. 107-115 (in Russian).
32. **Altukhov I.V., Fedotov V.A.** // Polzunovskiy vestnik. 2011. N 2/1. P. 156-159 (in Russian).

35. **Бобрышев Ф.И., Редькин В.М., Стародубцева Г.П., Габриелян Ш.Ж.** Пути повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Ставрополь. 1995. С. 33 - 36.
36. **Насибова А. Н., Ахмедов И.С. , Халилов Р.И.** // Научни трудове на русенския университет. 2009. Т 48. № 1,2. С. 171-173.
37. **Халилов Р.И. Гольдфельд М.Г.** // ДАН СССР. 1992. Т. 325. № 3. С. 609-612.
38. **Халилов Р.И., Тихонов А.Н.** // Биофизика. 1992. Т. 37. №. 5. С. 935-938.
39. **Владимирский Б.М., Нарманский В.Я., Темурьянц Н.А.** // Биофизика. 1995. Т.40. №. 4. С. 749 - 754.
40. **Куклев Ю.И.** Физическая экология: учеб. пособие. М.: Высш. шк. 2001. 357 с.
41. **Нефёдов Е.И., Протопопов А.А., Семенцов А.И., Яшин А.А.** Взаимодействия физических полей с живым веществом: монография / Под общ. ред. А.А. Хадарцева. Тула: ТГТУ. 1995. 98 с.
42. **Холодов Ю.А.** О механизме биологического действия постоянного магнитного поля / Под ред. Ю. А. Холодова. М.: Наука. 1971. 215 с.
43. **Ольшанская Л.Н., Собгайда Н.А., Стоянов А.В.** // Экология и промышленность России. 2011. февраль. С. 53-56.
44. **Ольшанская Л.Н., Собгайда Н.А., Стоянов А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 87-91.
45. **Стоянов А.В., Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н.** // Химич. и нефтегаз. машиностр. 2010. № 6. С. 38 - 41.
46. **Ольшанская Л.Н., Собгайда Н.А., Тарушкина Ю.А., Стоянов А.В.** // Химич. и нефтегаз. машиностр. 2008. № 8. С.41-44.
47. **Ольшанская Л.Н.** // Вестн. СГТУ. 2011. № 4 (61). Вып. 3. С. 140 – 147.
48. ГН 2.1.7.2041 - 06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве». М.: Изд-во Стандартов. 2006. 8 с. http://www.opengost.ru

33. **Savelyev V.A.** // Sibirskiy vestnik nauki. 1981. N 5. P. 26-29 (in Russian).
34. **Savelyev V.A.** // Physical factors in plant cultivation in the aspect of environmental problems of Central Asia and Kazakhstan: Coll. of presentations. Tashkent. 1990. P. 98-99 (in Russian).
35. **Bobryshev F.I., Redkin V.M., Starodubtseva G.P., Gabrielayn Sh.Zh.** Ways of increase of productivity of crops. Stavropol: 1995. P. 33-36 (in Russian).
36. **Nasibova A.N., Akhmedov I.S., Khalilov R.I.** // Nauchni trudove na rusinskia universitet. 2009. V. 48. N 1.2. P. 171-173 (in Russian).
37. **Khalilov R.I., Goldfeld M.G.** // DAN USSR. 1992. V. 325. N 3. P. 609-612 (in Russian).
38. **Khalilov R.I., Tikhonov A.N.** // Biofizika.. 1992. V. 37. N 5. P. 935-938 (in Russian).
39. **Vladimirskiy B.M., Narmanskiy V.Ya., Temuriants N.A.** // Biofizika. 1995. V. 40. N 4. P. 749-754 (in Russian).
40. **Kuklev Yu.I.** Physical ecology: training manual. M.: Vyssh. Shkola. 2001. 357 p. (in Russian).
41. **Nefedov E.I., Protopopov A.A., Sementsov A.I., Yashin A.A.** Interaction of physical fields with living matter: monograph / Ed by A.A. Khadartsev. Tula: TSTU. 1995. 98 p. (in Russian).
42. **Kholodov Yu.A.** On the mechanism of biological effect of constant magnetic field / Editor Yu. A. Kholodov. M.: Nauka. 1971. 215 p. (in Russian).
43. **Olshanskaya L.N., Sobgaiyda N.A., Stoyanov A.V.** // Ecologiya i promyshlennost Rossii. 2011. february P. 53-56 (in Russian).
44. **Olshanskaya, L.N., Sobgaiyda N.A., Stoyanov A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 87-91 (in Russian).
45. **Stoyanov A.V., Sobgayda N.A., Olshanskaya L.N.** // Khimich. i Neftegas. Mashinostr. 2010. N 6. P. 38-41 (in Russian).
46. **Olshanskaya L.N., Sobgaiyda N.A., Tarushkina Yu.A., Stoyanov A.V.** // Khimich. i Neftegas. Mashinostr. 2008. N 8. P. 41-44 (in Russian).
47. **Olshanskaya L.N.** // Vestnik SSTU. 2011. N 4 (61). N 3. P. 140 - 147 (in Russian).
48. HS 2.1.7.2041-06 «Maximum permissible concentration (MPC) of chemical substances in soil». M. 2006. 8 p. http://www.opengost.ru (in Russian).

Поступила в редакцию 12.03.2016
Принята к опублиеованию 18.05.2016

Received 12.03.2016
Accepted 18.05.2016

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ.
Т 59 (5) Серия «**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**» 2016

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY
Т 59 (5) **KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA** 2016

Для цитирования:
Тютина М.А., Кудаярова Т.В., Данилова Е.А. Продукты взаимодействия 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола с *п*-аминобензальдегидом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 16-21.

For citation:
Tyutina M.A., Kudayarova T.V., Danilova E.A. Products of interaction between 2,5-diamino- 1,3,4-thiadiazole and *p*-aminobenzaldehyde. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 16-21.

УДК: 547.794.3

М.А. Тютина, Т.В. Кудаярова, Е.А. Данилова

Марина Александровна Тютина, Татьяна Владимировна Кудаярова, Елена Адольфовна Данилова (✉)

Кафедра технологии тонкого органического синтеза, НИИ Макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
e-mail: danilova@isuct.ru (✉)

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2,5-ДИАМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА С *п*-АМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

Взаимодействием 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола с п-аминобензальдегидом в среде этанола получены 5-амино-2N-бензилиден-4'-амино-1,3,4-тиадиазол и 2,5-бис(N-бензилиден-4'-амино)-1,3,4-тиадиазол. Строение установлено на основании данных масс-спектрометрии, элементного анализа, электронной, ИК, ^{1}H ЯМР спектроскопии. Электронное и геометрическое строения синтезированных соединений изучены методами квантовой химии.

Ключевые слова: 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол, *п*-аминобензальдегид, основание Шиффа, синтез, свойства

M.A. Tyutina, T.V. Kudayarova, E.A. Danilova

Marina A. Tyutina, Tatyana V. Kudayarova, Elena A. Danilova (✉)

Department of Fine Organic Synthesis, Research Institute of Chemistry of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
e-mail: danilova@isuct.ru (✉)

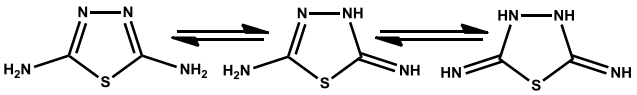
PRODUCTS OF INTERACTION BETWEEN 2,5-DIAMINO- 1,3,4-THIADIAZOLE AND *p*-AMINOBENZALDEHYDE

5-Amino-2N-benzylidene-4'-amino-1,3,4-thiadiazole and 2,5 bis (N-benzylidene-4'-amino) - 1,3,4-thiadiazole was synthesized by interaction between 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazole and p –aminobenzaldehyde in ethanol environment. The structure was established on data of mass spectrometry, the elemental analysis, UV-Vis, IR, ^{1}H NMR spectroscopy. An electronic and geometrical structure of the synthesized compounds was studied by methods of quantum chemistry.

Key words: 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazole, p-aminobenzaldehyde, Schiff's basis, synthesis, properties

Из литературы известно, что производные 1,3,4-тиадиазола обладают антибактериальными [1], противоопухолевыми [2], противогрибковыми [3] и противотуберкулезнами свойствими [4].

Еще в 1929 г. Штолле и Ференбах [5] предположили, что 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол может существовать в виде трех таутомерных форм: 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазольной (**1**), 2-имино-5-амино-1,3,4-тиадиазолиновой (**1a**) и 2,5-диимино-1,3,4-тиадиазолидиновой (**1b**):

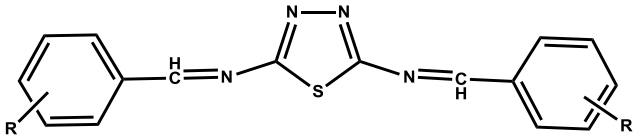


1 1a 1b

Диазотированием 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола в концентрированной соляной кислоте была получена монодиазониевая соль, которая при сочетании с фенолом образовывала азосоединение [5], при алкилировании алкилбромидами – 3N-алкилпроизводные тиадиазолины [6, 7].

Анализ литературных данных [8, 9] показывает, что реакция ацилирования **1** протекает неселективно. В литературе [8] описано диацилирование иминогрупп **1b** в 3- и 4-положениях, в [9] – реакция проходит по первичным аминогруппам **1**, находящимся при углеродных атомах в 2- и 5-положениях.

Первоначально утверждалось, что конденсация **1** с бензальдегидом затрагивает одну аминогруппу [10, 11]. Но в 2012 г авторы [12] получили иные результаты. Взаимодействием 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола с различными производными бензальдегида в соотношении 1:1 были синтезированы соединения общей формулы **2 a-j**, строение которых установлено лишь на основании данных ИК-спектроскопии.



2 a-j

R = *n* - Cl (**a**), Br (**b**), NO_2 (**c**), OH (**d**), OCH_3 (**e**)
m - Cl (**f**), Br (**g**), NO_2 (**h**), OH (**i**), OCH_3 (**j**)

В то же время ближайший аналог **1** *диаминоизотиадиазол* (3,5-диамино-1,2,4-тиадиазол) при ацилировании хлористым бензоилом образует 2N-ацилированный продукт [13].

Таким образом, в настоящее время нет однозначного мнения о протекании реакции ацилирования **1** и взаимодействии последнего с производными бензальдегида, что, несомненно, вызывает интерес в плане структурной модификации гетероцикла.

В данной работе мы остановимся на взаимодействии **1** с *n*-аминобензальдегидом.

Соединения, содержащие в своем составе группу -HC=N-, принято относить к основаниям Шиффа, которые могут быть использованы для получения гетероциклических соединений, вторичных аминов; для защиты альдегидной группы, например, при циклизации терпенов; в аналитической химии – для идентификации альдегидов и первичных аминов [14], а также в качестве азометиновых красителей [15].

В литературе отсутствуют сведения о получении основания Шиффа взаимодействием **1** с *n*-аминобензальдегидом **3**. Такое соединение будет представлять интерес в качестве потенциального антиоксиданта. В связи с этим, целью данной работы является получение 2,5-бис(N-бензилиден-4'-амино)-1,3,4-тиадиазола **5**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все анализы осуществлены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) синтезированных соединений регистрировали на спектрофотометре HITACHI U-2001. ИК спектры получали на спектрофотометре «AVATAR 360 FT-IR ESP». Элементный анализ выполняли на анализаторе CHNS-O Flash E A, 1112 SERIES. Спектры ^{1}H ЯМР измеряли на приборе Bruker DRX 500. Масс-спектры (MALDI-TOF, DHB – 2,5-дигидроксибензойная кислота) получены на приборе Shimadzu фирмы Biotech Axima в режиме положительных ионов.

Особенности электронного и геометрического строения синтезированных соединений изучены методами квантовой химии DFT/B3LYP5/6-31G(d,p), PCGAMESS v.7.1.E [16, 17]. Электронные спектры поглощения рассчитаны методом TDDFT.

***n*-Аминобензальдегид** (**3**) получали по известной методике [18].

2,5-Диамино-1,3,4-тиадиазол (**1**) был получен в соответствии с методикой [19].

Синтез 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола с *n*-аминобензальдегидом.

1,16 г (0,01 моль) 1 растворяли в 50 мл этанола. В полученный раствор вносили 1,21 г (0,01 моль) *n*-аминобензальдегида **3**, выдерживали реакционную массу при температуре кипения и перемешивании в течение 12 ч. По окончании проводили выделение продуктов.

5-Амино-2N-бензилиден-4´-амино-1,3,4-тиадиазол (4). После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры образовавшийся осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола. Продукт представляет собой порошок оранжевого цвета, который растворяется в этилацетате, ацетоне, дихлорметане и спирте, практически не растворяется в бензоле, хлороформе и гексане. Выход: 1,04 г (47,5% в пересчете на 3) R_f = 0,7 (силуфол, ДХМ:MeOH:гексан = 10:1:3), Тпл. = 228-230 °С.

ИК спектр (табл. KBr), $\bar{\nu}$/см$^{-1}$: 3341-3425 и 3271 (N-H), 1631, 1589, 1502 (C=N).

^{1}H ЯМР δ_H (Py-d5, 500 МГц), м.д.: 7,90, 7,89, 7,25 (м., 4H, аром.), 6,93, 6,91 (д., 4H, -NH), 8,52 (с., 1H, CH=N).

ЭСП λmax/нм, (ацетон, с = 1,82·10^{-4} моль л$^{-1}$): 395 (3,74).

MALDI-TOF (DHB): с m/z =219 [M]$^+$; 242 [M+Na]$^+$ для $C_9H_9N_5S$.

Найдено, %: C 46,41; H 4,07; N 29,47; S 14,70. $C_9H_9N_5S \cdot 0{,}5H_2O$.

Вычислено, %: C 47,35; H 4,42; N 30,68; S 14,05. $C_9H_9N_5S \cdot 0{,}5H_2O$. ММ 228.06.

2,5-Бис(N-бензилиден-4´-амино)-1,3,4-тиадиазол (**5**). Фильтрат, полученный после отделения осадка из реакционной массы, упаривали. Остаток перекристаллизовывали из этилацетата. Получили порошок красно-коричневого цвета, который растворяется в этилацетате, ацетоне, дихлорметане и спирте, практически не растворяется в бензоле, хлороформе и гексане.

Выход: 1,33 г (41,2% в пересчете на **3**) R_f = 0,5 (силуфол, ДХМ:MeOH:гексан = 10:1:3), Тпл. = 330-332 °С.

ИК спектр (табл. KBr), $\bar{\nu}$/см$^{-1}$: 3341-3425 и 3271 (N-H), 1631, 1589, 1502 (C=N).

^{1}H ЯМР δ_H (DMSO-d6, 500 МГц), м.д.: 8,31 (с., 2H, CH=N); 7,63, 7,61 и 6,63, 6,61 (д., 8H аром.); 6,17 (ш.с., 4H, -NH_2).

ЭСП λmax/нм, (ацетон, с = 1,18·10^{-4} моль л$^{-1}$): 376 (3,92).

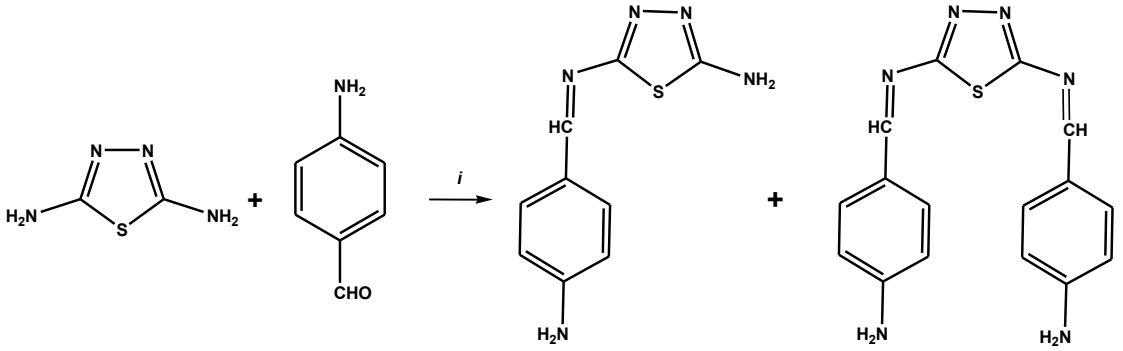
MALDI-TOF (DHB): m/z =323 [M+H]$^+$ для $C_{16}H_{15}N_6S$.

Найдено, %: C 57,41; H 4,07; N 27,12; S 9,80. $C_{16}H_{15}N_6S \cdot 0{,}5H_2O$.

Вычислено, %: C 57,99; H 4,56; N 25,36; S 9,68. $C_{16}H_{15}N_6S \cdot 0{,}5H_2O$. ММ 331,1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вещества были получены в соответствии со схемой.



1 **3** **4** **5**

i = EtOH, $T_{кип.}$ 7 ч.

Схема
Scheme

Строение полученного соединения установлено на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии, электронной, ИК, ^{1}H ЯМР спектроскопии.

В масс-спектре присутствует сигнал с m/z = 219, отвечающий молекулярному иону $[M]^+$, который соответствует 5-амино-2N-бензилиден-4′-амино-1,3,4-тиадиазолу **4**.

В электронном спектре поглощения раствора **4** в ацетоне наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом 395 нм, которая, вероятно, вызвана π-π электронными переходами в сопряженной системе, что характерно для подобных соединений [20].

В ИК спектре обнаружен ряд полос, вызванных различными видами колебаний функциональных групп заместителей. Так, полосы при 3341-3425 и 3271 см$^{-1}$ соответствуют частотам асимметричных и симметричных валентных колебаний связей N-H первичной аминогруппы. Полосы 1631, 1589, 1502 см$^{-1}$ могут быть отнесены к деформационным колебаниям остова и валентным колебаниям связей C=N [21].

В спектре ^{1}H ЯМР **4** (рис. 1) сигналы при 7,90, 7,89, 7,25 м.д. характеризуют резонанс протонов ароматического кольца. Дуплет при 6,93, 6,91 м.д относится к протонам аминогруппы. Синглет при 8,52 м.д относится к протону азометиновой группы (CH=N).

Выход продукта в расчете на **3** составил 47,5%. Вероятно, целевой продукт **5** остался в фильтрате. Для его выделения растворитель был удален вакуумной отгонкой. Остаток был перекристаллизован из этилацетата.

В масс-спектре выделенного продукта присутствует сигнал 323 Да, отвечающий молекулярному иону $[M+H]^+$, состоящему из тиадиазольного и двух *n*-аминобензальдегидных фрагментов. При этом выход продукта **5** в расчете на **3** составил 41,2%.

В спектре ^{1}H ЯМР соединения **5** дублеты при 7,63, 7,61 и 6,63, 6,61 м.д. характеризуют резонанс протонов ароматического кольца. Уширенный синглет при 6,17 м.д. относится к протонам первичных аминогрупп бензилиденовых фрагментов. Синглет в слабом поле при 8,31 м.д. характеризует резонанс протонов азометиновых групп (CH=N).

В электронном спектре поглощения раствора **5** в ацетоне наблюдается интенсивная полоса с максимумом 376 нм, гипсохромно смещенная на 19 нм в сравнении со спектром **5**, что не согласуется с основными положениями теории цветности органических соединений [15].

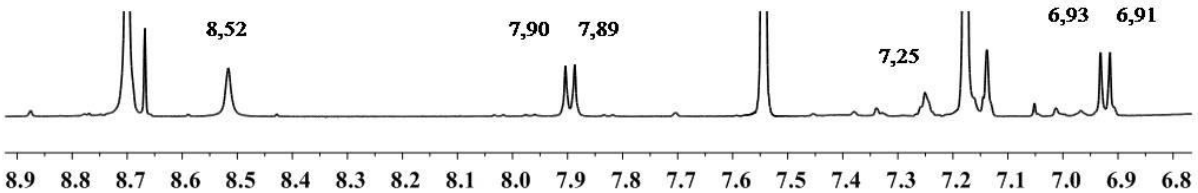
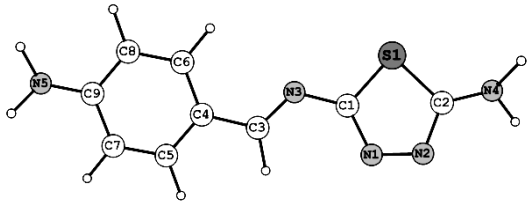
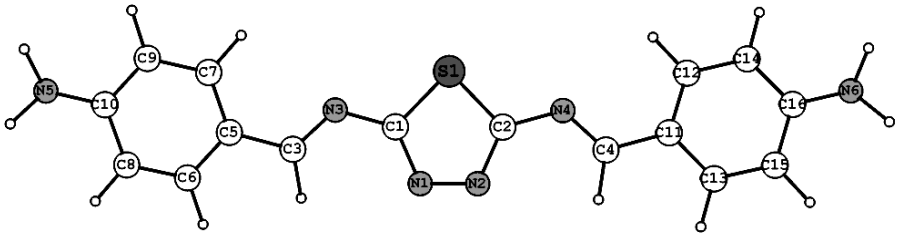


Рис. 1. Спектр ^{1}H ЯМР 4 в Py-d5
Fig.1. ^{1}H NMR spectrum of 4 in Py-d5

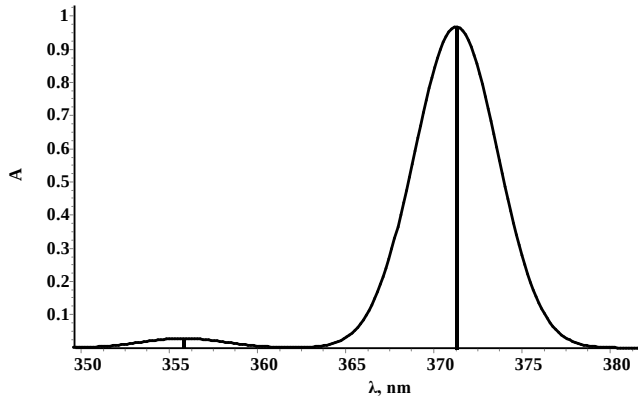


4

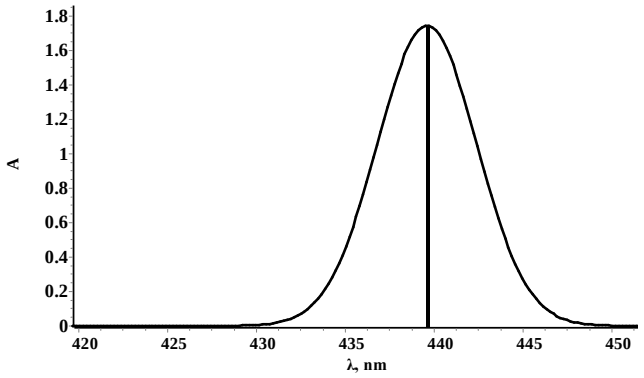


5

Рис. 2 Вид молекул 4 и 5, оптимизированных методом DFT/B3LYP5/6-31G(d,p)
Fig. 2. Molecules view of 4 and 5 optimized by DFT/B3LYP5/6-31G(d,p) method



а



б

Рис 3. Теоретический ЭСП конфигураций 4 (а) и 5 (б)
Fig. 3. Theoretical UV-Vis spectra of configurations of 4 (a) and 5 (б)

Для объяснения данного обстоятельства и получения информации о пространственном строении молекул **4** и **5** нами* выполнены квантово-химические расчеты с использованием теории функционала плотности DFT/B3LYP5 и базисного набора 6-31G(d,p) [16]. Выявлено, что оптимизированные молекулы **4** и **5** имеют практически плоскостное строение (рис. 2). Аминогруппы в обоих случаях выведены из плоскости на 2 °.

Методом TDDFT/B3LYP/6-31G выполнен расчет теоретических спектров поглощения оптимизированных молекул **4** и **5**. Получена одна полоса поглощения в ближней ультрафиолетовой области (371 нм) и видимой части (439 нм) спектра соответственно (рис. 3), расположение которых не совпадает с экспериментальными данными.

Вероятно, в растворе тиадиазольное кольцо молекулы **4**, за счет свободного вращения вокруг связи C1-N3, выходит из плоскости, что приводит к нарушению параллельности осей симметрии π-электронных облаков. Более сильное нарушение параллельности осей наблюдается для **5**, т.к. таких связей в этой молекуле две (C1-N3 и C2-N4). Это приводит к смещению максимума полосы поглощения в сторону более коротких волн.

Таким образом, при взаимодействии 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола с *п*-аминобензальдегидом были получены 5-амино-2N-бензилиден-4′-амино-1,3,4-тиадиазол **4** и 2,5-бис(N-бензилиден-4′-амино)-1,3,4-тиадиазол **5** с выходами 41,2 и 47,5% соответственно. Показано, что данная реакция идет не селективно, и в ходе синтеза образуются моно- и дизамещенные производные по амино группам 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола, которые удалось выделить в индивидуальном виде в ходе эксперимента.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Mathew V., Keshvayya J., Vaidya V.P., Giles D.** // Eur. J. Med. Chem. 2007. V. 42. P. 823. DOI:10.1016/j.ejmech.2006.12.010.
2. **Zhang Q., Pan J., Zhang R. L., Wang Q.** // Pharmazie. 2005. V. 60. P. 378-382.
3. **Geeta M, Singh Arvind K., K. Jyoti.** // Internat. J. ChemTech Res. 2011. V. 3. N 3. P. 1380-1393.
4. **Gadad A.K., Noolvi M.N., Karpoormath R.V.** // Bioorg. & med. chem. 2004 V. 12. N 21. P. 5651-5659. DOI:10.1016/j.bmc.2004.07.060
5. **Stolle R., Fehrebach K.** // J. Prak. Chem. 1929. Bd.122. S. 289-318.
6. **Данилова Е.А., Меленчук Т.В., Мелехонова Е.Е., Тютина М.А., Исляйкин М.К.** // Макрогетероциклы. 2009. Т. 2. № 3. С. 246-250.
7. **Данилова Е.А., Меленчук Т.В., Трухина О.Н., Исляйкин М.К.** // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3. № 1. С. 68-81.
8. **Guha P.C.** // J. Am. Chem. Soc. 1923. V. 45 (4). P. 1036 – 1042. DOI: 10.1021/ja01657a024.

REFERENCES

1. **Mathew V., Keshvayya J., Vaidya V.P., Giles D.** // Eur. J. Med. Chem. 2007. V. 42. P. 823. DOI:10.1016/j.ejmech.2006.12.010.
2. **Zhang Q., Pan J., Zhang R. L., Wang Q.** // Pharmazie. 2005. V. 60. P. 378-382.
3. **Mishra Geeta, Singh Arvind K., Jyoti Kshtiz.** // International Journal of ChemTech Research. 2011. V. 3. N 3. P. 1380-1393.
4. **Gadad A.K., Noolvi M.N., Karpoormath R.V.** // Bioorganic & medicinal chemistry. 2004 V. 12. N 21. P. 5651-5659. doi:10.1016/j.bmc.2004.07.060
5. **Stolle R., Fehrebach K.** // J. Prak. Chem. 1929. Bd.122. S. 289-318.
6. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Melekhonova E.E., Tyutina M.A., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3. P. 246-250 (in Russian).
7. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 68-81 (in Russian).

* Расчеты выполнены магистрантом А.С. Королевым

9. **Fromm E.** // Ann. der Chemie. 1923. V. 433. N 1. P. 1-17. DOI: 10.1002/jlac.19234330102.
10. **Busch M., Holzmann Her.** // Ber. 1901. V. 34. N 1. S.320-345. DOI: 10.1002/cber.19010340152
11. **Busch M., Schmidt R.** // J. Prak. Chem. 1931. 130. S. 342-346.
12. **Kahlan M. Abbas Al-Shammary.** // J. Al-Nahrain University. 2012. V. 15. N 3. P. 49-54.
13. **Бутина Ю.В., Данилова Е.А., Кудаярова Т.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 12. С. 14-17.
14. **Корнилаева Ю.А.** Синтез оснований Шиффа и моделирование реакции их получения. Дисс … к. х. н. Уфа: УГНТУ. 2009. 168 с.
15. **Степанов Б.И.** Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия. 1984. 592 с.
16. **Granovsky A.A.** PC GAMESS version 7.1.E (Firefly), build number 5190. http:classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
17. **Журко Г.А.** http:www.chemcraftprog.com.
18. **Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Новиков И.В., Литов К.М., Александрийский В.В., Койфман О.И.** // ЖОрХ. 2014. Т. 50. № 5. С.631-636.
19. **Данилова Е.А., Меленчук Т.В., Исляйкин М.К., Колесников Н.А.** Патент РФ № 2313523. 2007.
20. **Данилова Е.А.** Синтез, особенности строения и свойства замещенных тиадиазолов и азолсодержащих макрогетероциклических соединений различного строения. Дис. ... д.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2011. 372 с.
21. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 447 с.

8. **Guha P.C.** // J. Am. Chem. Soc. 1923. V. 45 (4). P.1036 – 1042. DOI: 10.1021/ja01657a024
9. **Fromm E.** // Ann. der Chemie. 1923. V. 433. N 1. P. 1-17. DOI: 10.1002/jlac.19234330102
10. **Busch M., Holzmann Her.** // Ber. 1901. V. 34. N 1. S.320-345. DOI: 10.1002/cber.19010340152
11. **Busch M., Schmidt R.** // J. Prak. Chem. 1931. 130. S. 342- 346.
12. **Kahlan M. Abbas Al-Shammary.** // J. Al-Nahrain University. 2012. V. 15. N 3. P. 49-54.
13. **Butina Yu.V., Danilova E.A., Kudayarova T.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 20015. V. 58. N 12. P. 14-17 (in Russian).
14. **Kornilayeva Yu.A. S**ynthesis of Schiff bases and modeling of the reaction of their obtaining. Candidate dissertation for chemical sciences. Ufa: USPTU. 2009. 168 p (in Russian).
15. **Stepanov B.I.** Introduction to the chemistry and technology of organic dyes. M.: Khimiya. 1984. 592 p.
16. **Granovsky A.A.** PC GAMESS version 7.1.E (Firefly), build number 5190. http:classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
17. **Zhurko G.A.** http:www.chemcraftprog.com.
18. **Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V., Litov K.M., Aleksandriyskiy V.V., Koifman O.I.** // Rus. J. Org. Chem. 2014. V. 50. N 5. P.615-620. DOI: 10.1134/S1070428014050017.
19. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Islyaikin M.K., Kolesnikov N.A.** RF Patent № 2313523. 2007.
20. **Danilova E.A.** Synthesis, structure peculiarities and properties of substituted thiadiazole and azolcontained macroheterocyclic compounds of different structure. Doctor dissertation for chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2011. 372 p. (in Russian).
21. **Gordon A., Ford R.** Satellite of chemist. M.: Mir. 1976. 447 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 15.02.2016
Принята к опублиеованию 13.05.2016

Received 15.02.2016
Accepted 13.05.2016

Для цитирования:
Крутась Д.С., Заманова М.К., Федорова О.Ю., Новиков В.Т. Определение остаточного содержания растворителей в лактиде после его перекристаллизации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 22-26.
For citation:
Krutas D.S., Zamanova M.K., Fedorova O.Yu., Novikov V.T. Determination of residual solvents in lactide after its recrystallization. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 22-26.

УДК 543.544.33

Д.С. Крутась, М.К. Заманова, О.Ю. Федорова, В.Т. Новиков

Дарья Сергеевна Крутась (✉), Маргарита Каримовна Заманова, Оксана Юрьевна Федорова, Виктор Тимофеевич Новиков

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов, Институт природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050
E-mail: krutas@tpu.ru (✉) , m.k.zamanova@gmail.com, ksy.9308@mail.ru, vikt46@ya.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ЛАКТИДЕ ПОСЛЕ ЕГО ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Описана методика определения остаточного количества растворителей в лактиде после перекристаллизации с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии. Разработанная методика характеризуется простотой и линейностью анализа. Исследования специфичности, правильности, воспроизводимости и повторяемости показали, что методика пригодна для решения предполагаемых задач. Она позволяет идентифицировать и количественно определить достаточно малое содержание (от 72 мкг/мл) растворителей в лактиде.

Ключевые слова: лактид, перекристаллизация лактида, ГХ-МС

D.S. Krutas, M.K. Zamanova, O.Yu. Fedorova, V.T. Novikov

Daria S. Krutas (✉), Margarita K. Zamanova, Oksana Yu. Fedorova, Viktor T. Novikov

Department of technology of organic substances and polymer materials, Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin ave., 30, Tomsk, 634050, Russia
E-mail: krutas@tpu.ru (✉), m.k.zamanova@gmail.com, ksy.9308@mail.ru, vikt46@ya.ru

DETERMINATION OF RESIDUAL SOLVENTS IN LACTIDE AFTER ITS RECRYSTALLIZATION

This article describes a method for the determination of residual solvents in lactide after its recrystallization using gas chromatography-mass spectrometry. The developed method is simple and linear. Study of specificity, accuracy, repeatability and reproducibility showed that the method is suitable for solving presumed problems. It allows identifying and quantifying the sufficiently small content (from 72 μg/ml) of solvents in lactide.

Key words: lactide, lactide recrystallization, GC-MS

ВВЕДЕНИЕ

Лактид – циклический димер молочной кислоты, используется как мономер для синтеза биоразлагаемого полимера – полимолочной кислоты (ПМК) и сополимеров на ее основе. Этот полимер способен разлагаться под действием природных факторов без вреда для окружающей среды [1]. Кроме того, он обладает хорошими механическими свойствами, что позволяет использовать разные методы обработки: прессование, экструзию, литье под давлением, формование нитей разного назначения из расплава и раствора и т.д. [2].

Благодаря своим ценным свойствам ПМК может применяться в различных сферах: упаковка пищевых продуктов, производство текстильных нитей и нетканых материалов, электроника, сельское хозяйство и строительство [3, 4]. Так как ПМК биосовместима и нетоксична для человеческого организма, то на ее основе изготавливают изделия для сердечно-сосудистой, челюстно-лицевой и тканевой хирургии, урологии, ортопедии, трансплантологии, стоматологии и систем доставки лекарственных веществ [5-9].

Вследствие того, что примеси в лактиде существенно влияют на длину полимерной цепи и свойства самого полимера, для получения высокомолекулярной ПМК к чистоте лактида предъявляются жесткие требования (содержание примесей не более 100 ppm). Существует множество различных способов очистки лактида, однако в лаборатории основным из них является перекристаллизация с использованием органических растворителей [10, 11].

Цель настоящего исследования – разработка методики определения остаточного содержания растворителей в лактиде методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) после перекристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве стандартных веществ для приготовления рабочих растворов использовали этилацетат («х.ч.» по ГОСТ 22300-76, «ЭКОС-1», Россия), бензол («ч.д.а.» по ГОСТ 5955-75, «ЭКОС-1», Россия), толуол («ч.д.а.» по ГОСТ 5789-78, «ЭКОС-1», Россия), бутилацетат («х.ч.» по ГОСТ 22300-76, «ЭКОС-1», Россия), дихлорбензол («ч.д.а.» по ОКП 24 7112 8, «Krezol», Россия), ацетонитрил (сорт 0 по ТУ 6-09-14-2167-84, «Криохром», Россия); лактид, полученный из молочной кислоты фирмы M.C.D. Import&ExportGmbh (Германия) в присутствии катализатора ZnO. В качестве внутреннего стандарта брали тридекан (99,85%, ГСО 3680-87). Для расчета линейных индексов газохроматографического удерживания использовали смесь н-алканов C_5 – C_{32} (Agilent; Part.No. 5080-8716).

Количественное определение растворителей в лактиде проводили методом ГХ-МС на газовом хроматографе Agilent 7820 с масс-селективным детектором Agilent 5975 и малополярной колонкой DB-5MS (Agilent Technologies, США) с неподвижной фазой 5%-фенил-95%-метилполисилоксан. Длина колонки – 30 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, толщина адсорбирующего слоя – 0,25 мкм.

Условия хроматографирования: начальная температура 60 °С (выдержка в течение 7 мин), повышение температуры со скоростью 10 °С/мин до 190 °С. Параметры работы масс-спектрометра: температура источника ионов – 230 °С, температура квадруполя – 150 °С, энергия ионизации – 70 эВ. Режим ввода пробы – с делением потока 1:10, объем вводимой пробы – 1 мкл. Газ-носитель – гелий, поток газа в колонке 20 мл/мин. Температура испарителя – 280 °С. Анализ осуществляли в режиме селективного ионного мониторинга (SIM) по выделенным ионам – 45; 56; 61; 78; 84; и 91 Да.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификацию растворителей осуществляли по временам удерживания и характеристическим ионам, полученным в режиме сканирования (SCAN). Параметры идентификации приведены в табл. 1.

Специфичность методики представляет собой способность достоверно определять компонент выбранным методом в присутствии примесных соединений [12]. Для подтверждения специфичности анализировался каждый исследуемый растворитель по отдельности. Времена удерживания пиков растворителей представлены в табл. 1. Пики основных веществ не перекрываются пиками других компонентов, что удовлетворяет критерию специфичности.

Линейные индексы удерживания растворителей и внутреннего стандарта тридекана рассчитывали с учетом проведения хроматографирования смеси *н*-алканов в тех же температурных условиях [13]. При расчете использовали времена удерживания *н*-пентана (t_R = 2,20 мин) и *н*-тетрадекана (t_R = 18,08 мин). Вычисления проводили по формуле:

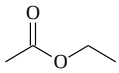
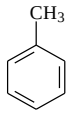
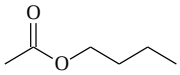
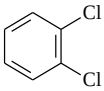
$$I = K((t_R - t_{RZ})/(t_{R(Z+K)} - t_{RZ})) + Z,$$

где I – линейный индекс удерживания аналита; t_R – время удерживания аналита; t_{RZ} – время удерживания *н*-алкана с числом углеродных атомов Z; $t_{R(Z+K)}$ – время удерживания *н*-алкана с числом углеродных атомов $Z+K$; K – разница между числами углеродных атомов в *н*-алканах.

Таблица 1

Параметры идентификации исследуемых растворителей и внутреннего стандарта (тридекана) методом ГХ-МС

***Table 1.* Identification parameters of the studied solvents and internal standard (tridecane) by GC-MS**

№	Соединение	Брутто-формула	Структура	Время удерживания, мин	Линейный индекс удерживания, I	Масс-спектры, Да
1	Этилацетат	$C_4H_8O_2$		2,60	5,277	29; 43; **45**; **61**; 70; 88
2	Бензол	C_6H_6		2,87	5,466	39; 51; 63; **78**
3	Толуол	C_7H_8		4,08	6,305	39; **45**; 51; **61**; 65; **91**
4	Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$		4,99	6,933	29; 41; 43; **56**; **61**; 73; 116
5	Дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$		11,84	11,677	50; **61**; 75; **84**; 111; 146
6	Тридекан	$C_{13}H_{28}$		16,68	15,030	**56**; 57; 71; 85; 184

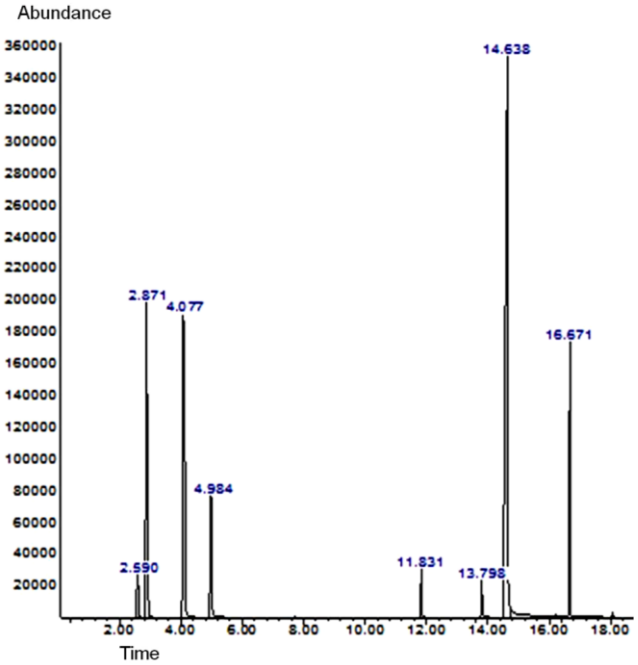


Рис. ГХ-МС-хроматограмма градуировочного раствора: 2,590 – этилацетат; 2,871 – бензол; 4,077 – толуол; 4,984 – бутилацетат; 11,831 – дихлорбензол; 13,798 – примесь в лактиде; 14,638 – лактид; 16,671 – тридекан

Fig. GC-MS-chromatography of the calibration solution: 2.590 – ethyl acetate; 2.871 – benzene; 4.077 – toluene; 4.984 – butyl acetate; 11.831 – dichlorobenzene; 13.798 – impurity in lactide; 14.638 – lactide; 16.671 – tridecane

Для подтверждения линейной зависимости отклика детектора от концентрации и вычисления фактора ответа детектора для каждого растворителя проводили анализ градуировочных растворов в присутствии внутреннего стандарта. Рабочие растворы анализируемых веществ готовили растворением в ацетонитриле исследуемых растворителей. Градуировочные растворы готовили с разной степенью разбавления (6 уровней концентраций) рабочего раствора в ацетонитриле. Каждый градуировочный раствор содержал одинаковое количество лактида 20 мг/мл и внутреннего стандарта тридекана 1,2 мг/мл и анализировался в 6 параллелях (рис. 1). Уравнения градуировочных зависимостей соотношения площадей пиков от соотношения концентраций и коэффициенты корреляции для диапазона определяемых концентраций 72-1229 мкг/мл рассчитаны по методу наименьших квадратов и приведены в табл. 2.

Методику можно считать линейной, т.к. коэффициенты корреляции больше 0,995% (кроме этилацетата).

Повторяемость (внутреннюю прецизионность) и промежуточную прецизионность [14, 15] устанавливали путем анализа раствора растворителей в лактиде в течение двух дней. Полученные результаты показывают, что методика воспроизводима, так как относительная погрешность определения в первый и второй дни анализа находится в пределах от 1,2 до 1,9%.

Таблица 2

Определение линейности

***Table 2.* Determination of linearity**

Соединение	Диапазон линейности градуировочного графика, мкг/мл	Уравнение градуировочной зависимости y = ax + b	Коэффициент корреляции, R^2
Этилацетат	82,5 – 828,5	y = 0,675x + 0,025	0,9885
Бензол	86,2 – 865,5	y = 5,172x + 0,107	0,9971
Толуол	72,16 – 724,5	y = 7,169x + 0,013	0,9991
Бутилацетат	91,6 – 919,3	y = 2,125x – 0,018	0,9992
Дихлорбензол	122,4 – 1228,8	y = 0,407x – 0,003	0,9994

Проверку правильности проводили методом «введено-найдено» (табл. 3). Для оценки правильности готовили рабочий раствор разбавлением растворителей в ацетонитриле. Модельные растворы готовили с разной степенью разбавления рабочего раствора в ацетонитриле с добавлением одинакового количества лактида и тридекана как внутреннего стандарта.

Содержание растворителей в лактиде рассчитывали методом внутреннего стандарта. Расчет осуществляли по формуле, ppm (масс.):

$$w_{ан} = (S_{ан}/S(BC)-b)\cdot(C(BC)/a)\cdot(Vp(BC)/m)\cdot 10^6,$$

где $w_{ан}$ – содержание компонента в модельном растворе, масс. %; $C(BC)$ – концентрация раствора внутреннего стандарта, мг/мл; $S_{ан}$ – площадь пика аналита; $S(BC)$ – площадь пика внутреннего стандарта; a – линейный коэффициент уравнения градуировочной кривой, b – постоянный коэффициент уравнения градуировочной кривой; $Vp(BC)$ – объем раствора внутреннего стандарта, мл; m – навеска образца в модельном растворе, взятая для анализа; 10^6 – коэффициент перевода в ppm.

Таблица 3

Оценка правильности
***Table 3.* Assessment of accuracy**

Наименование компонента	Введено, ppm (масс.)	Найдено, ppm (масс.)	Процент восстановления, %	Относительное стандартное отклонение, %
Модельный раствор №1				
Этилацетат	146,1	151,1±1,3	103,5	0,9
Бензол	152,6	151,6±1,6	99,4	1,1
Толуол	127,7	129,2±1,5	101,2	1,2
Бутилацетат	162,1	163,5±1,1	100,8	0,7
Дихлорбензол	216,7	214,7±2,1	99,1	1,0
Модельный раствор №2				
Этилацетат	465,8	447,4±1,7	96,1	0,4
Бензол	486,6	475,1±5,1	97,6	1,1
Толуол	407,3	402,0±1,2	98,7	0,3
Бутилацетат	516,8	511,4±1,4	99,0	0,3
Дихлорбензол	690,8	683,3±2,0	98,9	0,3

Согласно рекомендациям в литературе [12] процент восстановления при использовании концентраций 80, 100 и 120%, скорректированный на 100%, должен находиться в пределах от 98,0% до 102,0%. За рамки правильности (96,1-103,5%) выходит только этилацетат как самый летучий из применяемых растворителей.

По разработанной методике определяли содержание растворителей в образцах лактида после перекристаллизации (табл. 4). Образец 1-1 – лактид после 1-й перекристаллизации из толуола и бутилацетата; 1-2 – лактид после 2-й перекристаллизации из этилацетата и бутилацетата; 2-1 – лактид после 1-й перекристаллизации из толуола и этилацетата; 2-2 – лактид после 2-й перекристаллизации из толуола и бутилацетата.

Таблица 4

Содержание растворителей в образцах лактида
***Table 4.* The content of solvents in lactide samples**

Образец	Содержание растворителей	
	Наименование	ppm (масс.)
1-1	Бутилацетат	140
1-2	Этилацетат Бутилацетат	143 80
2-1	Толуол	76
2-2	Бутилацетат	216

ВЫВОДЫ

Разработана методика количественного определения растворителей в лактиде после его очистки методом перекристаллизации с использованием ГХ-МС.

Предлагаемая методика характеризуется простотой, эффективностью и специфичностью. Правильность находится в пределах от 96,1 до 103,5%. Методика показала линейный характер в диапазоне концентраций растворителей в лактиде от 72 мкг/мл. Относительная погрешность определения составляет от 1,2 до 1,9% в разные дни измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bastioli C.** Handbook of biodegradable polymers. UK: Rapra Technology Limited. 2005. 549 p.
2. **Eling B, Gogolewski S, Pennings A.J.** // J. Polymer. 1982. V. 23. N 11. P. 1587-1593.
3. **Тасекеев М.С., Еремеева Л.М.** Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК. Алматы: НЦ НТИ. 2009. 200 с.
4. **Shen L., Haufe J., Patel M.K.** Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. The Netherlands: Utrecht. 2009. 227 p.
5. **Волова Т.Г.** Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии. Красноярск: ИПК СФУ. 2009. 262 с.

REFERENCES

1. **Bastioli C.** Handbook of biodegradable polymers. UK: Rapra Technology Limited. 2005. 549 p.
2. **Eling B, Gogolewski S, Pennings A.J.** // J. Polymer. 1982. V. 23. N 11. P. 1587-1593.
3. **Tasekeev M.S., Eremeeva L.M.** Production of biopolymers as one of solutions of the ecology problems and agricultural complex. Almatyi: NTs NTI. 2009. 200 p. (in Russian).
4. **Shen L., Haufe J., Patel M.K.** Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. The Netherlands: Utrecht. 2009. 227 p.
5. **Volova T.G.** Materials for medicine, cell and tissue engineering. Krasnoyarsk: IPK SFU. 2009. 262 p. (in Russian).

6. **Smith R.** Biodegradable polymers for industrial applications. England: Woodhead Publishing Limited. 2005. 531 p.
7. **Лившиц В.А.** // Дисс. … к.б.н. Москва: Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН. 2009. 188 с.
8. **Соловьева В.А.** // Дисс. … к.х.н. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2005. 150 с.
9. **Кедик С.А., Жаворонок Е.С., Седишев И.П., Панов А.В., Суслов В.В., Петрова Е.А., Сапельников М.Д., Шаталов Д.О., Еремин Д.В.** // Научно-производ. журнал. Разработка и регистр. лекарств. средств. 2013. № 2 (3). С. 18-35.
10. **Хлопов Д.С.** // Дисс. … к.х.н. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2011. 138 с.
11. **Глотова В.Н., Заманова М.К., Иженбина Т.Н., Новиков В.Т.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 11. С. 63-65.
12. **Писарев В.В.** // Фарм. пром-ть. 2008. № 1. С. 18-20.
13. ГОСТ 17567-81. Хроматография газовая. Термины и определения. М.: ИПК Изд-во стандартов. 1981. С. 8-9.
14. ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. М.: ИПК Изд-во стандартов. 2002. С. 4-8.
15. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 6. Использование значений точности на практике. М.: ИПК Изд-во стандартов. 2002. С. 4-19.

6. **Smith R.** Biodegradable polymers for industrial applications. England: Woodhead Publishing Limited. 2005. 531 p.
7. **Livshits V.A.** // Candidate dissertation for biological science. M. Bach Institute of Biochemistry of RAS. 2009. 188 p. (in Russian).
8. **Solovieva V.A.** Composite materials based on biodegradable polymers for implants in maxillofacial surgery. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. M.: D. Mendeleev UCTR. 2005. 150 p. (in Russian).
9. **Kedik S.A., Zhavoronok E.S., Sedishev I.P., Panov A.V., Suslov V.V., Petrova E.A., Sapelnikov M.D., Shatalov D.O., Eremin D.V.** // Nauchno-proizvod. zhurnal. Razrabotka i registr. lekarstv. sredstv. 2013. N 2 (3). P. 18-35 (in Russian).
10. **Khlopov D.S.** // Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M. D. Mendeleev UCTR. 2011. 138 p. (in Russian).
11. **Glotova V.N., Zamanova M.K., Izhenbina T.N., Novikov V.T.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 11. P. 63-65 (in Russian).
12. **Pisarev V.V.** // Farmatsevtich. promyshlennost. 2008. N 1. P. 18-20 (in Russian).
13. RF State Standard 17567-81. Gas chromatography. Terms and definitions. M.: IEC standards publishing house. 1981. P. 8-9 (in Russia).
14. RF State Standard 5725-4-2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 4. Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method. M.: IEC standards publishing house. 2002. P. 4-8 (in Russia).
15. RF State Standard 5725-6-2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values. M.: IEC standards publishing house. 2002. P. 4-19 (in Russia).

Поступила в редакцию 29.03.2016
Принята к опублиеованию 18.05.2016

Received 29.03.2016
Accepted 18.05.2016

Для цитирования:
Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Прусов А.Н. Зависимость энтальпии растворения поливинилпирролидона в воде от его начального влагосодержания. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 27-29.
For citation:
Radugin M.V., Lebedeva T.N., Prusov A.N. Dependence of dissolution enthalpy of polyvinylpyrrolidone in water on its initial moisture content. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 27-29.

УДК 536.1

М.В. Радугин, Т.Н. Лебедева, А.Н. Прусов

Михаил Владимирович Радугин (✉),Татьяна Николаевна Лебедева, Александр Николаевич Прусов
Лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер-жидкость», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: mvr@isc-ras.ru (✉), ltn@isc-ras.ru, anp@isc-ras.ru

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДЕ ОТ ЕГО НАЧАЛЬНОГО ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ

Определены изменения интегральной и дифференциальной энтальпии растворения поливинилпирролидона (ПВП) различной молекулярной массы в воде от начального влагосодержания полимера. Рассчитаны числа гидратации.

Ключевые слова: поливинилпирролидон, энтальпия растворения, числа гидратации

M.V. Radugin, T.N. Lebedeva, A.N. Prusov

Mikhail V. Radugin (✉), Tatiana N. Lebedeva, Alexander N. Prusov
Laboratory of Physical Chemistry of Polymer-Liquid Heterogeneous Systems, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: mvr@isc-ras.ru (✉), ltn@isc-ras.ru, anp@isc-ras.ru

DEPENDENCE OF DISSOLUTION ENTHALPY OF POLYVINYLPYRROLIDONE IN WATER ON ITS INITIAL MOISTURE CONTENT

Changes in integral and differential enthalpies of dissolution of polyvinylpyrrolidone (PVP) of different molecular weight in water were determined as a function of initial moisture content of the polymer. Hydration numbers were calculated.

Key words: polyvinylpyrrolidone, dissolution enthalpy, hydration numbers

Поливинилпирролидон (ПВП) относится к группе веществ, которые способны выступать в производственных процессах в качестве загустителей, осветлителей, стабилизаторов и диспергирующих агентов. Кроме того, ПВП находит широкое применения в медицине, при производстве мембран, косметических и моющих веществ [1]. Такой широкий спектр применения поливинилпирролидона обусловлен, в первую очередь, структурой, а также химико-физическими свойствами соединения.

Поглощение воды является одним из характерных свойств полимерных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности. Благодаря изучению процесса взаимодействия гидрофильных веществ с водой можно подойти не только к решению практических вопросов, но и к выяснению сущности этого процесса. Термохимический метод исследования является одним из методов, позволяющих получить термодинамические функции, характеризующие процесс связывания воды. Данная работа посвящена калориметрическому изучению процесса растворения ПВП в воде при различной начальной влажности изучаемого полимера.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Термохимическим методом при 298,15 К в воде получены энтальпии растворения поливинилпирролидона в зависимости от начальной влажности полимера. Измерения проводили на герметичном ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Численные значения тепловых эффектов находили как среднее в серии из 6-8 опытов. Относительная погрешность определения тепловых эффектов не превышала 1-1,5%.

Исследуемые образцы помещались во взвешенные стеклянные ампулы и выдерживались длительное время над растворами серной кислоты различных концентраций при 298,15 К. Перед калориметрическим опытом ампулы с полимером взвешивались. Определялась начальная влажность исходного образца.

ПВП фирмы “ALDRICH”, регистрационный номер CAS 9003-39-8, сушили под вакуумом над пентаоксидом фосфора при 333,15 К. Для исследования использовали образцы с молекулярной массой 10000, 29000 и 55000 г/моль. Конечная концентрация ПВП в калориметрическом опыте составляла 1,6 г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [2] нами для определения емкости целлюлозы использовался метод [3], основанный на определении энтальпии взаимодействия нескольких образцов с водой, различающихся начальной влажностью образца. В этом случае экспериментальные данные линеаризуются в координатах $-\Delta_{sol}H=f(\lg m_0)$, где $-\Delta_{sol}H$ – экспериментальный тепловой эффект взаимодействия, отнесенный к 1 г сухого полимера; m_0 – начальное влагосодержание образца полимера, г/г сухого полимера. Аналогичный прием использован нами и для поливинилпирролидона.

На рис. 1 представлена зависимость интегральной энтальпии растворения в воде от начального влагосодержания поливинилпирролидона.

Видно, что для всех молекулярных масс ПВП зависимость тепловых эффектов растворения от предварительно поглощенной полимером влаги описывается линейным уравнением

$$\Delta_{sol}H = A+B\cdot\lg m_0 \qquad (1)$$

с коэффициентами линейной корреляции равными 0,98-0,99. Коэффициенты А и В линейного уравнения в зависимости от молекулярной массы ПВП соответственно составляют (таблица).

Таблица

Параметры уравнения (1)

***Table.* Параметры уравнения (1)**

ММ	A	B	m_∞,%	N
10000	206	-95	147	9,1
29000	239	-111	142	8,8
55000	244	-112	146	9,0

Откуда легко находятся количество связанной воды m_∞ и число гидратации N.

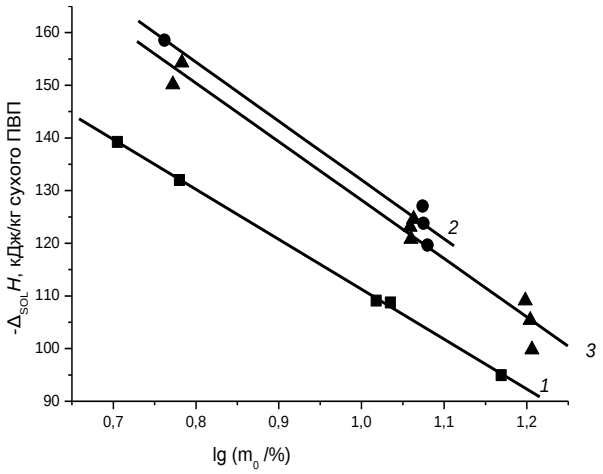


Рис. 1. Зависимость интегральной энтальпии растворения ПВП от первоначальной влажности полимера; ММ = 10000 (*1*), 29000 (*2*), 55000 (*3*)

Fig. 1. The dependence of dissolution integral enthalpy on the initial moisture content of PVP polymer; MM = 10000 (*1*), 29000 (*2*), 55000 (*3*)

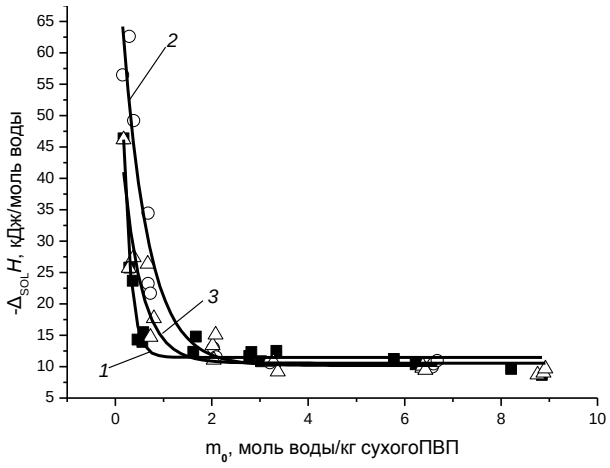


Рис. 2. Зависимость дифференциальной энтальпии растворения ПВП от первоначальной влажности полимера; ММ = 10000 (*1*), 29000 (*2*), 55000 (*3*)

Fig. 2. The differential enthalpy of dissolution of PVP vs the initial moisture content of the polymer; MM = 10000 (*1*), 29000 (*2*), 55000 (*3*)

Относительно большие числа гидратации обусловлены наличием лактамной группировки и особенностями структуры воды [4]. Найдено [5], что поливинилпирролидон обладает способностью сорбировать молекулы воды, причем сорбция так велика, что, по-видимому, каждая пептидная связь является сорбирующим центром. Обращает на себя внимание тот факт, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с литературными [6-7], в которых приведенные числа гидратации колеблются от нескольких единиц до нескольких десятков для полисахаридов и содержащих пептидные связи аминокислот.

На рис. 2 приведена зависимость дифференциальной энтальпии растворения в воде от начальной влажности поливинилпирролидона. Видно, что молекулярная масса полимера мало влияет на эти зависимости.

Кривые дифференциальной энтальпии, представленные на этом рисунке, состоят из двух участков – первого, на котором величина энтальпии уменьшается с увеличением влагосодержания образцов ПВП, и второго, на котором $\Delta_{sol}H$ не меняются. Это говорит о независимости энергии присоединения воды к гидрофильным группам поливинилпирролидона от количества предварительно адсорбированной воды в данном интервале влажности. Экстраполяцией данной зависимости до нулевого содержания воды получена энтальпия сорбционного взаимодействия поливинилпирролидона с водой, которая находится в пределах -13±0,5 кДж/моль воды. Эта величина мало отличается от энергии водородной связи вода-вода, которая составляет -15,5 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сидельковская Ф.П.** Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука. 1970. 150 с.
2. **Прусов А.Н., Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г.** // Боеприпасы. 2010. № 2. С.44-49.
3. **Думанский А.В., Некряч Е.Ф.** // Коллоидн. журн. 1953. Т.15. № 2. С.91-98.
4. **Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Прусов А.Н., Захаров А.Г.** // Журн. физ. химии. 2011. Т.85. № 5. С. 987-989.
5. **Dole M., Faller I.L.** // J. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 414-419.
6. **Тагер А.** Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат. 1951. 208 с.
7. **Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Рябова В.В.** // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. С. 883-888.

REFERENCES

1. **Sidelkovskaya F.P.** Chemistry of N-vinylpyrrolidone and its polymers. M.: Nauka. 1970. 150 p (in Russian).
2. **Prusov A.N., Radugin M.V., Lebedeva T.N., Prusova S.M., Zakharov A.G.** // Boepripasy. 2010. N 2, P. 44-49 (in Russian).
3. **Dumanskiy A.V., Nekryach E.F.** // Colloid. Zhurn. 1953. V. 15. N 2. P. 91-98 (in Russian).
4. **Radugin M.V., Lebedeva T.N., Prusov A.N., Zakharov A.G.** // Zhurn. Fizich. Khim. 2011. V. 85. N 5. P. 987-989 (in Russian).
5. **Dole M., Faller I.L.** // J. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 414-419.
6. **Tager A.** Solutions of polymers. M.: Goskhimizdat. 1951. 208 p. (in Russian).
7. **Afanasyev V.N., Tyunina E.Yu., Ryabova V.V.** // Zhurn. Strukt. Khim. 2004. V. 45. P. 883-888 (in Russian).

Поступила в редакцию 03.12.2015
Принята к опублиеованию 21.04.2016

Received 03.12.2015
Accepted 21.04.2016

Для цитирования:
Суров О.В., Крестьянинов М.А., Мамардашвили Н.Ж. Спектральные характеристики конформационных изомеров *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола по данным квантово-химических расчетов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 30-36.

For citation:
Surov O.V., Krestianinov M.A., Mamardashvili N.Zh. Spectral characteristics of conformation isomers of *meso*-octamethylcalix(4)pyrrole based on quantum-chemical calculations. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 30-36.

УДК 54-145.4

О.В. Суров, М.А. Крестьянинов, Н.Ж. Мамардашвили

Олег Валентинович Суров (✉), Нугзар Жораевич Мамардашвили

Лаборатория «Координационная химия макроциклических соединений» Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, д. 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: ovs@isc-ras.ru (✉), nzm@isc-ras.ru

Михаил Алексеевич Крестьянинов

Лаборатория «ЯМР спектроскопия и численные методы исследования жидких систем» Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, д. 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: mak1111@bk.ru

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗОМЕРОВ *МЕЗО*-ОКТАМЕТИЛКАЛИКС(4)ПИРРОЛА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Проведена оптимизация геометрических параметров и расчет электронных спектров поглощения основных конформеров мезо-октаметилкаликс(4)пиррола методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе cc-pVTZ в пакете программ Gaussian 09. Проведен анализ экспериментальных электронных спектров поглощения растворов каликс(4)пиррола в различных растворителях. Сделан вывод о существовании динамического равновесия между конформерами в растворах.

Ключевые слова: каликс(4)пиррол, конформационный анализ, растворы, супрамолекулярные взаимодействия

O.V. Surov, M.A. Krestianinov, N.Zh. Mamardashvili

Oleg V. Surov (✉), Nugzar Zh. Mamardashvili

Laboratiry of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: ovs@isc-ras.ru (✉), nzm@isc-ras.ru

Mikhail A. Krestianinov

Laboratory of NMR-Spectroscopy and Numerical Investigations Methods of Liquids, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: mak1111@bk.ru

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF CONFORMATION ISOMERS OF *MESO*-OCTAMETHYLCALIX(4)PYRROLE BASED ON QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

The structure optimization and calculation of electronic absorption spectra of meso-octamethylcalix(4)pyrrole conformers was performed by density- functional theory using hybrid B3LYP functional in cc-pVTZ basis set of Gaussian 09 package. Analysis of experimental UV-Vis spectra of solutions of calix(4)pyrrole was carried out in various solvents. The conclusion on the existence of a dynamic equilibrium between conformers in solutions of meso-octamethylcalix(4)pyrrole was made.

Key words: calix(4)pyrrole, conformational analysis, solutions, supramolecular interactions

ВВЕДЕНИЕ

Мезо-октазамещенные порфириногены – эффективные рецепторы анионов и нейтральных «гостей». По прямой аналогии конформационных свойств с каликс[4]аренами эти соединения получили название каликс(4)пирролов [1-4]. В последнее время каликспирролы успешно применяются в переносе, связывании и распознавании неорганических и органических солей, которое серьезно осложняется взаимодействием катионов и анионов с образованием ионных пар [5]. Успех в этом направлении был достигнут при детектировании контактных и сольватаразделенных ионных пар с использованием рецепторов, содержащих полости ограниченного размера и определенной анизотропии, а также рецепторов, проявляющих аллостерические эффекты, когда связывание иона предорганизует рецептор к взаимодействию с противоионом [6]. При комплексообразовании с солями конформационно подвижная молекула каликспиррола, взаимодействуя с анионом, фиксируется в конформации «корона» таким образом, что образуется предорганизованная полость с избыточной электронной плотностью, способная связывать катион. В результате каликспиррол действует как эффективный рецептор ионной пары.

Комплексообразующие свойства каликспирролов в значительной степени зависят от выбранного растворителя [7, 8]. Эта зависимость определяется конкуренцией с молекулами растворителя за места связывания и сольватационными процессами, протекающими при комплексообразовании в растворах, а также конформационными равновесиями в различных растворителях. Несмотря на то, что оптические спектральные методы, особенно UV-Vis и флуоресцентная спектроскопия, очень широко применяются для изучения взаимодействий с участием каликспирролов [9], к настоящему времени в литературе отсутствуют данные о влиянии конформационной подвижности каликспирролов на силу теоретического осциллятора.

Основная цель данной работы: расчет электронных спектров поглощения четырех основных конформеров *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола и сопоставление с экспериментальными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррол фирмы Aldrich (*meso*-octamethylcalix(4)pyrrole, 97,0%, CAS Number 4475-42-7, $C_{28}H_{36}N_4$, MW: 428,61) (рис. 1). Каликспиррол подвергался дополнительной очистке методом фракционной сублимации в глубоком вакууме [10, 11]. Растворители были получены по каталогу Sigma-Aldrich (spectroscopic grade) и использовались без дополнительной очистки. Спектрофотометрические измерения проводились на спектрофотометре Cary-100.

Оптимизация геометрии основных конформеров *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола (рис. 1) проведена методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе cc-pVTZ в пакете программ Gaussian 09 [12]. Расчет электронных спектров поглощения (ЭСП) проведен методом TD-DFT/B3LYP в базисе cc-pVTZ. Количество занятых/вакантных молекулярных орбиталей, вовлеченных в конфигурационное взаимодействие, составило 4/7 при расчете спектров конформеров «1,3-альтернат» и «частичная корона», 3/6 и 4/6 при расчете спектров конформеров «корона» и «1,2-альтернат», соответственно. Количество занятых/вакантных молекулярных орбиталей соответствует 10-и полосам синглетных переходов в ЭСП основных конформеров *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола. При обработке и визуализации результатов расчетов пользовались программными продуктами GaussView 5.0 [12] и ChemCraft 1.6 [13].

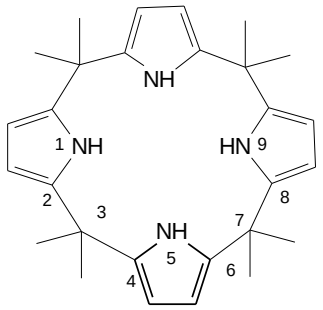


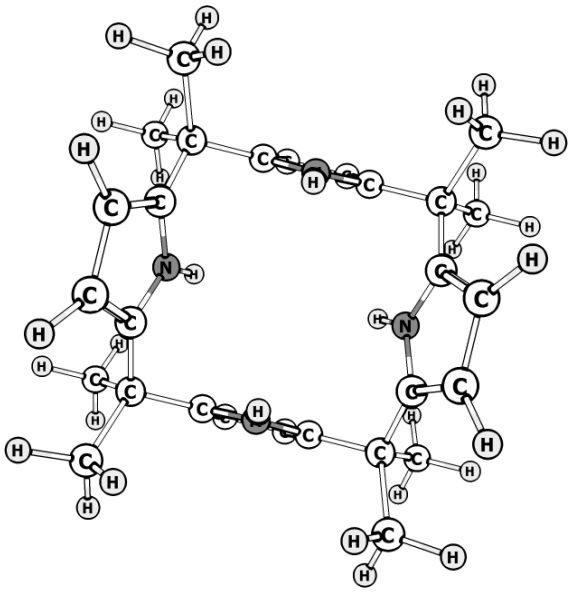
Рис. 1. Структура *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола
Fig. 1. The structural formula of *meso*-octamethylcalix(4)pyrrole

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

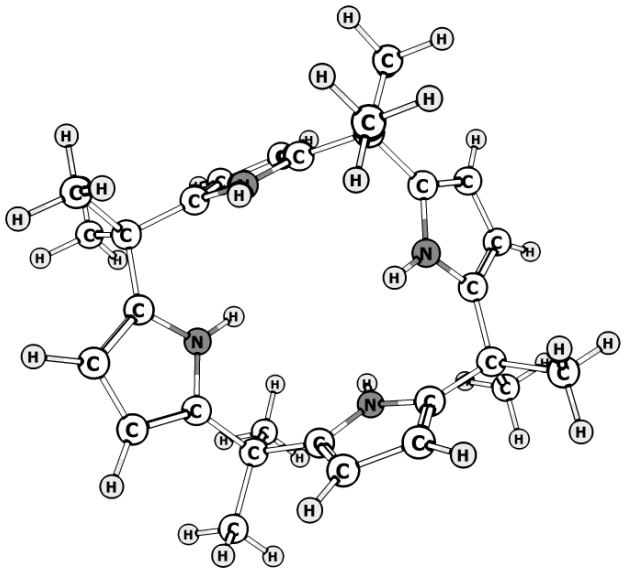
Считается, что аналогично каликс[4]аренам каликс(4)пирролы могут принимать четыре основные конформации: «корона» (*Cone*), «частичная корона» (*Paco*), «1,3-альтернат» (*1,3-Alt*) и «1,2-альтернат» (*1,2-Alt*) (рис. 2). Однако в газовой фазе стабильны только две конформации – *1,3-Alt* и *1,2-Alt*, в то время как *Cone* и *Paco* при оптимизации переходят в *1,3-Alt* [14, 15]. Поэтому для стабилизации молекулы в конформации *Cone* (или *Paco*) при оптимизации дополнительно был введен анион фтора, как наиболее прочно связанный с *мезо*-октаметилкаликс(4)пирролом галогенид [16, 17]. (Далее в тексте оптимизированные структуры *Cone* или *Paco* относятся к комплексу с F^-).

Сравнение оптимизированных геометрических параметров конформеров *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола с кристаллографическими данными показывает, что они хорошо согласуются (табл. 1). (Кристаллическая структура конформера *Paco* пока неизвестна [18]).

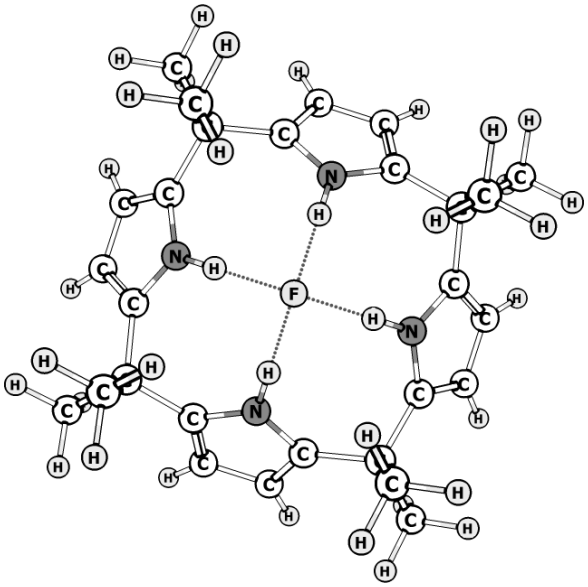
В условиях конформационного равновесия в растворе особый интерес представляет переход из *1,3-Alt* в *Cone*, т.е. формирование предорганизованной комплексообразующей полости. Как указывалось, такой конформационный переход характерен при образовании комплексов с галогенид-ионами, но, вероятно, его можно ожидать и при связывании небольших нейтральных «гостей», в частности, растворителей – акцепторов водородной связи [7, 8].



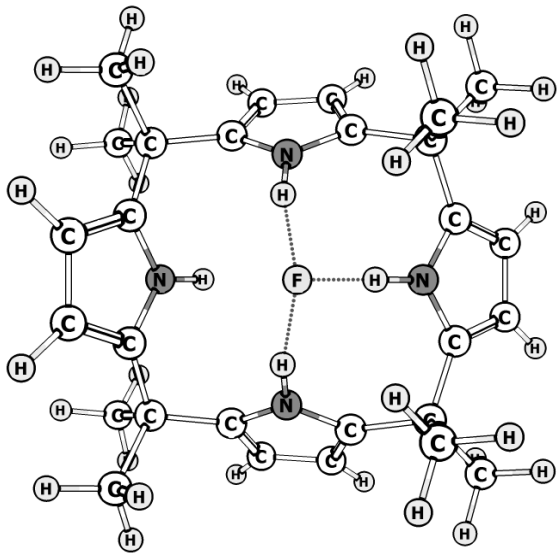
1,3-Alt



1,2-Alt



Cone



Paco

Рис. 2. Четыре основные конформации *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола: в конформации 1,3-Alt соседние пиррольные кольца направлены в противоположные стороны; в конформации 1,2-Alt два соседних пиррольных фрагмента попарно располагаются в противоположных направлениях; в конформации *Cone* все четыре пиррольных фрагмента ориентированы в одном направлении; в конформации Paco три из четырех пиррольных фрагментов ориентированы в одном направлении, а четвертый – в противоположном

Fig. 2. The most relevant four conformers of *meso*-octamethylcalix(4)pyrrole and their relative energies (kJ/mol) in cc-pVTZ basis set

Таблица 1

Расчетные и кристаллографические геометрические параметры (длины связей, Å и углы, град.) четырех основных конформеров *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола [18]

***Table 1.* Crystallographic and estimated geometric parameters (bond lengths, Å; angles, deg.) of the four main conformers of *meso*-octamethylcalix(4)pyrrole [18]**

[а]Геометрические параметры	*1,3-Alt*		*1,2-Alt*		*Cone*		*Paco*	
	Расчет	[б]Кристаллография	Расчет	[в]Кристаллография	Расчет	[г]Кристаллография	Расчет	Кристаллография
N1-C2	1,376	1,379	1,375	1,379	1,374	1,377	1,375	
C2-C3	1,515	1,514	1,517	1,521	1,520	2,497	1,511	-
C3-C4	1,516	1,513	1,523	1,522	1,521	2,497	1,518	-
C4-N5	1,376	1,374	1,377	1,377	1,373	1,377	1,377	-
N5-C6	1,376	1,376	1,379	1,379	1,374	1,377	1,377	-
C6-C7	1,515	1,511	1,514	1,516	1,521	2,497	1,523	-
C7-C8	1,516	1,515	1,512	1,517	1,521	2,497	1,519	-
C8-N9	1,376	1,373	1,375	1,379	1,373	1,377	1,366	-
∠N1-C2-C3	121,3	121,6	121,8	122,6	122,2	93,63	122,2	-
∠C2-C3-C4	109,9	109,8	109,4	110,6	112,9	59,82	113,0	-
∠C3-C4-N5	121,0	121,3	123,5	122,9	122,2	93,63	123,0	-
∠C4-N5-C6	111,0	110,6	111,1	110,1	110,6	110,0	109,9	-
∠N5-C6-C7	121,4	121,4	122,0	122,8	122,2	93,63	123,3	-
∠C6-C7-C8	109,9	109,7	109,9	113,7	112,9	59,82	111,9	-
∠C7-C8-N9	121,0	121,0	121,1	122,7	122,9	93,63	120,8	-
∠N1-C2-C3-C4	-58,9	-58,5	-70,4	-68,5	-70,1	-110	49,5	-
∠C2-C3-C4-N5	-51,1	-51,0	107,1	80,18	70,1	110,2	41,5	-
∠C3-C4-N5-C6	-177,9	-177	-178,5	-178	177,0	156,7	170,0	-
∠C4-N5-C6-C7	179,8	-179	178,4	-171	-177,0	-156	-179,1	-
∠N5-C6-C7-C8	58,9	59,16	-67,7	-50,7	-70,1	110,2	-76,3	-
∠C6-C7-C8-N9	51,1	48,3	-28,6	33,91	70,1	110,2	66,7	

Примечания: [а]Нумерация атомов соответствует обозначениям на Рис. 1; [б]Refcode VUSFIU01; [в] Refcode RECPIY; [г]Refcode LAMTOJ

Notes: [a]Numbering of atoms corresponds to the notation in Fig. 1; [б]Refcode VUSFIU01; [в] Refcode RECPIY; [г]Refcode LAMTOJ

Таблица 2

Энергия возбуждения (эВ) и сила осциллятора 10-и полос синглетных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ основных конформеров мезо-октаметилкаликс(4)пиррола, рассчитанные в базисе cc-pVTZ, и соответствующие им длины волн (нм)

***Table 2.* Excitation energies (eV), wavelengths (nm) and oscillator strengths for ten $S_0 \rightarrow S_1$ bands of singlet transitions for main conformers of meso-octamethylcalix(4)pyrrole (cc-pVTZ basis set)**

1,3-Alt			*1,2-Alt*			*Cone*			*Paco*		
E, эВ	λ, нм	f	E, эВ	λ, нм	f	E, эВ	λ, нм	f	E, эВ	λ, нм	f
5,0685	244,62	0,0000	4,7125	263,09	0,0000	4,8507	255,60	0,0000	4,8131	257,60	0,0020
5,2678	235,36	0,0001	4,9475	250,60	0,0324	5,0481	245,60	0,0000	4,9699	249,47	0,0234
5,2696	235,28	0,0000	5,0066	247,64	0,0400	5,2153	237,73	0,0139	5,0471	245,65	0,0234
5,3751	230,66	0,0082	5,0376	246,12	0,0000	5,2153	237,73	0,0138	5,1107	242,60	0,0048
5,3751	230,66	0,0082	5,2019	238,34	0,0000	5,3609	231,28	0,0000	5,1944	238,69	0,0036
5,4409	227,87	0,0642	5,2893	234,40	0,0380	5,3883	230,10	0,1256	5,2086	238,04	0,0669
5,4409	227,87	0,0642	5,3087	233,55	0,0088						
5,5348	224,01	0,0058	5,4130	229,05	0,2834						
5,5348	224,01	0,0058	5,4740	226,49	0,0000						
5,6333	220,09	0,0031	5,5103	225,01	0,000						

В табл. 2 приводятся результаты расчета ЭСП основных конформеров *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола: энергия возбуждения (эВ), сила осциллятора 10-и полос синглетных переходов и соответствующие им длины волн в нм. Совокупность полос синглетных переходов различной интенсивности *f* (табл. 2) образуют модельные ЭСП конформеров каликс(4)пиррола. На рис. 3 эти результаты представлены в виде гауссианов с фиксированной шириной. На рис. 4 для сравнения показаны экспериментальные ЭСП *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола в различных растворителях.

Модельный ЭСП конформера *1,3-Alt* представляет собой одиночный пик средней интенсивности с максимумом при ~228 нм (рис. 3). Конформер *1,2-Alt* характеризуется приблизительно двукратным увеличением интенсивности основного пика в коротковолновой области (~229 нм) и появлением плеча небольшой интенсивности в длинноволновой области (~248 нм). Конформер *Cone* отличается небольшим сдвигом основного пика средней интенсивности в длинноволновую область (~230 нм) и появлением плеча малой интенсивности (~238 нм). У конформера *Paco* основная полоса малой интенсивности сдвигается в длинноволновую область (~238 нм) и появляется незначительное плечо (246-250 нм).

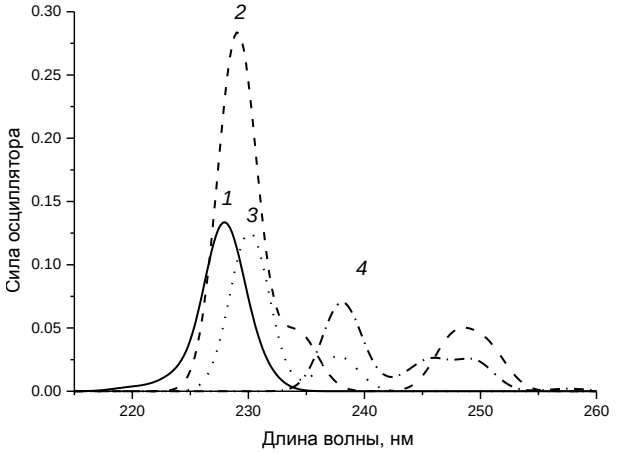


Рис. 3. Расчетные ЭСП четырех основных конформеров *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола, представленные в виде гауссианов с фиксированной шириной: 1 – *1,3-Alt*; 2 – *1,2-Alt*; 3 – *Cone*; 4 – *Paco*

Fig. 3. Simulated absorption spectra of the four main conformers of *meso*-octamethylcalix(4)pyrrole presented as Gaussians form with the fixed width in terms of wavelengths: 1 – *1,3-Alt*; 2 – *1,2-Alt*; 3 – *Cone* F-; 4 – *Paco* F-

На экспериментальных спектрах отчетливо просматривается изобестическая точка в районе 240 нм, при этом уменьшение интенсивности поглощения и сдвиг в длинноволновую область с 219,5 до 221,5 нм в ряду изученных растворителей соответствует появлению плеча в области 250-290 нм (рис. 4). Кроме того, оказалось, что увеличение интенсивности поглощения в области 250-290 нм и соответствующее уменьшение оптической плотности в области ~220 нм хорошо коррелирует с мольным индексом рефракции растворителя *Rm*, характеризующим размер молекулы растворителя [19].

На рис. 5 показана зависимость отношения интенсивностей поглощения (D_{275}/D_{220}) от мольного индекса рефракции растворителя *Rm*. Видно, что с увеличением размера молекулы растворителя (с ростом *Rm*) отношение интенсивностей поглощения (D_{275}/D_{220}) увеличивается (для характеристики интенсивности поглощения в области плеча 250-290 нм условно принимали оптическую плотность при 275 нм).

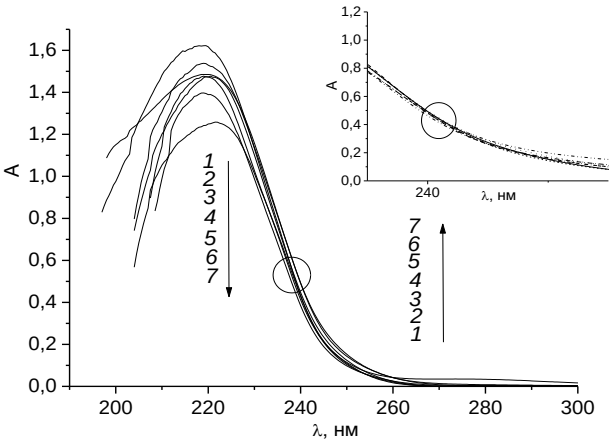


Рис. 4. Экспериментальные ЭСП *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола в различных растворителях (концентрация пиррола $5\cdot10^{-5}$ моль/л): 1 – метанол; 2 – ацетонитрил; 3 – этанол; 4 – изопропанол; 5 – *трет*-бутанол; 6 – циклогексан; 7 – *н*-гексан

Fig. 4. Experimental UV-Vis absorption spectra of *meso*-octamethylcalix(4)pyrrole solutions (concentration is 5.10^{-5} mol/l) in various solvents: 1 – methanol; 2 –acetonitrile; 3 – ethanol; 4 – isopropanol; 5 – tert-butanol; 6 – cyclohexane; 7 – *n*-hexane;

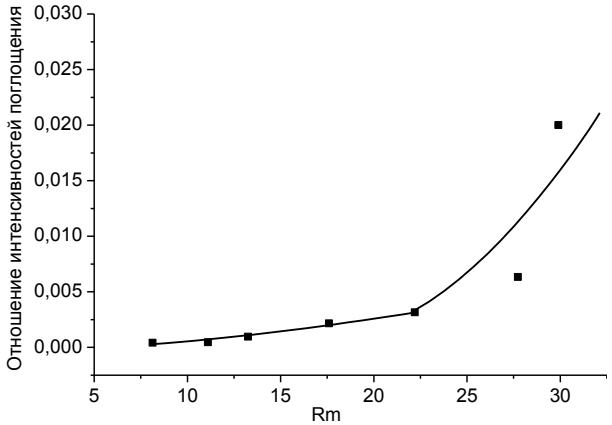


Рис. 5. Зависимость отношения интенсивностей поглощения (D_{275}/D_{220}) от мольного индекса рефракции растворителя R_m

Fig. 5. Ratio of absorption maxima (D_{275}/D_{220}) as a function of molar refractive index of solvent R_m

Учитывая энергетическую стабильность конформеров (*1,3-Alt* на 33.24 кДж/моль более стабилен, чем *1,2-Alt*; *Cone* на 36.94 кДж/моль более стабилен, чем *Paco*) и их спектральные особенности, можно сказать, что ЭСП растворов *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола фиксируют динамическое равновесие между различными конформерами, по-видимому, между *1,3-Alt* и *Cone*, при этом концентрация конформера *1,3-Alt* является преобладающей, что согласуется с данными ^{1}H ЯМР спектроскопии [1]. Тем не менее, молекулы раствори-

теля стабилизируют молекулярную полость каликс(4)пиррола в конформации *Cone*, причем устойчивость этой конформации увеличивается с увеличением размера молекулы растворителя.

ВЫВОДЫ

На основании анализа модельных и экспериментальных ЭСП показано, что в отличие от простейших каликсаренов, в ЭСП которых конформационные равновесия не проявляются [19], в изученных растворителях существует динамическое равновесие между *1,3-Alt* и *Cone* конформерами *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола, при этом концентрация конформера *1,3-Alt* является преобладающей. Молекулы растворителя стабилизируют молекулярную полость каликс(4)пиррола в конформации *Cone*, устойчивость которой увеличивается с увеличением размера молекулы растворителя.

Оценка конформационных равновесий в различных растворителях при сравнении экспериментальных электронных спектров поглощения с модельными может дополнить сведения, получаемые при анализе ЯМР спектров, а также значительно расширить круг изучаемых растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gale A.G, Sessler J.L., Král V.** // Chem. Commun. 1998. P. 1-8. DOI: 10.1039/A706280J.
2. **Sessler J.L., Anzenbacher P., Jr., Miyaji H., Jursíková K., Bleasdale E.R., Gale A.G.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. N 10. P. 3471-3478. DOI: 1039/a706280j.
3. **Койфман О.И., Мамардашвили Н.Ж.** // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. Т. 62. Вып. 1. С. 124-133.
4. **Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.** // Усп. хим. 2015. Т. 84. Вып. 3. С. 275-287. DOI: 10.1070/RCR4439.
5. **Wintergerst M.P., Levitskaia T.G., Moyer B.A, Sessler J.L., Delmau L.H.** // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. N 12. P. 4129-4139. DOI: 10.1021/ja7102179.
6. **Kim S.K., Sessler J.L., Gross D.E., Lee C.-H., Kim J.S., Lynch V.M., Delmau L.H., Hay B.P.** // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. N 16. P. 5827-5836. DOI: 10.1021/ja100715e.
7. **Gale P.A., Sessler J.L., Král V., Lynch V.** // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 21. P. 5140-5141. DOI: 10.1021/ja960307r.
8. **Allen W.E., Gale P.A., Brown C.T., Lynch V.M., Sessler J.L.** // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 49. P. 12471-12472. DOI: 10.1021/ja9632217.
9. **Liu K., Xu J., Sun Y., Guo Y., Jiang S., Shao S.** // Spectrochim. Acta A. 2008. V. 69. P. 1201-1206. DOI: 10.1016/ /j.saa.2007.06.027.
10. **Суров О.В.** // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 621-626. DOI: 10.1134/S1070363208040154.
11. **Суров О.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 56-58.
12. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin

REFERENCES

1. **Gale A.G, Sessler J.L., Král V.** // Chem. Commun. 1998. P. 1-8. DOI: 10.1039/A706280J.
2. **Sessler J.L., Anzenbacher P., Jr., Miyaji H., Jursíková K., Bleasdale E.R., Gale A.G.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. N 10. P. 3471-3478. DOI: 1039/a706280j.
3. **Koifman O.I., Mamardashvili N.Zh.** // Izv. RAN. Ser. Khim. 2013. V. 62. N 1. P. 124-133. DOI: 1066-5285/13/6201-123 (in Russian).
4. **Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.** // Usp. Khimii. 2015. V. 84. N 3. P. 275-287. DOI: 10.1070/RCR4439 (in Russian).
5. **Wintergerst M.P., Levitskaia T.G., Moyer B.A, Sessler J.L., Delmau L.H.** // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. N 12. P. 4129-4139. DOI: 10.1021/ja7102179.
6. **Kim S.K., Sessler J.L., Gross D.E., Lee C.-H., Kim J.S., Lynch V.M., Delmau L.H., Hay B.P.** // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. N 16. P. 5827-5836. DOI: 10.1021/ja100715e.
7. **Gale P.A., Sessler J.L., Král V., Lynch V.** // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 21. P. 5140-5141. DOI: 10.1021/ja960307r.
8. **Allen W.E., Gale P.A., Brown C.T., Lynch V.M., Sessler J.L.** // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 49. P. 12471-12472. DOI: 10.1021/ja9632217.
9. **Liu K., Xu J., Sun Y., Guo Y., Jiang S., Shao S.** // Spectrochim. Acta A. 2008. V. 69. P. 1201-1206. DOI: 10.1016/j.saa.2007.06.027.
10. **Surov O.V.** // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. N 4. P. 602–607. DOI: 10.1134/S1070363208040154.
11. **Surov O.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N. 8. P. 56-58 (in Russian).
12. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O.,**

R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. 2013, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

13. **Andrienko G.A.** http://www.chemcraftprog.com.
14. **Wu Y.-D., Wang D.-F., Sessler J.L.** // J. Org. Chem. 2001. V. 66. N 11. P. 3739-3746. DOI: 10.1021/jo0016273.
15. **van Hoorn W.P., Jorgensen W.L.** // J. Org. Chem. 1999. V. 64. N 20. P. 7439-7444. DOI: 10.1021/jo9907437.
16. **Blas J.R., Márquez M., Sessler J.L., Luque F.J., Orozco M.** // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 43. P. 12796-12805. DOI: 10.1021/ja020318m.
17. **Woods C.J., Camiolo S. Light M.E., Coles S.J., Hursthouse M.B., King M.A., Gale P.A., Essex J.W.** // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 29. P. 8644-8652. DOI: 10.1021/ja025572t.
18. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, www.ccdc.cam.ac.uk.
19. **Surov O.V., Krestianinov M.A., Voronova M.I.** // Spectrochim. Acta A. 2015. V. 134. P. 121-126. DOI: 10.1016/j.saa.2014.06.048.

Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. 2013, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

13. **Andrienko G.A.** http://www.chemcraftprog.com.
14. **Wu Y.-D., Wang D.-F., Sessler J.L.** // J. Org. Chem. 2001. V. 66. N 11. P. 3739-3746. DOI: 10.1021/jo0016273.
15. **van Hoorn W.P., Jorgensen W.L.** // J. Org. Chem. 1999. V. 64. N 20. P. 7439-7444. DOI: 10.1021/jo9907437.
16. **Blas J.R., Márquez M., Sessler J.L., Luque F.J., Orozco M.** // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 43. P. 12796-12805. DOI: 10.1021/ja020318m.
17. **Woods C.J., Camiolo S. Light M.E., Coles S.J., Hursthouse M.B., King M.A., Gale P.A., Essex J.W.** // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 29. P. 8644-8652. DOI: 10.1021/ja025572t.
18. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, www.ccdc.cam.ac.uk.
19. **Surov O.V., Krestianinov M.A., Voronova M.I.** // Spectrochim. Acta A. 2015. V. 134. P. 121-126. DOI: 10.1016/j.saa.2014.06.048.

Поступила в редакцию 03.02.2016
Принята к опублиеованию 16.05.2016

Received 03.02.2016
Accepted 16.05.2016

Для цитирования:
Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Вердиева З.Н., Искендеров Э.Г. Система LiF – NaF – KCl. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 37-40.
For citation:
Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Verdieva Z.N., Iskenderov E.G. LiF – NaF – KCl system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 37-40.

УДК 543.226.541.123.7

Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, З.Н. Вердиева, Э.Г. Искендеров

Надинбег Надинбегович Вердиев (✉), Патимат Абдулаевна Арбуханова, Алибек Басирович Алхасов, Эльдар Гаджимурадович Искендеров

Лаборатория «Аккумулирование низкопотенциального тепла и солнечной энергии», Филиал Объединенного института высоких температур РАН, пр. Шамиля, 39 А, Махачкала, Российская Федерация, 367030
E-mail: verdiev55@mail.ru (✉), alibek_alhasov@mail.ru, elisk13@mail.ru

Ухумаали Гаджиевич Магомедбеков, Заира Надинбеговна Вердиева

Кафедра неорганической химии, Дагестанский государственный университет, ул. Батырая, 4, Махачкала, Российская Федерация, 367025
E-mail: ukhgmag@mail.ru, zaira82@mail.ru

СИСТЕМА LiF – NaF – KCl

Дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа изучено стабильное сечение LiF – NaF – KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,K//F,Cl. Установлено, что в системе реализуется эвтектический состав, кристаллизующийся при 591°С. Выявлены температуры начала твердофазных реакций в трехкомпонентных взаимных системах Na,K//F,Cl и Li,Na//F,Cl, (715 и 650 °С), соответственно, отвечающие конверсии реагентов метастабильных диагоналей в продукты стабильных диагоналей.

Ключевые слова: эвтектика, стабильное сечение, взаимная система, точка конверсии, твердофазная реакция, реагент, продукт, диаграмма состояния, стехиометрические соотношения, нонвариантный состав

N.N. Verdiev, P.A. Arbukhanova, A.B. Alkhasov, U.G. Magomedbekov, Z.N. Verdieva, E.G. Iskenderov

Nadinbeg N.Verdiev (✉), Patimat A. Arbukhanova, Alibek B. Alkhasov, Eldar G. Iskenderov

Laboratory of Accumulation of Low-Grade Heat and Solar Energy, branch of the Joint Institute for High Temperatures of RAS, Shamil ave., 39 A, Makhachkala, Russia, 367030
E-mail: verdiev55@mail.ru (✉), alibek_alhasov@mail.ru, elisk13@mail.ru

Ukhmaali G. Magomedbekov, Zaira N. Verdieva

Department of Inorganic Chemistry, Dagestan State University, Batyraya str., 4, Makhachkala, Russia, 367025
E-mail: ukhgmag@mail.ru, zaira82@mail.ru

LiF – NaF – KCl SYSTEM

The stable cross section of LiF - NaF - KCl quadruple mutual system Li, Na, K // F, Cl was studied with the differential thermal (DTA) and X-ray fluorescence (XRF) methods. It was

established that in a system the eutectic composition crystallizing at 591 ° C is realized. Temperatures of starting solid-phase reactions were revealed in the ternary systems mutual Na, K // F, Cl and Li, Na // F, Cl, (715 and 650 °C, respectively) corresponding to the conversion of reactants of metastable diagonals into products of stable diagonals.

Key words: eutectic, stable section, mutual system, conversion point, solid-phase reaction, reactant, product, state diagram, stoichiometric ratios, non- variant composition

Данные изыскания являются частью проводимых нами систематических исследований, предпринятых с целью разработки электролитов многоцелевого назначения и теплоаккумулирующих материалов [1-5].

В качестве объекта исследований выбрана система LiF – NaF – KCl, являющаяся секущим треугольником четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,K//F,Cl. Выбор системы LiF – NaF – KCl в качестве объекта исследований обусловлен тем, что расплавы галогенидов щелочных металлов применяются как среды для выделения металлов и используются в качестве расплавленных электролитов химических источников тока. К тому же нонвариантные составы, расположенные на секущих элементах взаимных систем, обладают наибольшими значениями энтальпий фазовых переходов [5], что является одним из основных критериев при подборе теплоаккумулирующих материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа. ДТА проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, в атмосфере инертных газов (гелий), РФА – на дифрактометре «Empyreal», монохроматизация осуществлялась с использованием никелевого ß-фильтра (I = 30 мА, U = 40 кВ), время шага 0,013 град/сек и использовалась картотека «PANalytical» ICSD Data base. Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевой термопары. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 °С/мин. Точность измерения температур ± 3 °С, масса навесок 0,1 г. Индифферентное вещество – свежеприготовленный Al_2O_3 квалификации «ч.д.а.». Квалификация исходных солей: KCl – «о.с.ч.», NaF, NaCl «х.ч.».

Все составы выражены в эквивалентных процентах, а температуры – в градусах Цельсия.

Для установления температур начала твердофазных реакций, реагенты (LiCl + KF и NaCl + KF, общая масса реакционной смеси 0,1 г) взвешивались в стехиометрических соотношениях и тщательно перетирались в платиновых чашках до мелкодисперсного состояния. Во избежание протекания реакции, каждый реагент доводили до мелкодисперсного состояния в отдельности. Для достижения равномерного распределения реагентов смесь выдерживали на перемешивающем устройстве LS 200 в течение 30 мин. Реакционную смесь погружали в шахтную печь и нагревали до температуры спекания составов. Продукты обменных реакций исследовались РФА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Планирование эксперимента проводилось в соответствии с правилами проекционно-термографического метода определения гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах [6].

Боковыми сторонами секущего треугольника LiF – NaF – KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,K//F,Cl служат стабильные диагонали LiF – KCl, NaF – KCl трехкомпонентных взаимных систем: Li,K//F,Cl; Na,K//F,Cl, соответственно, в точках конверсий которых протекают реакции взаимного обмена:

$$LiCl + KF = LiF + KCl$$

$$(\Delta H°_{298} = –76,7 \text{ кДж/ экв}; \Delta G = –74,6 \text{ кДж/экв}) \quad (1)$$

$$NaCl + KF = NaF + KCl$$

$$(\Delta H°_{298} = –32,1 \text{ кДж/ экв}; \Delta G = –30,3 \text{ кДж/ экв}), \quad (2)$$

соответственно, а основанием – двухкомпонентная система Li,Na//F.

По классификации [7] обе взаимные системы относятся к необратимо-взаимным системам.

Термодинамические расчеты подтверждены ДТА. С этой целью ДТА изучались конверсионные точки трехкомпонентных взаимных систем: Li,K//F,Cl; Na,K//F,Cl. Так как стабильные диагонали трехкомпонентных взаимных систем являются квазибинарными системами, на термограммах ДТА должны фиксироваться термоэффекты первичных кристаллизаций и перевальных эвтектических точек. Однако это относится только к сингулярным необратимо-взаимным системам, а в необратимо-взаимных системах, в зависимости от величины теплового эффекта обменной реакции, кристаллизация может завершаться в тройной эвтектике с наибольшей температурой плавления [8]. Это обстоятельство может усложнить интер-

претацию результатов экспериментальных исследований. В нашем случае на термограммах ДТА обеих точек полных конверсий взаимных систем Li,K//F,Cl; Na,K//F,Cl зафиксированы по два термоэффекта, при этом эффекты вторичных кристаллизаций соответствуют температурам перевальных эвтектик 715 и 650 °С стабильных диагоналей LiF – KCl и NaF – KCl, соответственно. Это и подтверждает правомерность термодинамических расчетов. Следовательно, при изучении поверхности ликвидуса системы LiF – NaF – KCl, на термограммах ДТА будут проявляться только три термоэффекта, соответствующих первичной, вторичной и третичной кристаллизации исходных компонентов.

Двухкомпонентные системы

LiF – KCl [9]. Перевальная эвтектическая точка при 20% LiF и 715 °С.

NaF – KCl [9]. Перевальная эвтектическая точка при 74% KCl и 650 °С

Li,Na//F [10]. Эвтектика при 652 °С и 39% NaF.

Взаимные системы: Li,K//F,Cl; Na,K//F,Cl [9] и Li,Na,K//F, Cl [11] исследованы ранее.

При планировании эксперимента на стороны сечения LiF – NaF – KCl нанесены данные по двухкомпонентным системам (рис. 1). Из проведенного теоретического анализа граневых элементов системы LiF – NaF – KCl следует, что наибольшим полем кристаллизаций обладает фторид натрия. Исходя из этих соображений, в поле кристаллизации фторида натрия выбран, и экспериментально ДТА изучен, одномерный политермический разрез ***AB***, где *A* – 50% NaF + 50% KCl; *B* – 50% NaF + 50% LiF (рис. 1, 2). Исследованием выявлена точка ***a*** – проекция тройной эвтектической точки на разрез ***AB***. Точка ***a*** является определяющей для нонвариантного разреза NaF → ***a*** → $\boldsymbol{E}^{\Delta}$ (рис. 1, 2). Нонвариантный разрез является носителем эвтектического состава, т.е. – это особое сечение системы, где после выделения первично кристаллизующейся фазы происходит совместная кристаллизация фаз, находящихся в нонвариантном равновесии. Таким образом, изучением серии составов, расположенных на нонвариантном разрезе NaF → ***a*** → $\boldsymbol{E}^{\Delta}$, выявлена эвтектика с температурой кристаллизации 591 °С и составом в экв. %: LiF – 43,5; NaF – 38; KCl – 18,5 (рис. 1).

Для подтверждения фазового состава эвтектическую смесь выдерживали в течение 10 ч при 590 °С, затем закаливали при температуре тающего льда, и исследовали РФА. Из результатов расшифровки рентгенограммы РФА следует, что в эвтектике кристаллизуются исходные компоненты LiF, NaF и KCl (рис. 3).

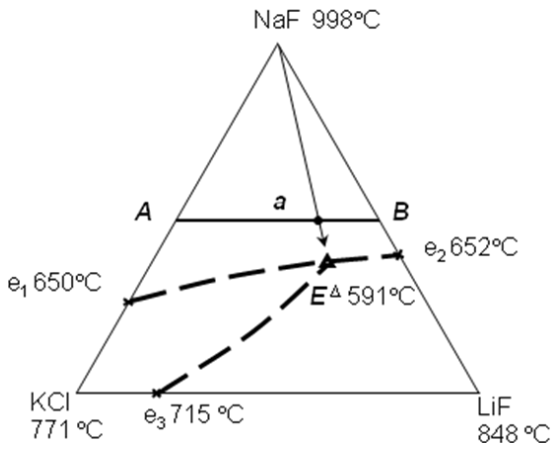


Рис. 1. Система LiF – NaF– KCl и расположение политермических разрезов AB и NaF → a → E^{Δ}
Fig. 1. System LiF – NaF – KCl and location of polythermic sections AB and NaF → a → E^{Δ}

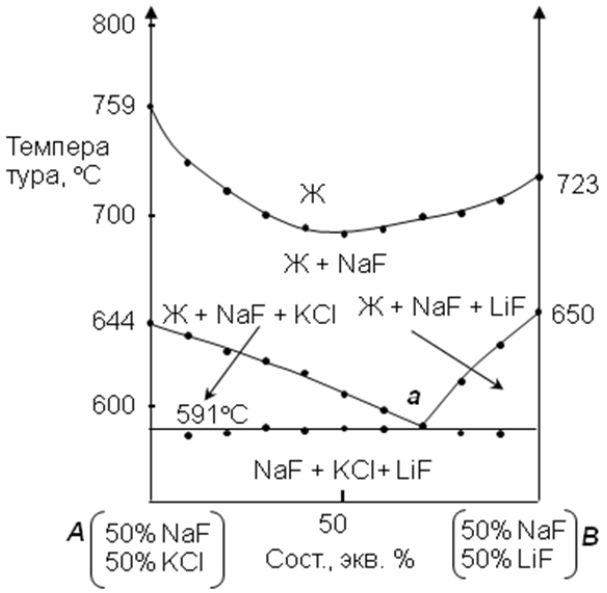


Рис. 2. T-x диаграмма системы LiF– NaF – KCl в разрезе **AB**
Fig. 2. T–x diagram of system LiF – NaF – KCl in the section **AB**

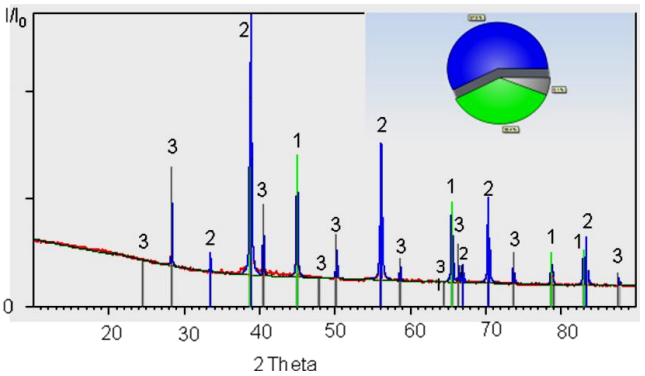


Рис. 3. Результаты РФА образца состава экв. %: LiF–43,5; NaF–38; KCl–18,5. 1 – LiF; 2 – NaF; 3 – KCl
Fig. 3. The results of XRF of sample of composition, eq. %: LiF – 43.5; NaF – 38; KCl –18.5. 1 – LiF; 2 – NaF; 3 – KCl

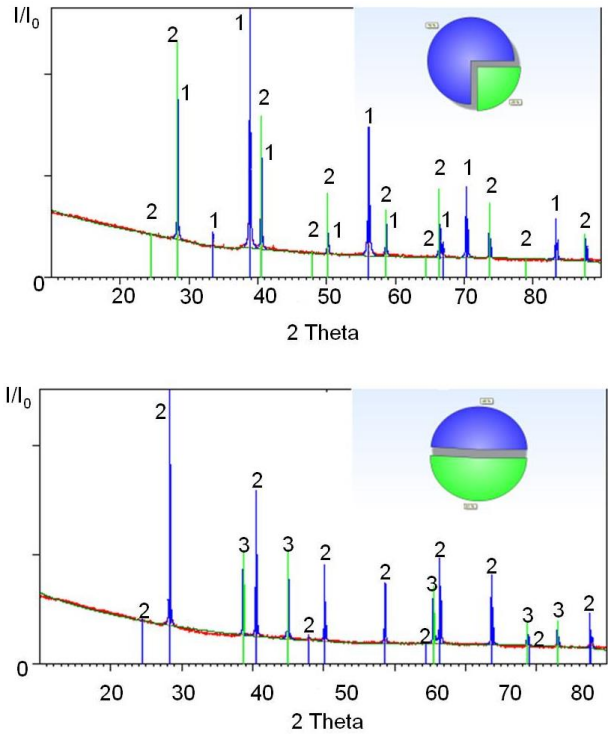


Рис. 4. Результаты РФА твердофазных реакций: LiCl + KF = LiF + KCl; NaCl + KF = NaF + KCl; 1 – NaF; 2 – KCl; 3 – LiF
Fig. 4. The results of XRF of solid phase reactions: LiCl + KF = LiF + KCl; NaCl + KF = NaF + KCl. 1 – NaF; 2 – KCl; 3 – LiF

С целью выявления температуры начала твердофазных реакций, методом ДТА изучены точки полных конверсий трехкомпонентных взаимных систем Li,K//F,Cl; Na,K//F,Cl, (реакции 1 и 2). В результате установлено, что в системе Li,K//F,Cl, конверсия метастабильной пары солей в соли стабильной пары происходит при 715 °С (реакция 1), а в системе Na,K//F,Cl при 650 °С (реакция 2).

Данные РФА подтверждают, что конверсия реагентов происходит при указанных температурах (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный эвтектический состав с температурой кристаллизации 591 °С, содержащий в экв. %: LiF – 43,5; NaF – 38; KCl – 18,5, может быть использован в качестве флюса при электросварке цветных металлов, теплоносителя и теплонакопителя в тепловых аккумуляторах, выявленные параметры начала твердофазных реакций – в неорганическом синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Вердиева З.Н., Арбуханова П.А., Вердиев Н.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 57– 59.
2. **Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н., Казанбеков В.Р., Зейналов Э.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 63 – 65.
3. **Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Вердиева З.Н., Искендеров Э.Г., Раджабова М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 17–20.
4. **Вердиев Н.Н., Магомедбеков У.Г. Вердиева З.Н. Арбуханова П.А. Исаева П.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 12 – 15.
5. **Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Вердиев Н.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 58– 61.
6. **Космынин А.С., Трунин А.С.** Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем. Тр. Самарской школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Сам. ГТУ. 2007. Т. 14. 160 с.
7. **Бергман А.Г., Домбровская Н.С.** // Журн. рус. физ.-хим. общ-ва. 1929. Т. 61. С. 1451 – 1453.
8. **Трунин А.С.** Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: Сам. ГТУ. 1997. 308 с.
9. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные взаимные системы) / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия. 1977. 392 с.
10. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник. / Под ред. В.И. Посыпайко. М.: Металлургия. 1977. Ч.II. Двойные системы с общим анионом. 303 с.
11. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы. Справочник. / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия. 1977. 215 с.

REFERENCES

1. **Verdieva Z.N., Arbukhanova P.A., Verdiev N.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 57– 59 (in Russian).
2. **Verdiev N.N., Verdieva Z.N., Kazanbekov V.R., Zeiynalov E.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 63 – 65 (in Russian).
3. **Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Verdieva Z.N., Iskenderov E.G., Radzhabova M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 17–20 (in Russian).
4. **Verdiev N.N., Magomedbekov U.G., Verdieva Z.N., Arbukhanova P.A., Isaeva P.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 6. P. 12–15 (in Russian).
5. **Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Verdiev N.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 7. P. 58 – 61 (in Russian).
6. **Kosmynin A.S., Trunin A.S.** Optimization of experimental investigation of heterogeneous multi-component systems. Proc. Samara school on physical-chemical analysis of multicomponent systems. Sam. GTU. 2007. V. 14. 160 p. (in Russian).
7. **Bergman A.G., Dombrovskaya N.S.** // Zhurn. Rus. Fiz. Khim. Obshchestva. 1929. V. 61. P. 1451 – 1453 (in Russian).
8. **Trunin A.S.** Comprehensive methodology of research of multicomponent systems. Samara. Sam. GTU. 1997. 308 p. (in Russian).
9. The diagrams fusibility of salt systems: Handbook (triple reciprocal systems) / Ed. V.I. Posypaiyko, E.A. Alexeeva. M: Khimiya. 1977. 392 p. (in Russian).
10. The diagrams fusibility of salt systems: Handbook. / Ed. by V.I. Posypayko. Part II. Dual systems with a common anion. M.: Metallurgiya. 1977. 303 p. (in Russian).
11. Diagrams of fusibility of salt systems. Multi-component systems. Handbook. / Ed. V.I. Posypaiyko, E.A. Alexeeva. M.: Khimiya. 1977. 215 p. (in Russian).

Для цитирования:
Мурашова Н.М., Дамбиева А.А., Юртов Е.В. Влияние нано- и микрочастиц оксида железа (III) на вязкость ламеллярных жидких кристаллов лецитина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 41-46.
For citation:
Murashova N.M., Dambieva A.A., Yurtov E.V. Effect of nano- and microparticles of iron (III) oxide on viscosity of lamellar liquid crystals of lecithin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 41-46.

УДК 544.77: 532.783

Н.М. Мурашова, А.А. Дамбиева, Е.В. Юртов

Наталья Михайловна Мурашова (✉), Аюна Александровна Дамбиева, Евгений Васильевич Юртов

Кафедра наноматериалов и нанотехнологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047
E-mail: namur_home@mail.ru (✉), ailinfelton@mail.ru, nanomaterial@mail.ru

ВЛИЯНИЕ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) НА ВЯЗКОСТЬ ЛАМЕЛЛЯРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЦИТИНА

Показано, что введение низких концентраций (0,001-0,1 мас. %) наночастиц оксида железа (III) диаметром 10-20 нм приводит к повышению вязкости ламеллярных жидких кристаллов в системах лецитин – вода и лецитин – додекан – вода на 35-60% и 15-20% соответственно, в то время как введение микрочастиц размером 1-5 мкм не влияет на вязкость образцов. При повышении концентрации наночастиц от 0,001 до 0,1 мас. % наблюдалось возрастание вязкости жидких кристаллов. Предполагается, что наночастицы играют роль «мостиков» между бислоями в ламеллярном жидком кристалле.

Ключевые слова: ламеллярные жидкие кристаллы, лецитин, наночастицы оксида железа, вязкость

N.M. Murashova, A.A. Dambieva, E.V. Yurtov

Nataliya M. Murashova (✉), Ayuna A. Dambieva, Evgeniy V. Yurtov

Department of Nanomaterial and Nanotechnology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: namur_home@mail.ru (✉), ailinfelton@mail.ru, nanomaterial@mail.ru

EFFECT OF NANO- AND MICROPARTICLES OF IRON (III) OXIDE ON VISCOSITY OF LAMELLAR LIQUID CRYSTALS OF LECITHIN

The addition of low concentrations (0.001 – 0.1 wt. %) of iron (III) oxide nanoparticles with diameter of 10-20 nm was shown to result in the increase in a viscosity of lamellar liquid crystals in the systems of lecithin – water and lecithin – dodecane – water by 35-60% and 15-20%, respectively, whereas the addition of 1-5 μm microparticles does not affect the viscosity. An increase in a viscosity of the liquid crystals with the growth of the nanoparticles concentration from 0.001 to 0.1 wt. % is observed. It is assumed that the nanoparticles act as "bridges" between the bilayers of the lamellar liquid crystal.

Key words: lamellar liquid crystals, lecithin, iron oxide nanoparticles, viscosity

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизующиеся наноструктуры, образованные лецитином и другими фосфолипидами – органогели, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы, могут использоваться в качестве носителей для трансдермальной доставки лекарственных веществ, наряду с широко известными липосомами.

Лиотропные жидкие кристаллы лецитина существуют в бинарных системах лецитин – полярный растворитель и в тройных системах лецитин – вода – масло в области высоких концентраций фосфолипида и средних концентраций воды и масла. Среди жидкокристаллических фаз в системах лецитин – вода и лецитин – вода – масло при невысоких температурах преобладает ламеллярная фаза (Lα); повышение температуры, увеличение числа ненасыщенных углеводородных «хвостов» в молекуле лецитина или введение в систему короткоцепочечных алканов способствует появлению обратной гексагональной фазы (H_{II}) [1-3]. Жидкие кристаллы обладают высокой вязкостью, в десятки и сотни Па·с, что замедляет процесс диффузии из них веществ и позволяет создавать лекарственные препараты пролонгированного действия. Например, в качестве основы для медицинских и косметических средств предлагались ламеллярные жидкие кристаллы в системе лецитин – вазелиновое масло – вода [4].

Известно, что введение неорганических наночастиц в ламеллярные жидкие кристаллы с целью создания гибридного функционального наноматериала приводит к изменению как свойств введенных частиц (например, оптических), так и свойств всего материала [5]. Влияние неорганических наночастиц на вязкость ламеллярных жидких кристаллов практически не изучено, имеются только фрагментарные сведения. Показано, что вязкость жидких кристаллов в системе соевый фосфолипидный концентрат – вазелиновое масло – вода возрастает при введении наночастиц серебра размером 6-10 нм в чрезвычайно низкой концентрации $3\cdot10^{-4}$ мас. % [4]. Введение наночастиц $H_3PW_{12}O_{40}$ диаметром примерно 1 нм в концентрации 1-4 % об. в ламеллярные жидкие кристаллы в системе неионогенное ПАВ Brij 30 – вода приводило к снижению вязкости [6].

Цель данной работы – сравнить влияние неорганических частиц микронного и нанометрового размера на динамическую вязкость лиотропных жидких кристаллов лецитина. В качестве неорганических частиц были использованы микро- и наночастицы Fe_2O_3, методика получения которых хорошо отработана [7, 8]. Отметим, что наночастицы оксидов железа, в том числе и оксида железа (III), являются перспективными для применения в медицине в качестве носителей лекарственных веществ [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов жидких кристаллов использовали соевый лецитин «Lipoid S100» (содержание лецитина 96,3 мас. %) и «Lipoid PPL 400» (содержание лецитина 76 мас. %) производства «Lipoid GmbH» (Германия), а также яичный лецитин (содержание лецитина 60 мас. %) «Fluka» (Германия). Додекан производства «Компонент-реактив» (Россия) был квалификации «эталонный» и использовался без дальнейшей очистки. Дистиллированная вода была получена по стандартной методике. Для синтеза наночастиц γ-Fe_2O_3 использовали $FeSO_4\cdot7H_2O$ и $FeCl_3\cdot6H_2O$ квалификации «ч», «ЛабТех» (Россия) и 25 %-ный водный раствор аммиака «осч» «Сигма Тек» (Россия). Для получения микрочастиц использовали порошок α-Fe_2O_3 квалификации «ч» «Компонент-реактив» (Россия).

Наночастицы оксида железа (III) получали модифицированным методом соосаждения из водных растворов солей железа (II) и (III) в щелочной среде при воздействии ультразвука [7, 8]. К водному раствору $FeCl_2$ и $FeCl_3$ с мольным соотношением Fe(II)/Fe(III) 1:2 при воздействии ультразвука с мощностью 50 Вт (ультразвуковой гомогенизатор УЗГ 13 – 0,1/22) приливали водный раствор NH_4OH (pH≈10÷11). После окончания ультразвукового воздействия частицы оксида железа оседали, полученный осадок промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH. По данным просвечивающей электронной микроскопии, проведенной с помощью микроскопа JEOL JEM-1011 (Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ, размер полученных частиц составлял 10-20 нм. Согласно данным рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии, полученные таким методом частицы являются частицами γ-Fe_2O_3 и проявляют суперпарамагнитные свойства [7]. К влажному осадку добавляли необходимое количество дистиллированной воды и подвергали воздействию ультразвука (50 Вт) в течение 20 мин. Содержание Fe_2O_3 в полученной суспензии составляло 3,2 г/л. Суспензию добавляли в образцы жидких кристаллов сразу после ультразвукового перемешивания.

Для получения суспензии, содержащей микрочастицы Fe_2O_3, порошок оксида железа III растирали в ступке, затем просеивали через сито

(размер ячейки 160 мкм). Навеску просеянного порошка помещали в стакан, добавляли необходимое количество дистиллированной воды и механически перемешивали с помощью магнитной мешалки IKA RCT basic (Германия) со скоростью 500 об/мин в течение 15 мин до однородного распределения частиц в объеме воды. Содержание Fe_2O_3 в полученной суспензии составляло 3,3 г/л. Размер основного количества частиц (более 90%) по данным оптической микроскопии составлял 1-5 мкм. Суспензию добавляли в образцы жидких кристаллов сразу после перемешивания.

Для получения образцов жидких кристаллов в навеску лецитина добавляли необходимое количество воды или водной суспензии микро- или наночастиц Fe_2O_3 и, при необходимости, нужное количество додекана. Образец перемешивали при комнатной температуре с помощью стеклянной палочки до гомогенного состояния. Для достижения равновесия образец выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Однородность образца и наличие ламеллярной жидкокристаллической структуры контролировали при помощи поляризационного оптического микроскопа «Axiostar plus» (Zeiss, Германия) с цифровой фотокамерой «Canon».

Измерение динамической вязкости образцов проводили с использованием ротационного вискозиметра Rheotest 2 (Германия) при 25,0±0,5 °С с помощью измерительной системы «конус-пластина» в диапазоне скоростей сдвига от 5,56 до 540 $с^{-1}$. Образцы перед каждым измерением выдерживали при заданной температуре в течение 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовалось влияние низких (0,1-0,001 мас. %) концентраций наночастиц оксида железа (III) на вязкость ламеллярных жидких кристаллов. Такие концентрации недостаточны для формирования нанокомпозиционных материалов, где содержание наночастиц в жидкокристаллической матрице составляет величины от единиц до десятков мас. % [10]. Однако даже незначительное (сотые и тысячные доли мас. %) содержание наночастиц может влиять на реологические свойства жидких кристаллов. Например, введение 0,005-0,02 мас. % наночастиц шунгитного углерода в смектическую и хиральную нематическую фазу тридецилата холестерола влияет на их вязкость, модуль накопления и модуль потерь [11].

Было изучено влияние наночастиц и, для сравнения, микрочастиц Fe_2O_3 на вязкость жидких кристаллов в бинарной системе «лецитин – вода». Чтобы исключить влияние состава лецитина, который не является индивидуальным веществом, образцы жидких кристаллов получали на основе лецитина, выделенного из различных источников и с разным содержанием основного вещества: соевого лецитина «Lipoid S100» (96,3 мас. %), соевого лецитина «Lipoid PPL 400» (76 мас. %) и яичного лецитина «Fluka» (60 мас. %). Все образцы содержали одинаковое количество воды – 15 % масс. Концентрация Fe_2O_3 в образцах составляла 0,1 % масс., контрольный образец оксида железа не содержал. Согласно результатам оптической поляризационной микроскопии, все полученные образцы имели ламеллярную жидкокристаллическую структуру.

На рис. 1 показаны кривые течения для трех серий образцов, полученных на основе соевого лецитина «Lipoid S100» (рис. 1а), соевого лецитина «Lipoid PPL 400» (рис. 1б) и яичного лецитина «Fluka» (рис. 1в). Для того чтобы лучше продемонстрировать различие в вязкости образцов, на рис. 1 представлены зависимости значений вязкости в натуральных координатах от значений скорости сдвига в логарифмических координатах.

Все исследованные образцы по характеру течения являются неньютоновскими псевдопластическими жидкостями – вязкость существенно уменьшается с увеличением скорости сдвига. Для всех серий образцов наблюдается одинаковая закономерность: при низких скоростях сдвига вязкость жидких кристаллов с наночастицами Fe_2O_3 выше, чем вязкость контрольного образца и образца с микрочастицами. Например, при скорости сдвига 5,56 $с^{-1}$ вязкость образца с наночастицами возрастала по сравнению с контрольным образцом: для соевого лецитина «Lipoid S100» – на 38%; для соевого лецитина «Lipoid PPL 400» – на 60%; для яичного лецитина «Fluka» – на 37%. При высоких скоростях сдвига различия в вязкости контрольного образца и образцов с нано- и микрочастицами пропадают.

Влияние концентрации наночастиц Fe_2O_3 на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – вода было исследовано на примере образцов на основе яичного лецитина «Fluka». Концентрация Fe_2O_3 в образцах изменялась от 0,001 до 0,1 мас. %; при более высокой концентрации происходила агрегация наночастиц и выпадение осадка твердой фазы. При низких скоростях сдвига наблюдается повышение вязкости с ростом концентрации наночастиц в образце, в то время как при высоких скоростях сдвига разница в вязкости образцов была незначительной. На рис. 2 представлена зависимость вязкости жидких кристаллов от концентрации наночастиц оксида железа (III) при низкой и высокой скорости сдвига.

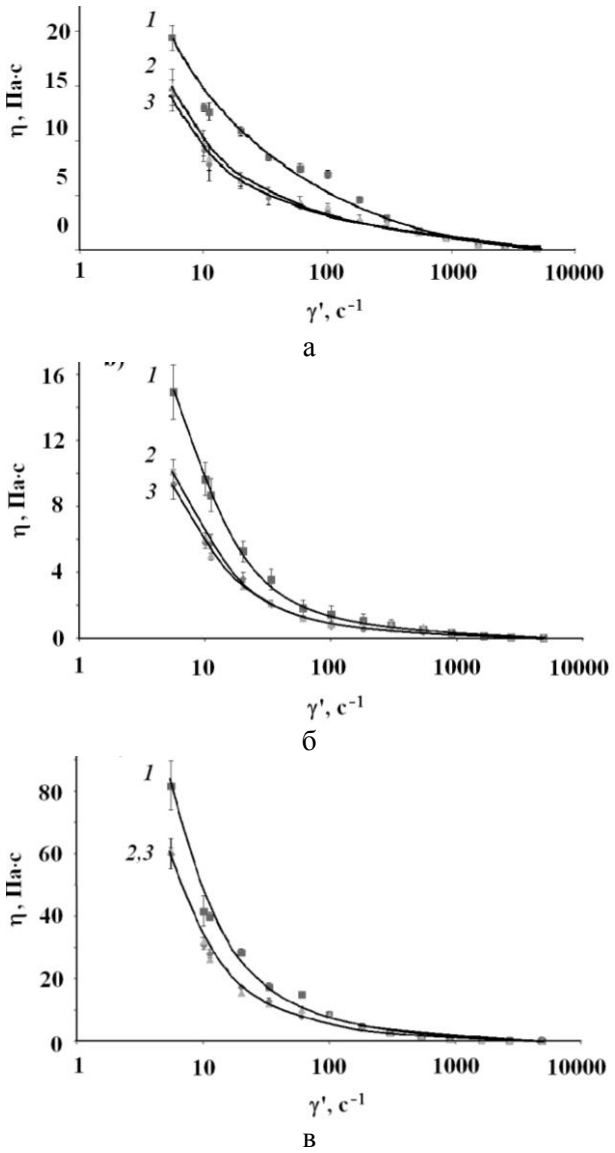


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости (η) от скорости сдвига (γ') для образцов жидких кристаллов на основе: а – соевого лецитина «Lipoid S100»; б – соевого лецитина «Lipoid PPL 400»; в – яичного лецитина «Fluka». Образцы содержат: 1 - наночастицы Fe_2O_3; 2 - микрочастицы Fe_2O_3; 3 - контроль (не содержит Fe_2O_3)

Fig. 1. Dynamic viscosity (η) versus shear rate (γ') for the samples of liquid crystals on the bases of: a – soybean lecithin «Lipoid S100»; б – soybean lecithin «Lipoid PPL 400»; в – egg lecithin «Fluka». The samples contain: 1 - Fe_2O_3 nanoparticles; 2 - Fe_2O_3 microparticles; 3 – control sample (no Fe_2O_3)

Отметим, что даже при концентрации наночастиц 0,001 мас. % наблюдалось заметное повышение вязкости по сравнению с контрольным образцом. При дальнейшем повышении концентрации наночастиц в 10 и в 100 раз рост вязкости замедлялся. Этот эффект можно объяснить агрегацией части введенных наночастиц при увеличении их концентрации в образце. Таким образом, для повышения вязкости жидкого кристалла достаточно присутствия наночастиц в чрезвычайно низких концентрациях – порядка 10^{-3} мас. %. Этот результат согласуется с описанным ранее повышением вязкости ламеллярных жидких кристаллов в системе соевый фосфолипидный концентрат – вазелиновое масло – вода при введении наночастиц серебра в концентрации примерно $3 \cdot 10^{-4}$ мас. % [4].

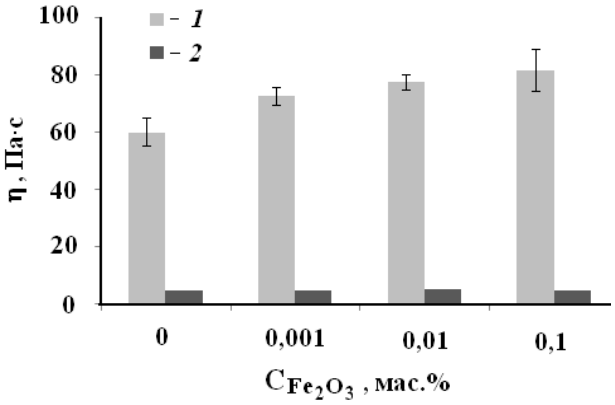


Рис. 2. Влияние концентрации наночастиц Fe_2O_3 на вязкость жидких кристаллов в системе яичный лецитин «Fluka» – вода при скоростях сдвига: 1 - 5,56 c^{-1}; 2- 180 c^{-1}

Fig. 2. Effect of concentration of Fe_2O_3 nanoparticles on viscosity of liquid crystals in the system egg lecithin «Fluka» - water at shear rate: 1 – 5.56 s^{-1}; 2- 180 s^{-1}

Было изучено влияние нано- и микрочастиц Fe_2O_3 на вязкость жидких кристаллов в тройной системе лецитин – додекан – вода. В качестве источника лецитина использовался яичный лецитин «Fluka». Образцы содержали 85 мас. % фосфолипидов (что соответствует 51 мас. % лецитина), 7,5 мас. % додекана и 7,5 мас. % воды. Концентрация Fe_2O_3 в виде микро- и наночастиц в соответствующих образцах была 0,05 % масс.; при более высокой концентрации наблюдалась агрегация частиц и выпадение осадка твердой фазы. Согласно данным поляризационной оптической микроскопии, изученные образцы имели ламеллярную жидкокристаллическую структуру. Кривые течения образцов представлены на рис. 3.

Полученные результаты аналогичны показанным ранее для бинарной системы лецитин – вода: при низких скоростях сдвига вязкость жидких кристаллов с наночастицами выше, чем вязкость контрольного образца и образца с микрочастицами. В исследованной тройной системе наблюдается менее выраженное, по сравнению с бинарной системой, влияние наночастиц на вязкость жидких кристаллов. Например, в тройной системе при скорости сдвига 10 c^{-1} вязкость образца, содержащего наночастицы в концентрации 0,05 мас. %, выросла на 15% по сравнению с контрольным образцом; при такой же скорости сдвига в бинарной системе с концентрацией наночастиц Fe_2O_3 0,01 мас. % вязкость увеличилась на 43%.

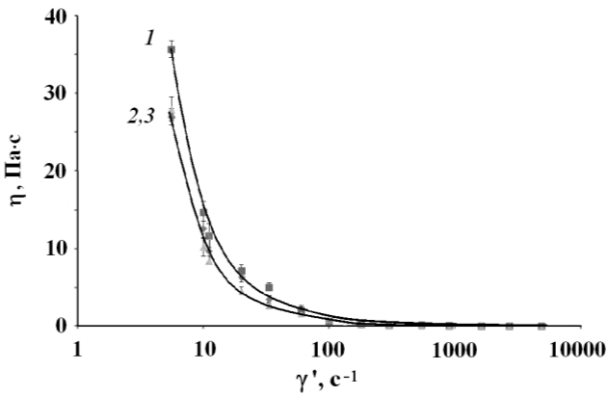


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости (η) от скорости сдвига (γ') для образцов жидких кристаллов в системе яичный лецитин «Fluka» – додекан - вода. Образцы содержат: 1 - наночастицы Fe_2O_3; 2 - микрочастицы Fe_2O_3; 3 - контроль (не содержит Fe_2O_3).

Fig. 3. Dynamic viscosity (η) versus shear rate (γ') for the samples of liquid crystals in the system egg lecithin «Fluka» - dodecane – water. The samples contain: 1 - Fe_2O_3 nanoparticles; 2 - Fe_2O_3 microparticles; 3 – control sample (no Fe_2O_3)

Влияние наночастиц на вязкость ламеллярных жидких кристаллов можно объяснить следующим образом. Толщина липидного бислоя в ламеллярном жидком кристалле в системе лецитин – вода составляет примерно 3,5 нм, толщина полярной прослойки (вода и полярные «головы» молекул лецитина) между бислоями – от 1,5 до 3,5 нм [12]. Размер введенных наночастиц (10-20 нм) в несколько раз больше, чем расстояние между слоями ПАВ в структуре жидкого кристалла лецитина. Наночастицы, окруженные адсорбированными на них в виде бислоя молекулами лецитина, будут находиться между несколькими бислоями жидкого кристалла, играя роль «мостиков», укрепляющих пространственную структуру (рис. 4).

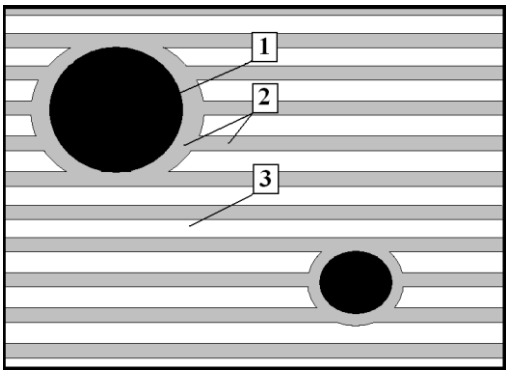


Рис. 4. Схема встраивания наночастиц в структуру ламеллярного жидкого кристалла. 1 – наночастица; 2 – липидный бислой; 3 – вода и полярные «головы» молекул лецитина

Fig. 4. Scheme of embedding of nanoparticles in the structure of lamellar liquid crystal. 1- nanoparticle; 2 – lipid bilayer; 3 – water and polar «heads» of lecithin molecules

Такая схема (рис. 4) позволяет объяснить наблюдаемое повышение вязкости образцов ламеллярных жидких кристаллов лецитина при введении ничтожно малых (сотые и тысячные доли мас. %) количеств неорганических наночастиц. Если размер наночастиц сопоставим с расстоянием между бислоями ПАВ или в несколько раз превышает это расстояние, можно ожидать повышения вязкости ламеллярных жидких кристаллов. Вязкость будет повышаться тем сильнее, чем меньше размер частиц и, соответственно, больше их количество (при одинаковой массовой концентрации вещества). Например, вязкость ламеллярных жидких кристаллов в системе соевый фосфолипидный концентрат – вазелиновое масло – вода при введении $3\cdot10^{-4}$ мас. % наночастиц серебра размером 6-10 нм при низких скоростях сдвига возрастала в 2 раза [4], а в исследованной системе лецитин – додекан – вода при введении $5\cdot10^{-3}$ мас. % наночастиц Fe_2O_3 размером 10-20 нм наблюдался рост вязкости всего на 15-20%. Если размер наночастиц существенно меньше, чем расстояние между бислоями ПАВ, то они не смогут формировать «мостики» между несколькими бислоями и повышать вязкость ламеллярных жидких кристаллов, как это описано для системы Brij 30 – вода с наночастицами $H_3PW_{12}O_{40}$ диаметром 1 нм при расстоянии между бислоями порядка 10 нм [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние низких концентраций (0,001-0,1 мас. %) наночастиц оксида железа (III) диаметром 10-20 нм и микрочастиц диаметром 1-5 мкм на вязкость ламеллярных жидких кристаллов лецитина. В бинарной системе лецитин – вода при низких скоростях сдвига вязкость жидких кристаллов, содержащих 0,1 мас. % наночастиц Fe_2O_3, была на 35-60% выше, чем вязкость контрольного образца и образца с микрочастицами. Этот результат воспроизводится для жидких кристаллов на основе лецитина, полученного из различных источников (соевого и яичного) и с разным содержанием основного вещества (от 60 до 96,3 мас. %). В диапазоне концентраций от 0,001 до 0,1 мас. % наблюдалось возрастание вязкости образцов при повышении концентрации наночастиц. Аналогичные результаты получены для тройной системы лецитин – додекан – вода: при низких скоростях сдвига вязкость жидких кристаллов, содержащих 0,05 мас. % наночастиц, была на 15-20 % выше, чем вязкость контрольного образца и образца с микрочастицами.

В качестве объяснения можно предположить, что наночастицы, покрытые за счет адсорбции бислоем молекул лецитина, встраиваются в пространственную структуру жидких кристаллов, играя роль «мостиков» между бислоями. Полученные результаты помогут лучше понять зако-

номерности влияния наночастиц на свойства ламеллярных жидких кристаллов, в том числе на их вязкость. Это поможет в создании новых наноструктурных органо-неорганических гибридных материалов на основе самоорганизующихся систем, образованных поверхностно-активными веществами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Seddon J.M., Templer R.H.** // In Handbook of Biological Physics. Vol. 1. Edited. By Lipowsky R. and Sackmann E. Elsevier Science B.V. 1995. P.97-160.
2. **Щипунов Ю.А.** // Усп. химии. 1997. Т. 66. № 4. С. 328-352.
3. **Angelico R., Ceglie A., Colafemmina G., Delfine F., Olsson U., Palazzo G.** // Langmuir. 2004. V. 20. N 3. P. 619-631.
4. **Мурашова Н.М., Юртов Е.В., Кузнецова Е.А.** // Хим. технология. 2013. № 8. С. 492-498.
5. **Constantin D., Davidson P.** // Chem.Phys.Chem. 2014. V. 15. P. 1270-1282.
6. **de Silva J.P., Poulos A.S., Pansu B.** // Eur. Phys. J. E. 2011. V. 34. P. 4.
7. **Lukashova N.V., Savchenko A.G., Yagodkin Yu.D., Muradova A.G., Yurtov E.V.** // J. Alloys and Compounds. 2014. V. 586. Suppl. 1. P. S298-S300.
8. **Лукашова Н.В., Савченко А.Г., Ягодкин Ю.Д., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.** // Металловедение и термич. обработка металлов. 2012. № 10. С.60-64.
9. **Morteza M., Shilpa S., Wang B., Laurent S., Sen T.** // J. Advanced Drug Delivery Reviews. 2011. V. 63. N 1-2. P. 24-46.
10. **Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Отмахова О.А., Тальрозе Р.В.** // Жидк. кристаллы и их практич. использ. 2015. Т. 15. № 3. С. 41-51.
11. **Usol'tseva N. V., Smirnova M.V., Kazak A.V., Smirnova A.I., Bumbina N.V., Ilyin S.O., Rozhkova N.N.** // J. Friction and Wear. 2015. V. 36. N 5. P. 380–385.
12. **Small D.M.** // J. Lipid Research. 1967. V. 8. N 6. P. 551-557.

REFERENCES

1. **Seddon J.M., Templer R.H.** // In Handbook of Biological Physics. V. 1. Edited. By Lipowsky R. and Sackmann E. Elsevier Science B.V. 1995. P. 97-160.
2. **Shchipunov Yu.A.** // Russ. Chem. Rev. 1997. V. 66. N 4. P. 301–322.
3. **Angelico R., Ceglie A., Colafemmina G., Delfine F., Olsson U., Palazzo G.** // Langmuir. 2004. V. 20. N 3. P. 619-631.
4. **Murashova N.M., Yurtov E.V., Kuznetzova E.A.** // Khimicheskaya Tekhnologiya. 2013. N 8. P. 492-498 (in Russian).
5. **Constantin D., Davidson P.** // Chem.Phys.Chem. 2014. V. 15. P. 1270-1282.
6. **de Silva J.P., Poulos A.S., Pansu B.** // Eur. Phys. J. E. 2011. V. 34. P. 4.
7. **Lukashova N.V., Savchenko A.G., Yagodkin Yu.D., Muradova A.G., Yurtov E.V.** // J. Alloys and Compounds. 2014. V. 586. Suppl. 1. P. S298-S300.
8. **Lukashova N.V., Savchenko A.G., Yagodkin Yu.D., Muradova A.G., Yurtov E.V.** // Metal Science and Heat Treatment. 2013. V. 54. N 9-10. P. 550-554.
9. **Morteza M., Shilpa S., Wang B., Laurent S., Sen T.** // J. Advanced Drug Delivery Reviews. 2011. V. 63. N 1-2. P. 24-46.
10. **Shatalova A.M., Shandryuk G.A., Merekalov A.S., Otmakhova O.A., Talroze R.V.** // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie. 2015. V. 15. N 3. P. 41–51 (in Russian).
11. **Usol'tseva N. V., Smirnova M.V., Kazak A.V., Smirnova A.I., Bumbina N.V., Ilyin S.O., Rozhkova N.N.** // J. Friction and Wear. 2015. V. 36. N 5. P. 380–385.
12. **Small D.M.** // J. Lipid Research. 1967. V. 8. N 6. P. 551-557.

Поступила в редакцию 09.02.2016
Принята к опублиеованию 11.05.2016

Received 09.02.2016
Accepted 11.05.2016

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ.
Т 59 (5) Серия «**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**» 2016

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY
Т 59 (5) **KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA** 2016

Для цитирования:
Бутман М.Ф., Кочкина Н.Е., Михайлова А.Е., Овчинников Н.Л., Кнотько А.В. Получение волокон оксида алюминия биотемплатным методом при контролируемом гидролизе солевого прекурсора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 47-53.

For citation:
Butman M.F., Kochkina N.E., Mikhaiylova A.E., Ovchinnikov N.L., Knotko A.V. Biotemplated synthesis of alumina fibres by controlled hydrolysis of salt precursor. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 47-53.

УДК 661.862.22:539.216.1

М.Ф. Бутман, Н.Е. Кочкина, А.Е. Михайлова, Н.Л. Овчинников, А.В. Кнотько

Михаил Федорович Бутман, Анастасия Евгеньевна Михайлова, Николай Львович Овчинников (✉)

Кафедра технологии керамики и наноматериалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru (✉)

Наталия Евгеньевна Кочкина (✉)

Лаборатория Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Академическая ул., 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: nek@isc-ras.ru (✉)

Александр Валерьевич Кнотько

Кафедра неорганической химии, Московский государственный университет им. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, ГСП-1, 119991
E-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ БИОТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОМ ГИДРОЛИЗЕ СОЛЕВОГО ПРЕКУРСОРА

Получены волокна оксида алюминия путем пропитки биотемплата – целлюлозы – растворами прекурсоров, в которых варьируется гидролизное соотношение $[OH^-]/[Al^{3+}]$ и содержатся различные гидролитические формы алюминия. Биотемплаты и волокна оксида алюминия изучены методами рентгенофазового и термического анализа, ИК-спектроскопии, электрофоретического рассеяния света, порометрии и сканирующей электронной микроскопии. Насыщение биотемплата гидроксокомплексами не изменяет его кристаллической структуры. Контролируемый гидролиз позволяет регулировать размер, удельную поверхность и суммарный объем пор получаемых керамических волокон.

Ключевые слова: гидроксокомплексы алюминия, биотемплантный синтез, волокна оксида алюминия

M.F. Butman, N.E. Kochkina, A.E. Mikhaiylova, N.L. Ovchinnikov, A.V. Knotko

Mikhail F. Butman, Anastasiya E. Mikhaiylova, Nikolaiy L. Ovchinnikov (✉)

Depatrment of Ceramics and Nanomaterials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru (✉)

Nataliya E. Kochkina (✉)

Laboratory of Chemistry of Carbohydrate Coordination Compounds and Supermolecular Systems, G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: nek@isc-ras.ru (✉)

Alexander V. Knotko

Depatrment of Inorganic Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, Moscow, 119991, Russia
E-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

BIOTEMPLATED SYNTHESIS OF ALUMINA FIBRES BY CONTROLLED HYDROLYSIS OF SALT PRECURSOR

Alumina fibres were obrained by impregnation of the cellulose biotemplate with precursor solutions in which the hydrolysis ratio [OH^-]/[Al^{3+}] is varied and in which different aluminium oligo- and polycations content. The biotemplates and alumina fibres were studied by X-ray, TG/DSC, electrophoretic light scattering, SEM, and N_2 adsorption/desorption. It was shown that the infiltration with the precursor did not affect the cellulose structure. The possibility to vary the surface area, pore size and pore volume of the ceramic fibres by controlled hydrolysis of aluminum was demonstrated.

Key words: aluminium oligo- and polycations, biotemplated synthesis, alumina fibres

В настоящее время волокна Al_2O_3 находят все более широкое применение при создании композитов и материалов с улучшенными сорбционными и каталитическими свойствами, коррозионной и износостойкостью [1, 2]. Одним из эффективных методов получения дискретных волокон с развитой системой пор и высокой удельной поверхностью является «биокопирование» различных природных волокнистых материалов, в частности, целлюлозы [3-6]. Биотемплатный способ формирования керамических волокон предполагает насыщение капиллярно-пористой структуры целлюлозы раствором или золем прекурсора и дальнейшее ее удаление путем термической обработки. При этом структура и свойства получаемого волокнистого Al_2O_3 во многом определяются, с одной стороны, состоянием и составом прекурсорной системы, с другой стороны, особенностями ее взаимодействия с природной матрицей [3].

При растворении солей алюминия в воде протекают гидролитические процессы, приводящие к образованию ряда гидратированных форм (гидроксокомплексов) алюминия с различными зарядами и размерами [7-9]. Состав гидроксокомплексов можно контролировать путем изменения соотношения ОН-групп и катионов алюминия с помощью щелочного реагента [9]. В работе [10] показано, что применение контролируемого гидролиза соли (втор-бутоксида) алюминия на стадии получения прекурсора является эффективным приемом в ходе синтеза мезопористого Al_2O_3, позволяющим задавать его текстурные характеристики без использования темплата или какого-либо формирующего структуру агента. В случае темплатного синтеза существенное влияние на текстуру керамических волокон оказывает количество алюминия, удерживаемого целлюлозным материалом [11].

С учетом вышеизложенного, целью настоящей работы являлась оценка влияния контролируемого гидролиза хлорида алюминия ($AlCl_3$) как наиболее доступного и широко используемого в промышленности реагента, на степень насыщения целлюлозной матрицы раствором прекурсора и текстурные свойства получаемых волокон Al_2O_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве биотемплата для получения волокон Al_2O_3 использовали древесную целлюлозу в виде листового материала (удельная масса – 630 г/м^2, зольность – 0,1%, средний диаметр пор – 5,2 нм). Растворы прекурсоров готовили [12] при комнатной температуре и pH = 4,3-4,5 путем гидролиза 0,2 М раствора $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ («Fluka») 0,2 М раствором NaOH («Sigma-Aldrich») при гидролизном соотношении h ($h=[OH^{-1}]/[Al^{3+}]$): 0; 0,5; 1; 1,5; 2. Растворы условно обозначены соответственно P-h0, P-h0,5, P-h1, P-h1,5, P-h2. Далее растворы подвергались старению в течение 24 ч при 50 °С.

Пропитку образцов биотемплата (размер 8×2 см) растворами прекурсоров осуществляли путем иммерсионного смачивания в течение 0,25-60 мин. Пропитанные разными прекурсорами биотемплаты обозначены соответственно как БТ-h0, БТ-h0,5, БТ-h1, БТ-h1,5, БТ-h2. По истечении времени пропитки образцы вынимали из раствора прекурсора, подвергали центрифугированию с окружной скоростью 1500 м/мин, затем высушивали в сушильном шкафу при температуре 95 °С до постоянной массы. Степень заполнения капиллярно-пористой структуры оценивали методом сухого привеса [13] по изменению массы образцов (±0,001 г) после пропитки, отжима и сушки.

Высушенные образцы волокнистых материалов подвергали термообработке в лабораторной электропечи при температуре 1200 °С. Термические превращения пропитанных образцов биотемплата оценивали на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) на воздухе и в среде аргона при скорости нагрева 10 °С/мин. Дзета-потенциал образцов методом электрофоретического рассеяния света изучали на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) при температуре 25 °С. ИК спектры НПВО целлюлозы измеряли при комнатной температуре на ИК-Фурье-спектрофотометре Avatar 360 ESP в диапазоне волновых чисел 400-4000 см$^{-1}$ с разрешением 2 см$^{-1}$ и усреднением 64 сканирования. Микроскопическое исследование поверхности полученных волокон Al_2O_3 проводили на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 50 VP (ZEISS, Германия). Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker-AXS, Германия). Порометрию волокон Al_2O_3 проводили на анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200 («Quantachrome», США).

На рис. 1 приведены зависимости, иллюстрирующие изменение привеса целлюлозного темплата с течением времени пропитки исследованными растворами прекурсоров керамического волокна. Прежде всего, необходимо отметить довольно высокую скорость пропитки, которая практически не зависит от h: для всех растворов прекурсоров насыщение наступает по истечении 1 мин смачивания. В то же время представленные данные свидетельствуют, что увеличение массы биотемплата после пропитки зависит от величины h. Наименьший привес после иммерсионного смачивания демонстрирует образец, обработанный раствором P-h0. С увеличением h от 0 до 1 наблюдается рост привеса до максимального значения. Однако, дальнейшее повышение h приводит к снижению привеса.

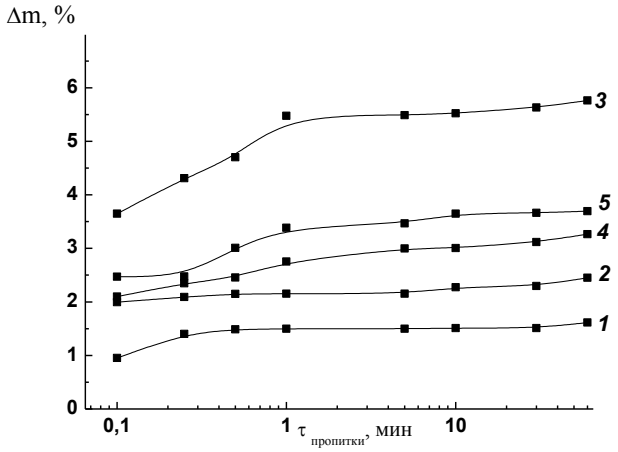


Рис. 1. Привес целлюлозного темплата после иммерсионного смачивания растворами-прекурсоров с h ($h=[OH^{-1}]/[Al^{3+}]$) равным 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 1,5 (4), 2 (5)

Fig. 1. Overweight of the cellulose template impregnated with precursor solutions obtained at hydrolysis ratio $[OH-]/[Al^{3+}]$ of 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 1.5 (4), 2 (5)

Для объяснения наблюдаемой разницы следует проанализировать состав гидролитических комплексов в пропиточных растворах, а также особенности строения целлюлозного материала и его взаимодействия с изучаемыми неорганическими системами.

Как известно, продуктами гидролиза алюминия в исследованных условиях являются различные мономерные формы типа $[Al(H_2O)_6)^{3+}$, димерные $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ и другие [7, 8] олигомерные формы, а также полиядерные комплексы $[A1_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [9, 14]. Ранее методом ^{27}Al ЯМР показано, что с увеличением h концентрация мономеров в растворах гидроксокомплексов монотонно убывает, количество олигомеров достигает максимума при h=1, содержание полимерных форм увеличивается, начиная с h=1 [9]. Таким образом, можно предположить, что именно олигомерные комплексы алюминия играют ключевую роль в процессе насыщения биотемплата.

Существует мнение, что механизмами удержания соединений алюминия волокнами целлюлозы в изученных условиях являются фильтрационный эффект, связанный с проникновением раствора соли во внутреннюю капиллярно-пористую структуру целлюлозного волокна, а также адсорбция, как обменная с ионами водорода кислотных функциональных групп целлюлозы, так и специфическая, обусловленная способностью ОН-групп полисахарида внедряться во внутреннюю координационную сферу гидроксокомплексов алюминия [15, 16]. Очевидно, что в случае протекания адсорбционных явлений в рассматриваемой системе на одном сорбционном центре удержится большее количество алюминия, когда он поглощается из раствора в виде олигомерных и полимерных комплексов, а не мономеров. Вместе с тем, для полиядерных комплексов, доминирующих в растворе прекурсора при h=1,5 – 2, можно предполагать стерические затруднения при заполнении микропор и капилляров целлюлозного волокна. Вполне вероятно, что полигидроксокомплексы, сорбируясь в первую очередь у краев пор, препятствуют дальнейшему проникновению прекурсора к внутренней поверхности биотемплата. Для доказательства этого предположения нами был получен раствор, содержащий поликатионы $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ [12]. В результате пропитки данным прекурсором целлюлозного темплата установлено, что привес последнего оказался наименьшим из всех исследованных образцов и составил 0,55 % после 10 мин иммерсионного смачивания.

Для оценки характера взаимодействий в системе “целлюлоза – прекурсор керамического волокна” был выполнен ИК-спектроскопический анализ изученных образцов. Все полученные спектры имели одинаковый набор характерных для целлюлозы полос поглощения, интегральная интенсивность которых при переходе от исходного биотемплата к пропитанным образцам сохранялась. Это говорит о неизменности степени кристалличности целлюлозы после пропитки, а также отсутствии ранее упомянутых вероятных взаимодействий между биотемплатом и прекурсором. По-видимому, в рассматриваемом случае имеет место физическая адсорбция, обусловленная электростатическими силами, а не хемосорбция.

В дополнение к результатам ИК спектроскопии были выполнены рентгенофазовые исследования кристаллической структуры биотемплатов. Установлено, что обработка целлюлозы растворами прекурсоров не влияла на общий вид картины дифракции. Положения основных рефлексов 200 и 004, характеризующих соответственно поперечную и продольную организацию кристаллитов целлюлозы (относительно оси волокон), при углах дифракции 2θ = 22,5° и 34,7° после пропитки сохранялась. Таким образом, результаты РФА подтверждают данные ИК-спектроскопии об отсутствии влияния исследованных в работе прекурсорных систем на кристаллическую структуру целлюлозы.

Факт удержания соединений алюминия на целлюлозном волокне может быть подтвержден путем измерения ζ-потенциала биотемплата до и после процесса пропитки. Значения ζ-потенциала составили -5,0; 2,2; 2,5; 2,3; 2,3 и 2,6 мВ для исходного биотемплата, БТ-h0, БТ-h0,5, БТ-h1, БТ-h1,5 и БТ-h2 соответственно. Таким образом, после насыщения растворами прекурсоров целлюлоза, изначально заряженная отрицательно, приобретает положительный заряд как результат адсорбции катионов алюминия.

На рис. 2 представлены результаты ТГ/ДТГ/ДСК анализа изученных систем в среде аргона и на воздухе. На всех ДСК-термограммах, полученных в воздушной среде, присутствует широкий эндотермический пик в диапазоне температур 70-250 °С, который значительно отличается для БТ-h0 и БТ-h1. Наличие такого пика связывают с разрушением очень развитой системы внутри- и межмолекулярных водородных связей, существующей в надмолекулярной структуре полисахаридов [17]. Меньшая площадь этого пика для БТ-h1 свидетельствует о сниженном количестве таких связей в этом образце в сравнении с образцом БТ-h0.

Основной этап термодеструкции целлюлозы, а именно разрушение гликозидных связей в ее макромолекулах, протекает в диапазоне температур 270-310 °С. При прокаливании в азоте температура максимальной скорости деструкции образцов (T_{max}), сдвигается в сторону меньших значений в при переходе от БТ-h0 к БТ-h1. Полученные результаты вполне закономерны, поскольку известно, что хлориды металлов, подверженные гидролизу с выделением свободной кислоты, способны катализировать разрушение гликозидных связей в макромолекулах полисахаридов [18].

При отжиге образцов на воздухе процессы термодеструкции и окисления целлюлозы, протекающие в диапазоне температур 270-350 °С, практически накладываются друг на друга. Экзотермический эффект, наблюдаемый на ДСК и ДТГ-термограммах выше 400 °С, обусловлен окислением углеродистого остатка [19]. Образец БТ-h1 в процессе отжига демонстрирует повышенные значения T_{max}. Кроме того, для данной системы характерно наличие дополнительного экзотермического пика с максимумом при температурах 384-

386 °C, который, как правило, связывают с окислительной деструкцией низкомолекулярных продуктов горения целлюлозы [20]. В целом полученные результаты свидетельствуют, что варьирование состава растворов гидрокосокомплексов алюминия, используемых для пропитки целлюлозного волокна, находит отражение и в данных термического анализа насыщенных биотемплатов.

На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов керамических волокон, полученных в результате прокаливания биотемплатов при 1200 °C. Сопоставление данных указывает на наличие определенно выраженных тенденций. Повышение величины h пропиточного раствора сопровождается изменением состава полиморфной смеси Al_2O_3 от преимущественно α-формы (БТ-h0) к смеси α и переходных модификаций: γ, δ, κ, β (БТ-h1 и БТ-h2). Тот факт, что формирование α-Al_2O_3 при температуре 1200°C запаздывает в случае БТ-h1 и БТ-h2, связан с более медленным разложением целлюлозного биотемплата в соответствии с вышеизложенными результатами. Хорошо известно, что углеродистый материал биотемплата осложняет нуклеацию и рост Al_2O_3, а формирование α-Al_2O_3 окончательно завершается только после полного удаления углерода из рассматриваемой композиционной системы [3, 21].

Экспериментальные данные исследования керамических волокон методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота представлены на рис. 4 и в таблице. Очевидно, что значения параметров, характеризующих пористость волокнистого Al_2O_3, коррелируют с результатами по привесу биотемплата (рис. 1). Наименьшие диаметры пор (D_p), их суммарный объем (V_p) и удельную площадь поверхности (S_{BET}) демонстрируют образцы, полученные с помощью раствора P-h1.

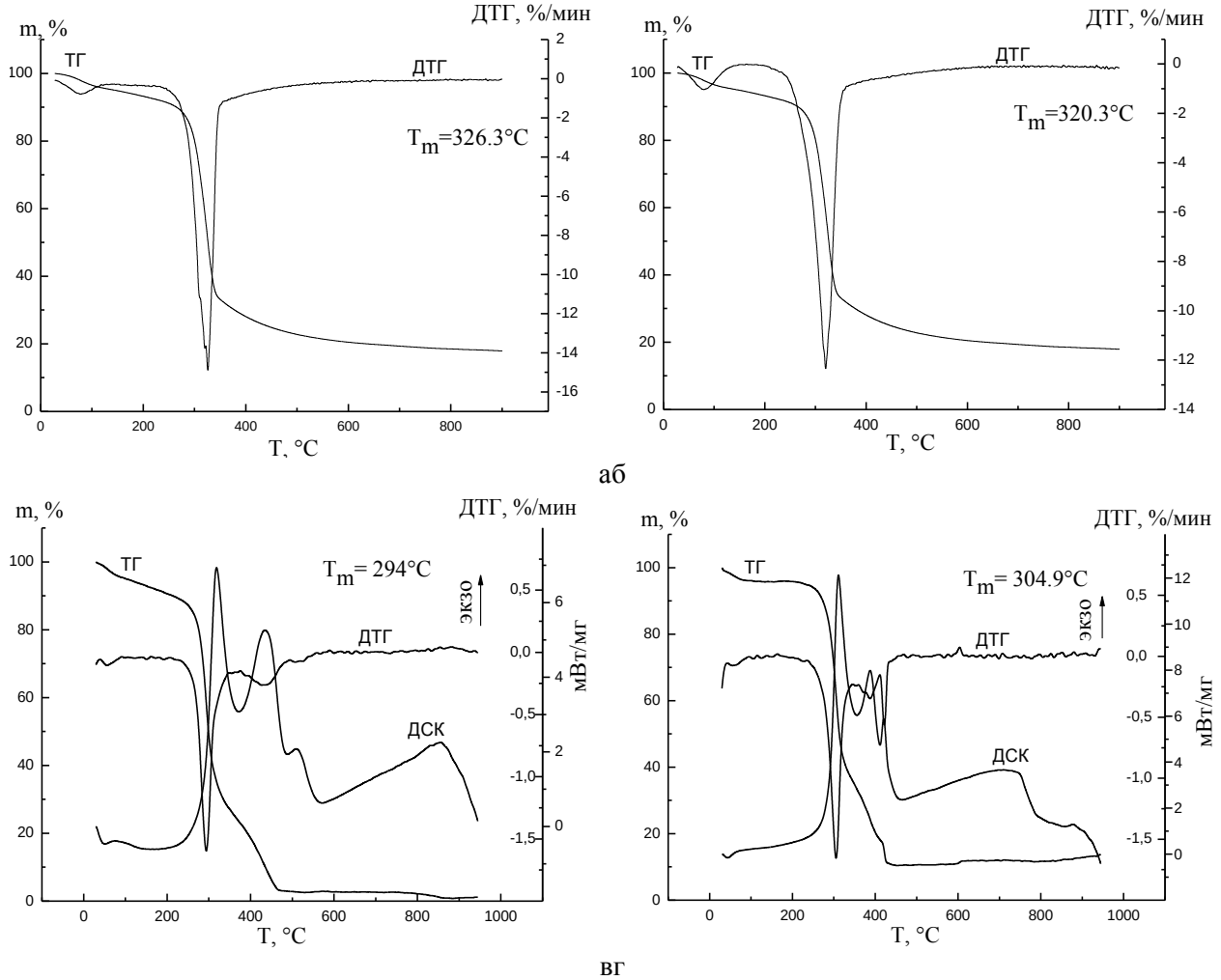


Рис. 2. ТГ/ДТГ/ДСК термограммы образцов целлюлозы после пропитки растворами-прекурсоров с h (h=[OH^{-1}]/[Al^{3+}]) равным 0 (а, в), 1 (б, г). Исследования в атмосфере азота (а, б) и на воздухе (в, г)

Fig. 2. TG-DSC analysis of the cellulose samples impregnated with precursor solutions obtained at hydrolysis ratio [OH-]/[Al^{3+}] of 0 (а, в), 1 (б, г) under nitrogen (а, б) and air (в, г)

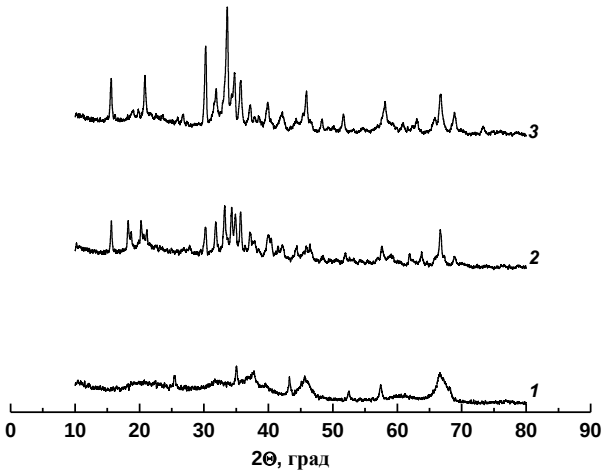


Рис. 3. Рентгенограммы волокон Al_2O_3, полученных обжигом при температуре 1200 °С из образцов целлюлозы после пропитки растворами-прекурсоров с h (h=[OH^{-1}]/[Al^{3+}]) равным 0 (1); 1 (2); 2 (3)

Fig. 3. XRD patterns of the Al_2O_3 fibers formed at the temperatures of 1200 °C using cellulose template impregnated with precursor solutions obtained at hydrolysis ratio [OH-]/[Al^{3+}] of 0 (1); 1 (2); 2 (3)

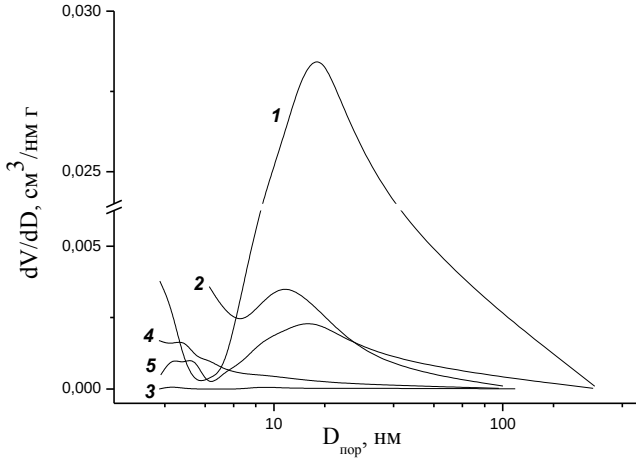


Рис. 4. Распределение пор по размерам в волокнах Al_2O_3, полученных обжигом при температуре 1200 °С из образцов целлюлозы после пропитки растворами-прекурсоров с h (h=[OH^{-1}]/[Al^{3+}]) равным 0 (1); 0,5 (2); 1 (3); 1,5 (4); 2 (5)

Fig. 4. Pore size distribution of the Al_2O_3 fibers formed at the temperatures of 1200 °C using cellulose template impregnated with precursor solutions obtained at hydrolysis ratio [OH-]/[Al^{3+}] of 0 (1), 0.5 (2); 1 (3); 1.5 (4); 2 (5)

Изображение СЭМ волокнистого Al_2O_3 приведено на рис. 5. Как видно, керамические волокна состоят из агрегированных частиц Al_2O_3 и имеют губчатую текстуру. Анализ фото всех исследованных образцов показал, что наименьшими поперечными размерами обладали волокна, полученные из биотемплата БТ-h1, что согласуется с вышеизложенными результатами.

Таблица

Данные порометрии волокнистых образцов Al_2O_3

***Table.* Textural data of Al_2O_3 fiber samples**

Тип целлюлозного биотемплата	S_{BET}, $м^2/г$	V_p, $см^3/г$	D_p, нм
БТ-h0	69,4	0,504	15,9
БТ-h0,5	7,39	0,082	3,2
БТ-h1	0,6	0,002	3,15
БТ-h1,5	9	0,014	4,06
БТ-h2	15	0,052	15,4

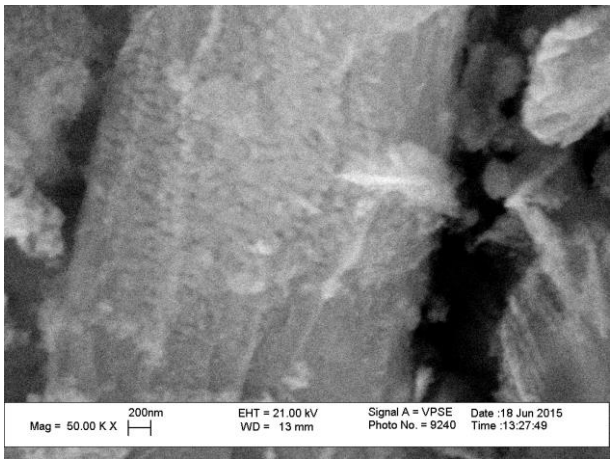


Рис. 5. СЭМ изображение волокон Al_2O_3, полученных обжигом при температуре 1200 °С из образца целлюлозы после пропитки раствором-прекурсора с h (h=[OH^{-1}]/[Al^{3+}]) равным 1

Fig. 5. SEM image of the Al_2O_3 fibers formed at the temperature of 1200°C using cellulose template impregnated with precursor solutions obtained at hydrolysis ratio [OH-]/[Al^{3+}] equals to 1

ВЫВОДЫ

Контролируемый гидролиз $AlCl_3$, приводящий к изменению состава гидроксокомплексов алюминия, позволяет регулировать степень насыщения целлюлозного темплата и, как следствие, размер, пористость и удельную поверхность получаемых волокон Al_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-01016_а). Экспериментальные исследования выполнены с использованием оборудования центров коллективного пользования ИГХТУ и "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В.** // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 32-35.
2. **Bunsell A.R., Berger M.H.** // J. Eur. Cer. Soc. 2000. V. 20. N 13. P. 2249 - 2260.

REFERENCES

1. **Grashchenkov D.V., Balinova Yu.A., Tinyakova E.V.** // Glass and Ceramics. 2012. V. 69. N 3. P. 130 - 133.
2. **Bunsell A.R., Berger M.H.** // J. Eur. Cer. Soc. 2000. V. 20. N 13. P. 2249 - 2260.

3. **Benítez-Guerrero M., Pérez-Maqueda L.A., Sánchez-Jiménez P.E., Pascual-Cosp J.** // Micropor. Mesopor. Mat. 2014. V. 185. P. 167-178.
4. **Zuo Ch., Li Q., Peng G., Xing G.** // Prog. Nat. Sci. 2011. V. 21. N 6. P. 455 - 459.
5. **Delbrücke T., Gouvêa R.A., Moreira M.L., Raubach C.W., Varela J.A., Longo E., Gonçalves M.R.** // J. Eur. Cer. Soc. 2013. V. 33. N 6. P. 1087 - 1092.
6. **Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л.** Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Минск: Навука и тэхника. 1991. 255 с.
7. **Frink C.B.** // J. Inorg. Chem. 1963. V. 2. N 3. P. 473 – 478.
8. **Gasey W.H., Phillips B.L., Furrer G.** // Rev. Mineral. Geochem. 2001. V. 44. N 1. P. 167 – 190.
9. **Akitt J.W., Elders J.M.** // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. N. 5. P. 1347 – 1355.
10. **Huang B., Bartholomew C.H., Woodfield B.F.** // Micropor. Mesopor. Mat. 2014. V. 183. P. 37. – 47.
11. **Бутман М.Ф., Кочкина Н.Е., Макаров В.В., Кнотько А.В.** // Письма о материалах. 2015. Т. 5. № 1. С. 61-66.
12. **Бутман М.Ф., Белозеров А.Г., Карасев Н.С., Кочкина Н.Е., Ходов И.А., Овчинников Н.Л.** // Российск. нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 9-10 С. 36 – 41.
13. **Majumdar A., Butola B.S., Srivastava A.** // Materials and Design. 2014. V. 54. P. 295 – 300.
14. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 12. С. 68-73.
15. **Kato M., Isogai A., Onabe F.** // J. Wood Sci. 2000. V. 46. N 4. P. 310 – 316.
16. **Фокина Л.Ю., Дубовый В.К., Чижов Г.И.** // Изв. вузов. Лесной журнал. 2002. № 3. С. 78 – 81.
17. **Жорин В.А., Киселев М.Р., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А.** // ВМС. Сер. А. 2010. Т. 52. № 8. С. 1444 – 1450.
18. **Zhao D., Daib Ya, Chena K., Sun Yu., Yang F., Chen K.** // J. Anal. Appl. Pyrol. 2013. V. 102. P. 114 – 123.
19. **Maschio L.J., Pereira P.H., Da Silva M.L.** // Carbohydr Polym. 2012. V. 89. N 3. P. 992 – 996.
20. **Dyakonov A.J., Grider D.A. Ihrig A.M.** // Journal of Fire Sciences. 1999. V. 17. N 6. P. 438 – 458.
21. **Barzegar-Bafrooei H., Ebadzadeh T.** // Adv. Powder Technol. 2011. V. 22. N 3. P. 366 – 369.

3. **Benítez-Guerrero M., Pérez-Maqueda L.A., Sánchez-Jiménez P.E., Pascual-Cosp J.** // Micropor. Mesopor. Mat. 2014. V. 185. P. 167-178.
4. **Zuo Ch., Li Q., Peng G., Xing G.** // Prog. Nat. Sci. 2011. V. 21. N 6. P. 455 - 459.
5. **Delbrücke T., Gouvêa R.A., Moreira M.L., Raubach C.W., Varela J.A., Longo E., Gonçalves M.R.** // J. Eur. Cer. Soc. 2013. V. 33. N 6. P. 1087 - 1092.
6. **Ermolenko I.N., Ul'anova T.M., Bityaz P.A., Fyodorova I.L.** Fibrous refractory ceramic materials. Minsk: Nauka i tekhnika. 1991. 255 p (in Russian).
7. **Frink C.B.** // J. Inorg. Chem. 1963. V. 2. N 3. P. 473 – 478.
8. **Gasey W.H., Phillips B.L., Furrer G.** // Rev. Mineral. Geochem. 2001. V. 44. N 1. P. 167 – 190.
9. **Akitt J.W., Elders J.M.** // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. N. 5. P. 1347 – 1355.
10. **Huang B., Bartholomew C.H., Woodfield B.F.** // Micropor. Mesopor. Mat. 2014. V. 183. P. 37. – 47.
11. **Butman M.F., Kochkina N.E., Makarov V.V., Knot'ko A.V.** // Pis'ma o materialakh. 2015. V. 5. N 1. P. 61-66 (in Russian).
12. **Butman M.F., Belozerov A.G., Karasev N.S., Kochkina N.E., Khodov I.A., Ovchinnikov N.L.** // Nanotechnologies in Russia. 2015. V. 9-10. P. 706 – 712.
13. **Majumdar A., Butola B.S., Srivastava A.** // Materials and Design. 2014. V. 54. P. 295 – 300.
14. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 12. C. 68-73 (in Russian).
15. **Kato M., Isogai A., Onabe F.** // J. Wood Sci. 2000. V. 46. N 4. P. 310 – 316.
16. **Fokina L.Yu. Dubovyi V.K., Chizhov G.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Lesnoiy Zhurnal. 2002. N 3. P. 78 – 81 (in Russian).
17. **Zhorin V.A., Kiselev M.R., Zelenetskiy A.N., Akopova T.A.** // Polymer Science. Series A. 2010. V. 52. N 8. P. 835 – 841.
18. **Zhao D., Daib Ya, Chena K., Sun Yu., Yang F., Chen K.** // J. Anal. Appl. Pyrol. 2013. V. 102. P. 114 – 123.
19. **Maschio L.J., Pereira P.H., Da Silva M.L.** // Carbohydr Polym. 2012. V. 89. N 3. P. 992 – 996.
20. **Dyakonov A.J., Grider D.A. Ihrig A.M.** // J. Fire Sciences. 1999. V. 17. N 6. P. 438 – 458.
21. **Barzegar-Bafrooei H., Ebadzadeh T.** // Adv. Powder Technol. 2011. V. 22. N 3. P. 366 – 369.

Поступила в редакцию 09.03.2016
Принята к опублиеованию 10.05.2016

Received 09.03.2016
Accepted 10.05.2016

Для цитирования:
Елесин М.А., Бердов Г.И. Исследование гидратации минералов портландцемента в известково-серном затворителе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 54-58.
For citation:
Elesin M.A., Berdov G.I. Hydration study of portland cement minerals in limy-sulfur tempere. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 54-58.

УДК 544.22

М.А. Елесин, Г.И. Бердов

Михаил Анатольевич Елесин, (✉)

Кафедра строительства и теплогазоводоснабжения, Норильский государственный индустриальный институт, ул. 50 лет Октября, 7, Норильск, Российская Федерация, 663310
E-mail: ema0674@mail.ru (✉)

Геннадий Ильич Бердов

Кафедра строительных материалов и специальных технологий, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, ул. Тургенева, 159, Новосибирск, Российская Федерация, 630008

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ МИНЕРАЛОВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В ИЗВЕСТКОВО-СЕРНОМ ЗАТВОРИТЕЛЕ

Исследовано взаимодействие минералов портландцемента: алита, белита, алюмоферрита с известково-серным затворителем. Установлено повышенное при гидратации минералов содержание SiO_2 в жидкой фазе, ускорение процесса гидратации. Прочность цементных материалов могла быть повышена на 20-40% при использовании такого затворителя с концентрацией серы до 180 г/л.

Ключевые слова: портландцемент, клинкерные минералы, алит, белит, алюмоферрит, редокс-потенциал, механическая прочность

M.A. Elesin, G.I. Berdov

Mikhail A. Elesin (✉)

Department of Building and Heat-Gas-Water Supply, Norilsk Industrial Institute, 50 years of October str., 7, Norilsk, 663310, Russia
E-mail: ema0674@mail.ru (✉)

Gennady I. Berdov

Department of Building Materials and Special Technologies, Novosibirsk State Architectural-Building University, Turgenev str., 159, Novosibirsk, 630008, Russia

HYDRATION STUDY OF PORTLAND CEMENT MINERALS IN LIMY-SULFUR TEMPERE

The interaction of minerals of the Portland cement (alit, belit, alyumoferrite) was studied with a limy-sulfur tempere. Higher SiO_2 content in a liquid phase was established at hydration as well as hydration process acceleration. The strength of cement materials could be increased by 20-40% at application of such tempere with sulfur concentration of 180 g/l.

Key words: Portland cement, clinker minerals, alit, belit, alumina ferrite, redox potential, mechanical strength

Для интенсификации процесса гидратации портландцемента и повышения прочности цементного камня используют различные добавки, в том числе введение электролитов [1, 2]. Из числа водорастворимых солей кальция к ним относится полисульфид, используемый для повышения прочности бетона [3-5].

Рекомендуемая добавка на основе полисульфида кальция, в сущности, является комплексной. Она представлена эквимолекулярной смесью в растворе полисульфида и тиосульфата кальция [6, 7]. Известково-серный затворитель (ИСЗ) образуется путем гидротермальной обработки элементной серы и гидроксида кальция. Ограниченность информации не позволяет в полной мире судить о механизме эффективности добавки в технологии портландцементных бетонов и растворов.

Целью исследования является установление особенности взаимодействия клинкерных минералов с известково-серным затворителем.

Важной особенностью известково-серного затворителя, содержащего ионы S_n^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, является его способность восстанавливать металлы, переводя их в состояние с низшей степенью окисления и, тем самым, вызывать деструкцию кристаллических решеток минералов [8, 9]. Облегчая растворение минералов, полисульфид кальция CaS_n, составляющий основу препарата ИСЗ, непосредственно не вступает в реакцию с ними, но под действием гидратационных процессов подвержен химическому превращению в тиосульфат CaS_2O_3. Стабилизация pH жидкой фазы на более низком уровне воздействует на гидратацию цемента, на состав и механизм формирования структуры цементного камня.

Вследствие низкой степени гидролиза полисульфида CaS_n величина pH известково-серного отвара, полученного при растворении порошковой серы в гидроксиде кальция при исчерпании последнего в реакции, находится на уровне 9,7-10,5. Редокс-потенциал такого раствора находится на уровне -600 мВ по водородной шкале, т.е. весьма значителен. При этом величина pH ИСЗ обусловлена низкой степенью гидролиза полисульфида CaS_n, а величина редокс-потенциала – наличием в ИСЗ полисульфид- и тиосульфат-ионов. Поскольку по ходу процесса тиосульфат активно взаимодействует с гидратирующимся алюминатом кальция, его концентрация в жидкой фазе стабилизируется на низком уровне. Конверсия полисульфида включает последовательность чередующихся циклов продуцирования его, при этом в каждом последующем цикле на более низком уровне его содержания в системе. Таких циклов конверсии насыщенного полисульфидом раствора до его следовых концентраций может быть 12-14. Поэтому при гидратации Eh-потенциал обусловлен преимущественно полисульфид-ионом.

Портландцемент представляет собой сложную многофазную систему. Основными фазами его являются силикаты (алит – $3CaO \cdot SiO_2$, белит – $2CaO \cdot SiO_2$) и алюминаты ($3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) кальция. В данной работе исследованы индивидуальные клинкерные минералы: алит, белит и алюмоферрит. Минералы получены с Подольского опытного завода. Их удельная поверхность составила около 3000 см^2/г.

Известково-серный затворитель получали взаимодействием элементной серы с нагретой до 95 °С суспензии $Ca(OH)_2$. Растворение элементной серы проводили до полного ее исчерпания в растворе. Содержание серы в ИСЗ составило 0,4-0,7 г/л. Водотвердое соотношение исследованных суспензий клинкерных минералов составляло 0,6.

Измерение редокс-потенциала Eh и водородного показателя pH осуществляли посредством, соответственно, платинового и стеклянного электродов, хлоридсеребряного электрода сравнения и иономера ЭВ-74. Концентрации кремния и алюминия в пробах определяли прямым фотоколориметрическим методом по ГОСТ 5382-91.

Опыты проводили в активном гидродинамическом режиме на границе твердой и жидкой фазы, обеспечиваемом при повышенном отношении Ж:Т механическим перемешиванием пропеллерной мешалкой (200 об/мин). Это позволяло поддерживать минеральную фракцию во взвешенном состоянии в виде однородной суспензии. Результаты опытов приведены на рис. 1-5.

При гидратации исследованных минералов наблюдается заметное снижение уровня pH в опытах с ИСЗ, по сравнению с водой несмотря на малые концентрации в затворителе полисульфида CaS_n (рис. 1).

Во всех случаях Eh-потенциал (рис. 2), измеряемый в момент начала перемешивания, находится в области максимальных отрицательных значений практически на уровне, соответствующем потенциалу исходного ИСЗ. С развитием гидратации и по мере исчерпания в жидкой фазе полисульфида CaS_n потенциал вырастает до уровня, характерного для системы «минерал – вода».

Для pH и Eh как в опытах с водой, так и с ИСЗ, за очередным пиком роста значения непременно следует спад. Такой характер поведения системы дает основание считать процесс с кинетической точки зрения протекающим в режиме автоколебания диффузионного сопротивления в гелевой оболочке с обратной связью по осмотиче-

скому давлению, возникающему вследствие нарастания у реакционной поверхности во внутренней зоне концентрации гидроксида $Ca(OH)_2$ и других продуктов протолиза.

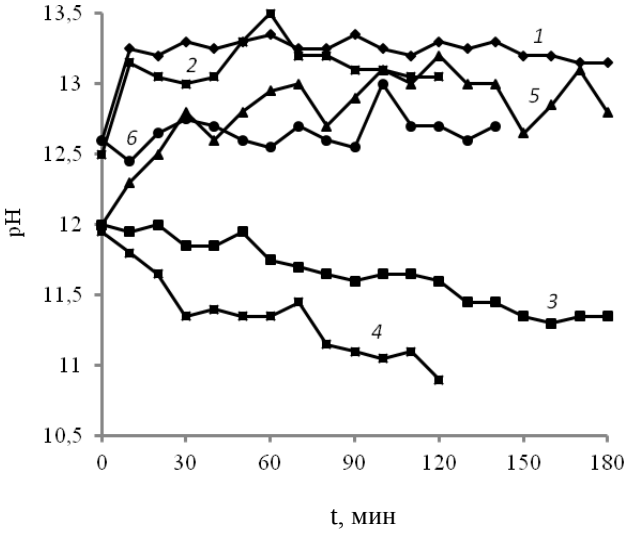


Рис. 1. Кривые стабилизации pH с течением гидратации компонентов портландцемента в зависимости от концентрации серы в затворителе: 1 – алит в воде; 2 – алит в ИСО ($C_{Sобщ}$ = 0,7 г/л); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСО ($C_{Sобщ}$ = 0,4 г/л); 5 – алюмоферрит в воде; 6 – алюмоферрит в ИСО ($C_{Sобщ}$ = 0,7 г/л)

Fig. 1. Curves of pH stabilization at Portland cement components at hydration depending on the concentration of sulfur in a mixture: 1 - alit in water; 2 - alit in ISO (C_{Sobsch} = 0.7 g/l); 3 - belit in water; 4 - belit in ISO (C_{Sobsch} = 0.4 g/l); 5 - alumina ferrite in water; 6 - alumina ferrite in ISO (C_{Sobsch} = 0.7 g/l)

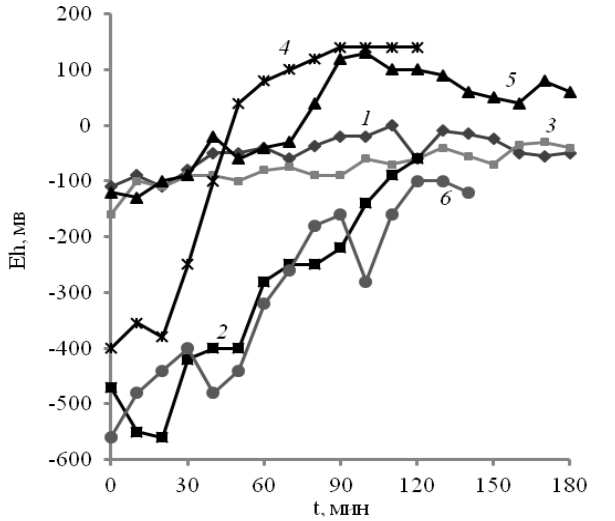


Рис. 2. Изменение редокс-потенциала E_h при гидратации минералов портландцемента с различной концентрацией серы в затворителе: 1 – алит в воде; 2 – алит в ИСЗ ($C_{Sобщ}$ = 0,7 г/л); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСЗ ($C_{Sобщ}$ = 0,4 г/л); 5 – алюмоферрит в воде; 6 – алюмоферрит в ИСЗ ($C_{Sобщ}$ = 0,7 г/л)

Fig. 2. Change in redox-potential, E_h, at hydration of minerals of Portland cement with various concentrations of sulfur in a tempere: 1 – alit in water; 2 – alit in an artificial satellite (C_{Sgen} = 0.7 g/l); 3 – belit in water; 4 – belit in an artificial satellite (C_{Sgen} = 0.4 g/l); 5 – aluminum ferrite in water; 6 – aluminum ferrite in an artificial satellite (C_{Sgen} = 0.7 g/l)

Такой механизм изменений легко улавливаемых потенциалометрических величин объясняет роль малых концентраций ИСЗ как добавки, улучшающей показатель степени гидратации клинкерных минералов.

Особенностью гидратации клинкерных минералов в ИСЗ является высокая (более чем на порядок числовых значений в сравнении с опытами без добавки) концентрация кремнезема в растворе (рис. 3). После 180 мин обработки алита в ИСЗ она составляет ~700 мг/л против 10-15 мг/л для случая без добавки ИСЗ, что соответствует 75% степени гидратации.

На рис. 4 показано накопление в жидкой фазе с течением гидратации продуктов протолиза алюмоферита (оксида алюминия кр. 1 и 2 и железа – кр. 3).

При гидратации алюмоферрита в ИСЗ наблюдается накопление высоких концентраций оксида железа в жидкой фазе, не характерное для случая гидратации его в воде. Железо в растворе обнаруживается в виде анионного тиосульфатного комплекса Fe(II).

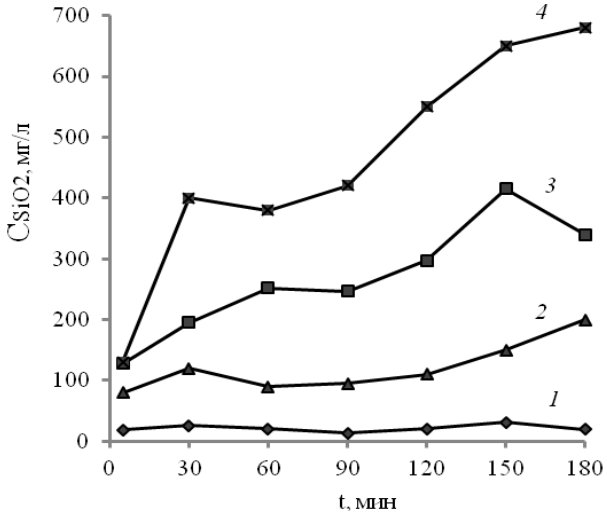


Рис. 3. Изменение концентрации кремнезема с течением гидратации компонентов портландцемента в ИСЗ: 1 – алит в воде; 2 – алит в ИСЗ ($C_{Sобщ}$ = 0,7 г/л); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСЗ ($C_{Sобщ}$ = 0,4 г/л)

Fig. 3. Change in concentration of silicon dioxide at hydration of components of Portland cement in an artificial satellite: 1 – alit in water; 2 – alit in an artificial satellite (C_{Sgen} = 0.7 g/l); 3 – belit in water; 4 – belit in an artificial satellite (C_{Sgen} = 0.4 g/l)

О характере взаимодействия полисульфида и тиосульфата кальция в общих чертах можно судить по кривым концентраций $S_{поли}$ и $S_{тио}$ при гидратации мономинеральных фракций. Так тиосульфатная сера легко усваивается до следовых концентраций при обработке фракции алюмоферрита, и с течением времени стабилизируется на

уровне исходных концентраций в случае с алитом и белитом (рис. 4, кр. 1, 2). Напротив, полисульфид CaS_n активно усваивается в системе с алитом и алюмоферритом (рис. 5, кр. 1, 3) и вялотекуще в случае с белитом (кр. 2).

Таким образом, влияние ИСЗ на процесс гидратации включает в себя различные аспекты физического и химического действия полисульфида кальция порознь и в сочетании с тиосульфатом, введенным в систему изначально и образующимся в качестве промежуточного продукта.

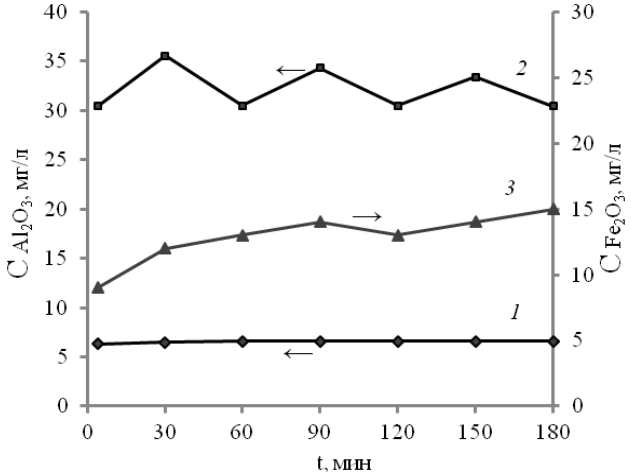


Рис. 4. Концентрация в жидкой среде оксидов алюминия и железа, гидратации алюмоферрита в воде и в известково-серном затворителе: 1 –в воде; 2,3 –в ИСЗ ($C_{Sобщ}$ = 0,7 г/л)
Fig. 4. Concentration in a liquid environment of oxides of aluminum and iron and hydration of aluminum ferrite in water and in a limy and sulfur tempere: 1 – in water; 2,3 – in artificial satellite (C_{Sgen} = 0.7 g/l)

Установленные особенности взаимодействия клинкерных минералов с известково-серным затворителем показывают возможность интенсификации гидратационного твердения портландцемента при его затворении ИСЗ. Это обеспечивает существенное увеличение прочности цементного камня и бетона при использовании ИСЗ (таблица). Состав исследуемых образцов бетона В40: вяжущее – 16,8%; щебень – 49,8%, песок – 25,5%, затворитель – 7,9%.

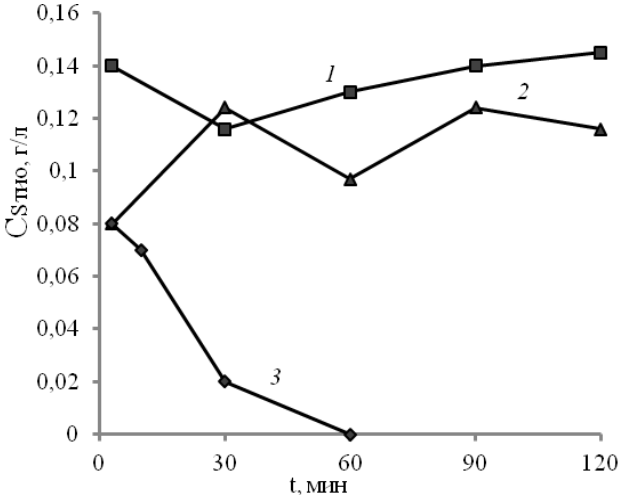


Рис. 5. Изменение концентрации в жидкой фазе тиосульфатной серы при гидратации клинкерных минералов в известково-серном затворителе: 1 – алит в ИСЗ ($C_{Sобщ}$ = 0,7 г/л); 2 –белит в ИСЗ ($C_{Sобщ}$ = 0,4 г/л); 3 – алюмоферрит в ИСЗ ($C_{Sобщ}$ = 0,7 г/л)
Fig. 5. Change in concentration in a liquid phase of tiosulfate sulfur at hydration of brick minerals in a limy and sulfur tempere: 1 – alit in an artificial satellite (C_{Sgen} = 0.7 g/l); 2 – belit in an artificial satellite (C_{Sgen} = 0.4 g/l); 3 - aluminum ferrite in an artificial satellite (C_{Sgen} = 0.7 g/l)

Таблица

Прочность при сжатии образцов цементного камня и бетона, полученных с использованием ИСЗ
Table. **Strenght at compression of samples of cement stone and concrete obtained with artificial satellite using**

Образец	Ж/Ц	Начало схватывания, ч:мин	Конец схватывания, ч:мин	$R_{сж}$ МПа, через		
				3 сут	7 сут	28 сут
Цементный камень	Затворитель - вода (контрольный опыт)					
	0,25	2:30	3:42	25,3	38,1	60,4
	Затворитель – ИСО (180 г/л)					
	0,40	2:25	3:30	44,0	55,6	78,6
Бетон В40	Затворитель - вода (контрольный опыт)					
	0,40	2:45	3:45	10,5	20,9	38,8
	Затворитель – ИСО (180 г/л)					
	0,40	2:10	3:10	23,7	34,6	54,2

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гувалов А.А.** // Техника и технология силикатов. 2011. Т. 18. № 3. С. 24–27.
2. **Spitatos N., Page M., Mailva nam N.** Superplasticizers for concrete: fundamentals, technology and practice. Quebec. Canada. 2006. 322 p.
3. Патент США 4193811. C04B7/02. Опубл. 18.03.1980. № 4. С.12-14.
4. Патент США 4198245. C04B7/02. Опубл. 15.04.81. № 5. С.10-12.

REFERENCES

1. **Guvalov A.A.** // Tekhnika i tekhnologiya silikatov. 2011. V. 18. N 3. P. 24-27 (in Russian).
2. **Spitatos N., Page M., Mailva nam N.** Superplasticizers for concrete: fundamentals, technology and practice. Quebec. Canada. 2006. 322 p.
3. US Patent 4193811 USA. C04B7/02.Publish. 18.03.1980. N 4. P. 12-14.
4. US Patent 4198245. C04B7/02. Publish. 15.04.81. N 5. P. 10-12.

5. Патент США 4193809. C04B7/02 Опубл. 18.03.82. № 4. С. 20-22.
6. **Елесин М.А.** // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. Вып. 6. С. 1069-1072.
7. **Елесин М.А., Павлов А.В., Бердов Г.И., Машкин Н.А., Оглезнева И.М.** // Журн. прикл. химия. 2002. Т. 75. Вып. 6. С. 903-907.
8. **Ботвиньева И.П., Низамутдинов А.Р., Умнова Е.В., Елесин М.А.** // Вестн. гражданских инженеров. 2013. №2 (37). С. 141-146.
9. **Машкин Н.А. Елесин М.А., Низамутдинов А.Р., Ботвиньева И.П.** // Изв. вузов. Строительство. 2013. № 6. С. 16-21.

5. US Patent 4193809. C04B7/02. Publish. 18.03.82. N 4. P. 20-22.
6. **Elesin M.A.** // Zhurn. Prikl. Khim. 1996. V. 69. N 6. P. 1069-1072 (in Russia).
7. **Elesin M.A., Pavlov A.V., Berdov G.I., Mashkin N.A., Oglezneva I.M.** // Zhurn. Prikl. Khim. 2002. V. 75. N 6. P. 903-907 (in Russian).
8. **Botvinyeva I.P., Nizamutdinov A.R., Umnova E.V., Elesin M.A.** // Vestn. Grazhdanskikh Inzhenerov. 2013. N 2 (37). P. 141-146 (in Russian).
9. **Mashkin N.A., Elesin M.A., Nizamutdinov A.R., Botvinyeva I.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Stroitelstvo. 2013.
N 6. P. 16-21 (in Russian).

Поступила в редакцию 29.09.2014
Принята к опублиеованию 12.01.2016

Received 29.09.2014
Accepted 12.01.2016

Для цитирования:
Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Гришина Ю.Н., Силантьева А.Д. Изучение процесса очистки растительного масла с применением розовой глины. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 59-64.
For citation:
Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Grishina Yu.N., Silantieva A.D. Study of purification process of vegetable oil by pink clay. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 59-64.

УДК 665.109:54.549

П.Б. Разговоров, Р.С. Нагорнов, Ю.Н. Гришина, А.Д. Силантьева

Павел Борисович Разговоров (✉), Роман Сергеевич Нагорнов, Юлия Николаевна Гришина, Анна Дмитриевна Силантьева

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, ул. Жиделёва, 1, Иваново, Российская Федерация, 153002
E-mail: razgovorov@isuct.ru (✉), postalbox@mail.ru, julia16a@mail.ru, anya.silanteva@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ РОЗОВОЙ ГЛИНЫ

Изучен фазовый состав природной розовой глины и проведены исследования по изменению ее сорбционных свойств в отношении примесных ингредиентов горчичного масла при обработке раствором щавелевой кислоты и щелочным агентом – содой. Показано, что кислотно-щелочная активация природного материала способствует созданию на его поверхности новых центров, действие которых положительно сказывается на процессе очистки маслосодержащей среды от избыточных жирных кислот, перекисных соединений и практически не влияет на степень извлечения каротиноидов.

Ключевые слова: розовая глина, активация, щавелевая кислота, сода, горчичное масло

P.B. Razgovorov, R.S. Nagornov, Yu.N. Grishina, A.D. Silantieva

Pavel B. Razgovorov (✉), Roman S. Nagornov, Yuliya N. Grishina, Anna D. Silanteva

Departament of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Zhidelyova str., 1, Ivanovo, Russia, 153002
E-mail: razgovorov@isuct.ru (✉), postalbox@mail.ru, julia16a@mail.ru, anya.silanteva@gmail.com

STUDY OF PURIFICATION PROCESS OF VEGETABLE OIL BY PINK CLAY

The phase composition of natural pink clay was studied and influence of sorption properties on purification of mustard oil was investigated. The clay was activated by treatment with oxalic acid and sodium carbonate before using. The acid-base activation of natural material was shown to promote the creation of the new centers on its surface. The new materials demonstrated a positive effect on the oil purification process from fatty acids, peroxide compounds and no effect on the concentrations of carotenoids.

Key words: pink clay, activation, oxalic acid, sodium carbonate, mustard oil

ВВЕДЕНИЕ

Для выделения примесных соединений из растительных масел используют природные [1-4] и активированные алюмосиликатные материалы [5-7]. Ранее в [3] представлены сведения о возможности применения для очистки льняного масла голубой глины (ООО НПФ «МедикоМед», Москва), включающей в качестве породообразующих веществ монтмориллонит, каолинит и кварц. В настоящей работе представлена попытка применить розовую глину для обработки иной маслосодержащей среды, включающей горчичное масло с преобладанием в составе последнего глицеридов эруковой кислоты. Как известно [8-10], минералогический [8, 9] и особенно химический состав материалов, введенных в растительные масла [9, 10], оказывают существенное влияние на степень извлечения из последних свободных жирных кислот (СЖК), перекисных соединений (ПС) и компонентов пигментного комплекса. Поэтому актуальной представляется задача обнаружить зависимость между специфическим химическим составом предлагаемого алюмосиликатного материала и свойствами очищаемой среды, что вносит вклад в развитие теории гетерогенных процессов на границе «твердое тело – жидкость», связанных с сорбцией примесных ингредиентов маслосодержащих сред на предварительно активированной поверхности глинистых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для активации порошка розовой глины использовали щавелевую кислоту (ЩК, 6%-й раствор), а также техническую соду (дополнительно к раствору, при отношении Т:Ж = 1:10). Полученную смесь выдерживали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 100-110°С и измельчали в агатовой ступке.

Дифрактограммы для высушенных (порошковых) материалов – природной и активированной розовой глины (ООО НПФ «Медикомед», Москва) снимали на аппарате Bruker D8 Advance (Германия) с использованием эффективного угла рассеяния рентгеновских лучей (CuKα-излучение, λ = 1,5406 Å) 10-70° со скоростью 1 град/мин Расчет межплоскостных расстояний (r, Å) в соответствии с пиками на полученных снимках производили с помощью программы Eva, включенной в стандартный пакет Приложений к указанному прибору.

Методическая часть эксперимента, связанная с получением pK спектров образцов природной и активированной розовой глины, сводилась к тому, что 1 г предварительно подготовленного материала вносили в 100 мл дистиллированной воды и по истечении 3-5 мин, при постоянном перемешивании, фиксировали начальное значение pH 1%-й суспензии на приборе «Мультитест ИПЛ-311». Добавляли 0,1 н. соляную кислоту – до тех пор, пока pH не достигало значения 2,0-2,5. Аликвоту титровали с использованием 0,1 н. гидроксида калия и определяли в соответствующих точках титрования количество ионов водорода, переходящих в фазу субстрата (в расчете на 1 г) [11]:

$$N_b(pH) = \frac{(C_{HCl}V_0 - C_{KOH}V) - [H^+](V_0 + V)}{m}, \qquad (1)$$

где C_{HCl} – молярная концентрация HCl в исходном растворе субстрата; V_0 – объем аликвоты, мл; C_{KOH} – молярная концентрация добавляемого титранта; V – объем добавляемого титранта, мл; $[H^+]$ – концентрация ионов водорода при данном значении pH; m – масса субстрата в аликвоте, г.

После построения кривых титрования поверхности природных и активированных глин путем компьютерной обработки в программе Origin получали гистограмму, на которой величина столбцов пропорциональна концентрации (мольной доле q_i) активных центров на поверхности алюмосиликатного сорбента при определенном значении pK.

Инфракрасные (ИК) спектры для природных и активированных образцов порошкообразной розовой глины в виде таблеток с бромистым калием снимали в диапазоне волновых чисел 4000-400 $см^{-1}$ на приборе Avatar 360 FT-IR ESP. Элементный анализ осуществляли с использованием аппарата Analyzer Flash EA 1112 (Италия).

Для оценки сорбционной активности природные и активированные образцы розовой глины (1,0 мас.%, или 9-10 г/л) вводили в нерафинированное горчичное масло (исходная кислотность 3,25 мг КОН/г), перемешивали при комнатной температуре в течение 1-5 ч, отделяли жидкую фазу фильтрованием; определяли кислотное (к.ч.), перекисное (п.ч.) и цветное числа (ц.ч.) очищенного растительного масла и степень выделения из него каротиноидов с использованием спектрофотометра Shimadzu -UV-1800 (Япония) в диапазоне длин волн 400-500 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы для образцов природной розовой глины и таковой, активированной ЩК, представлены на рис. 1а и б. Как видно из рис. 1а, состав природной розовой глины включает, в основном, кварц (выраженные рефлексы в области 2Θ = 26,6 и 20,8 град.) и монтмориллонит (рефлексы при 2Θ = 19,8; 34,9; 42,4 град.); примесными компонентами являются гётит – соединения

FeO(OH) и Fe_2O_3, придающий отмученному и высушенному порошку специфический розовый оттенок (2Θ = 36,5 град.), сапонит (четкий рефлекс при 2Θ = 39,4 град.) и каолинит (2Θ = 12,4 град.). Можно полагать, что ингредиент сапонит оказывает положительное влияние на сорбцию жирных кислот при водородном показателе 1%-й водной дисперсии природного материала, равном 6,5.

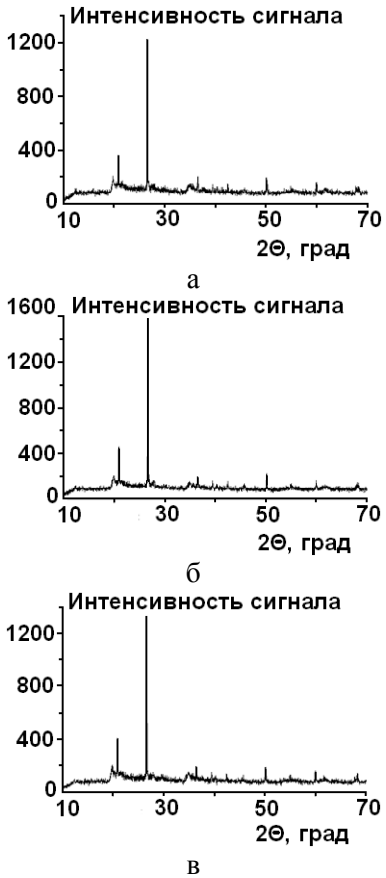


Рис. 1. Дифрактограммы для образца природной розовой глины (а), и образцов, активированных ЩК (б), а также ЩК и содой (в)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the samples of natural (a) and activated (б, в) pink clay; б – the sample was activated by oxalic acid (6% solution); в – the sample was activated by oxalic acid (6% solution) and sodium carbonate (1:10)

Как видно из дифрактограммы, представленной на рис. 1б, и результатов расшифровки, приведенных в таблице, при обработке ЩК природного материала глины наблюдается существенное усиление сигналов, отвечающих за присутствие в составе породообразующего минерала кварца при одновременном снижении интенсивности рефлексов монтмориллонита, примесного каолинита и ослабления позиций гётита. В результате небольшого подрастворения кристаллического каркаса органической кислотой происходит вымывание в раствор катионов Fe (II, III) и ионов алюминия из остова природного сорбента. Последующая щелочная активация материала приводит к дальнейшей утрате слабого положения каолинита (рис. 1в) и преобразованию рефлексов монтмориллонита за счет внесения ионов натрия с содой (таблица). Следует также отметить сохранение и даже некоторое усиление на общем фоне рефлекса примесного сапонита при кислотной и кислотно-щелочной активации природного материала (таблица).

Таблица

Расшифровка сигналов дифрактограмм для образцов природной и активированной розовой глины (ООО НПФ «МедикоМед»)

***Table.* The interpretation of experimental X-ray data of the samples of the natural and activated pink clay ("MedikoMed", Moscow)**

Материал	2Θ, град.	r, Å	I сигнала, имп./с	Породообразующий минерал
Природная розовая глина (ООО НПФ «МедикоМед»)	20,8; 26,6; 50,1; 59,9	4,26; 3,34; 1,82; 1,54	359; 1227; 192; 161	Кварц
	19,8; 34,9; 42,4; 54,8; 68,1	4,47; 2,57; 2,13; 1,67; 1,38	205; 147; 146; 132; 128	Монтмориллонит
	36,5	2,45	202	Гётит
	39,4	2,28	143	Сапонит
	12,4	7,14	116	Каолинит
Розовая глина, активированная ЩК (6%-й р-р)	20,9; 26,6; 50,1; 59,9	4,25; 3,35; 1,82; 1,54	379; 1376; 218; 156	Кварц
	19,8; 34,9; 42,4; 54,8; 68,1	4,47; 2,57; 2,13; 1,67; 1,38	185; 155; 135; 128; 146	Монтмориллонит
	36,5	2,46	180	Гётит
	39,5	2,28	177	Сапонит
	12,4	7,11	105	Каолинит
Розовая глина, активированная ЩК и содой (1:10)	20,8; 26,6; 50,1; 59,94	4,25; 3,34; 1,82; 1,54	408; 1327; 189; 164	Кварц (SiO_2)
	19,8; 34,9; 42,4; 54,9; 68,1	4,48; 2,57; 2,13; 1,67; 1,38	199; 159; 133; 121; 127	Монтмориллонит
	36,59	2,46	199	Гётит
	39,5	2,28	150	Сапонит
	12,4	7,11	103	Каолинит

О состоянии поверхности природных и активированных образцов на базе розовой глины судили на основании анализа данных рК спектро-

метрии и инфракрасной спектроскопии. Наличие для природного образца достаточно интенсивных линий в области pK 8,7-9,3 указывает на присутствие в нем алюмокислородных и магний-кислородных октаэдрических структур (сапонит, каолинит). Их вершинные OH-группы играют роль основных бренстедовских центров. Для pK спектра, представленного на рис. 2б, характерно появление новых линий в области 2,2-2,6, а также 5,0-5,2 (гидратная вода) и, напротив, снижение мольной доли активных центров при 8,0-9,2 (алюмокислородные октаэдры каолинита). Возрастание доли кислотных центров происходит в результате взаимодействия со ЩК основных протоноакцепторных центров Бренстеда на поверхности алюмосиликата; контакт с электронной оболочкой карбонильного кислорода COOH-групп не вызывает сомнения. Можно предполагать и небольшое расклинивающее воздействие растворов кислоты на порошок. Подтверждением являются данные по весьма слабому увеличению межплоскостных расстояний в слоях породообразующих веществ (в первую очередь, гётита), а также результаты элементного анализа получаемых органоминеральных образцов. Согласно последним, содержание атомарного углерода в образце, обработанном 6%-м раствором ЩК (Т:Ж = 1:1), возрастает более чем вдвое и составляет 1,1 мас.%, что, в принципе, не противоречит данным теоретических расчетов. В ИК спектре для образца, активированного ЩК (рис. 3, кр. 2), наблюдается заметное снижение интенсивности полос в диапазоне волновых чисел 3700-3620 см$^{-1}$, отвечающих синфазным валентным колебаниям поверхностных OH-групп. Кроме того, на рис. 3, кр. 2 просматривается уширение полосы вблизи 1644 см$^{-1}$, связанной с колебаниями «привитой» к поверхности карбоксильной группы. Сдвиг пика в длинноволновую область (3423 см$^{-1}$) следует интерпретировать с позиции некоторого уменьшения содержания катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} в структуре монтмориллонита и других примесных веществ, как следствие воздействия 6%-го раствора ЩК на остов минеральных веществ. Эти данные согласуются с результатами анализа дифрактограмм, по которым при обработке природного образца 6%-м раствором ЩК более чем на 10% возрастает интенсивность сигнала при 2Θ = 26,6 град. (межплоскостное расстояние 3,34 Å, отвечает породообразующему минералу кварцу).

Появление на рис. 3, кр. 3 полосы в области 1560 см$^{-1}$ указывает на высокую степень ионизации группы C=O карбоксила, вызванную введением ионов натрия с содой при кислотно-щелочной активации природного образца. В результате этого

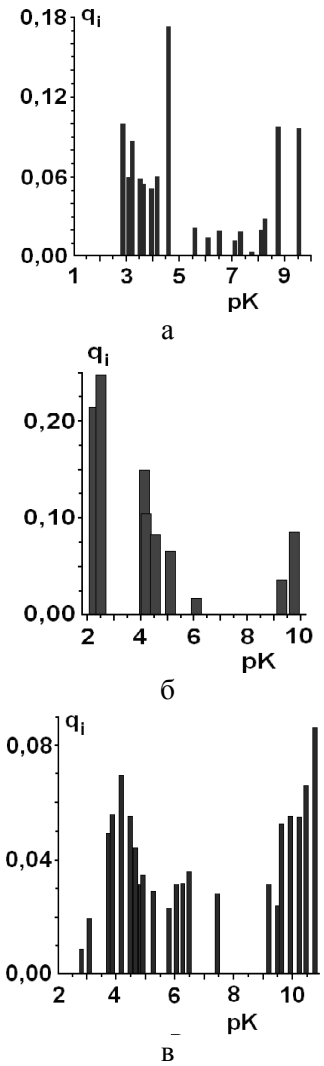


Рис. 2. pK Спектры для образцов природной (а) и активированной (б, в) розовой глины (ООО НПФ «МедикоМед», Москва): б – образец обработан ЩК (6% р-р, Т:Ж = 1:1); в – образец последовательно обработан ЩК (6%-й р-р) и содой
Fig. 2. pK spectra of natural (a) and activated (б, в) pink clay sample: б – the sample was activated by oxalic acid (6% solution, 1: 1); в – the sample was activated by oxalic acid (6% solution) and sodium carbonate

процесса наблюдается рост общего содержания активных центров в области pK 2-4 на фоне заметного увеличения концентрации таковых в диапазоне 9,5-11,0 (рис. 2в). Полосу же вблизи 1430 см$^{-1}$ можно трактовать двояко. Очевидно, возрастает роль карбонатной составляющей в активированной системе (содержание углерода, согласно данным элементного анализа, повышается до 2,13 мас.%). С другой стороны, по наличию указанной полосы можно судить о возмущении гидроксила группы Si-OH в тетраэдрических позициях для породообразующего кварца и других примесных минералов. Также, по данным ИК спектроскопии, в образованной структуре изменяется доля полимерной гидратной воды.

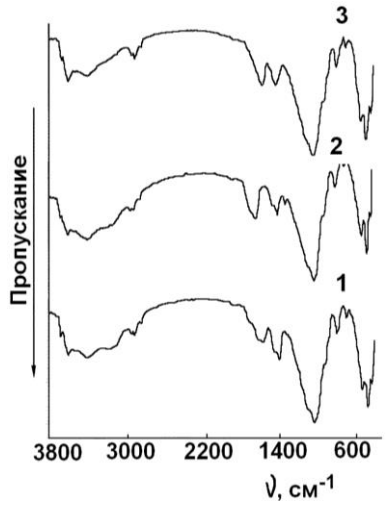


Рис. 3. Инфракрасные спектры природной розовой глины (1) и таковой после обработки ЩК (2) и кислотно-щелочной активации ЩК и содой (3) при температуре 20 ºС
Fig. 3. IR spectra of natural pink clay (1) and after treatment with oxalic acid (2) and acid-base activation (3) at room temperature

Результаты по выделению СЖК из горчичного масла в присутствии порошковой розовой глины, активированной ЩК и подвергнутой кислотно-щелочной активации, представлены на рис. 4а (кр. 2, 3 соответственно). Из рис. 4а вытекает, что эффективная сорбция СЖК протекает уже в течение 1-2 ч. Сопоставление с данными сорбции на природной розовой глине (рис. 4а, кр. 1) показывает, что кислотная активация материала (6%-й р-р ЩК, Т:Ж = 1:1) за счет эффекта повышения пористости, приводит к некоторому усилению (≈ на 15%) сорбционных свойств в отношении примесных СЖК в нерафинированном горчичном масле. При последовательном осуществлении кислотно-основной обработки природного образца, где в качестве щелочного агента выступает техническая сода (рис. 4а, кр. 3), степень очистки нерафинированного горчичного масла от СЖК повышается уже более чем на 20%. В пользу применения указанного способа подготовки сорбента свидетельствуют также данные рис. 4б: адсорбция примесных перекисных соединений горчичного масла достигает ≈ 0,30 ммоль активного кислорода в пересчете на грамм сорбента. В то же время из анализа кривых 1-3 на рис. 4в видно, что активация природного материала практически не сказывается на степени извлечения из маслосодержащей среды каротиноидов, которая поддерживается на уровне ≈ 20 мг/г сорбента. При расходе 10 г/л как природного, так и активированного указанными способами сорбента цветное число очищенного горчичного масла, отвечающее за общую концентрацию компонентов пигментного комплекса, снижается лишь на 3-5 ед. в пересчете на свободный йод.

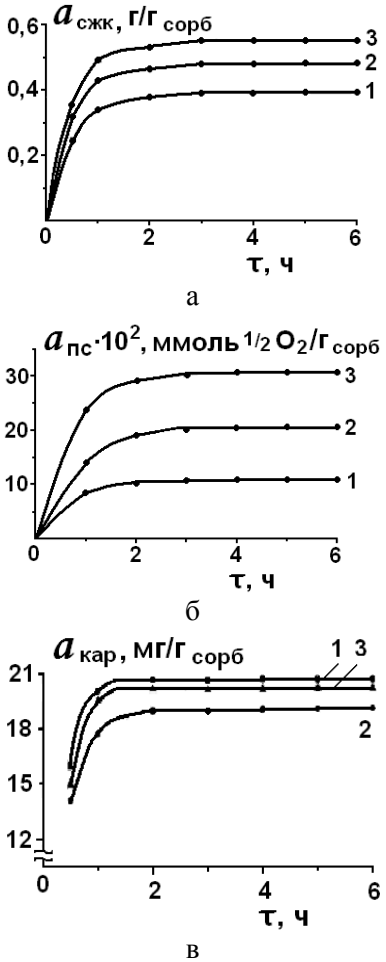


Рис. 4. Адсорбция свободных жирных кислот (а), перекисных соединений (б) и каротиноидов (в) горчичного масла на образцах природной (1) и активированной (2, 3) розовой глины. 2 – образец активирован ЩК (6%-й р-р); 3 – образец активирован по схеме «раствор ЩК – сода»
Fig. 4. Adsorption of free fatty acids (a), peroxide compounds (б) and carotenoids (в) from mustard oil on natural (1) and activated (2, 3) pink clay. 2 – the sample was activated by oxalic acid (6% solution); 3 – the sample was activated on the scheme «oxalic acid – sodium carbonate»

ЛИТЕРАТУРА

1. **Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Козлов В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 34-37.
2. **Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В.** // Химия растит. сырья. 2007. № 4. С. 111-116.
3. **Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 72-75.

REFERENCES

1. **Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Kozlov V.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 1. P. 34-37 (in Russian).
2. **Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Prokofiev V.Yu., Smirnov K.V.** // Khimiya rastitelnogo syriya. 2007. V. 4. N 6. P. 111-116 (in Russian).

4. **Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Смирнов К.В., Макаров С.В., Разговорова И.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 49-53.
5. **Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Разговорова М.П.** // Химия растительного сырья. 2013. № 2. С. 207-212.
6. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Ильин А.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 65-69.
7. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П., Шушкина Е.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 56-59.
8. **Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Смирнова Е.А., Разговорова М.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 8. С. 63-66.
9. **Разговоров П.Б.** Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов. Дис. … д.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2008. 357 с.
10. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б.** // Химия растит. сырья. 2010. № 2. С. 159-164.
11. **Рязанов М.А., Дудкин Б.Н.** // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 831.

3. **Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Razgovorova M.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 12. P. 72-75 (in Russian).
4. **Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Smirnov K.V., Makarov S.V., Razgovorova I.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 2. P. 49-53 (in Russian).
5. **Razgovorov P.B., Prokofiev V.Yu., Razgovorova M.P.** // Khimiya rastitelnogo syriya. 2013. N 2. P. 207-212 (in Russian).
6. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Zakharov O.N., Il'in A.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 65-69 (in Russian).
7. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Il'in A.P., Shushkina E.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 56-59 (in Russian).
8. **Nagornov R.S., Razgovorov P.B., Smirnova E.A., Razgovorova M.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 8. P. 63-66 (in Russian).
9. **Razgovorov P.B.** Scientific bases of creation of the composite materials from technical and natural silicates. Dissertation for doctor degree on technical scienses. Ivanovo. ISUCT. 2008. 357 p. (in Russian).
10. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B.** // Khimiya rastitelnogo syriya. 2010. N 2. P. 159-164 (in Russian).
11. **Ryazanov M.A., Dudkin B.N.** // Kolloid. Zhurn. 2003. V. 65. N 6. P. 831.

Поступила в редакцию 25.02.2016
Принята к опублиеованию 04.05.2016

Received 25.02.2016
Accepted 04.05.2016

Для цитирования:
Жуков А.Б., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П. Окисление метанола до формальдегида в промышленных условиях с использованием различных железомолибденовых катализаторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 65-71.

For citation:
Zhukov A.B., Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Il'in A.P. Oxidation of methanol to formaldehyde at industrial conditions using various iron-molybdenum catalysts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 65-71.

УДК: 66.023.2; 669.094.3.097

А.Б. Жуков, Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин

Анатолий Борисович Жуков, Руслан Николаевич Румянцев (✉), Александр Александрович Ильин, Александр Павлович Ильин

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский проспект, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: rnr86@ya.ru (✉)

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА ДО ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ЖЕЛЕЗОМОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Проведен сравнительный анализ результатов эксплуатации двух железомолибденовых катализаторов зарубежного производства F-1 и F-2 на промышленном крупнотоннажном агрегате синтеза формальдегида, состоящем из двух трубчатых реакторов, соединенных по последовательной схеме. Приведены варианты загрузки катализаторов и выполнен анализ данных по движению «горячей точки» по слою катализатора за период полугодовой работы реакторов. Исследованы закономерности изменения активности и селективности рассматриваемых катализаторов в начале и конце периода работы.

Ключевые слова: метанол, формальдегид, железомолибденовый катализатор, активность, селективность, трубчатый реактор

A.B. Zhukov, R.N. Rumyantsev, A.A. Il'in, A.P. Il'in

Anatoliy B. Zhukov, Ruslan R. Rumyantsev (✉), Aleksandr A. Il'yin, Aleksandr P. Il'in

Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000
e-mail: rnr86@ya.ru (✉)

OXIDATION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE AT INDUSTRIAL CONDITIONS USING VARIOUS IRON-MOLYBDENUM CATALYSTS

The comparative analysis of operation results of two iron-molybdenum catalysts of foreign production F-1 and F-2 on an industrial large-capacity formaldehyde synthesis unit, consisting of two tubular reactors connected in series, was carried out. Variants of catalysts loading were presented and analysis of data on "hot spot" movement on the catalyst layer of the semi-annual period of reactors operation was carried out. The regularities of changes in the activity and selectivity of catalysts under consideration were examined at the beginning and end of the operation period.

Key words: methanol, formaldehyde, iron-molybdenum catalyst, activity, selectivity, tubular reactor

ВВЕДЕНИЕ

Формальдегид широко применяется для производства формальдегидных смол, пластмасс, синтетических волокон, взрывчатых веществ, лекарственных препаратов [1, 2]. Мировое производство формальдегида превышает 7 млн.т/год. Первым катализатором окисления метанола до формальдегида была металлическая медь, на которой производство формальдегида в Германии было освоено еще в 1890 г. В настоящее время формальдегид получают окислением метанола на серебряных катализаторах при температуре 600-720 °С или в избытке воздуха на железомолибденовых контактах при температуре 250-400 °С [2]. Разработан также процесс дегидрирования метанола на медьцинкселеновом катализаторе при 600 °С в присутствии воздуха, который в виду недостаточно высокой степени превращения и селективности в промышленности не реализован [3]. Выход формальдегида на Fe-Mo катализаторах выше, чем на серебряных, однако, данные контакты загружаются в более сложный в исполнении аппарат и требуют более частой замены [1, 4]. При производстве формальдегида на железомолибденовом катализаторе концентрация метанола в воздухе составляет 6-9%, а конверсия достигает 98-99%. Катализатором является молибдат железа $Fe_2(MoO_4)_3$ с избытком MoO_3. Возможно применение модифицирующих добавок, например, $CoMoO_4$, $NiMoO_4$, $MgMoO_4$, K_2MoO_4, Cr_2O_3, которые стабилизируют структуру молибдата железа [5-9]. Окисление метанола в формальдегид проводят в аппаратах специальной конструкции, наиболее распространенным типом которых являются трубчатые реакторы. Процесс отличается высокой экзотермичностью и осуществляется при концентрации метанола ниже нижнего предела взрываемости смеси метанол – воздух. Фирмой «Perstorp Formox» построено в мире более 100 установок, мощностью от 160 до 1360 т/сут на которых производится более 25% всего мирового объема производства [12]. Крупными производителями железомолибденовых катализаторов являются зарубежные фирмы Haldor Topsoe (Дания), Sud-Chemie (Германия), Perstorp (Швеция) и др. В связи с нестабильностью мировых рынков, проблемами импортозамещения появляется целесообразность создания новых катализаторов и модернизации отечественных технологических процессов их производства. Анализ литературных данных показывает, что вопросам научных основ приготовления Fe-Mo катализаторов посвящено достаточное количество исследований [5-11]. Однако, публикаций, касающихся эксплуатации различных железомолибденовых катализаторов в промышленных условиях, недостаточно [12].

Целью данной работы является исследование процесса синтеза формальдегида в промышленных условиях на двух зарубежных катализаторах и получение данных по их активности и селективности в сопоставимых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе выполнен сравнительный анализ результатов эксплуатации двух железомолибденовых катализаторов зарубежного производства *F-1* и *F-2* на промышленном крупнотоннажном агрегате синтеза формальдегида, упрощенная схема которого представлена на рис. 1.

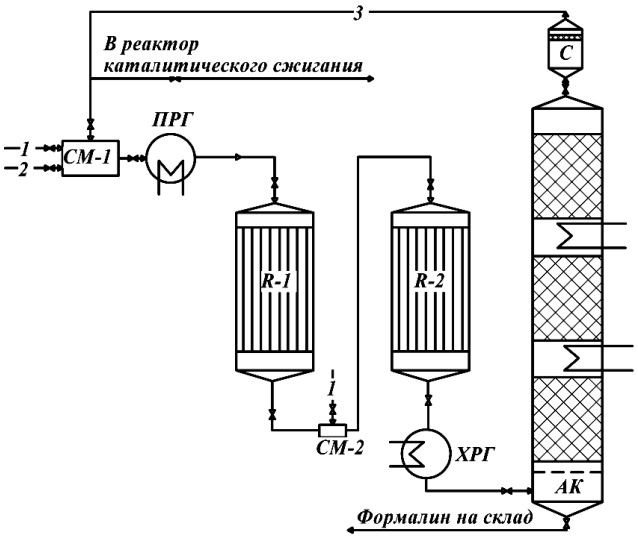


Рис. 1. Технологическая схема производства формалина: *1* – метанол газообразный, *2* – воздух, *3* – рециркуляционный газ, *СМ-1,2* – смесители, *ПРГ* (*ХРГ*) – подогреватель (холодильник) реакционного газа, *АК* – абсорбционная колонна, *С* – сепаратор, *R-1, R-2* – реакторы
Fig. 1. Technological scheme of formalin production: 1-gaseous methanol, 2-air, 3-recycle gas, CM - 1,2-mixers, ПРГ (ХРГ) - heater (refrigerator) of the reaction gas, AK-absorption column, C-separator, *R-1, R-2* – reactors

Агрегат состоит из 2-х трубчатых реакторов, соединенных по последовательной схеме. Реакционная смесь, состоящая из циркуляционного газа и паров метанола, подогревается в подогревателе *ПРГ* до температуры 180-220 °С и поступает в трубчатое пространство реактора *R-1*. Реактор *R-1* представляет собой кожухотрубный аппарат, внутри которого около восьми тысяч трубок размером 25,4×1270 мм. В трубах загружен железомолибденовый катализатор, в межтрубном пространстве – теплоноситель (масло). Поток газа на выходе из реактора с температурой 260-310 °С смешивается со вторым потоком метанола, охлаждается до температуры 160 °С и поступает в

трубчатый реактор *R-2*. Температура в обоих реакторах не должна превышать 400 °С.

Изменение температуры в зоне реакции в аппаратах *R-1* и *R-2* фиксировалось при помощи термопар, установленных на девяти уровнях катализаторного слоя. Катализатор, загруженный в реактор, изготовлен в форме кольца с наружным диаметром 4,5-5 мм и внутренним – 2-2,5 мм. Анализ состава газовых смесей осуществлялся с помощью хроматографического метода. Исследования проводились на катализаторах зарубежного производства *F-1* и *F-2*, в течение 6 месяцев каждый. Испытания активности катализаторов *F-1* и *F-2* в реакции паровой конверсии монооксида углерода проводили на лабораторной установке проточного типа. Катализатор фракции 0,5-0,25 мм загружали в реактор, в который подавали реакционную газовую смесь состава $CO:CO_2:H_2O:H_2$ = = 6,3:2,7:40:50 объемная скорость газа 17000 $ч^{-1}$. ИК спектры образцов получены на ИК-Фурье спектрометре Bruker Optics по методу многократного неполного внутреннего отражения (МНПВО).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе окисления метанола в формальдегид на оксидном Fe-Mo катализаторе преимущественно протекают три экзотермические реакции [1, 2, 12]:

$$CH_3OH+0,5O_2 = CH_2O+H_2O \quad (1)$$

$$CH_2O+0,5O_2=CO+ H_2O \quad (2)$$

$$CH_3OH+O_2=CO+2H_2O \quad (3)$$

Высокий экзотермический эффект реакции окисления метанола и обеспечение условий безопасной эксплуатации катализатора обусловливает необходимость реализации процесса в трубчатых реакторах с отводом реакционного тепла с помощью высокотемпературного органического теплоносителя (ВОТ), циркулирующего в межтрубном пространстве. С целью регулирования температурного режима в слое катализатора используют различные варианты его разбавления керамическими кольцами.

По мере прохождения реакционной газовой смеси через слой катализатора температура повышается и в определенной точке слоя достигает своего максимума. Область в реакторе с максимально высокой температурой называется «горячей точкой» или «горячим пятном». Значение температуры «горячей точки» в реакторе синтеза формальдегида может изменяться в зависимости от способа загрузки катализатора, концентрации метанола в реакционной газовой смеси и ее начальной температуры, параметров хладагента, устойчивости свойств катализатора, объемной скорости газа. Введение слоя керамических колец в верхнюю часть трубок перед слоем катализатора и разбавление инертным материалом слоя катализатора в области «горячей точки» позволяет эффективно регулировать температурный режим в трубках. В промышленном реакторе благодаря засыпке «керамики» в верхнюю часть трубки газовая смесь нагревается до температуры входа ($T_{вх}$), равной температуре ВОТ ($T_т$). Поэтому можно подавать исходную газовую смесь с температурой на 50-100 °С ниже $T_т$ [12].

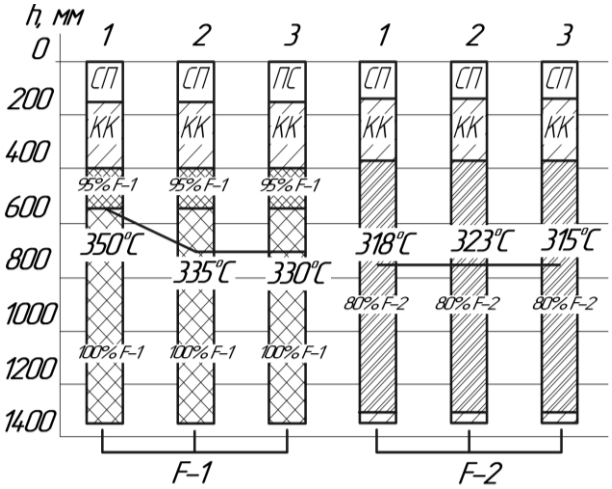


Рис. 2. Движение «горячей точки» по катализаторной трубке в реакторе *R-1*. h-высота катализаторной трубки, СП- свободное пространство, КК-керамические кольца

Fig. 2. Movement of "hot spots" on the catalyst tube in the reactor *R-1*. h-the height of the catalyst tube, СП – free space, KK-ceramic rings

Анализ работы катализаторов, загруженных в реактор *R-1*, проводился в течение полугода, для удобства восприятия большого массива данных по температуре слоя в данном интервале работы было выделено три контрольные точки (начальный период работы, средний период работы, конечный период работы). На рис. 2 приведена схема загрузки катализаторов *F-1* и *F-2* в реактор *R-1* и изменение температуры «горячей точки» по высоте слоя катализатора. Реактор с катализатором *F-1* загружен следующим образом: 1-й слой – состоит из керамических колец, 2-й слой – состоит из смеси керамических колец (5%) и катализатора *F-1* (95%), 3-й, последний слой, состоит из 100%-го катализатора *F-1*. Анализ полученных данных свидетельствует, что во время работы реактора с катализатором *F-1* наблюдается постепенное смещение «горячей точки» вниз катализаторного слоя, причем ее температура также монотонно снижается. Для обеспечения высокой производительности аппарата положение «горячей точки» должно быть в области, заполненной катализатором на 80-100%, так как в этой области реакция окисления метанола будет проходить наи-

более интенсивно. Загрузка реактора при использовании катализатора *F-2* несколько отличается. В катализаторной трубке имеется три слоя: первый – керамические кольца, второй – смесь керамических колец и катализатора (20:80), третий – керамические кольца. В период работы реактора с катализатором *F-2* «горячая точка» находится значительно ниже, а ее температура значительно меньше, чем в случае катализатора *F-1*. Очевидно, это связано с тем, что в данном случае имеется один равномерный активный слой катализатора, смешанного с большим количеством насадки, что позволяет равномерно распределять температуру.

При использовании катализатора *F-2* выявлено, что степень конверсии контакта *F-1* превосходит *F-2* на 1%, в то время как его селективность на 5% ниже своего аналога *F-2* (табл. 1). По этой причине мольный выход формальдегида на *F-2* выше, чем у *F-1* (91,6 и 88,9%, соответственно). В конце периода работы селективность катализаторов *F-1* и *F-2* снижается на 0,5 и 2,5%, соответственно, при этом конверсия метанола увеличивается у катализатора *F-2* на 1%, а у катализатора *F-1* снижается на 1%. Выход формальдегида также уменьшается как у контакта *F-1*, так и у контакта *F-2*. Таким образом, можно сделать вывод, что по каталитическим характеристикам контакт *F-2* превосходит *F-1*.

Таблица 1

Изменение каталитических характеристик контактов *F-1* и *F-2* в начале и конце периода их работы в реакторе *R-1*

Table 1.* Changing in catalytic characteristics of contacts *F-1* and *F-2* at the beginning and at the end of the operation period of reactor *R-1

Каталитические характеристики	Выход формальдегида, %		Селективность, %		Степень конверсии метанола, %	
Марка катализатора	*F-1*	*F-2*	*F-1*	*F-2*	*F-1*	*F-2*
Начало периода работы	88,9	91,6	90	95	98	97
Конец периода работы	88,5	91,3	89,5	92,5	97	98

После прохождения первого реактора в газовую смесь дополнительно дозируется метанол. Схема загрузки реактора *R-2* с катализатором *F-1* несколько отличается от загрузки в реактор *R-1* (рис. 3). В реакторе *R-2,* работающем с катализатором *F-1,* загрузка осуществляется следующим образом: 1-й слой заполнен керамическими кольцами, 2-й слой состоит из смеси катализатора с керамическими кольцами (70 и 30%, соответственно), 3-й слой полностью загружен катализатором. Изменение варианта загрузки *R-2* приводит к смещению положения «горячей точки» вниз, по сравнению с ее положением в реакторе *R-1*, при этом характер изменения ее положения аналогичен, т.е стабильное положение максимума температуры в реакторе наблюдается лишь во второй и третий период его работы, что связано с выходом катализатора на стационарный режим. Загрузка реактора *R-2* с катализатором *F-2* осуществляется несколько иначе: слой керамических колец, слой смеси катализатора с керамическими кольцами (60 и 40% соответственно), слой катализатора *F-2*, слой керамических колец. Во время работы реактора с катализатором *F-2* положение «горячей точки» в первом и втором периодах является стабильным, ее температура меняется лишь на 2°С, что может быть вызвано незначительными колебаниями параметров технологического процесса. В третьем периоде положение «горячей точки» смещается в сторону более высоких температур. Анализ температурных режимов катализаторов *F-1* и *F-2* показывает, что они работают в прогнозируемом рабочем режиме и по этой причине возможно сравнение их каталитических свойств. В реакторе *R-2* в начальный период степень конверсии у катализатора *F-1* составляет 97,8, а у *F-2* лишь 96,9% (табл. 2). Однако, селективность у последнего 93%, а у *F-1* – 89%, что существенно увеличивает выход формальдегида 88,9 и 91,5 у *F-1* и *F-2*, соответственно. Подобное соотношение между степенью конверсии, селективностью и выходом формальдегида наблюдается и в конце периода, что свидетельствует о превосходстве катализатора *F-2* над *F-1*.

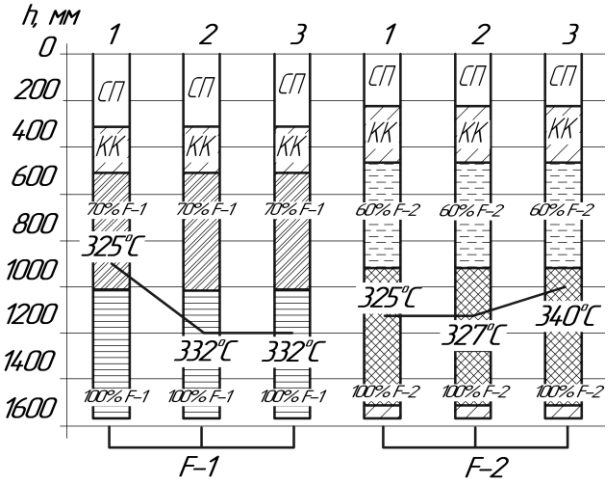


Рис. 3. Движение «горячей точки» по катализаторной трубке в реакторе *R-2*. h-Высота катализаторной трубки, СП- свободное пространство, КК-керамические кольца

Fig. 3. Movement of "hot spots" on the catalyst tube in the reactor *R-2*. h-The height of the catalyst tube, СП – free space, KK-ceramic rings

Таблица 2

Изменение каталитических характеристик контактов *F-1* и *F-2* в начале и конце периода их работы в реакторе *R-2*

Table 2.* Changing in catalytic characteristics of contacts *F-1* and *F-2* at the beginning and at the end of the operation period of reactor *R-2

Каталитические характеристики	Выход формальдегида, %		Селективность, %		Степень конверсии метанола, %	
Марка катализатора	*F-1*	*F-2*	*F-1*	*F-2*	*F-1*	*F-2*
Начало периода работы	88,9	91,5	89,00	93,00	97,80	96,90
Конец периода работы	88,6	91	89,50	93,30	97, 75	96,00

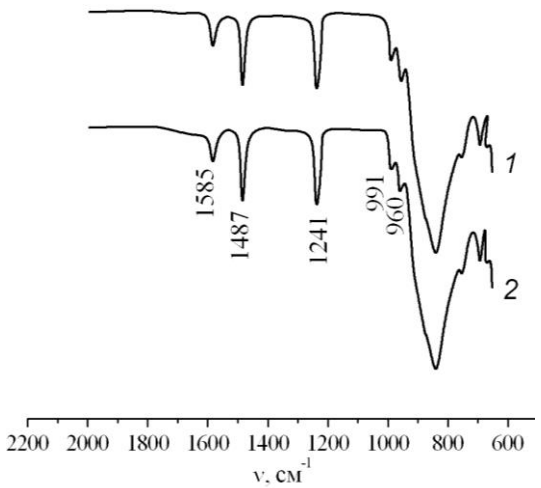


Рис. 4. ИК спектр образцов катализаторов *F-1* (*1*) и *F-2* (*2*) после эксплуатации

Fig. 4: IR spectrum of the catalyst samples *F-1* (*1*) and *F-2* (*2*) after the operation

Реакция окисления метанола на молибдате железа протекает по окислительно-восстановительному механизму, причем в окислении участвует прочносвязанный кислород решетки [13]. По данным ИК-спектроскопии, обнаружены поверхностные метоксильные и формиатные группы, образующиеся на поверхностных вакансиях (рис. 4). Анализ данных ИК-Фурье спектроскопии методом МНПВО, регистрирующем спектры пропускания ультратонких поверхностных слоев катализаторов *F-1* и *F-2,* обнаруживает на поверхности контактов карбонат-ионы бидентантного типа (полоса поглощения 1241 см$^{-1}$), метоксильные (полоса поглощения 1487 см$^{-1}$) и формиатные группы (полоса поглощения 1585 см$^{-1}$), т.е. метанол, адсорбируясь на поверхности, разлагается на метокси- и гидроксильные группы с дальнейшим образованием формальдегида (рис. 4). На спектре также прослеживаются полосы, характерные для Fe-Mo катализаторов. Слабая полоса 991 см$^{-1}$ характеризует фазу свободного MoO_3. Слабая и узкая полоса 960 см$^{-1}$ может быть связана с колебаниями связи Fe-O-Mo. Ряд широких полос в интервале 700-900 см$^{-1}$ может быть приписан к тетраэдрическим разновидностям Mo в $Fe_2(MoO_4)_3$.

Хроматографический анализ рециркуляционных газов показал, что в их составе присутствуют водород, моно- и диоксид углерода, диметиловый эфир, а также незначительные количества муравьиной кислоты и метилформиата.

Проблема селективности является центральной в каталитическом окислении органических соединений. При этом необходимо создать условия, способствующие протеканию процесса в нужном направлении: в сторону парциального окисления с образованием органических соединений различной степени окисленности или в сторону глубокого окисления до CO_2 и H_2O. Различают несколько типов механизмов образования окисленных соединений: последовательный, параллельный и смешанный, который сочетает в себе первые два [14]. О последовательном и параллельном механизмах окисления органических соединений можно судить, наблюдая изменение селективности с ростом степени конверсии. В случае последовательного механизма с ростом конверсии возрастает селективность образования более окисленных соединений.

Таблица 3

Изменение содержания примесей в начале и конце периода работы катализаторов *F-1* и *F-2*

***Table 3.* Changing in the impurities content at the beginning and at the end of operation period of *F-1* and *F-2* catalysts**

Содержание побочных продуктов	CO, %		CO_2, %		CH_3OH, г/м^3		C_2H_6O, %	
Катализатор	*F-1*	*F-2*	*F-1*	*F-2*	*F-1*	*F-2*	*F-1*	*F-2*
Начало периода работы	2,50	1,75	0,25	0,25	0,05	0,03	0,21	0,2
Конец периода работы	1,75	1,75	0,60	0,25	0,1	0,15	0,43	0,35

Установлено, что содержание неорганических газов при работе на катализаторе *F-2* значительно ниже, что говорит о его высокой селективности (табл. 3). В случае использования контакта *F-2* не наблюдается растущего тренда CO_2 в конце периода работы катализатора, что является благоприятным условием для продолжения испытаний работы установки при более высокой нагрузке. В течение пробега *F-2* содержание метанола постепенно повышается по сравнению с начальным периодом, и в конце пробега достигает значения 0,15 г/м^3, что превышает аналогичный показатель

для *F-1* (0,1 г/м^3). Содержание диметилового эфира при работе на катализаторе *F-2* ниже (0,20-0,35% вместо 0,20-0,45 %), что соответствует его более высокой селективности.

В процессе синтеза формальдегида возможно также образование водорода как побочного продукта. Водород в данном процессе может образовываться в ходе протекания побочной реакции конверсии монооксида углерода водяным паром:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (4)$$

Из литературы известно, что катализатором, инициирующим этот процесс, является оксид железа, поэтому протекание данной реакции может быть вызвано частичной дезактивацией катализатора. Для проверки возможного образования больших количеств водорода в процессе синтеза формальдегида, были произведены испытания катализаторов в реакции конверсии CO. Анализ полученных результатов показывает, что исследуемые катализаторы обладают очень низкой активностью в данном процессе (табл. 4). Установлено, что с увеличением срока службы катализатора происходит увеличение его активности. Так, например, степень превращения CO при 350 °C на катализаторе *F-1* составляет 0,47 и 0,70% в начале и конце периода работы, соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о незначительном образовании водорода.

Таблица 4

Результаты исследований катализаторов *F-2* и *F-1* на активность в процессе конверсии монооксида углерода водяным паром в начале периода работы и после 18 мес эксплуатации

***Table 4.* Results of studies of catalysts *F-2* and *F-1* activity in the conversion of carbon monoxide with steam at the beginning of the period, and after one year of operation**

Катализатор	Степень превращения CO,%					
	В начальный период работы			После 18 мес эксплуатации		
	300°C	350°C	400°C	300°C	350°C	400°C
F-1	0,24	0,47	0,91	0,30	0,70	1,00
F-2	0,1	0,30	0,7	0,15	0,61	0,80

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучен процесс окисления метанола в формальдегид на железомолибденовых катализаторах *F-1* и *F-2* в промышленном агрегате, состоящем из двух последовательно соединенных реакторов. Приведены варианты загрузки катализаторов и проанализированы данные по движению «горячей точки» по слою катализатора за период полугодовой работы реакторов. Показано, что положение «горячей точки» находится в зоне с максимальным содержанием катализатора, в которой реакция окисления метанола протекает наиболее интенсивно, причем температура, достигаемая в этой точке, находится в допустимом интервале. Следовательно, можно рекомендовать продолжить испытания агрегата при более высокой нагрузке. Установлено, что катализатор *F-2* отличается более стабильной работой, обладает более высокой селективностью и позволяет увеличить выход формальдегида по сравнению с использованием катализатора *F-1*. Экспериментально показано, что процесс конверсии монооксида углерода водяным паром на катализаторах *F-1* и *F-2* практически не протекает, что исключает возможность образования большого количества нежелательного водорода в процессе окисления метанола в формальдегид.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Накрохин Б.Г. Накрохин В.Б.** Технология производства формальдегида из метанола. Новосибирск. 1995. 444 с.
2. **Огородников С.К.** Формальдегид. Л.: Химия. 1984. 280 с.
3. **Шелдон Р.А.** Химические продукты на основе синтез-газа. Каталитические реакции CO и H_2. М.: Химия. 1987. 248 с.
4. **Бабичев И.В., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Никонорова Н.Е., Ильин А.П.** // Журн. прикл. химии. 2014. Т.87. № 3. С. 298-302.
5. **Popov B.I., Bibin V.N., Bliznakov G.M., Boreskov G.K.** // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1975. V. 3. N 2. P. 169-175.
6. **Estévez Sánchez A.M., Tena A.F., Márquez Moreno M.C.** // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1989. V. 38. N 1. P. 193-198.
7. **Manseri K., Hentit H., Elandaloussi E.H., Benaichouba B., Ouali M.S.** // Hyperfine Interact. 2010. N 198. P. 243–257.

REFERENCES

1. **Nakrokhin B.G., Nakrokhin V.B.** The technology of production of formaldehyde from methanol. Novosibirsk. 1995. 444 p. (in Russian).
2. **Ogorodnikov S.K.** Formaldehyde. L.: Khimiya. 1984. 280 p. (in Russian).
3. **Sheldon R.A.** Chemical products based on synthesis gas. Catalytic reaction of CO and H_2. M.: Khimiya. 1987. 248 p. (in Russian).
4. **Babichev I.V., Il'in A.A., Rumyantsev R.N., Nikonorova N.E., Il'in A.P.** // Russ. J. Appl. Chemi. 2014. V. 87. N 3. P. 265-269.
5. **Popov B.I., Bibin V.N., Bliznakov G.M., Boreskov G.K.** // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1975. V. 3. N 2. P. 169-175.
6. **Estévez Sánchez A.M., Tena A.F., Márquez Moreno M.C.** // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1989. V. 38. N 1. P. 193-198.

8. **Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Жуков А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 54-57.
9. **Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 45-49.
10. **Костынюк А.О., Гутенуар Ф., Калашникова А.Н., Калашников Ю.В., Николенко Н.В.** // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 5. С. 681-688.
11. **Гутенуар Ф., Калашников Ю.В., Костынюк А.О., Николенко Н.В.** // Неорг. материалы. 2014. Т. 50. № 11. С. 1231-1237.
12. **Овчиникова Е.В., Чумаченко В.А., Валуйских Н.Н.** // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 51-67.
13. **Крылов О.В.** Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. 2004. 679 с.
14. **Крылов О.В., Матышак В.А.** Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука. 1996. 316 с.

7. **Manseri K., Hentit H., Elandaloussi E.H., Benaichouba B., Ouali M.S.** // Hyperfine Interact. 2010. N 198. P. 243–257.
8. **Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Il'in A.P., Zhukov A.B**. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 54-57 (in Russian).
9. **Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 45-49 (in Russian).
10. **Kostynyuk A.O., Gutenuar F., Kalashnikova A.N., Kalashnikova Yu.N., Nikolenko N.V.** // Kinetics and Catalysis. 2014. V. 55. N 5. P. 649-655.
11. **Goutenoire F., Kalashnikov Yu.V., Kostynyuk A.O., Nikolenko N.V.** // Inorganic Materials. 2014. V. 50. N 11. P. 1140-1145.
12. **Ovchinikova E.V., Chumachenko V.A., Valuiyskikh N.N.** // Catalysis in Industry. 2013. N 4. P. 297-311.
13. **Krylov O.V.** Heterogeneous catalysis. M.: Akademkniga. 2004. 679 p. (in Russian).
14. **Krylov O.V., Matyshak V.A.** Intermediates in heterogeneous catalysis. M.: Nauka. 1996. 316 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 24.03.2016
Принята к опублиеованию 17.05.2016

Received 24.03.2016
Accepted 17.05.2016

Для цитирования:
Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Метод определения квазиинвариантов в кинетике химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 72-76.
For citation:
Fedotov V.Kh., Koltsov N.I. Method for determining quasi invariants in kinetics of chemical reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 72-76.

УДК 541.124/128

В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов

Владислав Харитонович Федотов (✉)

Кафедра информационных систем, Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015
E-mail: fvh@inbox.ru (✉)

Николай Иванович Кольцов

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015
E-mail: koltsovni@mail.ru

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КВАЗИИНВАРИАНТОВ В КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Разработан метод определения приближенных кинетических соотношений (квазиинвариантов), связывающих константы равновесия многостадийных реакций с концентрациями реагентов, измеренными в нескольких нестационарных экспериментах (мультиэкспериментах). С помощью этого метода определены квазиинварианты для реакции окисления монооксида углерода, протекающей по разным механизмам.

Ключевые слова: химические реакции, стадийные схемы, законы сохранения, квазиинварианты, мультиэксперименты, правило расслоения, константы равновесия

V.Kh. Fedotov, N.I. Koltsov

Vladislav Kh. Fedotov (✉)

Department of Information Systems, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, Russia, 428015
E-mail: fvh@inbox.ru (✉)

Nikolaiy I. Koltsov

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, Russia, 428015
E-mail: koltsovni@mail.ru

METHOD FOR DETERMINING QUASI INVARIANTS IN KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS

A method was developed for determining the approximate kinetic relations (quasi-invariants), which connect equilibrium constants of multi- step reactions with reagent concentrations measured in several non-stationary experiments (multi-experiments). With this method use the quasi-invariants were defined for the oxidation reaction of carbon monoxide proceeding through different mechanisms.

Key words: chemical reactions, step schemes, conservation laws, quasi-invariants, multi-experiments, stratification rule, equilibrium constants

Одной из важных задач химической кинетики является поиск и исследование инвариантов сложных химических реакций [1-5], определяющих законы сохранения (ЗС) вещества. В химических системах существует два типа инвариантов – общие (фундаментальные) и частные (кинетические), отражающие специфику конкретных реакций. Фундаментальные инварианты выражаются линейными соотношениями между концентрациями реагентов, выполняются точно в любой момент времени, определяются стехиометрией реакции и не зависят от констант скоростей стадий, поэтому выписать их в явном виде несложно [1]. Кинетические инварианты выражают более сложные, нелинейные и менее очевидные связи между концентрациями и кинетическими параметрами реакций, выписать которые в точном виде удается только для частных случаев [2-3]. В общем случае найти точные кинетические инварианты, как правило, невозможно, т.к. соответствующие обыкновенные дифференциальные уравнения (ОДУ), описывающие кинетику этих реакций, аналитически не интегрируются. В работах [4-5] предложен подход к установлению кинетических инвариантов химических реакций, основанный на проведении нестационарных экспериментов при двух различных начальных условиях (дуал-эксперименты). С помощью этого подхода для простых одностадийных реакций, ОДУ которых аналитически интегрируются, установлены точные инварианты, связывающие константы равновесия с концентрациями реагентов в этих экспериментах. Однако для реакций, протекающих через две и более стадии, этот подход неприменим, т.к. описывающие их кинетическое поведение ОДУ не интегрируются аналитически и для них не существуют точные кинетические инварианты. Для таких реакций возможны только приближенные инварианты (квазиинварианты). В данной статье разработан метод определения таких квазиинвариантов для сложных реакций и проиллюстрирована методика его применения и возможности на примере реакции окисления монооксида углерода, протекающей по разным механизмам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим в общем виде химическую реакцию

$$\sum_{ij} a_{ij}\mathbf{A_j} = \sum_{ij} b_{ij}\mathbf{B_j},$$

протекающую в закрытой неравновесной системе через s стадий вида

$$a_{i1}\mathbf{A_1}+a_{i2}\mathbf{A_2}+\ldots+a_{in}\mathbf{A_n} = b_{i1}\mathbf{B_1}+ b_{i2}\mathbf{B_2}+\ldots+b_{in}\mathbf{B_n}, \quad i=1,\ldots,s,$$

где a_{ij}, b_{ij} – стехиометрические коэффициенты исходных веществ $\mathbf{A_j}$ и продуктов $\mathbf{B_j}$ (включая промежуточные вещества). Динамика этой реакции в безградиентном реакторе описывается системой ОДУ

$$[A_j]' = \sum_i a_{ij}(r_{-i} - r_i),\ [B_j]' = \sum_i b_{ij}(r_i - r_{-i}),\ [A_j]_0 = [A_j(0)],\ [B_j]_0, = [B_j(0)], \quad (1)$$

где $j = 1,\ldots,n$ – номера реагентов; $r_i = k_i\prod[A_j]^{aij}$, $r_{-i} = k_{-i}\prod[B_j]^{bij}$ – скорости элементарных стадий в прямом и обратном направлениях, определенные по закону действующих масс (с); k_i, k_{-i} – константы скоростей соответствующих стадий (с), $[A_j]$ и $[B_j]$ – концентрации реагентов (мол. доли); $[A_j]_0$ и $[B_j]_0$ – начальные условия (н.у.). Для этой реакции точные фундаментальные инварианты (линейные стехиометрические ЗС) легко определяются. Однако точные кинетические инварианты, выражающие нелинейные связи между концентрациями реагентов и константами скоростей стадий, можно найти только тогда, когда система ОДУ (2) аналитически интегрируется. При этом приближенные кинетические инварианты (квазиинварианты) можно найти без непосредственного интегрирования следующим образом. Разложим решения системы (2) вблизи начала эксперимента в ряд по времени $[A_j(t)] \approx [A_j]_0+[A_j(0)]'t+\ldots$, $[B_j(t)] \approx [B_j]_0+ +[B_j(0)]'t+\ldots$ и подставим в эти выражения значения производных, определенных с помощью (1):

$$[A_j(t)] \approx [A_j]_0-\sum_i a_{ij}(r_{i0}-r_{-i0})t,\ [B_j(t)] \approx \approx [B_j]_0+\sum_i b_{ij}(r_{i0}-r_{-i0})t, \quad (2)$$

здесь r_{i0}, r_{-i0} – скорости стадий в начале эксперимента. Полученные соотношения позволяют найти приближенные кинетические инварианты реакции (1) с помощью нестационарных экспериментов (мультиэкспериментов), проводимых при двух и более различных независимых н.у. Условия проведения мультиэкспериментов и их состав определяются с учетом фундаментальных ЗС по следующему правилу (правило расслоения):

1. Определяем структуру квазиинвариантов. Для этого выписываем константы равновесия всех элементарных стадий $K_i = k_i/k_{-i} = \prod_j([B_j]^{bij}/[A_j]^{aij})$ в соответствии с принципом детального равновесия и разлагаем каждую из них на «линейный» и нелинейный сомножители

$$K_i = ([B_j]/[A_j])\cdot\prod_j([B_j]^{bij-1}/[A_j]^{aij-1}),\ i=1,\ldots,s. \quad (3)$$

Для стадий с взаимодействием различных веществ они могут быть выполнены несколькими способами, т.к. для них каждый сомножитель может быть образован из разных веществ. Максимальное число альтернативных разложений R_i константы равновесия каждой стадии равно произведению числа различных веществ в ее левой и правой частях.

2. Находим независимые фундаментальные ЗС. Их число m и вид определяется числом атомов веществ, участвующих в реакции.

3. Выбираем независимые н.у. Их число и состав определяются количеством независимых реагентов $p = n–m$.

4. Определяем число независимых экспериментов (мультиэкспериментов). Число мультиэкспериментов N равно числу независимых н.у.

5. Выбираем состав мультиэкспериментов. Для этого введем понятие «слоя», под которым будем понимать пару независимых граничных экспериментов $(+,–)_i$, первый из которых $(+)_i$ связан с k_i, а второй $(–)_i$ с $k_{–i}$. Минимальное число слоев, необходимое для определения квазиинвариантов всех стадий, равно числу стадий.

6. Определяем квазиинварианты стадий. Описанные мультиэксперименты позволяют найти наборы возможных альтернативных квазиинвариантов всех стадий (их число $\le R_i$)

$$I_i(t) \equiv ([B_j]_{+i}/[A_j]_{–i})\cdot\prod_j([B_j]_{–i}^{bij–1}/[A_j]_{+i}^{aij–1}),\ i=1,\ldots,s,\ j=1,\ldots,n. \quad (4)$$

Эти же выражения могут быть получены для каждого слоя формальной заменой в линейной части (3) B на B_{+i}, A на $A_{–i}$, а в нелинейной части B на $B_{–i}$, A на A_{+i}.

7. Определяем квазиинварианты реакции. Всевозможные произведения выражений (4) по всем стадиям реакции (1) дают альтернативные брутто-квазиинварианты (их число $\le \prod R_i$):

$$I(t) \equiv \prod I_i(t) \approx \prod K_i = K,\ i=1,\ldots,s. \quad (5)$$

Искомыми квазиинвариантами являются только те из соотношений (4)-(5), значения которых равны соответствующей константе равновесия в начале и конце мультиэкспериментов (критерий «улитки»)

$$I_i(0) = I_i(\infty) = K_i,\quad I(0) = I(\infty) \approx K,\ i=1,\ldots,s, \quad (6)$$

Форма улитки характеризует точность квазиинварианта и зависит от степени нелинейности и соотношения констант скоростей элементарных стадий. Для линейных механизмов улитка «сплющивается», а для нелинейных – «расширяется» по вертикали. Из соотношения (5) следует, что максимальная точность квазиинварианта достигается при выполнении условия $|I'(t)| < 1$. Анализ показал, что для линейных реакций это условие всегда выполняется, и квазиинварианты становятся точными. Приведем примеры нахождения квазиинвариантов с помощью мультиэкспериментов и правила расслоения для реакции окисления монооксида углерода.

<u>Пример 1</u>. Пусть реакция окисления CO протекает через стадии

$$1)\ CO + O_2 = CO_2 + O,\ 2)\ CO + O = CO_2 \quad (1.1)$$

и описывается динамической моделью

$$[CO]' = –r_2 –r_1,\ [O]' = –r_2 +r_1,\ [O_2]' = –r_1,\ [CO_2]' = r_2+r_1, \quad (1.2)$$

где $r_2 = k_2[CO][O]–k_{-2}[CO_2]$, $r_1 = k_1[CO][O_2]–k_{–1}[CO_2][O]$. Модель (1.2) характеризуется двумя стехиометрическими ЗС

$$[CO]+[CO_2] =1,\ [O]+2[O_2]+[CO_2] =2 \quad (1.3)$$

и двумя независимыми реагентами. Уравнения (1.2) – (1.3) аналитически не интегрируются. Найдем квазиинварианты с помощью мультиэкспериментов и правила расслоения. Выпишем константы равновесия стадий $K_1 = [CO_2][O]/([CO][O_2])$, $K_2 = [CO_2]/([CO][O])$ и разложим их на «линейный» и нелинейный сомножители. Согласно (3) получим четыре альтернативных разложения константы K_1 и два разложения константы K_9:

$$K_1 = ([CO_2]/[O_2])([O]/[CO]),$$
$$K_1 = ([O]/[O_2])([CO_2]/[CO]), \quad (1.4)$$
$$K_1 = ([CO_2]/[CO])([O]/[O_2]),$$
$$K_1 = ([O]/[CO])([CO_2]/[O_2]),$$
$$K_2 = ([CO_2]/[CO])(1/[O]),\ K_2 = ([CO_2]/[O])(1/[CO].$$

Различные сочетания произведений K_1K_2 дают восемь вариантов разложений константы равновесия K реакции окисления CO. Определим условия граничных экспериментов. Число независимых веществ $p = 2$ позволяет провести максимум четыре независимых граничных эксперимента $N = 4$. Состав двух слоев (по два эксперимента в каждом слое) выберем согласно пункта 5 правила расслоения. Первый слой обозначим кодами + и –, а второй слой обозначим кодами * и #. Концентрации реагентов вблизи начала эксперимента находим по формулам (2) с учетом (1.2) – (1.3) (табл. 1). Из первого и второго слоев табл. 1 следует два альтернативных набора квазиинвариантов, удовлетворяющих критерию улитки

$$I_1 \equiv ([CO_2]_+/[O_2]_–)([O]_–/[CO]_+),$$
$$I_2 \equiv ([CO_2]_*/[CO]_\#)(1/[O]_*),\ I \equiv I_2I_1. \quad (1.5)$$
$$I_1 \equiv ([O]_+/[O_2]_–)([CO_2]_–/[CO]_+),$$
$$I_2 \equiv ([CO_2]_*/[CO]_\#)(1/[O]_*),\ I \equiv I_2I_1. \quad (1.6)$$

Таблица 1

Мультиэксперименты для схемы (1.1) и ЗС (1.3)

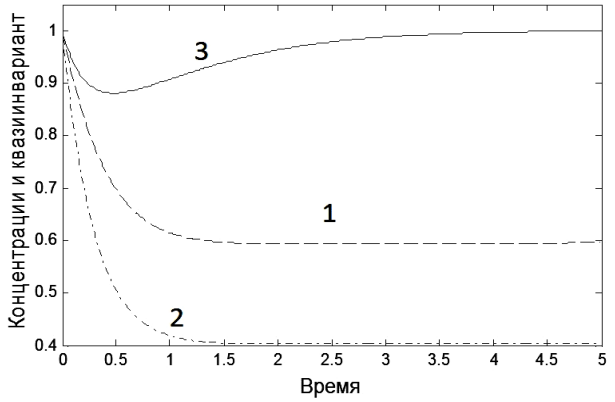
Table 1. **Multi experiments for scheme (1.1) and law conservation (1.3)**

Слой	Эксперимент	Код	$[CO]_0$	$[O]_0$	$[O_2]_0$	$[CO_2]_0$	[CO]	[O]	$[O_2]$	$[CO_2]$
1	1	+	1	0	1	0	1	k_1t	1	k_1t
	2	–	0	1	0	1	$(k_{–2}+k_{–1})t$	1	$k_{–1}t$	1
2	3	*	1	2	0	0	1	2	0	$2k_2t$
	4	#	0	0	1/2	1	$k_{–2}t$	$k_{–2}t$	1/2	1

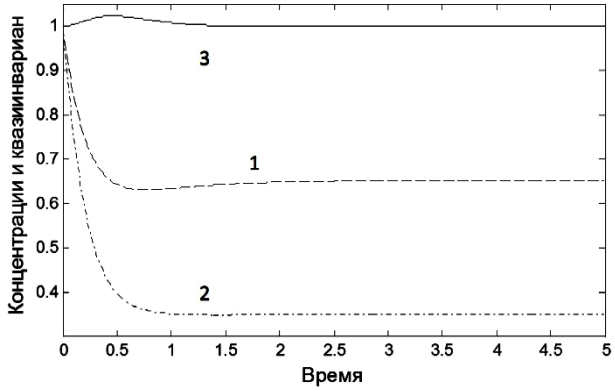
Численные иллюстрации квазиинварианта (1.5) для условий мультиэкспериментов, соответствующих табл. 1 и модельным значениям кон-

стант скоростей стадий, приведены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что квазиинвариант (1.5) равен константе равновесия в начале и конце переходного процесса и имеет форму улитки. Анализ показал, что квазиинвариант (1.6) отличается от (1.5) только величиной отклонения от константы равновесия (точностью). Остальные альтернативные разложения константы равновесия (1.4) не удовлетворяют критерию улитки и поэтому не являются квазиинвариантами. Отметим, что результаты мультиэкспериментов, приведенные на рис. 1, можно применить для решения обратной задачи - определения значений констант скоростей стадий механизма (1.1). Так из табл. 1 вблизи начала эксперимента следует:

$$[CO_2]_*/[O]_+ \approx [CO_2]_*/[CO_2]_+ \to 2k_2/k_1,$$
$$[CO_2]_*/[O_2]_- \to 2k_2/k_{-1},$$
$$[CO]_\#/[O]_+ \approx [CO]_\#/[CO_2]_+ \approx [O]_\#/[O]_+ \approx [O]_\#/[CO_2]_+ \to k_{-2}/k_1,$$
$$[CO]_-/[CO_2]_+ \approx [CO]_-/[O]_+ \to (k_{-2}+k_{-1})/k_1,$$
$$[CO]_-/[O_2]_- \to (k_{-2}+k_{-1})/k_{-1},$$
$$[CO]_-/[CO_2]_* \to (k_{-2}+k_{-1})/2k_2,$$
$$[CO]_-/[CO]_\# \approx [CO]_-/[O]_\# \to (k_{-2}+k_{-1})/k_{-2}.$$



а



б

Рис. 1. Зависимости $[CO_+](t)$, $[CO_{2-}](t)$ и $I(t)$ для реакции (1.1) при: *а*) k_1=1; k_{-1}=1; k_2=1; k_{-2}=1 с$^{-1}$; б) k_1=2; k_{-1}=1; k_2=1; k_{-2}=2 с$^{-1}$. 1 – $[CO_+]$, 2 – $[CO_{2-}]$, 3 – I

Fig. 1. Dependences $[CO_+](t)$, $[CO_{2-}](t)$ and $I(t)$ for reaction (1.1): *a*) k_1=1; k_{-1}=1; k_2=1; k_{-2}=1 s^{-1}; б) k_1=2; k_{-1}=1; k_2=1; k_{-2}=2 s^{-1}. 1 – $[CO_+]$, 2 – $[CO_{2-}]$, 3 – I

Для мультиэкспериментов, приведенных на рис. 1а, эти соотношения дают следующие приближенные равенства $2k_2/k_1 \approx 1{,}96$, $2k_2/k_{-1} \approx 1{,}96$, $k_{-2}/k_1 \approx 1{,}01$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_1 \approx 1{,}99$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_{-1} \approx 1{,}99$, $(k_{-2}+k_{-1})/2k_2 \approx 1{,}01$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_{-2} \approx 1{,}98$, из которых определяются значения констант скоростей элементарных стадий $k_1 \approx k_{-1} \approx k_2 \approx k_{-2} \approx 1$ с$^{-1}$, которые практически совпадают с модельными значениями констант скоростей стадий. Аналогично для мультиэкспериментов на рис. 1б получим $2k_2/k_1 \approx 1{,}01$, $2k_2/k_{-1} \approx 1{,}98$, $k_{-2}/k_1 \approx 2{,}01$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_1 \approx 1{,}52$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_{-1} \approx 3{,}02$, $(k_{-2}+k_{-1})/2k_2 \approx 1{,}49$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_{-2} \approx 1{,}51$, откуда находим $k_1 \approx 2$; $k_{-1} \approx 1$; $k_2 \approx 1$; $k_{-2} \approx 2$ с$^{-1}$.

<u>Пример 2</u>. Рассмотрим реакцию совместного окисления CO и H_2

$$CO + O_2 + H_2 = CO_2 + H_2O, \qquad (2.1)$$

протекающую через стадии

$$1)\ CO + O_2 = CO_2 + O,$$
$$2)\ O + H_2 = H + OH,$$
$$3)\ H + OH = H_2O. \qquad (2.2)$$

Запишем динамическую модель реакции (2.1) для механизма (2.2)

$$[CO]' = -r_1,\ [O]' = r_1 - r_2,\ [O_2]' = -r_1,\ [CO_2]' = r_1, \qquad (2.3)$$
$$[H_2]' = -r_2,\ [H]' = r_2 - r_3\ [OH]' = r_2 - r_3,\ [H_2O]' = r_3,$$

где $r_1 = k_1[CO][O_2] - k_{-1}[CO_2][O]$, $r_2 = k_2[O][H_2] - k_{-2}[H][OH]$, $r_3 = k_3[H][OH] - k_{-3}[H_2O]$. В модели (2.3) имеется пять линейных стехиометрических ЗС

$$[CO]+[CO_2]=1,\ [O_2]+[CO_2]=1, \qquad (2.4)$$
$$[H_2]+[OH]+[H_2O]=1,\ [H]=[OH],\ [O]+[O_2]-[H_2]=1$$

и три независимых вещества, что допускает проведение для реакции (2.1) до шести независимых граничных экспериментов. Согласно пункта 5 правила расслоения, разделим эксперименты на три слоя по два эксперимента (+,–), (*,#) и (**,##) так, чтобы каждый эксперимент слоя был связан с константами скоростей соответствующих стадий, см. табл. 2. Из табл. 2 следуют различные наборы альтернативных квазиинвариантов реакции (2.2), удовлетворяющих критерию улитки (приведем два из них):

$$I_1 \equiv ([CO_2]_+/[O_2]_-)([O]_-/[CO]_+),$$
$$I_2 \equiv ([H]_*/[H_2]_\#)/([OH]_\#/[O]_*), \qquad (2.5)$$
$$I_3 \equiv ([H_20]_{**}/[H]_{\#\#})(1/[OH]_{**}),\ I \equiv I_1 I_2 I_3.$$
$$I_1 \equiv ([CO_2]_+/[CO]_-)([O]_-/[O_2]_+),$$
$$I_2 \equiv ([OH]_*/[H_2]_\#)/([H]_\#/[O]_*), \qquad (2.6)$$
$$I_3 \equiv ([H_20]_{**}/[OH]_{\#\#})(1/[H]_{**}),\ I \equiv I_1 I_2 I_3. \text{ и т.д.}$$

Результаты численного анализа соотношений (2.5) для условий мультиэкспериментов из табл. 2 приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что квазиинвариант (2.5) равен константе равновесия в начале и в конце переходного процесса и имеет форму улитки. Анализ показал, что квазиинвариант (2.6) полностью совпадает с (2.5) и они одинаково точны. Остальные альтернативные квазиин-

варианты имеют аналогичную динамику и отличаются только точностью. Результаты мультиэкспериментов, приведенные на рис. 2, можно применить для решения обратной задачи. Так, из табл. 2 следуют соотношения на комплексы констант скоростей стадий $[CO_2]_+/[O]_\# \to k_1/(k_1+k_{-2})$ и др., которые могут использоваться для определения значений констант скоростей стадий механизма (2.2) аналогично тому, как это было показано в предыдущем примере.

Таблица 2

Мультиэксперименты для схемы (2.2) и ЗС (2.4)

***Table 2.* Multi experiments for scheme (2.2) and law conservation (2.4)**

Код	$[CO]_0$	$[O]_0$	$[O_2]_0$	$[CO_2]_0$	$[H_2]_0$	$[H]_0$	$[OH]_0$	$[H_2O]_0$	CO	O	O_2	CO_2	H_2	H	OH	H_2O
+	1	1	1	0	1	0	0	0	1	1	1	k_1t	1	k_2t	k_2t	0
–	0	1	0	1	0	0	0	1	$k_{-1}t$	1	$k_{-1}t$	1	0	$k_{-3}t$	$k_{-3}t$	1
*	0	2	0	1	1	0	0	0	$2k_{-1}t$	2	$2k_{-1}t$	1	1	$2k_2t$	$2k_2t$	0
#	1	0	1	0	0	1	1	0	1	$(k_1+k_{-2})t$	1	k_1t	$k_{-2}t$	1	1	0
**	0	1	0	1	0	1	1	0	$k_{-1}t$	1	$k_{-1}t$	1	$k_{-2}t$	1	1	k_3t
##	1	0	1	0	0	0	0	1	1	k_1t	1	k_1t	0	$k_{-2}t$	$k_{-2}t$	1

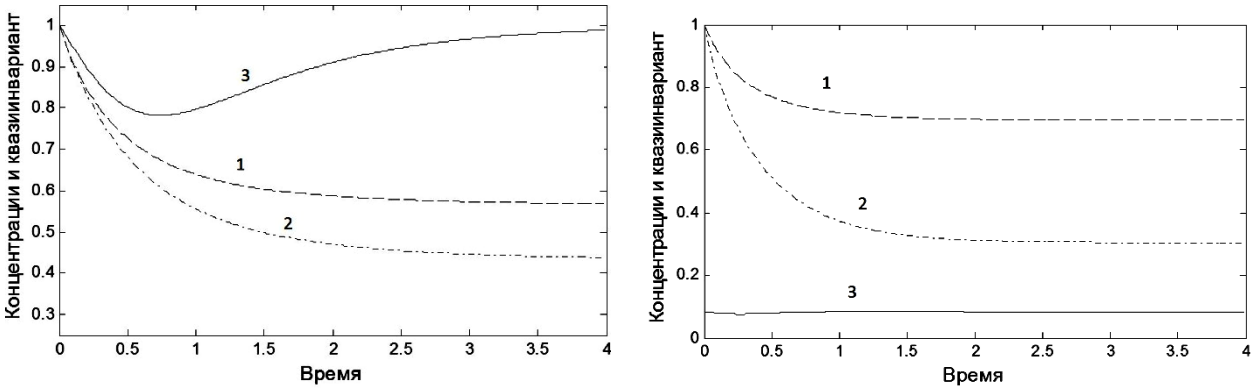


Рис. 2. Зависимости $[CO_+](t)$, $[CO_{2-}](t)$ и $I(t)$ для реакции (2.2) при: *a*) k_1=1; k_{-1}=1; k_2=1; k_{-2}=1; k_9=1; k_{-3}=1 c^{-1}; *b*) k_1=1; k_{-1}=2; k_2=1; k_{-2}=3; k_3=1; k_{-3}=2 c^{-1}. 1 – $[CO_+]$, 2 – $[CO_{2-}]$, 3 – *I*

Fig. 2. Dependences $[CO_+](t)$, $[CO_{2-}](t)$ and $I(t)$ for reaction (2.2): *a*) k_1=1; k_{-1}=1; k_2=1; k_{-2}=1; k_9=1; k_{-3}=1 s^{-1}; *b*) k_1=1; k_{-1}=2; k_2=1; k_{-2}=3; k_3=1; k_{-3}=2 s^{-1}. 1 – $[CO_+]$, 2 – $[CO_{2-}]$, 3 – *I*

Таким образом, нами разработан метод определения квазиинвариантов, связывающих константы равновесия многостадийных реакций с концентрациями реагентов, измеренными в нескольких нестационарных экспериментах. Эти квазиинварианты могут рассматриваться как новые нестационарные характеристики, которые могут быть использованы при решении обратной задачи химической кинетики для сложных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Корзухин М.Д.** // Журн. физ. хим. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845.
2. **Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х.** // Журн. физ. хим. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
3. **Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Федотов В.Х.** // Журн. физ. хим. 1988. Т. 62. № 11. С. 3069.
4. **Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B.** // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 111.
5. **Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.** // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 73. P. 20.

REFERENCES

1. **Korzukhin M.D.** // Zhurn. Fizich. Khim. 1972. V. 46. N 7. P. 1845 (in Russian).
2. **Alekseev B.V., Koltsov N.I., Fedotov V.Kh.** // Zhurn. Fizich. Khim. 1992. V. 66. N 12. P. 3219 (in Russian).
3. **Koltsov N.I., Alekseev B.V., Fedotov V.Kh.** // Zhurn. Fizich. Khim. 1988. V. 2. N 11. P. 3069 (in Russian).
4. **Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B.** // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 111.
5. **Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.** // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 73. P. 20.

Поступила в редакцию 26.02.2016
Принята к опублиеованию 28.04.2016

Received 26.02.2016
Accepted 28.04.2016

Для цитирования:
Сапожников Б.Г., Горбунова А.М., Зеленкова Ю.О., Ширяева Н.П. Влияние температуры поверхности нагрева на внешний теплообмен во влажном виброкипящем слое. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 77-80.
For citation:
Sapozhnikov B.G., Gorbunova A.M., Zelenkova Yu.O., Shiryaeva N.P. Influence of surface heating temperature on external heat-exchange in wet vibro-fluidized bed. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 77-80.

УДК 66.047

Б.Г. Сапожников, А.М. Горбунова, Ю.О. Зеленкова, Н.П. Ширяева

Борис Георгиевич Сапожников (✉),Юлия Оттовна Зеленкова

Кафедра теплоэнергетики и теплотехники, Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация, 620002
E-mail: bgs0910@mail.ru (✉), jzel63@mail.ru

Анастасия Михайловна Горбунова, Нина Павловна Ширяева

Кафедра теплогазоснабжения и вентиляции, Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация, 620002
E-mail: anessa86@ mail.ru, kafedratgiv@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НАГРЕВА НА ВНЕШНИЙ ТЕПЛООБМЕН ВО ВЛАЖНОМ ВИБРОКИПЯЩЕМ СЛОЕ

Приводятся экспериментальные данные о влиянии температуры поверхности нагрева, размещенной во влажном виброкипящем слое непористых частиц и превышающей температуру насыщения, на внешний коэффициент теплоотдачи при кондуктивном подводе теплоты.

Ключевые слова: вибрация, дисперсный материал, объемная влажность, внешний теплообмен, температура насыщения

B.G. Sapozhnikov, A.M. Gorbunova, Yu.O. Zelenkova, N.P. Shiryaeva

Boris G. Sapozhnikov (✉), Yuliya O. Zelenkova

Department of Thermal Engineering and Heat Engineering, Ural Federal University, Mira ave., 19, Ekaterinburg, Russia, 620002
E-mail: bgs0910@mail.ru (✉), jzel63@mail.ru

Anastasiya M. Gorbunova, Nina P. Shiryaeva

Department of Heat and Gas Supply and Ventilation, Ural Federal University, Mira ave., 19, Ekaterinburg, Russia, 620002
E-mail: anessa86@ mail.ru, kafedratgiv@yandex.ru

INFLUENCE OF SURFACE HEATING TEMPERATURE ON EXTERNAL HEAT-EXCHANGE IN WET VIBRO-FLUIDIZED BED

Experimental data are given on the influence of the temperature of the heating surface, placed to a wet vibro-fluidized bed of non-porous particles, and higher that the saturation temperatures on the external heat-transfer coefficient at conductive supply of the heat.

Key words: vibration, disperse material, volumetric wetness, external heat-exchange, saturation temperature

При осуществлении процессов сушки дисперсных материалов перспективными являются аппараты виброкипящего слоя с кондуктивным подводом тепла [1-3], интерес к которым сохраняется и в настоящее время [4, 5]. В этом случае для описания внешнего теплообмена используется уравнение Ньютона-Рихмана, в котором искомой величиной служит коэффициент теплоотдачи α, необходимый для расчета поверхности нагрева.

В работах [6, 7], где приводятся данные о внешнем теплообмене во влажном виброкипящем слое, температура поверхности нагрева $t_С$ не превышала 70 °С и была меньше температуры насыщения $t_Н$. Вместе с тем для интенсификации процессов обезвоживания сыпучих материалов при кондуктивном подводе теплоты стремятся идти на повышение температуры поверхности теплообмена [1, 3, 8, 9].

При температуре нагревателя $t_С$, превышающей $t_Н$, процессы протекают с изменением агрегатного состояния влаги, что может повлиять на гидродинамику и теплообмен во влажном виброкипящем слое. В частности, установлено [8], что в процессе сушки материала (электрокорунд, $d_Т$ = 0,072 мм, H_0 = 100 мм, f = 25 Гц, K = 6,3) с исходной влажностью $W_{ОБ}$ > 10% при $t_С$ = 100÷150°С возникает дополнительная стадия: слой может находится в вибропоршневом режиме, причем границы режима зависят от $t_С$ и исходной влажности. Его появление связано с тем, что пар, образующийся в процессе сушки у греющей поверхности, попадая в более холодное ядро слоя, конденсируется, в результате чего материал в ядре слоя переувлажняется. При этом циркуляционное движение дисперсной среды ослабевает или полностью прекращается. Поэтому при подсушивании материала слой переходил последовательно в подвижное, взвешенное и фонтанирующее состояния [8]. В работе [9] приводятся данные о влиянии температуры греющей стенки ($t_С$ = 100 – 140 °С) на кривые сушки борной кислоты в виброкипящем слое, свидетельствующие о заметном сокращении времени сушки с увеличением $t_С$. Однако сведения об интенсивности внешего теплообмена в рассмотренных работах при $t_С > t_Н$ не приводятся.

Исследование влияния температуры поверхности нагрева на теплообмен к влажному виброкипящему слою проводилось по стационарной методике в стальном герметичном сосуде с внутренним диаметром 130 и высотой 370 мм. Нагреватель размещался внутри толстостенной медной трубы с наружным диаметром 25 мм, которая устанавливалась вертикально по оси сосуда и жестко крепилась к нему, а сам сосуд – в свою очередь, к столу вибростенда, совершавшему вертикально направленные колебания с частотой f = 40 и 50 Гц и амплитудой A до 1,4 мм. Для снижения торцевых утечек тепла применялись фторопластовые и текстолитовые вставки.

В исследованиях для характеристики интенсивности внешнего теплообмена (теплоотдачи) применялось уравнение Ньютон-Рихмана:

$$Q = \alpha(\bar{t}_С - \bar{t}_{СЛ})F,$$

где Q – тепловой поток; α – средний по высоте трубы коэффициент теплоотдачи от поверхности стенки к виброкипящему слою; $\bar{t}_С$ – средняя по высоте трубы температура стенки; $\bar{t}_{СЛ}$ – средняя температура слоя вдали от стенки; F – боковая поверхность трубы. Температура стенки измерялась тремя медь-константановыми термопарами с погрешностью ±2 °С, а температура в слое фиксировалась двумя термопарами, размещенными на расстоянии 30 мм от поверхности нагревателя, с погрешностью ±3 °С. Для расчета мощности нагревателя применялись амперметр и вольтметр с классами точности 0,5. Среднеквадратичная погрешность определения средних коэффициентов теплоотдачи не превышала 11,6%.

В качестве модельных непористых материалов применялся электрокорунд узких фракций с диаметром частиц $d_Т$ = 0,07, 0,13 и 0,32 мм. Высота слоя составляла H_0 = 180 мм, температура нагревателя $t_С$ достигала 150 – 160 °С. Перед началом каждого опыта готовилась масса слоя с исходной влажностью и помещалась в стальной сосуд с герметичной крышкой, что обеспечивало неизменность влагосодержания во время проведения эксперимента. Ввиду того, что над слоем сохранялось пространство высотой более 80 мм, наличие крышки не оказывало влияние на характер и интенсивность движения виброкипящего слоя. Для характеристики влагосодержания использовалась относительная объемная влажность $W_{ОБ} = V_{ВЛ}/V_{СЛ}$, представляющая собой отношение объема воды в слое $V_{ВЛ}$ к объему его сухой массы $V_{СЛ}$, которая не зависит от плотности частиц материала и лучше характеризует заполнение порового канала. Опыты проводились при $W_{ОБ}$ = 0; 0,5; 2; 5 и 10%.

Кроме средних по высоте слоя коэффициентов теплоотдачи α изучалось распределение температуры в поперечном сечении слоя. Для этого на боковой поверхности сосуда был размещен штуцер с уплотнением на расстоянии z = 90 мм от днища, через который проходила подвижная медь-константановая термопара (в соломке).

Было установлено (рис. 1), что при $t_C \leq 160$ °C температура в слое изменялась лишь на расстоянии x до 20 – 30 мм от поверхности трубы.

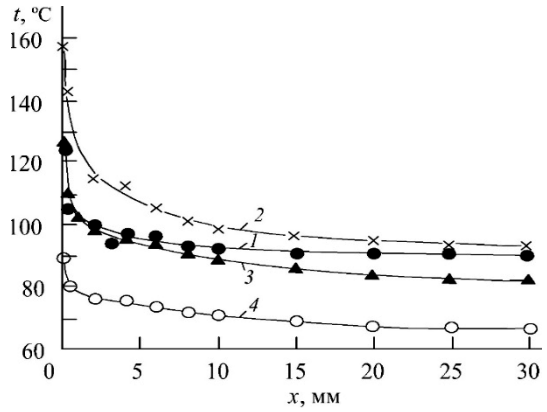


Рис. 1. Изменение температуры при удалении от поверхности вертикальной трубы в сухом и увлажненном виброкипящем слое электрокорунда в среднем сечении z = 90 мм, d_T = 0,13 мм, H_0 = 180 мм, $D_{СЛ}$ = 130 мм, $d_{ТР}$ = 25 мм, f = 40 Гц, A = 1,0 мм: 1 – $W_{ОБ}$ = 0, t_C = 125 °C; 2 – 0,5%, 157,6 °C; 3 – 5%, 126 °C; 4 – 5%, 90 °C

Fig. 1. The change in temperature at removal from the surface of vertical pipe in the dry and moist vibrofluidized bed of electro-corundum in average section z = 90 mm, d_T = 0,13 mm, H_0 = = 180 mm, $D_{СЛ}$ =130 mm, $d_{ТР}$ = 25 mm, f = 40 Hz, A = 1.0 mm: 1 – $W_{ОБ}$ = 0; t_C =125 °C; 2 – 0.5%, 157.6 °C; 3 – 5%, 126 °C; 4 – 5%, 90 °C

Результаты исследования теплообмена представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 видно, что в слое сухого материала (кр. 1) изменение температуры поверхности трубы мало влияет на теплоотдачу. Наблюдаемое незначительное увеличение коэффициентов теплоотдачи связано с возрастанием теплопроводности воздуха в пограничном слое.

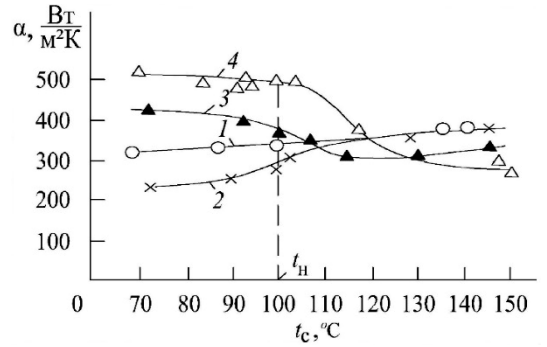


Рис. 2. Зависимость среднего коэффициента теплоотдачи α для одиночной вертикальной трубы от температуры на ее поверхности в виброкипящем слое электрокорунда, d_T = 0,13 мм, H_0 = 180 мм, $D_{СЛ}$ = 130 мм, $d_{ТР}$ = 25 мм, f = 40 Гц, A = 1,0 мм: 1 – $W_{ОБ}$ = 0; 2 – 0,5%; 3 – 5,0%; 4 –10,0%

Fig. 2. The dependence of the averaged heat-transfer coefficient for single vertical pipe on surface temperature in vibrofluidized bed of electro-corundum, d_T = 0.13 mm; H_0 = 180 mm; $D_{СЛ}$ = 130 mm; $d_{ТР}$ = 25 mm; f = 40 Hz; A = 1.0 mm; 1 – $W_{ОБ}$ = 0; 2 – 0.5%; 3 – 5.0%; 4 – 10.0%

При влагосодержании, соответствующем образованию на поверхности частиц адсорбционной пленки [10] ($W_{ОБ}$ = 0,5%, кр. 2), коэффициенты теплоотдачи при $t_C < t_H$ в соответствие с полученными данными в [6, 7] меньше, чем в слое сухого материала.

При $t_C > t_H$ = 100 °C ввиду перегрева материала в пограничном слое относительно температуры насыщения (рис. 1, кр. 1-3) и незначительного количества влаги ($W_{ОБ}$ = 0,5%) последняя испаряется прежде, чем частицы достигнут поверхности нагрева. По этой причине фактически происходит теплообмен поверхности с сухим материалом, о чем свидетельствует и вид кр. 2 на рис. 2, сливающейся при t_C > 100 °C с кр. 1.

При достаточно большой влажности ($W_{ОБ}$ = = 5 и 10%) влага находится в капиллярно-стыковом состоянии [10], поэтому при $t_C < t_H$ коэффициенты теплоотдачи выше из-за периодического смачивания поверхности высоко влажным материалом, снижающим термическое сопротивление в пограничном слое [6, 7] (начальные участки кр. 3, 4 на рис. 2 располагаются над кр. 1, 2).

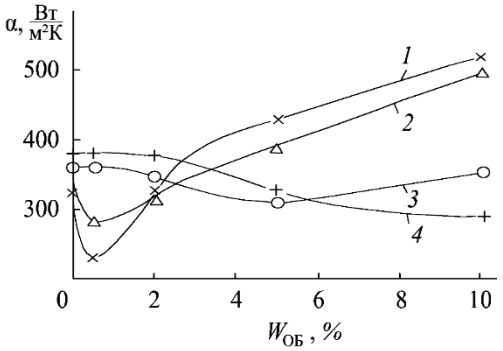


Рис. 3. Зависимость среднего коэффициента теплоотдачи α для одиночной вертикальной трубы от влажности виброкипящего слоя электрокорунда, d_T = 0,13 мм, H_0 = 180 мм, $D_{СЛ}$ = 130 мм, $d_{ТР}$ = 25 мм, f = 40 Гц, A = 1,0 мм: 1 – t_C = 70 °C; 2 – 100 °C; 3 – 120 °C; 4 – 140 °C

Fig.3. The dependence of the averaged heat – transfer coefficient for single vertical pipe on moist of vibrofluidized bed of electro-corundum, d_T =0.13 mm; H_0 = 180 mm; $D_{СЛ}$ = 130 mm; $d_{ТР}$ = 25 mm; f = 40 Hz; A = 1.0 mm; 1 – t_C =70 °C; 2 – 100 °C; 3 – 120 °C; 4 – 140 °C

При таком влагосодержании влажные частицы могут достигать поверхности нагрева и при $t_C > t_H$. При этом в результате интенсивного парообразования концентрация пара в пограничном слое возрастает и пар устремляется в ядро слоя, где его конденсация приводит к снижению интенсивности циркуляционного движения дисперсной среды и даже появлению вибропоршневого режима (при $W_{ОБ}$ > 10%) [8]. Кроме того, теплопроводность пара в рассматриваемых условиях несколько меньше теплопроводности воздуха. Все это,

несмотря на возрастание диффузии, вызывает уменьшение коэффициентов α при $t_C > t_H$ (конечные участки кр. 3, 4 на рис. 2) в сравнении со слоем сухого материала.

Следовательно, температура поверхности оказывает существенное влияние на теплообмен во влажном виброкипящем слое. Причем качественной и количественной границей, определяющей характер этого влияния, является температура насыщения t_H (рис. 2). Поэтому вид зависимостей $\alpha = f(W_{ОБ})$ сильно изменяется при $t_C > t_H$ (рис. 3, кр. 3, 4 по сравнению с кр. 1, 2). Во-первых, у них отсутствует участок начального понижения коэффициентов теплоотдачи, как это имеет место при $t_C < t_H$ (кр. 1, 2), поскольку при $W_{ОБ} < 2\%$ около поверхности образуется зона подсушенного материала, для которой восстанавливается способность к хаотическому осциллирующему движению частиц. Во-вторых, при дальнейшем повышении влагосодержания наблюдается тенденция к снижению коэффициентов тепло отдачи, причем они становятся меньше таковых при $t_C \le t_H$. Последнее связано с тем, что при $W_{ОБ} < 2\%$ размеры зоны подсушенных частиц сокращаются, возрастает концентрация пара вблизи нагревателя, пар устремляется в ядро слоя, где его конденсация приводит к снижению интенсивности циркуляционного движения дисперсной среды [8], что в итоге приводит к снижению коэффициентов α (конечные участки кр. 3 и 4 на рис. 3) по сравнению с данными при $W_{ОБ} > 2\%$ для кр. 1 и 2 при $t_C \le t_H$.

Таким образом, при подсушивании сыпучих непористых материалов в виброкипящем слое влажностью меньше 2÷3% целесообразно применять температуру поверхности нагрева $t_C > t_H$, а учитывая, что при этих условиях одновременно возрастает скорость сушки [9] и более влажных материалов, можно рекомендовать полученные данные по коэффициентам теплоотдачи для расчета необходимой поверхности нагрева при $W_{ОБ} = 5–10\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Членов В.А., Михайлов Н.В.** Сушка сыпучих материалов в виброкипящем слое. М.: Стройиздат. 1967. 224 с.;
2. **Варсонофьев В.Д., Кольман-Иванов Э.Э.** Вибрационная техника в химической промышленности. М.: Химия. 1985. 240 с.;
3. **Кармазин В.Д.** Техника и применение вибрирующего слоя. Киев: Наукова думка. 1977. 239 с.;
4. **Сажин Б.С., Кочетов О.С., Сажин В.Б.** Патент на изобретение RUS 2312285 18.07.2006;
5. **Сажин Б.С., Кочетов О.С., Сажина М.Б.** Патент на полезную модель RUS 64747 18.07.2006;
6. **Сапожников Г.В., Сыромятников Н.И., Сапожников Б.Г.** // ИФЖ. 1984. Т. 47. № 3. С. 483-484;
7. **Сапожников Б.Г., Зеленкова Ю.О.** // Тр. II Росс. Национ. конф. по теплообмену. Т. 5. Двухфазные течения. Дисперсные потоки и пористые среды. М.: Изд. МЭИ. 1998. С. 279-281;
8. **Микула В.А.** Гидродинамика и массотеплоперенос при обезвоживании мелкозернистого материала в аппаратах с виброкипящим слоем. Дис. …к.т.н. Свердловск. 1991. 193 с;
9. **Колпаков А.С.** Резонансные режимы виброожижения мелкодисперсных порошков и их использование в технологических процессах термической и химико-термической обработки. Дис. …д.т.н. Екатеринбург. 2006. 416 с.;
10. **Зимон А.Д., Андрианов Е.И.** Аутогезия сыпучих материалов. М.: Металлургия. 1978. 288 с.

REFERENCES

1. **Chlenov V.A., Mikhaiylov N.V.** The drying of the loose material in the vibrofluidized bed. M.: Stroiyzdat. 1967. 224 p. (in Russian).
2. **Varsonof'ev V.D., Kol'man-Ivanov E.E.** The vibrating techniques in the chemical industry. M.: Khimiya. 1985. 240 p. (in Russian).
3. **Karmazin V.D.** The techniques and application of the vibrofluidized bed. Kiev: Naukova dumka. 1977. 239 p. (in Russian).
4. **Sazhin B.S., Kochetov O.S., Sazhin V.B.** RF Patent 2312285. 18.07.2006. (in Russian).
5. **Sazhin B.S., Kochetov O.S., Sazhina M.B.** RF Patent 64747. 18.07.2006. (in Russian).
6. **Sapozhnikov G.V., Syromyatnikov N.I., Sapozhnikov B.G.** // Inzh. Phiz. Zhurn. 1984. V. 47. N 3. P. 483 – 484. (in Russian).
7. **Sapozhnikov B.G., Zelenkova Yu.O.** // Proceedings of II Russian National Conf. On Heat Exchange. V. 5. Two–phase flows. Disperse flows and porous environments. M.: Izdatel'skiy Dom. MEI. 1998. P. 279 – 281. (in Russian).
8. **Mikula V.A.** Hydrodinamics and mass- and heat transfer in the dewatering of fine-grained material in devices with vibrofluidized bed. Dissertation for candidate degree on engineering sciences. Sverdlovsk. 1991. 193 p. (in Russian).
9. **Kolpakov A.S.** The resonance modes of the vibrofluidize of fine disperse powders and their use in technological processes of heat and chemical engineering treatment. Dissertation for doctor degree on engineering sciences. Ekaterinburg. 2006. 416 p.
10. **Zimon A.D., Andrianov E.I.** Autohesion of the loose materials. M.: Metallurgiya. 1978. 288 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 25.01.2016
Принята к опублиеованию 05.05.2016

Received 25.01.2016
Accepted 05.05.2016

Для цитирования:
Сафиуллина И.И., Бабаев Э.Р., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч. Нитрильные комплексы как эффективные антимикробные присадки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 81-89.
For citation:
Safiullina I.I., Babaev E.R., Syrlybaeva R.R., Movsum-zade N.Ch. Nitrile complexes as effective antimicrobial additives. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 81-89.

УДК 678

И.И. Сафиуллина, Э.Р. Бабаев, Р.Р. Сырлыбаева, Н.Ч. Мовсум-заде

Ильнара Исрафиловна Сафиуллина (✉)

Кафедра информатики и информационных технологий, Башкирский государственный аграрный университет, ул. 50 лет Октября, 34, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450001
E-mail: ilnara.safiullina@mail.ru (✉)

Эльбей Расимович Бабаев

Институт химии присадок им. ак. А.М. Кулиева НАН Азербайджанской Республики, ул. Беюкшорское шоссе, квартал 2062, Баку, Азербайджанская республика, AZ 1029
E-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Рауля Ризвановна Сырлыбаева

Кафедра информационной безопасности, Башкирский государственный университет, ул. Коммунистическая, 19, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450076
E-mail: raulia@mail.ru

Назрин Чингизовна Мовсум-заде

Институт кибернетики НАН Азербайджана, ул. Ф. Агаева, 9, Баку, Азербайджанская Республика, AZ 1141
E-mail: nazrin-zade@mail.ru

НИТРИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ АНТИМИКРОБНЫЕ ПРИСАДКИ

В работе изучена антимикробная активность комплексов солей металлов с нитрилами. Представлены данные ИК спектроскопических исследований комплексов. Рассмотрены результаты изучения антимикробной активности комплексов в среде масла И-12. Предложена трактовка зависимости термодинамических параметров молекул и антимикробных свойств.

Ключевые слова: комплексы металлов переменной валентности, полиакрилонитрил (ПАН), сополимер стирол-акрилонитрил (САН), сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС), термодинамические параметры

I.I. Safiullina, E.R. Babaev, R.R. Syrlybaeva, N.Ch. Movsum-zade

Ilnara I. Safiullina I.I. (✉)

Department of Computer Science and Information Technology, Bashkir State Agrarian University, 50 October str., 34, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, 450001
E-mail: ilnara.safiullina@mail.ru (✉)

Elbeiy R. Babaev

Institute of Chemistry of Additives. ak. AM Kuliev National Academy of Sciences of Azerbaijan, Beyukshorskoe highway, block 2062, Baku, Azerbaijan Republic, AZ 1029
E-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Rauliya R. Syrlybaeva

Department of Information Security, Bashkir State University, Communisticheskaya str., 19, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, 450076
E-mail: raulia@mail.ru

Nazrin Ch. Movsum-zade

Institute of Cybernetics of National Academy of Sciences of Azerbaijan, F. Agaev str., 9, Baku, Azerbaijan Republic, AZ1141
E-mail: nazrin-zade@mail.ru

NITRILE COMPLEXES AS EFFECTIVE ANTIMICROBIAL ADDITIVES

Antimicrobial properties of nitrile complexes of transition metal salts were studied including the investigation of their activity in surfactants and mineral oil environments. Experiments of the polymeric complexes preparation by in-situ copolymerization of the nitrile polymers in the presence of transition metal salts and reactions of transition metal salts added to the ready polymers were performed. The dependence of the polymer complexes forming particularities on central metal atoms nature was determined.

Key words: transition metal salts complexes, polyacrylonitrile, poly(styrene-acrylonitrile), poly(acrylonitrile-butadiene-styrene), ab initio calculations, thermodynamic parameters

В процессе хранения/транспортировки нефти и нефтепродуктов возникает целый ряд факторов, приводящих к появлению в трубопроводах или емкостях посторонних бактерий, способных повышать кислотность среды, что, в свою очередь, вызывает коррозию металла [1]. Например, на дне емкостей с нефтью или газом может скапливаться вода, которая заражается микроорганизмами. Другая распространенная ситуация – когда биопленка появляется на внутренних поверхностях трубопроводов. Кроме того, введение в скважины ингибиторов коррозии также может способствовать появлению микроорганизмов в транспортной системе.

Антимикробные присадки служат для стабилизации бактериальной ситуации в нефте- и газотранспортных системах. Введение антимикробных присадок способствует подавлению посторонних микроорганизмов [2].

В связи с этим нами предложены методы полимеризации металл-полимеров и исследованы их антимикробные свойства. Для полимеризации комплексов нами взяты ПАН, САН, АБС и соли металлов меди, кобальта и цинка. Оказалось, что в некоторых случаях растворы изменили цвет, что не отвечает образованию растворенных металл-полимерных комплексов.

ИК спектры полученных комплексов, суспензированных в очищенном вазелиновом масле, регистрировали на приборах “Specord M-80” и “Shimadzu” в области от 400 до 4000 см$^{-1}$. ИК спектры комплексов САН и АБС снимали в таблетках KBr [3-7].

Появление широкой полосы интенсивного поглощения в области 3000-3700 см$^{-1}$ для всех металл-полимерных комплексов, которая отсутствует в исходных полимерах, свидетельствует о протекании комплексообразования с солью. Также в их ИК спектрах, наряду с полосой поглощения свободной нитрильной группы –C≡N, появляется поглощение в области с $\nu_{макс2}$ = 2339 - 2361 см$^{-1}$, которое может быть вызвано, прежде всего, поглощением нитрильной группы, связанной в комплекс с хлоридом металла [8-17].

Нами исследованы антимикробные свойства этих комплексов в среде микроорганизмов, а также период их активности.

Для предварительной оценки эффективности антимикробного действия, исследуемые соединения были испытаны в составе смазочного масла И-12, которое биостойкостью не обладает. Для сравнения использован пентахлорфенолят натрия (эталон), применяемый в качестве антимикробной присадки к смазочным маслам.

Антимикробную эффективность для ПАН определяли методом зональной диффузии по ГОСТ 9.052-88, ГОСТ 9.082-77 с использованием следующих микроорганизмов:

бактерии: Mycobacterium lactiocolium, Pseudomaonas aeruginosa;

грибы: Aspergiillus niger, Penicillium chrysogenum, Penicillium cyclonium, Paccilomyces varioti.

В случае САН использовали следующие микроорганизмы:

бактерии: Mycobacterium lacticolium, Pseudomonas aeruginosa;

грибы: Aspergillus niger, Cladosporium-resinae, Penicillium chrysogenum, Chaebomium globosum, Trichoderma viride;

дрожжевые: Candida tropicalis.

Для выращивания бактериальных культур был использован мясопептонный агар (МПА), а для грибов и дрожжей – сусло-агар (СА). Исследуемые соединения и эталон были добавлены к маслу И-12.

Испытания были проведены следующим образом. В чашки Петри налили питательную среду в объеме 20-25 мл и дали ей застыть. Посев микроорганизмов проводили поверхностно. Затем на поверхности среды при помощи стерильного сверла диаметром 10 мм были сделаны лунки глубиной 4-5 мм, в которые добавили 0,3-0,5 мл раствора исследуемых образцов с указанными соединениями. Далее чашки Петри помещали в термостат и выдерживали при 29±2 °С в течение 2 сут. при использовании бактерий и 3-4 сут для грибов.

Эффективность антимикробного действия исследуемых соединений определяли по величине диаметра зоны лизиса (см): чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие соединения.

Из табл. 1 видно, что исследуемые соединения ПАН обладают антимикробными свойствами, их эффективность находится на уровне, а в некоторых случаях и выше эффективности широко используемой антимикробной присадки пентахлорфенолята натрия.

Из анализа табл. 2 следует, что почти все исследуемые образцы САН обладают бактерицидной и фунгицидной активностью.

При концентрации 0,5-0,25% (масс) эффективность образца 1 находится на уровне эталона. Образцы 2 и 4 по антимикрибной эффективности значительно превосходят применяемый пентахлорфенолят натрия. Наличие в составе образцов переходных металлов (Cu и Ni) способствует повышению их антимикробных свойств.

Испытуемые соединения не оказывают отрицательного влияния на физико-химические свойства масла И-12 и могут быть использованы в качестве биоцидных присадок.

Ранее нами рассчитаны параметры комплексов методами квантовой химии, и полученные параметры были использованы для корреляции с антимикробными свойствами.

При помощи квантово-химических методов были определены и значения термодинамических параметров изучаемых реакций (изменение свободных энергий Гиббса и энтальпий реакций). Также были проведены расчеты некоторых кинетических параметров реакций. Исследования проводились с использованием программного пакета для ab initio квантово-химических расчетов Firefly V.7.1.G [18]. Для всех расчетов применялось неэмпирическое приближение PBE96/SVP [19, 20].

Таблица 1

Антимикробная активность комплексов полиакрилонитрила -соль переходного металла в масле И-12

***Table 1.* Antimicrobial activity test results for the polyacrylonitrile-transition metal salt complexes in I-12 mineral oil**

	Соединение	Концентрация,%	Зона подавления роста микроорганизмов, см	
			Смесь бактерии на среде МПА	Смесь грибов на среде СА
1	ПАН : $CoC1_2$	1	2,0-2,2	2,2-2,4
		0,5	1,8-1,6	1,8-2,0
2	ПАН : $NiS0_4$	1	1,2-1,4	1,6-1,4
		0,5	0,8-0,6	1,2-1,0
4	ПАН : $CuCl_2$	1	1,0-1,2	1,8-2,2
		0,5	0,8-0,8	1,7-1,6
5	ПАН : $ZnCl_2$	1	0,8-1,0	1,8-1,6
		0,5	0,6-0,8	1,4-1,2
6	Пентахлорфенолят натрия (эталон)	1	1,3-1,5	1,4-1,6
		0,5	0,7-1,0	0,8-1,2
7	Масло И-12, без биоцида	1	+	+
		0,5	+	+

Таблица 2

Результаты испытаний антимикробных свойств комплексов САН с переходными металлами

***Table 2.* Antimicrobial activity test results for the complexes of poly(styrene-acrylonitrile) (SAN) with transition metal salts**

	Соединение	Концентрация,%	Зона подавления роста микроорганизмов, см		
			Смесь бактерии на среде МПА	Смесь грибов на среде СА	Candida tropicalis (дрожжевые) СА
1	САН	1 0,5 0,25	1,8-1,6 1,6-1,6 0,8-0,6	2,2-2,0 1,8-1,7 1,2-1,0	1,7-1,6 1,4-1,2 1,0-0,8
2	САН: $CuSO_4$	1 0,5 0,25	2,6-2,4 2,4-2,2 1,6-1,7	2,8-2,6 2,6-2,4 1,8-1,6	2,0-2,0 1,8-1,8 1,6-1,6
3	САН:$CoC1_2$	1 0,5 0,25	1,2-1,0 0,6-0,6 + +	1,4-1,6 0,7 - 0,7 + +	0,8-0,6 0,4 - 0,6 + +
4	САН: $NiS0_4$	1 0,5 0,25	2,2-2,0 2,0-1,9 1,2-1,0	2,4-2,2 2,2-2,0 1,6-1,6	2,0-2,0 1,8-1,6 0,9-0,9
5	САН:$ZnCl_2$	1 0,5 0,25	1,6-1,6 1,4-1,2 0,8 - 0,8	1,8-1,9 0,8-0,7 + +	0,8-0,6 0,6-0,6 + +
6	Пентахлорфенолят натрия	1 0,5	1,5-1,3 1,0-0,7	1,6-1,4 1,2-0,8	1,4-1,4 0,7-0,9
7	Масло И-12 без биоцида		+ +	+ +	+ +

Оптимизированные структурные параметры комплексов полиакрилонитрила, САН и АБС представлены в табл. 3-5 соответственно, фрагменты пространственной структуры комплексов этих полимеров с хлоридом цинка представлены на рис. 1 а, б и в.

В полимерных комплексах расстояния между азотом и d-элементом имеют следующие значения: 1,739-1,789 Å – $CoCl_2$, 1,725-1,889 Å – $NiCl_2$, 1,903-1,915 Å – $CuCl_2$, 2,087-2,120 Å – $ZnCl_2$. Эти расстояния в первую очередь зависят от природы переходного металла, в меньшей степени – от типа полимера.

Сравнение строения комплексов полиакрилонитрила с соответствующими параметрами свободного акрилонитрила показало, что комплексообразование приводит к небольшому сокращению длины связи C – CN до 1,417-1,426 Å. В комплексах САН и АБС это расстояние, напротив, увеличилось до 1,463-1,464 Å и 1,457-1,458 Å соответственно. Длина тройной связи нитрильной группы (1,167-1,178 Å) при комплексообразовании практически не меняется.

Большое отклонение угла A(C≡N--M) от 180° в соединении ПАН-$ZnCl_2$, а также в комплексах САН свидетельствует о значимом вкладе π-связи в образование комплекса.

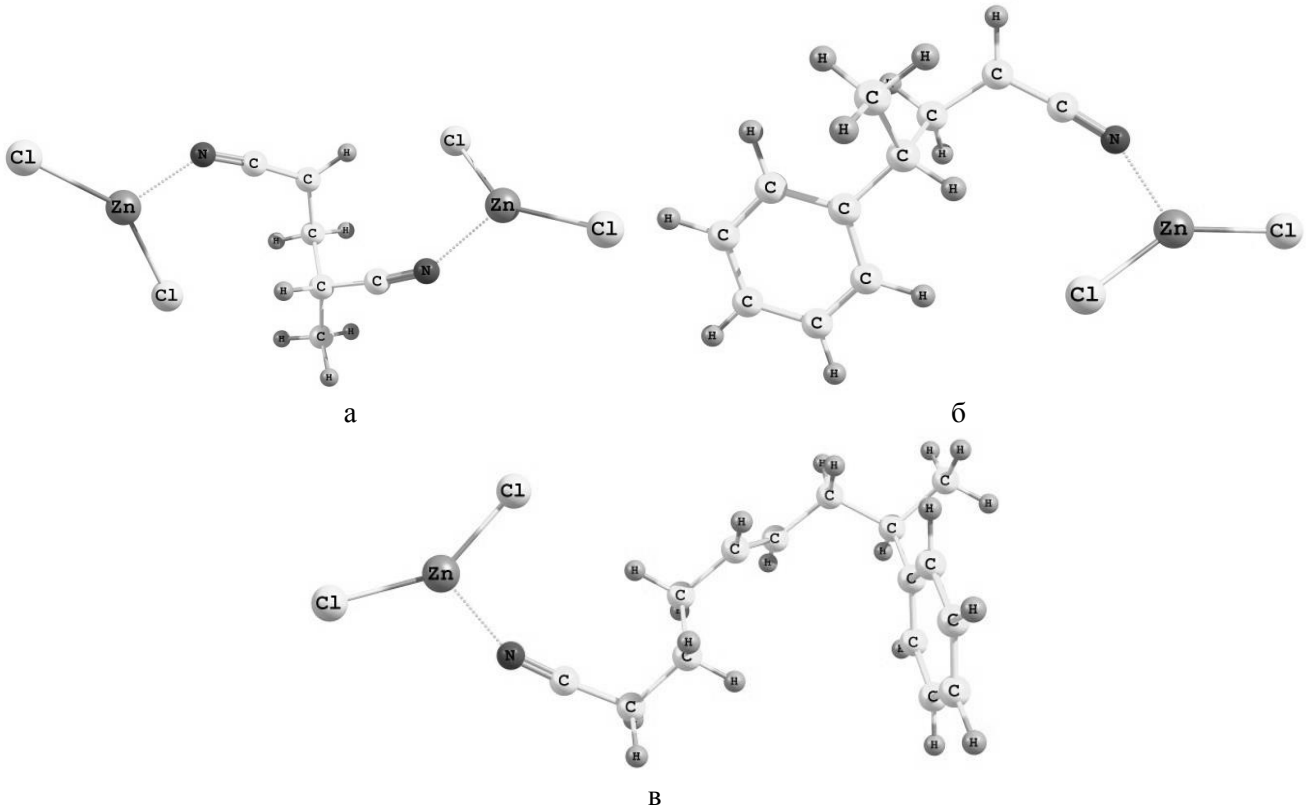


Рис. 1. Структура фрагментов полимерных комплексов хлорида цинка. а – ПАН:2 $ZnCl_2$, б – САН:$ZnCl_2$, в – АБС:$ZnCl_2$
Fig. 1. Structure of fragments of the polymeric complexes of zinc chloride. а – Polyacrylonitrile (PAN):2 $ZnCl_2$, б – poly(styrene-acrylonitrile) (SAN):$ZnCl_2$, в – poly(acryl-onitrile-butadiene-styrene) (ABS):$ZnCl_2$

Таблица 3

Геометрические параметры и дипольный момент (D) акрилонитрила, комплексов полиакрилонитрила с солями переходных металлов

***Table 3.* Geometry parameters and dipole moments (D) for acrylonitrile and the complexes of polyacrylonitrile with transition metal salts**

Соединение	R(C≡N)	R(C-CN)	R(CN--M)	A(C≡N--M)	A(N≡C-C)	A(Cl-MCl)	D
CH_2CHCN	1,174	1,432	-	-	179,5	-	3,66
ПАН-$ZnCl_2$	1,172	1,426	2,120	138,6	173,9	146,8	7,63
ПАН-$CuCl_2$	1,171	1,425	1,903	171,2	179,9	142,4	8,66
ПАН-$NiCl_2$	1,174	1,423	1,869	177,4	179,5	146,6	7,45
ПАН-$CoCl_2$	1,178	1,417	1,791	179,5	179,4	128,3	7,69

Примечание: R - расстояние в ангстремах. A – величина угла в градусах.
Note: R – distance in Å. A – angle in degree

Таблица 4

Геометрические параметры и дипольный момент (D) комплексов САН с солями переходных металлов

***Table 4.* Geometry parameters and dipole moments (D) for the complexes of SAN with transition metal salts**

Соединение	R(C≡N)	R(C-CN)	R(CN--M)	A(C≡N--M)	A(N≡C-C)	A(Cl-M-Cl)	D
САН-$ZnCl_2$	1,168	1,464	2,087	156,4	175,8	143,9	8,58
САН-$CuCl_2$	1,168	1,464	1,915	165,3	175,1	139,1	8,14
САН-$NiCl_2$	1,170	1,464	1,889	167,4	173,8	145,8	7,35
САН-$CoCl_2$	1,172	1,463	1,736	162,7	174,2	133,9	8,13

Примечание: R - расстояние в ангстремах. A – величина угла в градусах.
Note: R – distance in Å. A – angle in degree

Таблица 5

Геометрические параметры и дипольный момент (D) комплексов АБС с солями переходных металлов

***Table 5.* Geometry parameters and dipole moments (D) for the complexes of ABS with transition metal salts**

Соединение	R(C≡N)	R(C-CN)	R(CN--M)	R(C=C)	A(C≡N--M)	A(N≡C-C)	A(Cl-M-Cl)	D
АБС-$ZnCl_2$	1,167	1,457	2,097	1,347	155,8	176,2	145,8	10,71
АБС-$CuCl_2$	1,167	1,457	1,915	1,347	164,9	175,6	140,1	9,66
АБС-$NiCl_2$	1,171	1,458	1,725	1,347	174,9	174,2	158,9	8,73
АБС-$CoCl_2$	1,173	1,458	1,759	1,347	174,7	174,2	157,1	8,72

Примечание: R - расстояние в ангстремах. A – величина угла в градусах.
Note: R – distance in Å. A – angle in degree

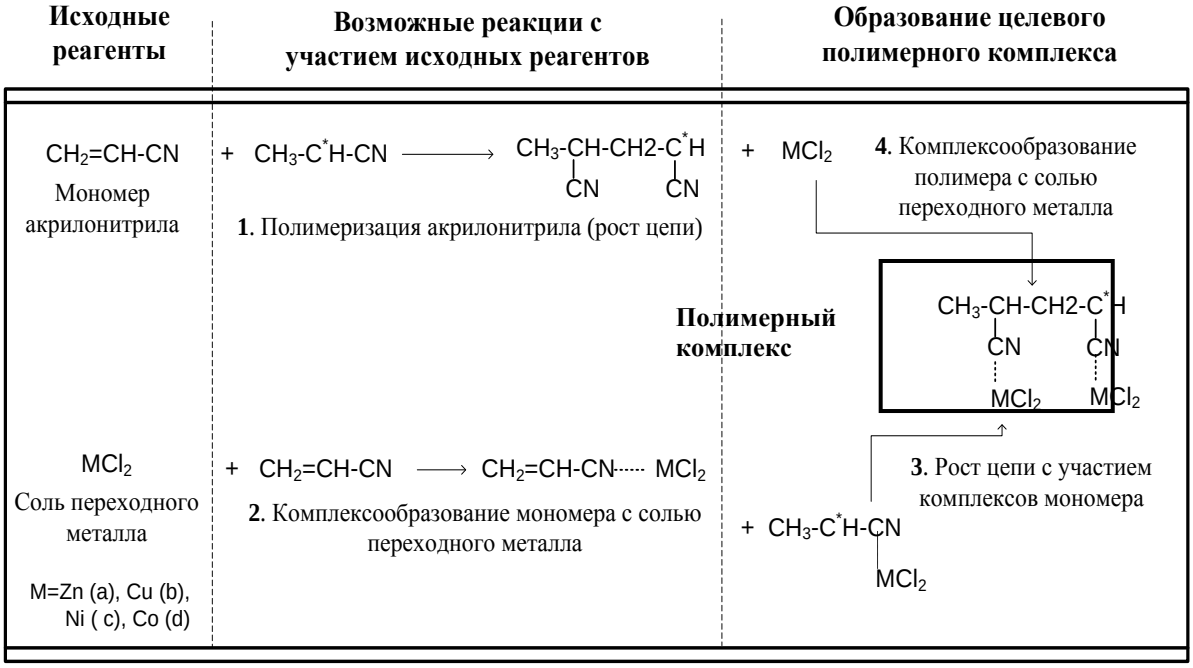


Рис. 2. Модельные реакции 1-4
Fig. 2. Model reactions 1-4

При комплексообразовании, вследствие несимметричного расположения зарядов, возникают большие дипольные моменты. Так, в свободном акрилонитриле дипольный момента равен 3,66 Д, в комплексах – от 7,35 до 10,71 Д; тип полимера и природа переходного металла на величину дипольного момента оказывают незначительное влияние. Полярность может влиять на такие важные свойства полимеров как растворимость и реакционная способность.

Изучение механизма образования полимерных комплексов является важным элементом исследования, позволяющим интерпретировать экспериментальные данные. Например, не установлено, почему в случае получения комплексов полиакрилонитрила полимеризацией мономеров в растворе соли синтез успешен лишь в присутствии хлорида цинка, комплексы остальных металлов получают введением соли на заключительной стадии процесса.

Исходя из анализа экспериментальных и литературных данных, можно предложить четыре основные реакции, протекание которых возможно в условиях радикальной полимеризации акрилонитрила в присутствии солей переходных метал-

лов, приводящих к образованию полимерных комплексов (рис. 2):

1. Полимеризация акрилонитрила;

2. Комплексообразование мономера с солью переходного металла;

Известно, что процесс роста цепи (1) при радикальной полимеризации протекает с небольшим активационным барьером или безбарьерно. Исследование поверхности потенциальной энергии координации соли металла с нитрильной группой полиакрилонитрила показало, что в газовой фазе, без учета сольватации солей в водном растворе, эта реакция также протекает безбарьерно. В связи с этим, возможность протекания реакций 1-4 определяется термодинамическими факторами.

Расчетные свободные энергии Гиббса реакций 1-4 представлены на рис. 3. Свободная энергия Гиббса реакции роста цепи полиакрилонитрила (1) равна -34,6 кДж/моль. Все реакции комплексообразования акрилонитрила с солями переходных металлов, за исключением реакции с участием хлорида цинка (2a), обладают более низкими значениями энергии Гиббса: ΔG(2b) = -48,4 кДж/моль, ΔG(2c) = -69,1 кДж/моль, ΔG(2d) = = -63,2 кДж/моль. Следовательно, в случае присутствия в растворе солей $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, молекула акрилонитрила первоначально образует с ними комплекс, и лишь затем может вступить в реакцию полимеризации. В случае хлорида цинка (II), наблюдается другая ситуация: с термодинамической точки зрения акрилонитрилу выгоднее первоначально полимеризоваться (ΔG(2a) = -29,6 кДж/моль).

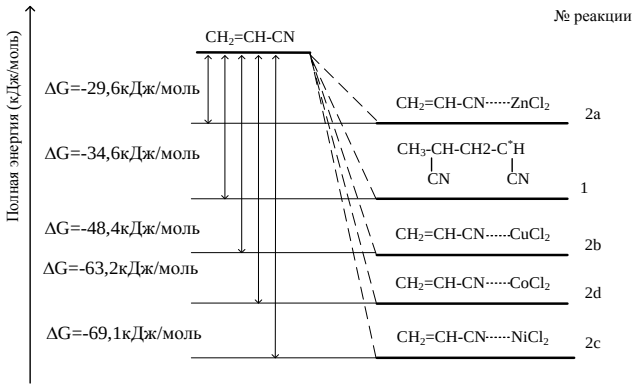


Рис. 3. Профили поверхности потенциальной энергии и значения свободных энергий Гиббса (ΔG) реакций с участием акрилонитрила

Fig. 3. The potential energy surfaces and values of the Gibbs free energies (ΔG) of the studied reactions involving acrylonitrile

Для изучения возможности полимеризации комплексов акрилонитрила- MCl_2 нами рассчитаны термодинамические параметры реакций

3. Рост цепи с участием комплексов акрилонитрил-MCl_2 (реакция возможна благодаря свободной винильной группе);

4. Комплексообразование полиакрилонитрила с солью переходного металла.

3(a-d) (табл. 6).

Таблица 6

Значения свободных энергий Гиббса (ΔG) реакций, характеризующие полимеризацию комплексов акрилонитрил- MCl_2

***Table 6.* Values of the Gibbs free energies (ΔG) of the reactions taking place during the polymerization of the acrylonitrile-MCl_2 complexes**

№ реакции	Комплекс, участвующий в полимеризации	ΔG, кДж/моль
3a	AH-$ZnCl_2$	-47,9
3b	AH-$CuCl_2$	-32,2
3c	AH-$NiCl_2$	-23,8
3d	AH-$CoCl_2$	-28,3

Полученные данные свидетельствует о том, что с термодинамической точки зрения наиболее выгодной является полимеризация комплексов акрилонитрил – $ZnCl_2$ (ΔG(3a) = -47,9 кДж/моль), наименее – комплексов акрилонитрил – $NiCl_2$ (ΔG(3c) = -23,8 кДж/моль) и акрилонитрил – $CoCl_2$ (ΔG(3d) = -28,3 кДж/моль). Учитывая, что значение свободной энергии Гиббса полимеризации акрилонитрила равна -34,6 кДж/моль, реакции 3(b-d) менее выгодны, чем полимеризация акрилонитрила.

Таким образом, комплексы акрилонитрил – MCl_2 (M = Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}) менее реакционноспособны в реакциях полимеризации, чем молекула акрилонитрила.

Согласно реакции 4, полимерные комплексы на основе полиакрилонитрила могут образовываться при присоединении солей металла к готовому полимеру. Свободные энергии Гиббса этой реакции представлены в табл. 7.

Таблица 7

Значения свободных энергий Гиббса (ΔG) реакций, характеризующие комплексообразование полиакрилонитрила с солями переходных металлов

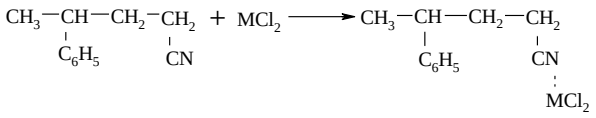
***Table 7.* Values of the Gibbs free energies (ΔG) of the reactions of the complexation of polyacrylonitrile with transition metal salts**

№ реакции	Соль, участвующая в комплексообразовании	ΔG, кДж/моль
4a	$ZnCl_2$	-162,8
4b	$CuCl_2$	-187,9
4c	$NiCl_2$	-230,2
4d	$CoCl_2$	-245,0

Как видно из представленных данных, комплексообразование полимера со всеми солями переходных металлов термодинамически выгодно.

Наименьшее изменение энергии Гиббса наблюдается при присоединении ZnCl2 (ΔG(4a) = -162,8 кДж/моль). Реакции присоединения хлоридов никеля, кобальта и меди являются чуть более выгодными (ΔG(4b-d) < -186к Дж/моль). Таким образом, для протекания реакций 4(a-d) нет препятствий, как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения. Образование полимерных комплексов переходных металлов с участием акрилонитрила в присутствии солей $CuC1_2$, $NiCl_2$, $CoC1_2$ легче проводить в два этапа: получение полимера и последующее введение в полимер соли переходного металла.

Полимерные комплексы переходных металлов на основе САН синтезированы добавлением солей металлов к готовому сополимеру [10]. Комплексообразование полимера с солями переходных металлов можно описать следующей модельной реакцией:



M=Zn^{2+}(5a), Cu^{2+}(5b), Ni^{2+}(5c), Co^{2+}(5d) (5)

Значения свободных энергий Гиббса реакций 5 приведены в табл. 8.

Таблица 8

Значения свободных энергий Гиббса (ΔG) реакций, характеризующие комплексообразование САН с солями переходных металлов

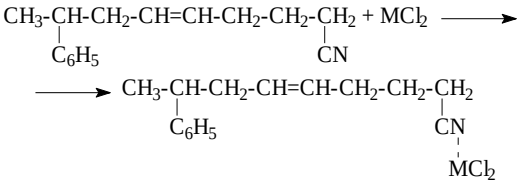
***Table 8.* Values of the Gibbs free energies (ΔG) of the reactions of the complexation of SAN with transition metal salts**

№ реакции	Соль, участвующая в комплексообразовании	ΔG, кДж/моль
5a	$ZnCl_2$	-44,2
5b	$CuCl_2$	-66,0
5c	$NiCl_2$	-58,2
5d	$CoCl_2$	-72,2

Как видно из представленных расчетных данных, комплексообразование полимера со всеми солями переходных металлов термодинамически выгодно. Наибольшее изменение энергии Гиббса наблюдается при присоединении хлорида кобальта (ΔG(5d) = -72,2 кДж/моль).

Для этих реакций был проведен поиск переходных состояний, в частности, была исследована поверхность потенциальной энергии процесса координации соли металла с нитрильной группой. Исследование показало, что реакции протекают безбарьерно.

Полимерные комплексы переходных металлов на основе АБС синтезированы с использованием готового полимера. Соответствующая модельная реакция представлена следующим уравнением:



M=Zn^{2+} (6a), Cu^{2+} (6b), Ni^{2+} (6c), Co^{2+} (6d) (6)

Значения свободных энергий Гиббса реакций 6 представлены в табл. 9.

Таблица 9

Значения свободных энергий Гиббса (ΔG) реакций, характеризующие комплексообразование АБС с солями переходных металлов

***Table 9.* Values of the Gibbs free energies (ΔG) of the reactions of the complexation of ABS with transition metal salts**

№ реакции	Соль, участвующая в комплексообразовании	ΔG, кДж/моль
6a	$ZnCl_2$	-42,1
6b	$CuCl_2$	-52,6
6c	$NiCl_2$	-60,1
6d	$CoCl_2$	-96,0

Согласно представленным данным, термодинамически наиболее выгодной является реакция с участием хлорида кобальта (ΔG($CoCl_2$) = -96,0 кДж/моль). Наименее охотно к полимеру присоединяется хлорид цинка.

Отрицательные значения энергии Гиббса подтверждают возможность образования полимерных комплексов АБС при присоединении солей к готовому полимеру.

ВЫВОДЫ

Показано, что при проведении радикальной полимеризации полиакрилонитрила и его сополимеров в присутствии солей меди, никеля и кобальта акрилонитрил легко вступает с этими солями в реакции комплексообразования; активность комплексов в реакциях полимеризации образует следующий ряд значений изменения свободных энергий Гиббса (ΔG) : $ZnCl_2$ > $CuCl_2$ > $NiCl_2$ > $CoCl_2$. Из-за снижения активности комплексов акрилонитрила с CuC12, $NiCl_2$, $CoC1_2$ в реакциях полимеризации получение полимерных комплексов этих солей легче проводить в два этапа: синтез полимера и последующее введение в полимеризующуюся смесь соли переходного металла. В случае проведения полимеризации акрилонитрила в растворах солей цинка эта последовательность реакций реализуется in situ.

Установлено, что синтезированные (со)полимерные комплексы проявляют антимикробную

стойкость к патогенным грибам и бактериям. Их эффективность соответствует, а в некоторых случаях и выше, эффективности широко используемой антимикробной присадки – пентахлорфенолята натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Габриэлянц Г.А.** Геология нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра. 2003. 285 с.
2. **Сафиуллина И.И., Дубинина А.Е., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М.** // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2015. № 11. С. 39-42.
3. **Торопцева А.М., Белогородецкая К.В., Бондаренко В.М.** Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. /Под ред. проф. А. Ф. Николаева. Л.: «Химия». 1972. 416 с.
4. **Миронов В.А., Янковский С.А.** Спектроскопия в органической химии. М.: Химия. 1985. 232 с.
5. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 545 с.
6. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 456 с.
7. Энциклопедия полимеров. / Под ред. Каргина В.А. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 40-50.
8. **Мовсум-заде Н.Ч., Сафиуллина И.И**. // Промышл. пр-во и использ. эластомеров. 2012. Вып. 4. С. 20-22
9. **Сафиуллина И.И., Мовсум-заде Н.Ч., Пузин Ю.И.** // Промышл. пр-во и использ. эластомеров. 2013. Вып. 1. С. 12-17.
10. **Сафиуллина И.И., Мовсум-заде Н.Ч., Пузин Ю.И.** // Промышл. пр-во и использ. эластомеров. 2013. Вып. 2. С. 16-21.
11. **Сафиуллина И.И., Ганиева Р.М., Мовсум-заде Н.Ч.** // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. Вып. 3. С. 103-107.
12. **Сафиуллина И.И., Пузин Ю.И., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч.** // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. № 6. С. 34-38.
13. **Сафиуллина И.И., Пузин Ю.И., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч.** // Промышл. пр-во и использ. эластомеров. 2014. № 4. С. 8-13.
14. **Гусейнова С.Н., Бабаев Э.Р., Мовсум-заде Н.Ч., Сырлыбаева Р.Р., Сафиуллина И.И., Мовсумзаде Э.М.** // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2015. Т. 3. № 3. С. 66-76.
15. **Syrlybaeva R., Movsum-zade N., Safiullina I., Puzin Y., Movsumzade E.** // J. Polymer Research. May 2015. V. 22. P. 18.
16. **Хабибуллина Г.А., Беляева А.С., Ниязов Н.А., Мовсумзаде Э.М.** // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 11. С.1642-1648.
17. **Никитина А.А., Беляева А.С., Кунакова Р.В.** // Экспозиция нефть газ. 2012. Т. 25. № 7. С. 19-21.
18. **Granovsky Alex A.,** http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
19. **Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M.** // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3886.
20. **Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R.** // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571-2573.

REFERENCES

1. **Gabrielyants G.A.** Geology of the oil and gas fields. M.: Nedra. 2003. 285 p. (in Russian).
2. **Safiullina I.I., Dubinina A.E., Babaev E.R., Movsumzade E.M.** // Neftepererabotka I neftekhimiya. Scientific and technical achievements and advanced experience. 2015. V. 11.
P. 39-42 (in Russian).
3. **Toroptseva A.M., Belogorodetskaya K.V., Bondarenko V. M.** Laboratory workshop on chemistry and technology of macromolecular compounds. SPb: Khimiya. 1972. 416 p. (in Russian).
4. **Mironov V.A., Yankovskiy S.A.** Spectroscopy in organic chemistry. M.: Khimiya. 1985. 232 p. (in Russian).
5. **Gordon A.J., Ford R.À.** The Chemist's Companion. M.: Mir. 1976. 545 p. (in Russian).
6. **Lurie Yu.Yu.** Handbook on analytical chemistry. M.: Khimiya. 1971. 456 p. (in Russian).
7. Encyclopedia of polymers / Ed. by Kargin V.A. M: Soviet encyclopedia. 1972. V. 1. P. 40-50 (in Russian).
8. **Movsum-zade N.Ch., Safiullina I.I** // Promysh.pr-vo I ispolz. elastomerov. 2012. V. 4. P. 20-22 (in Russian).
9. **Safiullina I.I., Movsum-zade N.Ch., Puzin Y.I.** // Promysh. pr-vo i ispolz. elastomerov. 2013. V. 1. P. 12-17 (in Russian).
10. **Safiullina I.I., Movsum-zade N.Ch., Puzin Yu.I.** // Promysh. pr-vo i ispolz. elastomerov. 2013. V. 2. P 16-21 (in Russian).
11. **Safiullina I.I., Ganieva R.M., Movsum-zade N.Ch.** // Bashkir Khim. Zhurn. 2013. V. 20. N 3. P. 103-107 (in Russian).
12. **Safiullina I.I., Puzin Yu.I., Syrlybaeva R.R., Movsum-zade N.Ch.** // Neftepererabotka I neftekhimiya. Scientific and technical achievements and advanced experience. 2014. N 6. P. 34-38 (in Russian).
13. **Safiullina I.I., Puzin Yu.I., Syrlybaeva R.R., Movsumzade E.M.** // Promysh. pr-vo i ispolz. elastomerov. 2014. V. 4. P. 8-13 (in Russian).
14. **Guseiynova S.N., Babaev E.R., Movsum-zade N.Ch., Syrlybaeva R.R., Safiullina I.I., Movsum-zade E.M.** // Proceedings of SOCAR «Oil Gas Scientific Research Project» Institute. 2015. V. 3. N 3. P. 66-76 (in Russian).
15. **Syrlybaeva R., Movsum-zade N., Safiullina I., Puzin Y., Movsumzade E.** // J. Polymer Research. May 2015. V. 22. P. 18.
16. **Khabibullina G.A., Belyaeva A., Niyazov N.A., Movsumzade E.M.** // Zhurn. Prikl. Khimii 2014. V. 87. N 11. P. 1642-1648 (in Russian).
17. **Nikitina A.A., Belyaeva A.S., Kunakova R.V.** // Expozitsiya neft gas. 2012. V. 25. N 7. P. 19-21 (in Russian).
18. **Granovsky Alex A.,** http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
19. **Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M.** // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3886.
20. **Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R.** // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571-2573.

Поступила в редакцию 26.02.2016
Принята к опублиеованию 10.05.2016

Received 26.02.2016
Accepted 10.05.2016

Для цитирования:
Марченко Т.А., Извекова Т.В., Гущин А.А., Гриневич В.И., Головкина Е.А. Качество воды в притоках р. Волга в акватории Горьковского водохранилища. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 89-94.
For citation:
Marchenko T.A., Izvekova T.V., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Golovkina E.A. Water quality in tributaries of Volga river in water area of Gorky water-storage basin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 81-94.

УДК 502.51:543.31(282.247.414.2)

Т.А. Марченко, Т.В. Извекова, А.А. Гущин, В.И. Гриневич, Е.А. Головкина

Татьяна Андреевна Марченко, Татьяна Валерьевна Извекова (✉), Андрей Андреевич Гущин, Владимир Иванович Гриневич, Елена Андреевна Головкина

Кафедра промышленной экологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: marchenkotany@yandex.ru, mbimpa@bk.ru (✉), a_guschin@bk.ru, grin@isuct.ru, golovkina_1993@mail.ru

КАЧЕСТВО ВОДЫ В ПРИТОКАХ р. ВОЛГА В АКВАТОРИИ ГОРЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

В работе представлены результаты комплексного исследования качества воды в притоках р.Волга в акватории Горьковского водохранилища, включающего как химические, так и биологические методы контроля уровня загрязнения. Во всех обследованных водотоках наблюдается превышение ПДК по тяжелым металлам (1-27 раз), в частности, медь 1-27 ПДК, железо 3-9 ПДК, марганец 1-8 ПДК, а также катионов аммония 1-6 ПДК и трудноокисляемых органических соединений (ХПК) 2-4 ПДК. Методом биотестирования (тест-объекты: водоросли хлорелла и дафнии) установлено, что пробы воды, отобранные в районах устьев рек Горьковского водохранилища (Сунжа, Казоха, Елнать и Кинешемка) не обладают острой токсичностью, однако являются слаботоксичными.

Ключевые слова: природная вода, загрязняющие вещества, оценка токсичности, биотестирование

T.A. Marchenko, T.V. Izvekova, A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, E.A. Golovkina

Tatyana A. Marchenko, Tatyana V. Izvekova (✉), Andrey A. Gushchin, Vladimir I. Grinevich, Elena A. Golovkina

Department of industrial ecology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: marchenkotany@yandex.ru, mbimpa@bk.ru (✉), a_guschin@bk.ru, grin@isuct.ru, golovkina_1993@mail.ru

WATER QUALITY IN TRIBUTARIES OF VOLGA RIVER IN WATER AREA OF GORKY WATER-STORAGE BASIN

In article the results of complex study of water quality for tributaries of Volga river in a water area of Gorky water-storage basin. Study methods included both the chemical and biological methods of pollution level control. For all water flows the excess of MPC on heavy metals (by 1-27 times), partially on copper by 1-27, on iron –by 3-9, on manganese by 1-8, as well as on ammonium cations – by 1-6, and difficult-oxidizing organic compounds (COD)-by 2-4 is observed. It was established by the bio-testing method (test-objects are the chlorella algae and Daphnia) that water samples taken in the region of river mouths of Gorky water-storage basin (Sunzha, Kazokha, Elnat, Kineshemka) don't posses acute toxicity but they are slightly toxicity.

Key words: natural water, pollutants, toxicity evaluation, biotesting

В России свыше 2,5 млн. малых рек. Они формируют около половины суммарного объема речного стока, в их бассейнах проживает около половины городского населения. Малые реки в значительной степени выполняют функции регулятора водного режима ландшафтов, поддерживая равновесие и перераспределение влаги. Сеть малых рек определяет своеобразие физико-химического состава воды, водных биоценозов, гидрологический, гидрохимический и гидробиологический режим, а также качество воды в средних и крупных реках [1].

На территории Ивановской области насчитывается около 2000 рек, в том числе 50 – длиной 25 км и более, 120 – длиной 10-25 км и свыше 1500 – длиной менее 10 км. Все реки принадлежат бассейну самой крупной реки Волги, которая пересекает северо-восточную часть области и с расположенным на ней Горьковским водохранилищем [2].

В качестве объектов исследований были выбраны 5 малых рек Ивановской области: Сунжа, Мера, Казоха, Кинешемка и Елнать. Карта Ивановской области с указанием исследуемых рек представлена на рис. 1.

Сунжа – река в Вичугском районе Ивановской области, правый приток Волги. Длина – 45 км, площадь водосборного бассейна – 507 км². Впадает в Горьковское водохранилище на Волге в 2464 км от ее устья. На реке – поселки городского типа Новописцово и Каменка.

Рис. 1. Карта Ивановской области
Fig. 1. The map of the Ivanovo region

Казоха – протекает в Ивановской области. Устье реки находится в 2437 км от устья Волги, впадая по правому берегу в Горьковское водохранилище в г. Кинешма. Длина реки составляет 9,1 км, водосборная площадь – 36,5 км².

Мера – река в Костромской и Ивановской областях России. Левый приток реки Волги. Длина – 152 км, площадь бассейна – 2380 км². На Мере расположен крупный поселок Островское – центр Островского района Костромской области – и село (ранее поселок) Заречный Заволжского района Ивановской области. Мера впадает в Волгу чуть ниже городов Кинешма и Заволжск. В месте впадения на правом берегу расположено село Заречный.

Елнать – протекает в Кинешемском и Юрьевецком районах Ивановской области. Река впадает в Горьковское водохранилище (залив Елнать) у Михайлова. Длина реки составляет 54 км, площадь водосборного бассейна – 714 км².

Кинешемка – протекает в Ивановской области. Устье реки находится в 2436 км от истока Волги, впадая по правому берегу в Горьковское водохранилище в городе Кинешма. Длина реки составляет 34 км, водосборная площадь 176 км².

В сети Госкомгидромета принята система контроля за гидрохимическими и гидробиологическими показателями качества воды. Эти показатели нормируемы для хозяйственно-бытовых, рыбохозяйственных и питьевых целей. Определяя показатели качества воды и сопоставляя их с предельно допустимыми концентрациями, получают картину загрязнения водного объекта. Но список загрязнителей природных вод сегодня включает огромное количество веществ и лишь незначительная их часть обеспечена методиками определения.

Состав поверхностных вод динамично изменяется во времени, происходит взаимодействие загрязнителей между собой с образованием новых, зачастую более токсичных веществ, чем анализируемые показатели. Все это делает проблематичным установление степени токсичности вод для биоценозов водных объектов. Таким образом, настоящая система контроля качества вод не обеспечивает природоохранных функций.

Повышение эффективности контроля за состоянием водных объектов возможно с помощью применения качественно новых подходов к оценке токсичности воды. Комплексная оценка загрязненности поверхностных вод дает представление о ее качестве. Она однозначно отражает через систему показателей определенным образом ограниченную совокупность характеристик состава и свойств воды относительно нормативов для определенного вида водопользования или водопотребления [3]. Комплексная оценка относится к числу наиболее радикальных приемов, отвечающим водоохранным целям.

Биотестирование является комплексным, интегральным методом контроля качества объектов окружающей природной среды, в том числе и водных объектов. А традиционно применяемые для эколого-токсикологической оценки химико-аналитические методы дают как бы “моментальный снимок” картины загрязненности определенных объектов конкретными токсикантами. Они не могут оценить весь спектр загрязнителей и их взаимодействие друг с другом [4].

Оценка качества водных объектов осуществлялась по 15 показателям, наиболее характерным для большинства поверхностных вод всей территории РФ: растворенный в воде кислород, $БПК_5(O_2)$, ХПК, фенолы, нефтепродукты, нитрит-ионы (NO^-_2), нитрат-ионы (NO^-_3), аммоний-ион (NH_4^+), железо общее, медь (Cu^{2+}), цинк (Zn^{2+}), никель (Ni^{2+}), марганец (Mn^{2+}), хлориды, сульфаты.

Перечисленные гидрохимические показатели легли в основу расчета УКИЗВ (удельный комбинаторный индекс загрязнения водотока) для рек Ивановской области за период 2011-2014 гг.

Отбор проб воды для исследований осуществлялся согласно [5, 6] в период с 2011 по 2014 год в основные фазы гидрологического режима: зимняя и летняя межень, весеннее половодье и осенний паводок.

Определение загрязняющих веществ проводилось по аттестованным методикам измерений (табл. 1).

Таблица 1

Методики определения загрязняющих веществ в пробах воды

***Table 1.* Methods of determination of pollutants in water samples**

Определяемый показатель	Шифр методики измерений
Биологическое потребление кислорода ($БПК_5$)	ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97
Химическое потребление кислорода (ХПК)	ПНДФ 14.1:2:4.190-03
Нефтепродукты (НП)	ПНД Ф 14.1:2:4.128-98
Нитрит-ионы ($NO_2^{-)}$	ПНД Ф 14.1:2:4.3-95
Нитрат-ионы (NO_3^-)	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95
Аммоний-ионы (NH_4^+)	ПНД Ф 14.1:2:4.262-10
Железо общее	ПНД Ф 14.1:2:4.50-96
Тяжелые металлы (медь, марганец)	ПНД Ф 14.1:2.253-09

Результаты гидрохимических исследований представлены в табл. 2-6.

Таблица 2

Среднее содержание загрязняющих веществ в р. Сунжа, мг/дм^3

***Table 2.* The average content of pollutants in Sunzha river, mg/dm^3**

Показатель	ПДК$_{р.х.}$, мг/дм^3 [7]	Период наблюдений			
		2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.
БПК$_5$	2	2,24	1,27	2,21	2,07
ХПК	15	35,8	37,8	30,6	35,9
НП	0,05	0,010	0,019	0,029	0,034
NO_2^-	0,08	0,053	0,055	0,048	0,031
NO_3^-	40	1,13	0,74	1,99	1,53
NH_4^+	0,4	0,50	0,52	1,09	0,39
Fe$_{общ.}$	0,1	0,60	0,75	0,66	0,49
Cu	0,001	0,003	0,004	0,003	0,005
Mn	0,01	0,011	0,014	0,019	0,041
$\sum C_i$/ПДК	-	15,75	18,44	18,60	19,51

За период наблюдений с 2011 г. по 2014 г. отмечено превышение ПДК по марганцу, меди, железу и ХПК.

Таблица 3

Среднее содержание загрязняющих веществ в р. Мера, мг/дм^3

***Table 3.* The average content of pollutants in Mera river, mg/dm^3**

Показатель	ПДК$_{р.х.}$, мг/дм^3 [7]	Период наблюдений			
		2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.
БПК$_5$	2	1,35	1,43	1,48	2,03
ХПК	15	35,5	38,1	45,5	33,3
НП	0,05	0,014	0,010	0,015	0,015
NO_2^-	0,08	0,032	0,170	0,075	0,046
NO_3^-	40	1,33	1,42	1,98	1,03
NH_4^+	0,4	0,69	0,70	2,50	0,44
Fe$_{общ.}$	0,1	0,81	0,91	0,65	0,31
Cu	0,001	0,027	0,003	0,003	0,001
Mn	0,01	0,008	0,019	0,027	0,031
$\sum C_i$/ПДК	-	41,38	21,37	23,51	12,44

Таблица 4

Среднее содержание загрязняющих веществ в р. Казоха, мг/дм^3

***Table 4.* The average content of pollutants in Kazokha river, mg/dm^3**

Показатель	ПДК$_{р.х.}$, мг/дм^3 [7]	Период наблюдений			
		2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.
БПК$_5$	2	3,95	7,9	2,26	2,74
ХПК	15	65,3	57,5	51,4	32,6
НП	0,05	0,051	0,057	0,037	0,054
NO_2^-	0,08	0,058	0,075	0,083	0,059
NO_3^-	40	1,83	0,81	2,61	1,34
NH_4^+	0,4	2,32	2,09	1,29	0,57
Fe$_{общ.}$	0,1	0,74	0,83	0,56	0,57
Cu	0,001	0,005	0,006	0,007	0,004
Mn	0,01	0,011	0,023	0,043	0,047
$\sum C_i$/ПДК	-	27,42	31,71	26,52	21,22

Полученные результаты показывают, что концентрации марганца и трудноокисляемых органических соединений (ХПК) на протяжении всего периода наблюдений растут, а содержание в воде соединений меди практически не изменяется.

Из данных таблицы следует, что имеется тенденция к росту концентраций соединений меди и марганца, а содержание ионов аммония и трудноокисляемых органических соединений (ХПК) имеет тенденцию к уменьшению. Однако содержание указанных соединений значительно превышает ПДК.

Таблица 5

Среднее содержание загрязняющих веществ в р. Кинешемка, мг/дм^3

***Table 5.* The average content of pollutants in Kineshemka river, mg/dm^3**

Показатель	ПДК$_{р.х.}$, мг/дм^3 [7]	Период наблюдений			
		2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.
БПК$_5$	2	2,02	1,87	1,57	2,11
ХПК	15	52,5	44,0	41,7	32,4
НП	0,05	0,029	0,016	0,031	0,022
NO_2^-	0,08	0,055	0,066	0,065	0,064
NO_3^-	40	1,21	1,08	1,79	1,22
NH_4^+	0,4	0,88	0,68	1,0	0,55
Fe$_{общ.}$	0,1	0,7	0,91	0,52	0,53
Cu	0,001	0,006	0,004	0,012	0,005
Mn	0,01	0,011	0,039	0,036	0,027
$\sum C_i$/ПДК	-	22,11	23,74	28,34	18,86

Вода в р. Кинешемка, как и в р. Казоха, имеет повышенное относительно ПДК содержание тяжелых металлов (медь, марганец, железо), а также ионов аммония и значений ХПК. Такие же выводы можно сделать относительно качества воды в р. Елнать (табл. 6).

Следует отметить резкое увеличение концентраций марганца в 2013-2014 гг.

Таблица 6

Содержание загрязняющих веществ в р. Елнать, мг/дм^3

***Table 6.* The average content of pollutants in Elnat river, mg/dm^3**

Показатель	ПДК$_{р.х.}$, мг/дм^3 [7]	Период наблюдений			
		2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.
БПК$_5$	2	2,39	1,09	1,98	2,2
ХПК	15	39,9	40	39,7	35,4
НП	0,05	<0,005	0,011	0,02	0,018
NO_2^-	0,08	0,032	0,034	0,049	0,014
NO_3^-	40	1,47	1,03	2,06	0,93
NH_4^+	0,4	0,47	0,56	0,84	0,39
Fe$_{общ.}$	0,1	0,55	0,71	0,68	0,52
Cu	0,001	0,003	0,003	0,004	0,003
Mn	0,01	0,011	0,008	0,078	0,079
$\sum C_i$/ПДК	-	15,07	16,18	25,40	21,09

Исследуемые малые реки Ивановской области в значительной степени загрязнены тяжелыми металлами (средние значения концентраций меди, марганца и железа превышают показатель $ПДК_{р.х.}$ во всех реках).

Для интегральной оценки качества воды была проведена оценка острой токсичности воды с использованием тест-культуры водоросли хлорелла (Chlorella vulgaris Beijer) для рек Мера и Сунжа в соотвествии с методикой, указанной в [8]. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

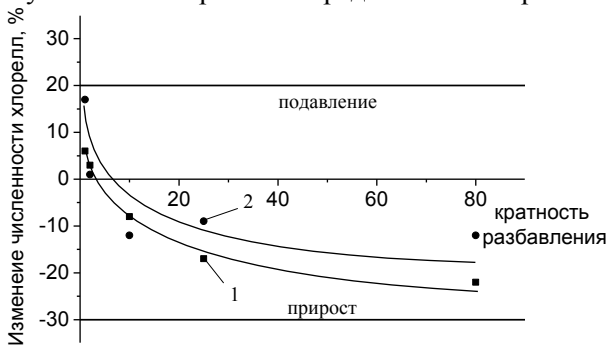


Рис. 2. Зависимость изменения численности хлорелл: 1 – р. Сунжа, 2 – р. Мера

Fig. 2. The dependence of change in a chlorella population: 1 – Sunzha, 2 – Mera

Из представленных данных видно, что оптическая плотность тест-культуры водоросли хлорелла в пробе р. Мера уменьшается на 17% по сравнению с контролем, т.е. происходит подавление роста менее чем на 20%, следовательно, вода является слаботоксичной. Оптическая плотность тест-культуры водоросли хлорелла в пробе р. Сунжа повышается на 22% по сравнению с контролем, т.е. происходит стимуляция роста менее чем на 30%, следовательно, вода является слаботоксичной.

Кроме того, была проведена оценка острой токсичности воды реки Кинешемка с использованием тест-объекта Daphnia magna Straus в соответствии с методикой измерений [9]. Результаты эксперимента показывают гибель тест-объектов менее чем 50% в течение 48 ч экспозиции, что означает отсутствие острой токсичности.

Одновременно были проведены эксперименты по определению хронической токсичности [10] воды для рек Казоха, Кинешемка, Сунжа и Елнать. Результаты представлены на рис. 3.

Результаты проведенных исследований показали, что пробы воды, отобранные в районах устьев рек, не обладают острой токсичностью, однако пробы воды из рек Сунжа, Казоха, Елнать и Кинешемка обладают хронической токсичностью и являются слаботоксичными (более 96 ч). Так при биотестировании природной воды р. Казоха значение LT_{50} составляет 105 ч, р. Кинешемка – 144 ч, р. Сунжа – 172 ч, р. Елнать – 130 ч.

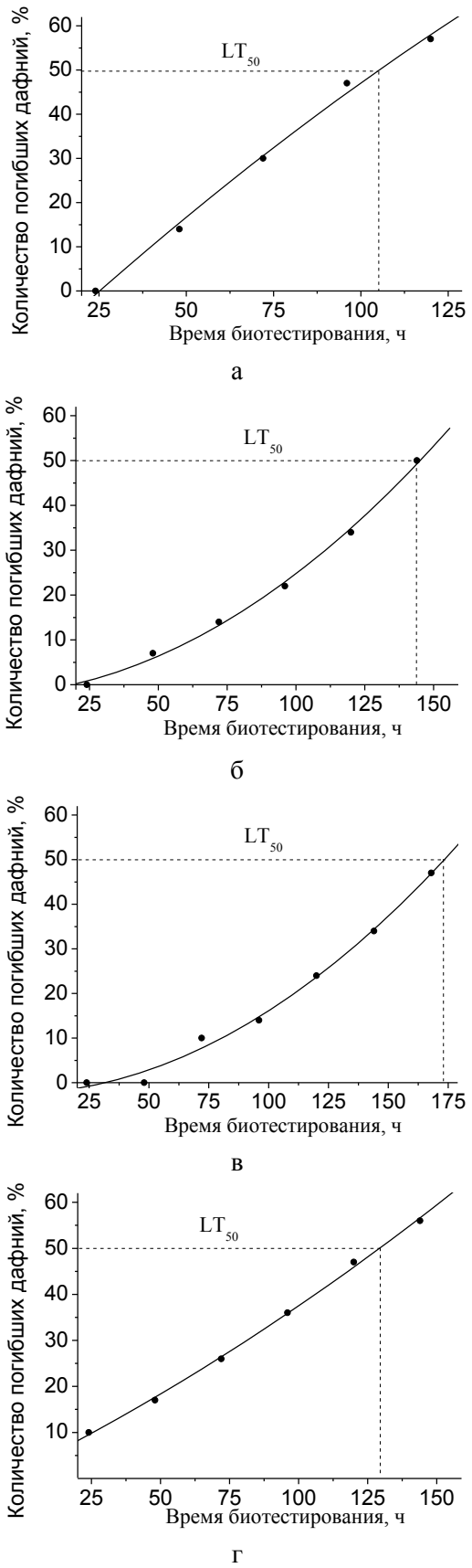


Рис. 3. Зависимость изменения количества дафний от времени: р. Казоха (а), р. Кинешемка (б), р. Сунжа (в) и р. Елнать (г)

Fig. 3. The dependence of the change in a Daphnia population on the time: Kazokha (а), Kineshemka (б), Sunzha (в) and Elnat (г)

Таблица 7

Оценка токсичности малых рек

***Table 7*. Evaluation of the toxicity of small rivers**

№ п/п	Исследуемая проба	% гибели тест-объектов за 96 ч (биотестирование)	Потенциальная токсичность (расчет)
1	Сунжа	14	19,5
2	Казоха	47	21,2
3	Кинешемка	17	18,8
4	Елнать	36	21

По результатам химического исследования была проведена оценка потенциальной токсичности (ПТ) природных вод расчетным методом (экспериментально определялись БПК, ХПК, нефтепродукты, NO_2^-, NO_3^-, NH_4^+, $Fe_{общ.}$, Cu, Mn и по их измеренным концентрациям рассчитывали величину ПТ=$\sum(C_i/ПДК_i$, где C_i, $ПДК_i$ – концентрация i-го соединения в воде и его предельно-допустимая концентрация для рыбохозяйственных водоемов соответственно). Сравнение результатов расчета ПТ и биотестирования (табл. 7) показывает, что р. Казоха и р. Елнать имеют самый высокий процент гибели тест-объектов в эксперименте биотестирования, что подтверждает данные расчета потенциальной токсичности.

Таким образом, метод биотестового анализа позволяет дать объективную характеристику качества воды в водотоках, поскольку позволяет определить интегральную токсичность, обусловленную совокупностью всех присутствующих в пробе опасных химических веществ и их метаболитов. Кроме того, биотестирование выполняет функцию тактического контроля происходящего загрязнения, нацеленного на получение быстрого сигнала о токсичности. Поэтому использование метода биотестирования необходимо на первом этапе мониторинга природных вод, так как если качество воды соответствует требованиям нормативной документации, то прибегать к химическим анализам нет необходимости. Напротив, если биотестирование не дало положительных результатов, тогда необходимы дополнительные исследования, которые покажут причину этого явления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Воронин А.В., Киселев С.П., Рыков С.В.** // Вест. РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2007. № 3. С. 74-77.
2. Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Электронный ресурс: http://www.mnr.gov.ru/maps/?region=37#info.
3. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. Л. 1989. 391 с.
4. **Мелехова О.П.** Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование. / Под ред. О.П. Мелеховой, Е.И. Егоровой. М.: Академия. 2007. 288 с.
5. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. 1986. М.: Изд-во стандартов. 2001. 9 с.
6. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. 2014. М.: Стандартинформ. 2013. 35 с.
7. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». М.: Фед. аген-во по рыболовству. 2010. 215 с.
8. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 (Т 16.1:2:2.3:3.7-04). Токсикологические методы контроля. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (Chlorella vulgaris Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. М.: 2014. 36 с.
9. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 (Т 16.1:2:2.3:3.9-06). Токсикологические методы контроля. Методика измерений количества Daphnia magna Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета. М.: 2014. 39 с.
10. ФР.1.39.2007.03222. Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. М.: Акварос. 2007.

REFERENCES

1. **Voronin A.V., Kiselev S.P., Rykov S.V.** // Vest. RUDN. Ser. Ecologiya and bezopastnost zhiznedeyatelnosti. 2007. N 3. P. 74-77 (in Russian).
2. Ministry of natural resources and environment of the Russian Federation. Electronic resource: http://www.mnr.gov.ru/maps/?region=37#info.
3. Handbook on hydrochemistry / Ed.by A.M. Nikanorov. L. 1989. 391 p. (in Russian).
4. **Melekhova O. P.** Biological control of environment: bioindication and biotesting. / Ed. O. P. Melekhova, E. I. Egorova. M.: Academy. 2007. 288 p. (in Russian).
5. RF State Standard 17.1.5.05-85. The protection of nature. Hydrosphere. General requirements for sampling surface and sea waters, ice and atmospheric precipitation. 1986. M.: Publishing house of standards. 2001. 9 p. (in Russian).
6. RF State Standard 31861-2012. Water. General requirements for sampling. 2014. M.: STANDARTINFORM. 2013. 35 p. (in Russian).
7. The order of Federal Agency on fishery from January, 18th, 2010. N 20 "On approval of the water quality standards of water bodies of fishery significance, including maximum permissible concentrations of harmful substances in waters of water objects of fishery value". M.: Fed. Angora-fisheries. 2010. 215 p. (in Russian).
8. PND F T 14.1:2:3:4.10-04 (T 16.1:2:2.3:3.7-04). Toxicological methods of control. Measurement technique the optical density of the culture of algae Chlorella (Chlorella vulgaris Beijer) to determine the toxicity of potable, fresh natural and waste water, water extracts from soils, soils, sewage sludge, wastes of production and consumption. M. 2014. 36 p. (in Russian).
9. PND F T 14.1:2:3:4.12-06 (T 16.1:2:2.3:3.9-06). Toxicological methods of control. Measurement methods of the number of Daphnia magna Straus to determine the toxicity of potable, fresh natural and waste water, water extracts from soils, soils, sewage sludge, wastes of production and consumption by direct counting. M. 2014. 39 p. (in Russian).
10. FR.1.39.2007.03222. Biological control methods. Methods of determination of water toxicity and aqueous extracts from soils, sewage sludge, waste mortality and change in fertility of Daphnia. M.: Aquaros. 2007. 39 p. (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ.
Т 59 (5) Серия «**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**» 2016

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY
Т 59 (5) **KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA** 2016

Для цитирования:
Постникова И.Н., Павлова И.В. Теплота адсорбции оксида серы (IV) меламиноформальдегидной смолой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 95-97.
For citation:
Postnikova I.N., Pavlova I.V. Adsorption heat of sulfur oxide (IV) by melamine-formaldehyde resin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 95-97.

УДК 628.512:66.074.37

И.Н. Постникова, И.В. Павлова

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ОКСИДА СЕРЫ (IV) МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛОЙ

Ирина Николаевна Постникова (✉), Ирина Владимировна Павлова

Кафедра химической технологии, Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, ул. Гайдара, 49, Дзержинск, Российская Федерация, 606026
E-mail: irina.postnikova.62@mail.ru (✉), 1924tnv@mail.ru

Получены новые данные по теплоте адсорбции оксида серы (IV) меламиноформальдегидной смолой.

Ключевые слова: меламиноформальдегидная смола, адсорбция, оксид серы (IV)

I.N. Postnikova, I.V. Pavlova

Irina N. Postnikova (✉), Irina V. Pavlova

Department of Chemical Technology, R.E. Alekseev Dzerzhinsk Polytechnical Institute (branch) of Nizhny Novgorod State Technical University, Gaidar str., 49, Dzerzhinsk, Russia, 606026
E-mail: irina.postnikova.62@mail.ru (✉), 1924tnv@mail.ru

ADSORPTION HEAT OF SULFUR OXIDE (IV) BY MELAMINE-FORMALDEHYDE RESIN

New data are obtained on heat of adsorption of sulfur oxide (IV) by melamine-formaldehyde resin.

Key words: melamine- formaldehyde resin, adsorption, sulfur oxide (IV)

Ухудшение экологического статуса планеты и ее крупных промышленных регионов в большой мере связано с работой ТЭЦ и ТЭС на углеводородном топливе. Проведенная оценка состояния дымовых выбросов крупных котлагрегатов, сжигающих уголь (мазут), показала, что до перевода на газ части ТЭЦ в Приволжском регионе в атмосферу поступало 0,2-0,4 млн т/год оксида серы (IV). Перевод котельных на природный газ не обеспечил полной защиты воздуха от загрязнений. При этом в дымовых газах заметно растет содержание оксидов азота, достигая 0,03% об. вместо 20-30 ppm на угольных станциях. Учитывая, что ПДК по диоксиду азота в пять раз меньше, чем по диоксиду серы (максимально разовые предельно допустимые концентрации составляют 0,1 и 0,5 мг/м^3 соответственно), можно считать, что переход ТЭЦ на газ снижает загрязнение атмосферы.

Альтернативным методом защиты атмосферы от техногенного загрязнения является внедрение очистки газов сгорания твердого и жидкого топлива от соединений серы с дальнейшей утилизацией последних. Разработан и изучен ряд адсорбентов на основе меламина [1] и его производных [2].

Исследования показали, что практическому применению меламина препятствует его мелкодисперсность. Этот недостаток может быть исключен в случае применения полимеров, полученных на основе меламина и формальдегида. Меламиноформальдегидная смола, как сорбент, представляет собой твердое вещество белого цвета, без запаха, нерастворимое в воде и большинстве органических растворителей, с плотностью 1100-1200 кг/м^3, суммарным объемом пор 0,15 см^3/г и удельной поверхностью 100 м^2/г. Однако, при изучении физико-химических характеристик меламиноформальдегидной смолы не все свойства были исследованы. Для технологических расчетов при проектировании установок по извлечению диоксида серы из отходящих газов ТЭЦ необходимо знать теплоту адсорбции оксида серы (IV) меламиноформальдегидной смолой. Для восполнения отсутствующих в литературе данных в исследовательской работе изучалась зависимость теплоты адсорбции оксида серы (IV) от его концентрации в исходном газе. Образец сорбента обрабатывался газом заданного состава и помещался в изолированную ячейку калориметра. Температуру в слое сорбента измеряли с помощью термометра с точностью 0,1 °С. Массу сорбированного SO_2 находили по выходной кривой, его концентрацию в смеси газов определяли хроматографически. Отработанный сорбент подлежит регенерации. Данные по условию регенерации в многоцикловом процессе приведены в [3]. Опытные данные представлены в таблице.

Из таблицы видно, что теплота адсорбции оксида серы (IV) уменьшается с ростом концентрации его в газе, приближаясь численно к теплоте конденсации диоксида серы; также она имеет тенденцию к понижению при росте степени насыщения сорбента.

Таблица

Зависимость теплоты адсорбции смолы от концентрации SO_2 в исходном газе

***Table.* The dependence of heat adsorption of resin on concentration of SO_2 in initial gas**

Концентрация оксида серы (IV), % об.	Теплота адсорбции SO_2, кДж/моль	Степень насыщения сорбента, мг/г
3,0	120,1	90
6,5	114,8	92
10,1	99,7	128
12,2	98,4	179
15,0	86,9	169
15,8	84,8	149
16,3	72,1	225
17,8	51,2	204
18,6	49,0	225
21,4	44,7	220
22,9	35,0	282
25,3	32,3	317
27,2	30,1	312
29,3	26,0	358
31,3	25,2	380
32,1	24,9	390

Можно предположить, что с увеличением концентрации оксида серы (IV) в газе возрастает доля физически адсорбированного диоксида серы. При обычной для дымовых и отходящих газов ТЭЦ концентрации диоксида серы 0,3-0,5% об. в технологических расчетах величина теплоты адсорбции может быть принята 150 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Постникова И.Н., Ксандров Н.В., Никандров И.С., Романова Г.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 6. С. 67 – 69.
2. **Постникова И.Н., Павлова И.В., Егорова О.В.** // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3.
3. **Постникова И.Н.** Извлечение диоксида серы из отходящих газов полимерами на основе меламина: Автореф. дис. к.т.н. Иваново. ИГХТУ 1996. 16 с.

REFERENCES

1. **Postnikova I.N., Ksandrov N.V., Nikandrov I.S., Romanova G.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 6. P. 67 – 69 (in Russian).
2. **Postnikova I.N., Pavlova I.V., Egorova O.V.** // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2013. N 3 (in Russian).
3. **Postnikova I.N.** The sulfur dioxide extraction from flue gases with polymers on the basis of melamine: Extended abstract of candidate dissertation for engeeniring scince. Ivanovo. ISUCT 1996. 16 p. (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ.
Т 59 (5) Серия «**ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**» 2016

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY
Т 59 (5) **KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA** 2016

С О Д Е Р Ж А Н И Е

О Б З О Р Н Ы Е С Т А Т Ь И

Ольшанская Л.Н., Баканова Е.М., Яковлева Е.В.
Гистохимические исследования локализации тяжелых металлов в тканях высших растений в процессе фитоэкстракции 3

Х И М И Я
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Тютина М.А., Кудаярова Т.В., Данилова Е.А.
Продукты взаимодействия 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола с *п*-аминобензальдегидом 16
Крутась Д.С., Заманова М.К., Федорова О.Ю., Новиков В.Т.
Определение остаточного содержания растворителей в лактиде после его перекристаллизации 22
Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Прусов А.Н.
Зависимость энтальпии растворения поливинилпирролидона в воде от его начального влагосодержания 27
Суров О.В., Крестьянинов М.А., Мамардашвили Н.Ж.
Спектральные характеристики конформационных изомеров *мезо*-октаметилкаликс(4)пиррола по данным квантово-химических расчетов 30
Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Вердиева З.Н., Искендеров Э.Г.
Система LiF – NaF – KCl 37
Мурашова Н.М., Дамбиева А.А., Юртов Е.В.
Влияние нано- и микрочастиц оксида железа (III) на вязкость ламеллярных жидких кристаллов лецитина 41

Х И М И Ч Е С К А Я Т Е Х Н О Л О Г И Я
(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Бутман М.Ф., Кочкина Н.Е., Михайлова А.Е., Овчинников Н.Л., Кнотько А.В.
Получение волокон оксида алюминия биотемплатным методом при контролируемом гидролизе солевого прекурсора 47
Елесин М.А., Бердов Г.И.
Исследование гидратации минералов портландцемента в известково-серном затворителе 54
Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Гришина Ю.Н., Силантьева А.Д.
Изучение процесса очистки растительного масла с применением розовой глины 59
Жуков А.Б., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П.
Окисление метанола до формальдегида в промышленных условиях с использованием различных железомолибденовых катализаторов 65
Федотов В.Х., Кольцов Н.И.
Метод определения квазиинвариантов в кинетике химических реакций 72

Сапожников Б.Г., Горбунова А.М., Зеленкова Ю.О., Ширяева Н.П.
Влияние температуры поверхности нагрева на внешний теплообмен во влажном виброкипящем слое 77
Сафиуллина И.И., Бабаев Э.Р., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч.
Нитрильные комплексы как эффективные антимикробные присадки 81

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Марченко Т.А., Извекова Т.В., Гущин А.А., Гриневич В.И., Головкина Е.А.
Качество воды в притоках р. Волга в акватории Горьковского водохранилища 89

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Постникова И.Н., Павлова И.В.
Теплота адсорбции оксида серы (IV) меламиноформальдегидной смолой 95

C O N T E N T S

R E V I E W S

Olshanskaya L.N., Bakanova E.M., Yakovleva E.V.
Histochemical study of heavy metals localization in embryophytes tissues in course of phytoextraction 3

C H E M I S T R Y
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Tyutina M.A., Kudayarova T.V., Danilova E.A.
Products of interaction between 2,5-diamino- 1,3,4-thiadiazole and *p*-aminobenzaldehyde 16
Krutas D.S., Zamanova M.K., Fedorova O.Yu., Novikov V.T.
Determination of residual solvents in lactide after its recrystallization.....22
Radugin M.V., Lebedeva T.N., Prusov A.N.
Dependence of dissolution enthalpy of polyvinylpyrrolidone in water on its initial moisture content 27
Surov O.V., Krestianinov M.A., Mamardashvili N.Zh.
Spectral characteristics of conformation isomers of *meso*-octamethyl-calix(4)pyrrole based
on quantum-chemical calculations 30
Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Verdieva Z.N., Iskenderov E.G.
LiF – NaF – KCl system.....37
Murashova N.M., Dambieva A.A., Yurtov E.V.
Effect of nano- and microparticles of iron (III) oxide on viscosity of lamellar liquid crystals of lecithin 41

C H E M I C A L T E C H N O L O G Y
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Butman M.F., Kochkina N.E., Mikhaiylova A.E., Ovchinnikov N.L., Knotko A.V.
Biotemplated synthesis of alumina fibres by controlled hydrolysis of salt precursor 47
Elesin M.A., Berdov G.I.
Hydration study of portland cement minerals in limy-sulfur tempere.....54
Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Grishina Yu.N., Silantieva A.D.
Study of purification process of vegetable oil by pink clay 59
Zhukov A.B., Rumyantsev R.N., Il′in A.A., Il′in A.P.
Oxidation of methanol to formaldehyde at industrial conditions using various iron-molybdenum catalysts 65
Fedotov V.Kh., Koltsov N.I.
Method for determining quasi invariants in kinetics of chemical reactions 72
Sapozhnikov B.G., Gorbunova A.M., Zelenkova Yu.O., Shiryaeva N.P.
Influence of surface heating temperature on external heat-exchange in wet vibro-fluidized bed 77
Safiullina I.I., Babaev E.R., Syrlybaeva R.R., Movsum-zade N.Ch.
Nitrile complexes as effective antimicrobial additives.....81

ECOLOGICAL PROBLEMS OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Marchenko T.A., Izvekova T.V., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Golovkina E.A.
Water quality in tributaries of Volga river in water area of Gorky water-storage basin 89

SHORT COMMUNICATIONS

Postnikova I.N., Pavlova I.V.
Adsorption heat of sulfur oxide (IV) by melamine-formaldehyde resin 95

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/или 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. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 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. **Рисунки, таблицы**, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам **на русском и английском языках** должны размещаться **в тексте статьи**. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 4-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. **В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения**, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

4. **Структура статьи.** 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 название статьи, аннотация полужирным курсивом (**аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи**), отражающая основное содержание статьи, ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (ФИО автора, название, аннотация, ключевые слова) на английском языке. **Аннотация на английском языке не должна быть меньше 300 слов!** Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
3. Договор о передаче авторских прав.
4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полной адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

Оформление литературных ссылок

Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (ОТДЕЛЬНЫМ СПИСКОМ) 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).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы

• Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, *сокращенное название журнала*, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
Например: **Мартынов М.М.** Метод определения химического состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *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 (*переводится*). 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.
• Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ. Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
• Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.
• На **диссертации и авторефераты** ссылаться запрещается.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N»

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles.* 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.
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 **jpg, 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 **11 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 (не буквами) *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**.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**