

УДК 541.572.128

О.А. Петров, Г.В. Осипова

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА β -ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРААЗАПОРФИРИНОВ*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

В обзоре рассмотрено изменение кислотных свойств β -замещенных тетраазпорфиринов в процессе их взаимодействия с циклическими, а также первичными, вторичными и третичными ациклическими азотсодержащими основаниями в бензоле и диметилсульфоксиде. Установлено влияние диэлектрической проницаемости среды, а также природы основания и заместителей в тетраазпорфириновом макроцикле на скорость и активационные параметры кислотно-основного взаимодействия. Обсуждены вопросы строения и устойчивости комплексов с переносом протонов тетраазпорфиринов.



Петров
Олег Александрович –

д.х.н., профессор кафедры органической химии ИГХТУ
Область научных интересов: изучение особенностей образования, строения и устойчивости комплексов с переносом протонов тетраазпорфиринов в зависимости от свойств среды. Исследование влияния кислотно-основных взаимодействий на процессы молекулярного комплексообразования с участием тетраазпорфиринов.
Тел/факс: (4932) 32-73-74,
e-mail: poa@isuct.ru



Осипова
Галина Вячеславовна –

к.х.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений ИГХТУ
Область научных интересов: изучение роли кислотно-основных взаимодействий на процессы молекулярного комплексообразования с участием β , β – замещенных и бензоаннелированных тетраазпорфиринов.
Тел/факс: (4932) 32-73-74,
e-mail: g_osipova@isuct.ru

Ключевые слова: тетраазпорфирины, кислотные свойства, кислотно-основное взаимодействие, кинетика, реакционная способность, перенос протона, азотсодержащие основания

ВВЕДЕНИЕ

Тетраазпорфирины, благодаря необычному строению, находят все более широкое применение в нелинейной оптике, катализе окислительно-восстановительных процессов и медицине. Они проявляют полупроводниковые и жидкокристаллические свойства и рассматриваются в качестве перспективных материалов в сенсорных устройствах. Всестороннее исследование состояния тетраазпорфиринов в различных средах во многом определяет не только их успешное практическое применение, но и позволяет расширить спектр полезных свойств этих макроциклов.

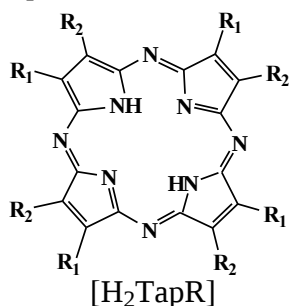
В протоноакцепторных средах тетраазпорфирины, благодаря выраженным кислотным свойствам по внутрициклическим NH-связям [1], вступают в нехарактерные для порфиринов кинетически контролируемые взаимодействия с органическими основаниями с образованием комплексов с переносом протонов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КИСЛОТНОСТЬ ТЕТРААЗАПОРФИРИНОВ

Под действием сильных оснований в среде неводных растворителей тетраазпорфирины подвергаются двухстадийной кислотной ионизации по внутрициклическим NH-связям, в результате

* Обзорная статья

которой происходит последовательное образование моно- и дианионной форм с близкими значениями констант pK_{a1} и pK_{a2} [2 - 4]. Эти величины достаточно сильно зависят не только от особенностей строения макроцикла, но и от сольватационных факторов. Сравнение кислотных свойств β -замещенных тетраазапорфиринов $[H_2TarR]$ и $[H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)]$ в газовой фазе исключает влияние среды и, поэтому, наиболее достоверно отражает взаимосвязь между протондонорной способностью тетраазапорфиринового макроцикла и его строением.



$R_1=R_2=H$ $[H_2Tar]$

$R_1=H; R_2=Br$ $[H_2TarBr_4]$

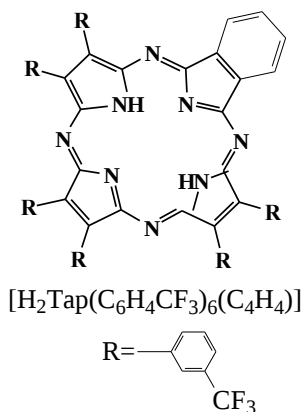
$R_1=H; R_2=Cl$ $[H_2TarCl_4]$

$R_1=R_2=$ $[H_2TarPh_8]$

$R_1=R_2=$ $[H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8]$

$R_1=R_2=$ $[H_2Tar(C_6H_4Br)_8]$

$R_1=R_2=$ $[H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8]$



Согласно [5, 6], тетраазазамещение в порфине (H_2P) приводит к перераспределению π -электронного облака всей молекулы и повышает кислотные свойства тетраазапорфина (H_2Tar) на десять порядков по сравнению с H_2P (pK_a 22.82). Введение в пиррольные кольца H_2Tar электрондонорных заместителей приводит к увеличению ковалентности и прочности связей NH , в результате чего процесс кислотной ионизации затрудняется [6]. Напротив, октафенильное замещение в

H_2Tar способствует росту кислотных свойств молекулы. Величины pK_{a1} для тетраазапорфина и октафенилтетраазапорфина (H_2TarPh_8) различаются на 2 единицы (табл. 1). Дальнейший рост протондонорной способности наблюдается при переходе от тетраазапорфина к тетрабромтетраазапорфину (H_2TarBr_4) и тетрахлортетраазапорфину (H_2TarCl_4). При этом природа атома галогена не оказывает существенного влияния на способность H_2TarBr_4 и H_2TarCl_4 к депротонированию (табл. 1).

Таблица 1

Константы кислотной ионизации тетраазапорфиринов по первой ступени в газовой фазе [6]

Table 1. Constants of the first step of acidic ionization of tetraazaporphyrins in a gas phase [6]

Тетраазапорфирин	pK_{a1}
Тетраазапорфин	12.36
Октафенилтетраазапорфин	10.36
Тетрахлортетраазапорфин	9.09
Тетрабромтетраазапорфин	8.45

Сведения о термодинамической кислотности окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфина ($H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$), окта(*n*-бромфенил)тетраазапорфина ($H_2Tar(C_6H_4Br)_8$), окта(*m*-трифторметилфенил)тетраазапорфина ($H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$) и гекса(*m*-трифторметилфенил)-бензотетраазапорфина ($H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$) до сих пор отсутствуют. Данные о протондонорной способности этих тетраазапорфиринов были получены при изучении их реакционной способности в процессах кислотно-основного взаимодействия.

СПЕКТРАЛЬНАЯ КАРТИНА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ ТЕТРААЗАПОРФИРИНОВ

Кислотно-основное взаимодействие тетраазапорфиринов с азотсодержащими основаниями (В) в бензоле (диметилсульфоксиде) наблюдается только в условиях значительного избытка В [7-13]. При этом картина спектральных изменений в ходе реакции не зависит от природы заместителей в макроцикле, а также от природы основания (рис. 1, 2). Она указывает на повышение эффективной симметрии π -хромофора молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1, 2) в результате изменения энергии π -молекулярных орбиталей [1] и свидетельствует о том, что β -замещенные тетраазапорфирины в присутствии оснований проявляют свойства двухосновных NH -кислот и образуют комплексы с переносом протонов – $H_2TarR \cdot 2B$ и $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4) \cdot 2B$, где В – пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (MorPh), бензиламин (BzNH₂), пиперидин (Pipr), *n*-бутиламин (BuNH₂), *трет*-бутиламин (*t*-BuNH₂), диэтиламин (Et₂NH), триэтиламин (Et₃N), *трин*-бутиламин (Bu₃N).

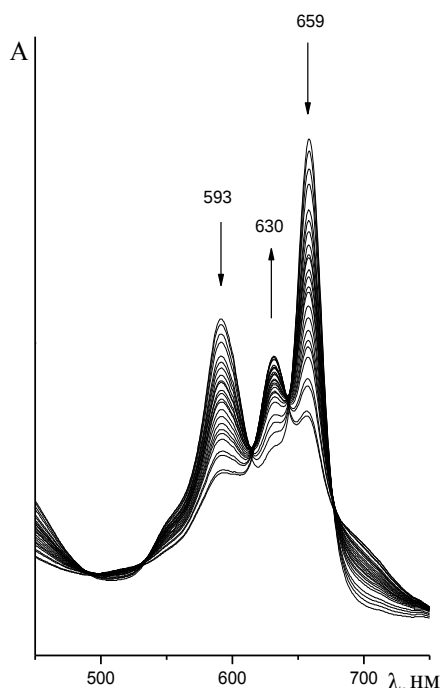


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ в бензоле в присутствии *n*-бутиламина в течение 60 мин при $C_{\text{BuNH}_2} = 5.06$ моль/л и $T = 348$ K
 Fig. 1. Change in the absorption spectrum of $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ in benzene in the presence of *n*-butylamine during 60 min; $C_{\text{BuNH}_2} = 5.06$ mol/l; $T = 348$ K

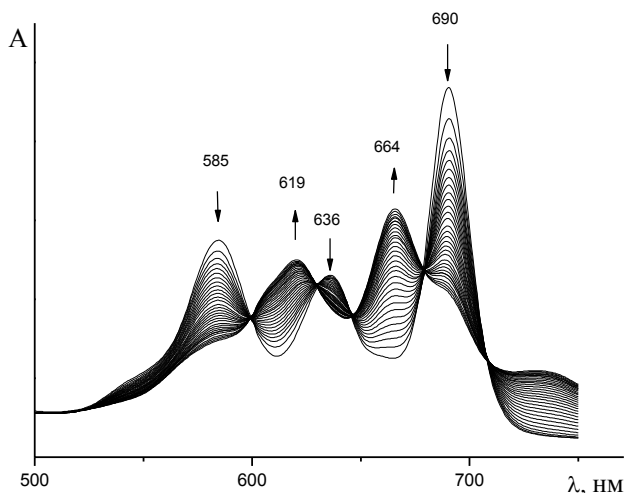
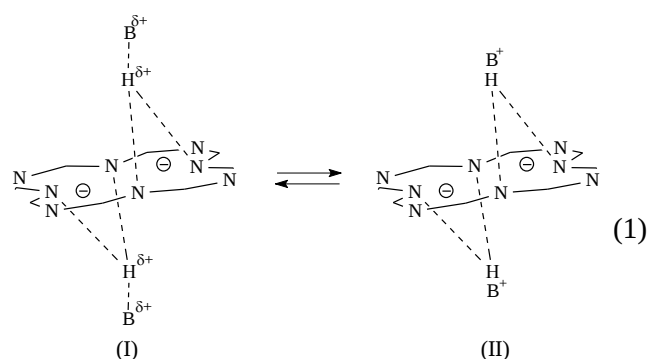


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ в бензоле в присутствии *n*-бутиламина в течение 90 мин при $C_{\text{BuNH}_2} = 2.53$ моль/л и $T = 338$ K
 Fig. 2. Change in the absorption spectrum of $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ in benzene in the presence of *n*-butylamine during 90 min.; $C_{\text{BuNH}_2} = 2.53$ mol/l; $T = 338$ K

В этих комплексах атомы водорода, связанные с молекулами основания и внутрициклическими атомами азота [14], располагаются аксиально над и под плоскостью макроцикла на оси симметрии четвертого порядка, что является необходимым условием соблюдения высокой симметрии распределения зарядов [15]. При этом степень пе-

реноса протонов от NH-кислоты к акцепторному центру основания зависит от электронного и геометрического строения взаимодействующих молекул, т. е. от их силы и стерических возможностей, а также от диэлектрической проницаемости среды. В случае H_2TapR и $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ полная передача протонов от NH-групп к основанию, приводящая к возникновению разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией, не наблюдается [16]. Кислотно-основное взаимодействие ограничивается либо стадией образования Н-комплекса (Н-ассоциата I), либо ионного комплекса (ион-ионного ассоциата), представляющего собой Н-связанную ионную пару (II)



При плавном изменении протонодонорных и протонакцепторных свойств молекул-партнеров кислотно-основное равновесие (I) может смещаться в сторону образования более или менее полярной структуры.

Согласно [7-13, 17], комплексы $\text{H}_2\text{TapR} \cdot 2\text{B}$ и $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4) \cdot 2\text{B}$ в системе азотсодержащее основание – бензол чрезвычайно неустойчивы и подвергаются распаду с течением времени. Исключение составляет комплекс $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8 \cdot 2 \text{BuNH}_2$ в системе *n*-бутиламин – бензол, который обладает достаточно высокой кинетической устойчивостью.

Деструкция комплексов $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{B}$ в системе азотсодержащее основание – бензол описывается кинетическим уравнением второго порядка – первого по комплексу с переносом протонов и первого по основанию [17]. Для комплексов с переносом протонов β -тетрагалогензамещенных тетраазапорфиринов – $\text{H}_2\text{TapHal}_4 \cdot 2\text{B}$ ($\text{Hal} = \text{Br}$ и Cl) уравнение имеет вид:

$$-d[\text{H}_2\text{TapHal}_4 \cdot 2\text{B}] / dt = k[\text{H}_2\text{TapHal}_4 \cdot 2\text{B}] [\text{B}]^n.$$

Здесь k – константа скорости деструкции, n – порядок реакции по основанию. В случае $\text{B} = \text{Py}$, MePy , MorPh , Et_3N , Bu_3N и Pipr значение n близко к единице, а в случае $\text{B} = \text{BzNH}_2$, BuNH_2 , $t\text{-BuNH}_2$ и Et_2NH – к двум.

Судя по величинам k^{298} (табл. 2), понижение кинетической устойчивости комплексов с пе-

реносом протонов тетраазапорфиринов наблюдается при переходе от $H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{B}$ к $H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{B}$ и $H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{B}$, что соответствует росту кислотных свойств макроцикла. С увеличением NH -кислотности равновесие (1) смещается в сторону более полярной структуры, которая в условиях значительного избытка основания более легко вступает в конкурентную реакцию за протон, приводящую к образованию двухзарядного аниона [17]. В условиях слабовыраженной сольватирующей способности среды и вследствие отсутствия компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле, дианион тетраазапорфирина подвергается самопроизвольному распаду с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов.

Таблица 2

Значения констант скорости деструкции комплексов с переносом протонов тетраазапорфиринов в системе азотсодержащее основание – бензол
 $[H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{B}] = [H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{B}] = 0.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 $[H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{B}] = 0.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Table 2. Rate constants of destruction of proton transfer complexes of tetraazaporphyrins in a system “nitrogen-containing base – benzene” $[H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{B}] = [H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{B}] = 0.4 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $[H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{B}] = 0.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l

Комплекс с переносом протонов тетраазапорфиринов	$k^{298} \cdot 10^2$, л ⁿ /(моль ⁿ с)
$H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{Py}$	1.14 ^a
$H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{MePy}$	0.087 ^a
$H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{MorPh}$	0.12
$H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{Et}_3\text{N}$	1.66 ^a
$H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{Bu}_3\text{N}$	0.066 ^a
$H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{Pip}$	6.93
$H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{BzNH}_2$	0.29
$H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{BuNH}_2$	3.30
$H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2(t\text{-BuNH}_2)$	23.12 ^a
$H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{NH}$	1.08
$H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{Py}$	0.82 ^a
$H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{MePy}$	0.12 ^a
$H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{MorPh}$	0.14
$H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{Et}_3\text{N}$	2.97 ^a
$H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{Bu}_3\text{N}$	0.38 ^a
$H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{Pip}$	13.49
$H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{BzNH}_2$	0.28
$H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{BuNH}_2$	0.76
$H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2(t\text{-BuNH}_2)$	20.55 ^a
$H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{NH}$	0.33
$H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{MorPh}$	0.12 ^b
$H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{BzNH}_2$	0.59 ^b
$H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{BuNH}_2$	2.82 ^b
$H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2(t\text{-BuNH}_2)$	1.37 ^b
$H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{Pip}$	2.36 ^b

Примечание: а) $k^{298} \cdot 10^5$, б) $k^{298} \cdot 10^7$, n – порядок реакции по основанию

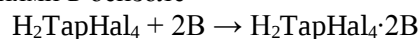
Note: а) $k^{298} \cdot 10^5$, б) $k^{298} \cdot 10^7$, n – reaction order on base

Согласно представленным в табл. 2 данным, скорость деструкции комплексов зависит от силы и стерических возможностей азотсодержащих оснований. В ряду $\text{Py} \rightarrow \text{MorPh} \rightarrow \text{Pip}$ увеличение pK_a на 6 порядков приводит к росту значений k^{298} в ~6000 и ~16500 раз для $H_2\text{TapBr}_4 \cdot 2\text{B}$ и $H_2\text{TapCl}_4 \cdot 2\text{B}$ соответственно. Аналогичное, но менее сильное влияние наблюдается в случае $H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{B}$.

По мере увеличения пространственного экранирования атома азота в протоноакцепторной молекуле отмечается обратный эффект. При замене пиридина (pK_a 5.23 [18]) на близкий по основности 2-метилпиридин (pK_a 5.97 [18]), а также n -бутиламина (pK_a 10.60 [18]) на диэтиламин (pK_a 10.93 [18]) и триэтиламина (pK_a 10.87 [18]) на три- n -бутиламин (pK_a 10.89 [18]) устойчивость комплексов с переносом протонов возрастает (табл. 2).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРААЗА-ПОРФИРИНОВ

Реакция кислотно-основного взаимодействия β -тетрагалогензамещенных тетраазапорфиринов – $H_2\text{TapHal}_4$ ($\text{Hal}=\text{Br}$ и Cl) с азотсодержащими основаниями в бензоле

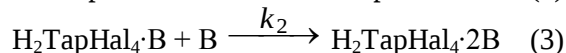
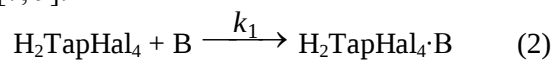


описывается кинетическим уравнением:

$$-d[H_2\text{TapHal}_4] / dt = k[H_2\text{TapHal}_4][\text{B}]^n,$$

где k – константа скорости реакции, n – порядок реакции по основанию.

При взаимодействии $H_2\text{TapHal}_4$ с циклическими (пиридин, 2-метилпиридин, морфолин, пиперидин) и третичными ациклическими аминами (триэтиламин, три- n -бутиламин) значение n близко к единице. Лимитирующая стадия процесса в этом случае имеет бимолекулярный характер ($k_1 < k_2$), а межмолекулярный перенос протонов NH -групп от $H_2\text{TapHal}_4$ к В осуществляется двухстадийно [7, 9]:



Аналогичный двухстадийный процесс реализуется при взаимодействии $H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ [7, 10, 11], $H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ [11, 13], $H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ [8] и $H_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ [12] с циклическими и первичными ациклическими аминами.

Напротив, при взаимодействии $H_2\text{TapHal}_4$ с первичными и вторичными ациклическими аминами (бензиламин, n -бутиламин, *трет*-бутиламин, диэтиламин) порядок реакции по основанию близок к двум. В этом случае лимитирующей стадией является не тримолекулярный процесс, а бимолекулярная реакция между $H_2\text{TapHal}_4$ и

Н-связанными димерными молекулами оснований. При этом не исключается возможность протекания процесса в две стадии, согласно (2) и (3), с $k_1 \approx k_2$ [7, 9].

Взаимодействие β -замещенных тетраазапорфиринов с основаниями в бензоле характеризуется необычно низкими значениями констант скоростей (табл. 3), связанными с действием макроциклического эффекта, включающего в себя как стерическую, так и электронную (поляризационную) составляющие [19]. Последняя определяется степенью эффективности передачи электронного влияния периферических заместителей на реакционный центр молекулы. Так, тетраазазамещение в молекуле порфина с последующим введением в пиррольные кольца электроноакцепторных заместителей существенно повышает полярность связей NH (табл. 1). В результате этого создаются благоприятные условия для переноса протонов от кислоты к основанию. С другой стороны, непрерывное π, π -перекрывание по 16-членному макроциклу (C_8N_8), включение в $\pi\pi$ -сопряжение n -электронных пар внутрициклических атомов азота, а также увеличение числа π -электронов в сопряженной системе за счет мезо-атомов азота способствует росту ароматичности и конформационной жесткости молекулы. Сравнительно высокая жесткость плоской конформации тетраазапорфиринового макроцикла [19], а также наличие в его пиррольных кольцах заместителей вызывает увеличение стерической компоненты, которая характеризует экранирование атомами и π -электронами внутрициклических протонов NH-групп. Она затрудняет наиболее благоприятный контакт реакционных центров молекул-партнеров и вносит основной вклад в кинетику взаимодействия H_2TarR и $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ с основаниями.

Из данных табл. 3 видно, что скорость и активационные параметры кислотно-основного взаимодействия с участием $H_2TarHal_4$ достаточно сильно зависят от природы протоноакцептора. Так, с увеличением pK_a оснований скорость межмолекулярного переноса протонов NH-групп $H_2TarHal_4$ возрастает, а E_a процесса уменьшается. При этом выполняется линейное соотношение между $\lg k^{298}$ и pK_a (рис. 3) и наблюдается симбатное изменение величин E_a и $\Delta S^\ddagger$, свидетельствующее о наличии кинетического компенсационного эффекта [16]. Среди всех изученных циклических оснований максимальной реакционной способностью при взаимодействии с $H_2TarHal_4$ обладает пиперидин, который имеет стерически доступный атом азота в составе молекулы [20] и является достаточно сильным акцептором протона (pK_a 11.23 [18]). Введение в молекулу пиперидина

атома кислорода не влияет на пространственное строение основания [20], однако приводит к снижению pK_a на ~ 2.5 порядка и, как следствие, к уменьшению скорости кислотно-основного взаимодействия. При переходе к пиридину (pK_a 5.23 [18]) наблюдается дальнейшее ингибирование процесса, что, прежде всего, объясняется низкой протоноакцепторной способностью этого основания по сравнению с пиперидином и морфолином. Минимальные скорости и максимальный энергетический барьер имеют место при взаимодействии $H_2TarHal_4$ с 2-метилпиридином (pK_a 5.97 [18]), который полностью выпадает из корреляционной зависимости $\lg k^{298} = f(pK_a)$ (рис. 3), вследствие более сильного, чем в пиридине пространственного экранирования неподеленной электронной пары атома азота. Аналогичный вклад пространственного фактора в реакцию переноса протона от NH-кислоты к основанию наблюдается при замене $BuNH_2$ (pK_a 10.60 [18]) на Et_2NH (pK_a 10.93 [18]), а также Et_3N (pK_a 10.87 [18]) на Bu_3N (pK_a 10.89 [18]) (табл. 3). Наряду с увеличением числа и длины алкильных заместителей оптимальной пространственной ориентации кислотно-основных центров противодействует разветвление углеводородной цепи в амине. Так, скорости переноса протонов NH-групп к $BuNH_2$ и $t-BuNH_2$ (pK_a 10.45 [18]) различаются в ~ 90 и 40 раз для H_2TarBr_4 и H_2TarCl_4 соответственно (табл. 3).

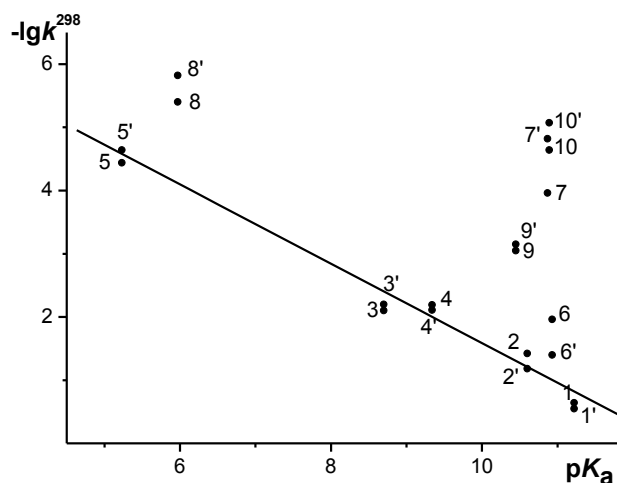


Рис. 3. Зависимость $\lg k^{298}$ от pK_a для реакций H_2TarCl_4 (1-10) и H_2TarBr_4 (1'-10') с пиперидином (1, 1'), *n*-бутиламином (2, 2'), морфолином (3, 3'), бензиламином (4, 4'), пиридином (5, 5'), диэтиламином (6, 6'), триэтиламином (7, 7'), 2-метилпиридином (8, 8'), *tert*-бутиламином (9, 9'), три-*n*-бутиламином (10, 10') в бензоле. ($-\lg k^{298} = 7.86 - 0.62 \cdot pK_a$, коэффициент линейной корреляции -0.98427)

Fig. 3. Dependence of $\lg k^{298}$ on pK_a for the reactions of H_2TarCl_4 (1-10) and H_2TarBr_4 (1'-10') with piperidine (1, 1'), *n*-butylamine (2, 2'), morpholine (3, 3'), benzylamine (4, 4'), pyridine (5, 5'), diethylamine (6, 6'), triethylamine (7, 7'), 2-methylpyridine (8, 8'), *tert*-butylamine (9, 9'), tri-*n*-butylamine (10, 10') in benzene. ($-\lg k^{298} = 7.86 - 0.62 \cdot pK_a$, factor of linear correlation -0.984)

Таблица 3

Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия тетраазапорфиринов с азотсодержащими основаниями в бензоле $[H_2TarR] = (0.4 - 0.8) \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)] = 0.82 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 Table 3. Kinetic parameters of the acid-base interaction of tetraazaporphyrins with nitrogen-containing bases in benzene $[H_2TarR] = (0.4 - 0.8) \cdot 10^{-5}$ mol/l, $[H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)] = 0.82 \cdot 10^{-5}$ mol/l

Тетраазапорфирин	Основание	$k^{298} \cdot 10^6$, л ⁿ /((моль ⁿ ·с)	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
H_2TarBr_4	Пиридин	23	69	92
	2-Метилпиридин	1.50	87	54
	Морфолин	0.72 ^a	26	224
	Бензиламин	0.78 ^a	29	226
	Пиперидин	28.30 ^a	20	237
	<i>n</i> -Бутиламин	6.60 ^a	11	270
	<i>трет</i> -Бутиламин	0.076 ^a	18	283
	Диэтиламин	4.00 ^a	15	261
	Триэтиламин	24	46	165
	Три- <i>n</i> -бутиламин	8.60	26	262
	Пиридин	36	40	188
H_2TarCl_4	2-Метилпиридин	4.00	49	174
	Морфолин	0.80 ^a	28	220
	Бензиламин	0.65 ^a	31	223
	Пиперидин	22.80 ^a	23	229
	<i>n</i> -Бутиламин	3.80 ^a	23	235
	<i>трет</i> -Бутиламин	0.09 ^a	28	251
	Диэтиламин	1.10 ^a	30	218
	Триэтиламин	110	30	214
	Три- <i>n</i> -бутиламин	23	24	260
	Морфолин	0.04	94	60
	Бензиламин	0.045	85	78
$H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$	Пиперидин	1.20	78	99
	<i>n</i> -Бутиламин	1.80	86	75
	<i>трет</i> -Бутиламин	0.80	94	47
	<i>n</i> -Бутиламин	0.16	92	63
	Морфолин	0.11	55	181
$H_2Tar(C_6H_4Br)_8$	Бензиламин	0.23	56	180
	Пиперидин	6.15	32	238
	<i>n</i> -Бутиламин	4.20	32	255
	<i>трет</i> -Бутиламин	4.30	50	186
	Пиперидин	0.55	64	150
$H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$	<i>n</i> -Бутиламин	0.60	61	154

Примечание: а) $k^{298} \cdot 10^2$, n – порядок реакции по основанию.
 Note: а) $k^{298} \cdot 10^2$, n – reaction order on base

При переходе от β-тетрагалогензамещенных к β-фенилзамещенным тетраазапорфиринам депротонирование макроцикла существенно затрудняется. Так, $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ [11], $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ [7], $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ [8, 10] и $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ [12] оказываются неактивными в реакции с основаниями, обладающими слабовыраженной протоноакцепторной способностью (пиридин, 2-метилпиридин), а также с основаниями, имеющими сильно стерически экранированный атом азота (диэтиламин, триэтиламин, три-*n*-бутиламин). Однако, несмотря на структурную близость β-фенилзамещенных тетраазапорфиринов, $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ в отличие от $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ более легко вступает в кислот-

но-основное взаимодействие с морфолином, бензиламино, пиперидином и *n*-бутиламино в бензоле (табл. 3). Окта(*n*-бромфенил)тетраазапорфин в реакции с основаниями менее активен, чем $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ и $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$. Из всех изученных В он вступает во взаимодействие только с *n*-бутиламино. При этом скорость переноса протонов NH-групп $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ и $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ с $BuNH_2$, судя по величинам k^{298} , различается в ~26 раз, а в случае с $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ в ~10 раз (табл. 3). По реакционной способности $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ занимает промежуточное положение между $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ и $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$. Так, при переходе от $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ к $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ и $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ к $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ ско-

рость кислотно-основного взаимодействия с *n*-бутиламином в бензоле, судя по величинам k^{298} , уменьшается в 3 и в ~ 4 раза соответственно (табл. 3). Следовательно, с увеличением пространственного экранирования реакционного центра макроцикла и/или с уменьшением кислотных свойств тетраазапорфиринов в ряду $H_2TarBr_4 \approx H_2TarCl_4 \rightarrow H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8 \rightarrow H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8 \rightarrow H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4) \rightarrow H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ взаимодействие с азотсодержащими основаниями в бензоле существенно затрудняется.

Наряду с протонодонорной и протоноакцепторной способностью молекул-партнеров, кислотно-основное взаимодействие с участием тетраазапорфиринов во многом зависит от диэлектрической проницаемости среды. Так, при замене бензола (ϵ 2.27 [21]) на хлорбензол (ϵ 5.61 [21]) величины k^{298} , E_a и $\Delta S^\ddagger$ не претерпевают существенных изменений [7, 9, 22]. Иначе обстоит дело в смешанном растворителе (бензол – диметилсульфоксид (ДМСО)), обладающем более высокой диэлектрической проницаемостью среды [23]. Так, в системе бензол – ДМСО реакция кислотно-основного взаимодействия $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ и $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ с $BuNH_2$ существенно облегчается по сравнению с бензолом. При концентрации ДМСО в количестве более 1.25% реакция между $H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$ и $BuNH_2$ проходит практически мгновенно со скоростями не позволяющими измерить их обычными кинетическими методами. Аналогичный факт наблюдается при взаимодействии $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ с $BuNH_2$ в системе бензол – 50% ДМСО. Сильная зависимость константы скорости реакции от процентного содержания ДМСО в бензоле обусловлена изменением диэлектрической проницаемости среды, которая оказывает непосредственное влияние на полярность формирующегося переходного состояния и, как следствие, на скорость кислотно-основного взаимодействия.

Важно отметить, что если в системе бензол – 50% ДМСО реакция между $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ и $BuNH_2$ (pK_a 10.60 [18]), проходит предельно быстро, то в случае с $MoPh$ (pK_a 8.70 [18]) и $BzNH_2$ (pK_a 9.34 [18]) она характеризуется достаточно низкими значениями констант скоростей вследствие их пониженной протоноакцепторной способности. Напротив, увеличение pK_a оснований на ~ 2 порядка в ряду $MoPh \rightarrow BzNH_2 \rightarrow Et_3N$ не оказывает существенного влияния на скорость и активационные параметры процесса. Однако замена Et_3N (pK_a 10.87 [18]) на близкий по основности Et_2NH (pK_a 10.93 [18]) приводит к существенному росту величин k^{298} и уменьшению E_a процесса,

обусловленному наиболее благоприятной стерической доступностью неподеленной электронной пары атома азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: VCH Publ. Inc. 1996. V. 4. 77 p.
2. Шейнин В.Б., Березин Б.Д., Хелевина О.Г., Стужин П.А., Телегин Ф.Ю. // ЖОХ. 1985. Т. 21. Вып. 7. С. 1571–1576;
Sheynin V.B., Berezin B.D., Khelevina O.G., Stuzhin P.A., Tegin F.Yu. // Zhurn. Org. Khimii. 1985. V. 21. N 7. P. 1571-1576 (in Russian).
2. Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Коорд. хим. 1991. Т. 17. N 3. С. 400-406;
Khelevina O.G., Chizhova N.V., Berezin B.D. // Koordinatsionnaya Khimiya. 1991. V. 17. N 3. P. 400-406. (in Russian).
3. Цветкова И.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. Вып. 1. С. 73–77;
Tsvetkova I.V., Andrianov V.G., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1994. V. 37. N 1. С. 73-77 (in Russian).
4. Schaffer A.M., Gouterman M. // Theoret. Chim. Acta. B. 1972. V. 25. N 1. P. 62–74.
5. Stuzhin P.A. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. N 12. P. 813–832.
6. Петров О.А., Чижова Н.В. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 5. С. 393–400;
Petrov O.A., Chizhova N.V. // Russ. J. Coord. Chem. 1999. V. 25. N 5. P. 370–378.
7. Петров О.А. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 5. С. 838–842;
Petrov O.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2000. V. 74. N 5. P. 737–742.
8. Петров О.А. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 144-150;
Petrov O.A. // Koordinatsionnaya Khimiya. 2003. V. 29. N 2. P. 144-150. (in Russian).
9. Петров О.А. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 9. С. 1577–1582;
Petrov O.A. // Zhurnal Fizicheskoiy Khimii. 2002. V. 76. N 9. P. 1577-1581 (in Russian).
10. Петров О.А., Кузмина Е.Л., Хелевина О.Г., Майзlish В.Е. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 9. С. 1696–1701;
Petrov O.A., Kuzmina E.L., Khelevina O.G., Maiyzlish V.E. // Zhurnal Fizicheskoiy Khimii. 2011. V. 85. N 9. P. 1696–1701 (in Russian).
11. Петров О.А., Кузмина Е.Л. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 12. С. 1543-1548;
Petrov O.A., Kuzmina E.L. // Zhurnal Fizicheskoiy Khimii. 2012. V. 86. N 12. P. 1543-1548 (in Russian).
12. Петров О.А., Хелевина О.Г., Кузмина Е.Л. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1654-1659;
Petrov O.A., Khelevina O.G., Kuzmina E.L. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 9. P. 1506-1511.
13. Мамаев В.М., Глоризов И.П., Орлов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. Вып. 11. С. 1317–332;
Mamaev V.M., Glorizov I.P., Orlov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1982. V. 25. N 11. С. 1317-1332 (in Russian).
14. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника. 1968. 520 с.;

- Gurinovich G.P., Sevchenko A.N., Solovyov K.N.** Spectroscopy of chlorophyll and related compounds. Minsk: Nauka i tekhnika. 1968. 520 p. (in Russian).
15. **Петров О.А.** // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 483–492;
Petrov O.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. N 7. P. 500–509.
 16. **Петров О.А.** Реакционная способность тетраазапорфиринов в процессах кислотного-основного взаимодействия и образования молекулярных комплексов. Дисс. ... д.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2004. 264 с.;
Petrov O.A. Reactivity of tetraazaporphyrins during the acid-base interaction and formation of molecular complexes. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2004. 264 p. (in Russian).
 17. **Альберт А., Сергент Е.** Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия. 1964. 179 с.;
Albert A., Sergeant E. Ionization constants of acids and bases. M.: Khimiya 1964. 179 p. (in Russian).
 18. **Березин Д.Б.** Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд. 2010. 424 с.;
 - Berezin D.B.** Macrocyclic effect and structural chemistry of porphyrines. M.: Krasand. 2010. 424 p. (in Russian).
 19. **Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y.** // Accounts. Chem. Res. 1975. V. 8. N 9. P. 300.
 20. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.;
Gordon A., Ford R. The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques, and references. Wiley, New York. 1972. 362 p.
 21. **Петров О.А., Хелевина О.Г.** // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 9. С. 712–19;
Petrov O.A., Khelevina O.G. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. N 9. P. 753–760.
 22. **Петров О.А., Чижова Н.В., Осипова Г.В.** // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 4. С. 676;
Petrov O.A., Chizhova N.V., Osipova G.V. // Zhurn. Obshchey Khimii 2009. V. 79. N 4. P. 676 (in Russian).

НИИ Макрогетероциклических соединений,
кафедра органической химии

УДК 547.584

В.Е. Майзлиш*, И.Г. Абрамов**, А.В. Шалина**, А.В. Родионов*, А.В. Борисов*, Е.Л. Кузмина*,
В.В. Александрийский****, О.А. Петров*, Г.П. Шапошников*

4-ТРЕТ-БУТИЛ-5-НИТРОФТАЛОНИТРИЛ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**Ярославский государственный технический университет,

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

e-mail: ttoc@isuct.ru, abramovig@ystu.ru

Нитрованием 4-трет-бутилфталимида нитрующей смесью синтезирован 4-трет-бутил-5-нитрофталимид, амидизацией которого концентрированным водным раствором аммиака в присутствии хлористого аммония, а затем дегидратацией соответствующего диамида хлорокисью фосфора в ДМФА был выделен 4-трет-бутил-5-нитрофталонитрил. Идентификацию целевого соединения проводили с привлечением данных элементного анализа, хромато-масс-спектрометрии, жидкостной хроматографии, ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: нитрование, трет-бутилфталимид, 4-трет-бутил-5-нитрофталонитрил, ЯМР спектры, квантово-химические расчеты, хромато-масс-спектрометрия

Среди ароматических нитрилов особое место занимают фталонитрил и его замещенные, которые служат исходными соединениями в синтезе различных фталоцианинов (Рс) [1- 5], значение последних трудно переоценить, так как они находят самое широкое применение в различных областях науки и техники [6-15].

В литературе накоплен значительный материал по синтезу и свойствам различных замещенных Рс [1, 3-18], имеющих в большинстве случаев от одного до шестнадцати одноименных заместителей. В последнее время уделяется внимание так называемым смешанозамещенным соединениям, т.е. Рс, содержащим на периферии молекулы различные по своей природе заместители [3, 4, 11, 15- 18]. Синтез и исследование таких комплексов позволит в дальнейшем выявить влияние периферийного замещения макрокольца на физико-химические свойства фталоцианинов.

Известно, что нитрозамещенные фталоцианины обладают повышенной устойчивостью к действию окислителей [19], что очень важно для ряда процессов. Часто практическое применение Рс сдерживается их ограниченной растворимостью в органических растворителях. Ряд органорастворимых Рс рекомендован к использованию [20-23]. Известно, что трет-бутильные группы придают способность Рс растворяться в органических растворителях [24].

Исходя из вышеизложенного, получение фталоцианинов, имеющих в качестве заместителей одновременно нитро- и трет-бутильные группы, представляет интерес.

Известно, что при нитровании 4-трет-бутил-о-ксилола, образуется 3-нитро-5-трет-бутил-о-ксилол, путем последовательных операций из которого получают 3-нитро-5-трет-бутилфталонитрил [19, 25] (схема 1).

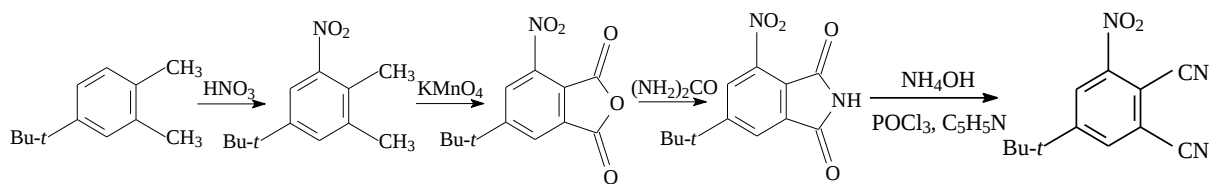
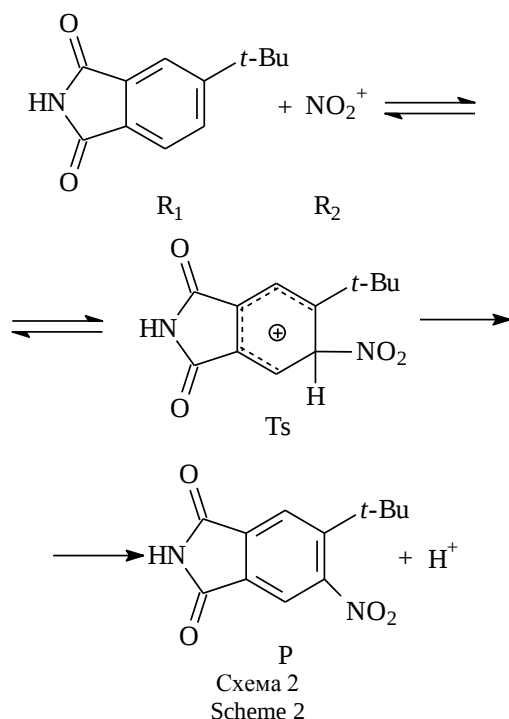


Схема 1
Scheme 1

В то же время при нитровании 4-бромфталимида нитрогруппа встает в *o*-положение к относительно объемному заместителю (Br) [26].



Исходя из этого, в качестве объекта нитрования был использован 4-*трет*-бутилфталимид, заранее полученный по известной методике из *o*-ксилола [24].

С целью прогнозирования направления электрофильной атаки в молекуле 4-*трет*-бутилфталимида были проведены квантово-химические расчеты реакции нитрования этого соединения. Теоретическое изучение преимущественного места вступления нитрогруппы в молекулу 4-*трет*-бутилфталимида проведено с использованием квантово-химических расчетов по методу AM1.

Известно, что в реакции нитрования электрофильным агентом является катион нитрония NO_2^+ , а лимитирующей стадией - стадия образования σ -комплекса (Ts) [27].

Реакцию нитрования 4-*трет*-бутилфталимида можно представить следующим образом (схема 2).

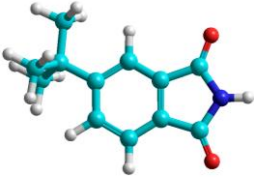
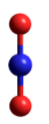
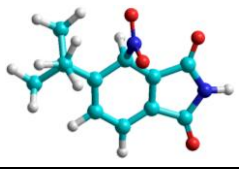
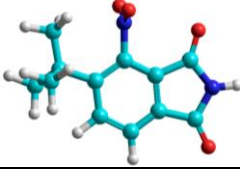
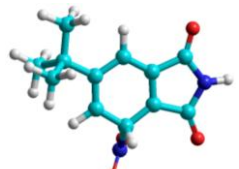
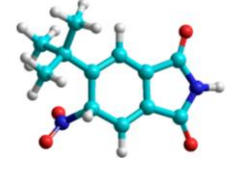
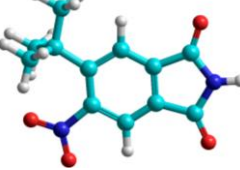
Для оценки места вступления нитрогруппы была выбрана величина активационного барьера реакции ΔE , рассчитанная как разность суммы теплот образования исходных соединений R_1 и R_2 и теплоты образования переходного состояния Ts: $\Delta E = \Delta H_{R1}^0 + \Delta H_{R2}^0 - \Delta H_{Ts}^0$.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что наиболее вероятным местом вступления нитрогруппы является положение 5 ($\Delta E = 2.256$ ккал/моль).

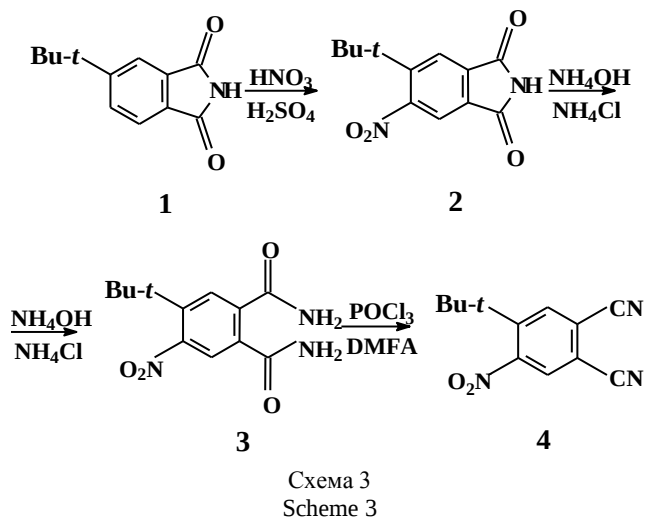
Полученные результаты в дальнейшем были подтверждены экспериментально.

Таблица 1

Результаты квантово-химических расчетов реакции нитрования 4-*трет*-бутилфталимида
Table 1. Results of quantum-chemical calculations of reaction of 4-*tert*-butylphthalimide nitration

R_1 ΔH_f^0 , ккал/моль	R_2 ΔH_f^0 , ккал/моль	Ts ΔH_f^0 , ккал/моль	P ΔH_f^0 , ккал/моль	ΔE , ккал/моль
		 181.102	 -27.081	5.102
		 182.508	 -32.844	6.508
		 178.296	 -26.178	2.256
-45.109	221.109	178.296	-26.178	

Нитрование 4-*т*-бутилфталимида, как и в случае 4-бромфталимида [26], осуществляли смесью концентрированных азотной ($d=1,51$) и серной ($d=1,84$) кислот. Затем полученный 4-*т*-бутил-5-нитрофталимид (**2**) подвергали амидизации концентрированным водным раствором аммиака в присутствии хлористого аммония, а дегидратацией соответствующего диамида (**3**) хлорокисью фосфора в ДМФА был выделен целевой 4-*т*-бутил-5-нитрофталонитрил (**4**) (схема 3).



Полученный фталонитрил (**4**) представляет собой вещество белого цвета, растворимое в различных органических растворителях (ацетон, бензол, хлороформ и др.).

Идентификацию полученных соединений проводили с использованием данных элементного анализа, хромато-масс-спектрометрии, жидкостной хроматографии, а также ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК-спектроскопии.

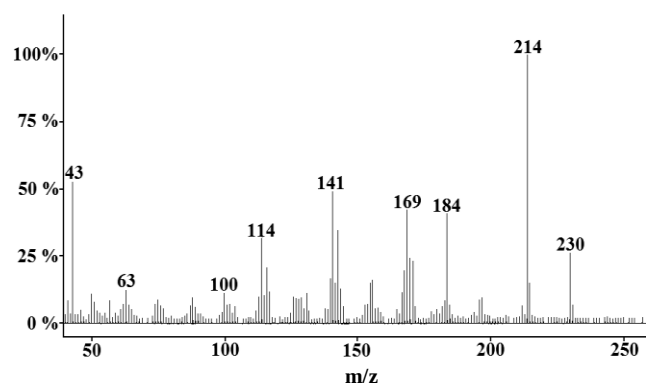


Рис. 1. Масс-спектр 4-*т*-бутил-5-нитрофталонитрила (**4**)
Fig. 1. Mass spectrum of 4-*tert*-butyl-5-nitrophthalonitrile (**4**)

В масс-спектре (ионизация электронным ударом) соединения (**4**) отмечен сигнал молекулярного иона с m/z 230 (25 %) $[\text{M}+\text{H}]^+$, а также продуктов его фрагментации с m/z 214 (100 %)

$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 184 (40 %), $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 169 (35 %) $[\text{M}-2\text{CN}-\text{CH}_3]^+$, 141 (30 %) $[\text{M}-2\text{CN}-3\text{CH}_3-\text{NO}_2]^+$ и др. (рис. 1).

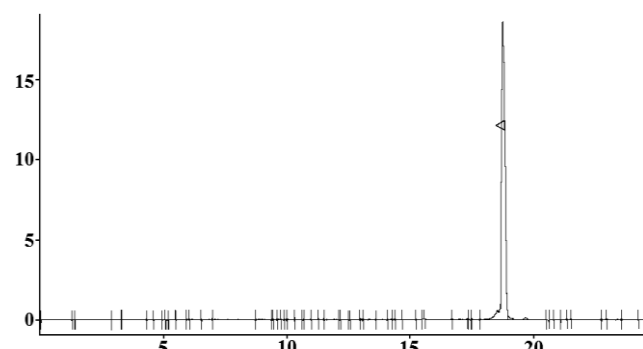


Рис. 2. Хроматограмма 4-*т*-бутил-5-нитрофталонитрила (**4**)
Fig. 2. Chromatogram of 4-*tert*-butyl-5-nitrophthalonitrile (**4**)

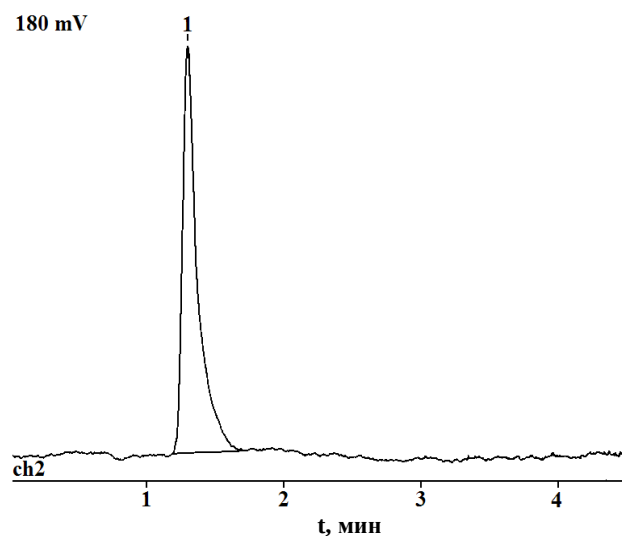
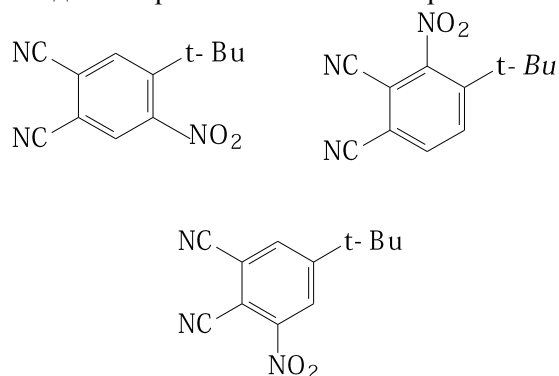


Рис. 3. Жидкостная хроматограмма 4-*т*-бутил-5-нитрофталонитрила (**4**)
Fig. 3. Liquid phase chromatogram of 4-*tert*-butyl-5-nitrophthalonitrile (**4**)

Анализируя данные хромато-масс-спектрометрии (рис. 1, 2), жидкостной хроматографии (рис. 3), можно с уверенностью сделать вывод, что в результате вышеприведенных операций получен лишь один из трех возможных изомеров:



В ИК спектре фталонитрила (**4**) наблюдаются полосы поглощения в области 2239 см^{-1} ,

соответствующие наличию цианогрупп, а в области 1539 и 1366 см^{-1} - нитрогрупп. Также проявляются полосы, соответствующие колебаниям связей *трет*-бутильной группы при 2800-3000 см^{-1} [28].

Для доказательства структуры фталонитрила (**4**) использованы ^1H и ^{13}C ЯМР спектры.

В ^1H ЯМР спектре 4-*трет*-бутил-5-нитрофталонитрила (**4**) (рис. 4) присутствуют три синглетных сигнала: ароматические протоны НЗ ($\delta=8,07$ м.д.), Н6 ($\delta=7,77$ м.д.) и *трет*-бутильные протоны ($\delta=1,46$ м.д.). (Номера протонов 3,6 выбраны соответственно расчетным величинам табл. 2)

орто-Положение нитрогруппы относительно *трет*-бутильного фрагмента) подтверждается отсутствием дальних констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) в спектре (для *n*-расположенных протонов значения J_{HH} менее 1 Гц [29]), которые ранее наблюдались для соединений 3-нитро-5-*о*-ксилола и соответствующих фталевой кислоты, фталимида и фталонитрила, в которых NO_2 -группа находится в *мета*-положении [19, 25].

Химические сдвиги в ^1H и ^{13}C ЯМР спектре 4-*трет*-бутил-5-нитрофталонитрила приведены в табл. 2.

Кроме того, с целью подтверждения полученных результатов были проведены квантово-химические расчеты теоретических ЯМР спектров с использованием пакета программ Gaussian 98 [30]. Для оптимизации геометрии использовался метод B3LYP/6-311G(D,P) [31], являющийся разновидностью DFT с гибридным функционалом. Выбор этого метода обусловлен его хорошей применимостью для расчетов соединений, содержащих атомы первого и второго периода [32, 33]. Константы экранирования ЯМР на ядрах углерода рассчитывались методом GIAO [34], с тем же функционалом и базисным набором, что и при оптимизации геометрии (B3LYP/6-311G(D,P)). Расчетные величины химических сдвигов представлены в табл. 2.

Отметим, что наблюдается хорошая корреляция расчетных и экспериментальных величин химических сдвигов ^{13}C (рис. 5). Это свидетельствует, на наш взгляд, о том, что расчет достаточно хорошо воспроизводит изменение электронной плотности в молекуле.

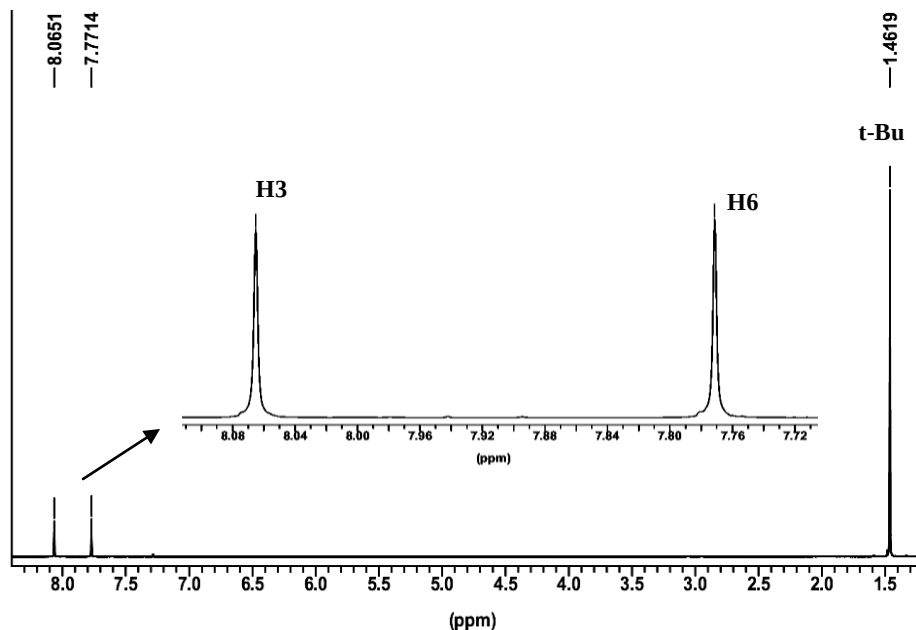
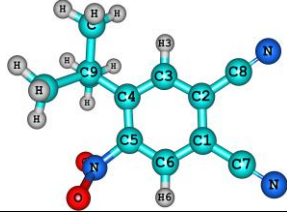


Рис. 4. ^1H ЯМР спектр 4-*трет*-бутил-5-нитрофталонитрила в CDCl_3
Fig. 4. ^1H NMR spectrum of 4-*tert*-butyl-5-nitrophthalonitrile in CDCl_3

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные химические сдвиги в ^{13}C и ^1H ЯМР спектрах 4-*трет*-бутил-5-нитрофталонитрила

Table 2. Experimental and calculated chemical shifts in ^{13}C и ^1H spectra of 4-*tert*-butyl-5-nitrophthalonitrile

Структурная единица	Расчет (GIAO) δ , м.д.	Эксперимент (Avance500) δ , м.д.
		
(C1)	121,68	114,85
(C2)	124,96	117,94
(C3)	141,81	135,12
(C4)	156,67	148,00
(C5)	161,97	152,64
(C6)	137,12	128,67
(C7)	117,61	113,40
(C8)	118,45	114,19
(C9)	44,51	36,92
C(CH ₃)	31,36	30,92
(H3)	7,97	8,07
(H6)	7,74	7,77
CH ₃	1,07	1,46

Полученные результаты полностью подтверждают исследуемого структуру соединения.

Ко всему вышеизложенному следует добавить то, что 4-*трет*-бутил-5-нитрофталонитрил может найти применение как исходное соединение новых 4,5-дизамещенных фталонитрилов. Восстановлением нитрогруппы возможно получение 4-*трет*-бутил-5-аминофталонитрила. Это, в

свою очередь, позволяет синтезировать различные замещенные фталонитрилы при последующем алкилировании, ацилировании, а также возможном переводе 4-*трет*-бутил-5-аминофталонитрила в диазониевую соль. Таким образом, синтезированный фталонитрил открывает путь к получению широкого спектра ароматических *о*-дикарбониллов, а также соответствующих фталоцианинов на их основе.

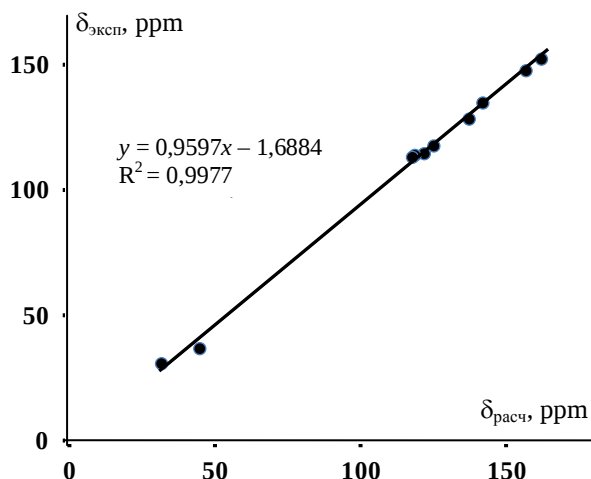


Рис. 5. Корреляция экспериментальных и расчетных химических сдвигов в ЯМР ^{13}C спектре 4-*трет*-бутил-5-нитрофталонитрила

Fig. 5. Correlation of experimental and calculated chemical shifts in ^{13}C NMR spectrum of 4-*tert*-butyl-5-nitrophthalonitrile

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-*Трет*-бутилфталимид (**1**) получен по известной методике [24].

Синтез 4-*трет*-бутил-5-нитрофталимида (2**).** В колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 50 мл серной кислоты ($d=1,84$) и 10 г (0,049 моль) 4-*трет*-бутилфталимида **1**. К раствору при перемешивании в течение 5-10 минут прикапывают 5 мл азотной кислоты ($d=1,51$). Реакционную массу перемешивают 2,5 ч при комнатной температуре, затем выливают в смесь 100 мл воды и 150 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной среды и сушат.

Выход: 10, 8 г (88 %). Т. пл. 199-200 °С. Найдено, %: С 57,07; Н 4,58, N 11,39. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Вычислено, %. С 58,09; Н 4,84, N 11,29. Спектр ЯМР ^1H [$\text{DMSO}-d_6$], δ , м.д.: 1,41 (s, 9H, *t*-Bu), 8,03 (s, 1H), 8,10 (s, 1H), 11,63 (s, 1H, NH). ИК (тонкая пленка из хлороформа), cm^{-1} : 3307 (NH), 1724 (C=O), 1630, 1605 (Ar), 1539, 1376 (NO_2).

Синтез 4-*трет*-бутил-5-нитрофталамида (3**).** В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 100 мл концентрированного водного раствора аммиака,

3 г NH_4Cl и при перемешивании суспензируют 10,8 г (0,044 моль) мелко растертого 4-*трет*-бутил-5-нитрофталимида **2**. Реакционную массу нагревают до 30 °С и перемешивают при слабом кипении в течение 2 ч, охлаждают до 5 °С и фильтруют. Осадок промывают холодной водой, тщательно отжимают на фильтре и сушат на воздухе.

Выход: 10,62 г (92 %). Продукт не плавится при нагревании до 300 °С. Найдено, %: С 54,19, Н 5,67, N 15,78. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 54,37, Н 5,66, N 15,85. Спектр ЯМР ^1H [$\text{DMSO}-d_6$], δ , м.д.: 1,36 (s, 9H, *t*-Bu), 7,52 (br.s, 2H, NH_2), 7,66 (br.s, 2H, NH_2), 7,53 (s, 1H, H-3), 7,88 (s, 1H), 7,93 (s, 1H). ИК (тонкая пленка из хлороформа), cm^{-1} : 3439, 3335, 3191 (NH_2), 1670 (C=O), 1625, 1609 (Ar), 1535, 1378 (NO_2).

Синтез 4-*трет*-бутил-5-нитрофталонитрила (4**).** В колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 42,5 мл ДМФА и медленно прикапывают 10 мл (0,107 моль) POCl_3 , следя за тем, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 35 °С. К полученному раствору при перемешивании присыпают 0,040 моль 4-*трет*-бутил-5-нитрофталамида **3**. Затем реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч и выливают в смесь 100 мл воды и 150 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Выход: 6,6 г (70 %). Т.пл. = 194-195 °С. Найдено, %: С 61,44, Н 4,58, N 18,97. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 62,90, Н 4,80, N 18,34. Спектр ЯМР ^1H [CDCl_3], δ , м.д.: 1,46 (s, 9H, *t*-Bu), 7,77 (s, 1H, H6), 8,07 (s, 1H, H3). ИК (тонкая пленка из хлороформа), cm^{-1} : 2239 (CN), 2970, 3047 (*t*-Bu), 1539, 1366 (NO_2).

Элементный анализ синтезированных соединений осуществляли на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA, 1112 series.

ИК спектры регистрировали на приборе «Avatar 360 FT – IR ESP» в области 400 – 4000 cm^{-1} в тонких пленках (хлороформ).

Температуру плавления определяли с помощью малогабаритного нагревательного стола типа «Boetinus» с наблюдательным устройством РНМК 05.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C в дейтерированном диметилсульфоксиде и дейтерохлороформе (CDCl_3) при $T=294$ К были получены с использованием спектрометра AVANCE 500 (Bruker). Рабочая частота на ядрах ^1H составляла 500,17 МГц, на ядрах ^{13}C – 125,77 МГц. Погрешность определения химического сдвига не превышала 0,01 м.д. Химические сдвиги ^1H , ^{13}C определены относительно внутреннего стандарта ТМС. В экспериментах по наблюдению спектров ЯМР ^{13}C применялась раз-

вязка от протонов $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ waltz16 (полное подавление спин-спинового взаимодействия с протонами). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C выполнено с использованием корреляционных соотношений [29], литературных данных родственных соединений [19, 25, 26], а также двумерных ЯМР спектров COSY, HSQC.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием пакета программ Gaussian98. Для оптимизации геометрии использовался метод B3LYP/6-311G(D,P), являющийся разновидностью DFT с гибридным функционалом.

Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре Saturn 2000R, колонка VF – Xms (30 м × 0.25 мм).

Жидкостную хроматографию проводили на приборе Gilson 306, колонка RP-18 (5 μm), сорбент – привитой силикагель с октадецилом, элюент – ацетонитрил.

ЛИТЕРАТУРА

- Leznoff C.C., Lever A.B.P. Properties and Applications. New York: VCH Publishers. 1989. V. 1. 436 p.; 1993. V. 2. 436 p.; 1993. V. 3. 303 p.; 1996. V. 4. 524 p.
- Шапошников Г.П., Майзlish В.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 26-35; Shaposhnikov G.P., Maiyzlish V.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 5. P. 26-35 (in Russian).
- Шишкина О.В., Майзlish В.Е., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 271-273; Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russian Journal of General Chemistry. 2001. V. 71. N 2. P. 243-245.
- Майзlish В.Е., Балакирев А.Е., Шишкина О.В., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 274-278; Maiyzlish V.E., Balakirev A.E., Shishkina O.V., Shaposhnikov G.P. // Russian Journal of General Chemistry. 2001. V. 71. N 2. P. 246-249.
- Быкова В.В., Усольцева Н.В., Ананьева Г.А., Шапошников Г.П., Майзlish В.Е. // Изв. РАН. Сер. физическая. 1998. Т. 62. № 8. С. 1647-1651; Bykova V.V., Usol'tseva N.V., Anan'eva G.A., Shaposhnikov G.P., Maiyzlish V.E. // Izv. RAS. Ser. Fizicheskaya. 1998. V. 8. P. 1647-1657 (in Russian).
- Майзlish В.Е., Мочалова Н.Л., Снегирева Ф.П., Бородкин В.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 1. С. 3-20; Maiyzlish V.E., Mochalova N.L., Snegireva F.P., Borodkin V.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 1. P. 3-20 (in Russian).
- Майзlish В.Е., Шапошников Г.П., Снегирева Ф.П., Колесникова Е.Е., Величко А.В., Смирнов Р.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. Вып. 2. С. 37-43; Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Snegireva F.P., Kolesnikova E.E., Velichko A.V., Smirnov R.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1992. V. 35. N 2. P. 37-43 (in Russian).
- Шапошников Г.П., Майзlish В.Е., Кулинич В.П., Воробьев Ю.Г., Исляйкин М.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 22-31; Shaposhnikov G.P., Maiyzlish V.E., Kulnich V.P., Vorob'ev Yu.G., Islyaykin M.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 22-31 (in Russian).
- Schubert U., Lorenz A., Kundo N., Stuchinskaya T., Gogina L., Salanov A., Zaikovskii V., Maizlish V., Shaposhnikov G.P. // Chemische Berichte. 1997. V. 130. N 11. P. 1585-1589.
- Bottari G., Torres T. // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 16-18.
- Базанов М.И., Шишкина О.В., Майзlish В.Е., Петров А.В., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П., Гжейдзьяк А. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 8. С. 1647-1651; Bazanov M.K., Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Petrov A.V., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P., Gzheidzyak A. // Elektrokimiya. 1998. V. 34. N 8. P. 1647-1651 (in Russian).
- Смирнова А.И., Майзlish В.Е., Усольцева Н.В., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Кудрик Е.В., Широков А.В., Шапошников Г.П. // Известия АН. Сер. химич. 2000. № 1. С. 129-136; Smirnova A.I., Maiyzlish V.E., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Anan'eva G.A., Kudrik E.V., Shirokov A.V., Shaposhnikov G.P. // Russian Chemical Bulletin. 2000. N 1. P. 132-139.
- Pashkovskaya A.A., Maizlish V.E., Kotova E.A., Antonenko Y.N., Shaposhnikov G.P. // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes. 2008. V. 1778. N 2. P. 541-548.
- Величко А.В., Майзlish В.Е., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 2. С. 47-52; Velichko A.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 2. P. 47-52 (in Russian).
- Шишкина О.В., Майзlish В.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 1999. Т. 69. № 10. С. 1712-1714; Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P. // Zhurn. Obshch. Khim. 1999. V. 69. N 10. P. 1712-1714 (in Russian).
- Шишкина О.В., Майзlish В.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 2000. Т. 70. № 6. С. 1002-1004; Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P. // Zhurn. Obshch. Khim. 2000. V. 70. N 6. P. 1002-1004 (in Russian).
- Шишкина О.В., Майзlish В.Е., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 2000. Т. 70. № 1. С. 137-139; Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P. // Zhurn. Obshch. Khim. 2000. V. 70. N 1. P. 137-139 (in Russian).
- Знойко С.А., Майзlish В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г., Воронько М.Н. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 9. С. 1551-1555; Znoyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Voron'ko M.N. // Russian Journal of General Chemistry. 2007. V. 77. N 9. P. 1623-1627.
- Михаленко С.А., Лукьянец Е.А. // Анилиноокрасочная промышленность. М.: НИИТЭХИМ. 1975. № 3. С. 3-10; Mihhalenko S.A., Lukyanets E.A. // Anilinokrasochnaya promyshlennost. M.: NIITEKhim. 1975. N 3. P. 3-10 (in Russian).
- Знойко С.А., Майзlish В.Е., Шапошников Г.П., Сапегин А.В., Абрамов И.Г., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3-4 (13-14). С. 7-20;

- Znoiyyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Sapegin A.V., Abramov I.G., Bykova V.V., Usol'tseva N.V. // *Zhidkie krisstally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie*. 2005. N 3-4(13-14). P. 7-20 (in Russian).
21. Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П. // *ЖОХ*. 2007. Т. 77. № 1. С. 148-156;
Shaposhnikov G.P., Maiyzlish V.E., Kulinich V.P. // *Russian Journal of General Chemistry*. 2007. V. 77. N 1. P. 138-146.
 22. Рябова А.В., Стратоников А.А., Меерович Т.А., Лощенов В.Б. // *Российский биотерапевтический журнал*. 2006. Т. 5. № 1. С. 31-32;
Ryabova A.V., Stratonikov A.A., Meerovich T.A., Loshchenov V.B. // *Rossiyskiy bioterapevticheskiy zhurnal*. 2006. V. 5. N 1. P. 31-32 (in Russian).
 23. Лбова А.К., Васильев М.П. // *ЖФХ*. 2011. Т. 85. № 3. С. 526-531;
Lbova A.K., Vasil'ev M.P. // *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 2011. V. 85. N 3. P. 526-531 (in Russian).
 24. Михаленко С.А., Барканова С.В., Лебедев О.Л., Лукьянец Е.А. // *ЖОХ*. 1971. Т. 41. Вып. 7. С. 2735-2739;
Mikhalenko S.A., Barkanova S.V., Lebedev O.L., Lukyanets E.A. // *Zh. Obshch. Khim.* 1971. V. 41. N 7. P. 2735-2739 (in Russian).
 25. Brundrett R.B., White E.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 7497-7502.
 26. Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Любимцев А.В., Смирнов Р.П., Бараньски А. // *ЖОХ*. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 842-845;
Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Lyubimtsev A.V., Smirnov R.P., Barans'ki A. // *Zhurn. Obshch. Khim.* 1997. V. 67. N 5. P. 842-845 (in Russian).
 27. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир. 1973. 1055 с.;
Ingold C.K. *Structure and mechanism in organic chemistry*. Second edition. Ithaca and London: Cornell University Press. 1969.
 28. Дайер Д.Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М.: Химия. 1970. 163 с.;
Dyer D.R. *Applications of absorption spectroscopy of organic compounds*. NY: Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs. 1965. 147 p.
 29. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия. 1983. 272 с.;
Ionin B.I., Ershov B.A., Kol'tsov A.I. *NMR-spectroscopy in organic chemistry*. L.: Khimiya. 1983. 272 p. (in Russian).
 30. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann J.R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. *Gaussian 98*. // Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 1998.
 31. Becke A. D. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5652.
 32. Koch W., Holthausen M.C.A. *Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Second edition). GmbH: Wiley-VCH Verlag. 2001. 293 p.
 33. Журко Г.А., Александрыйский В.В., Бурмистров В.А. // *Журн. структ. хим.* 2006. Т. 47. С. 642-646;
Zhurko G.A., Aleksandriskii V.V., Burmistrov V.A. // *Russ. J. Struct. Chem.* 2006. V. 47. P. 622-628.
 34. Ditchfield R. // *Mol. Phys.* 1974. V. 27. N 4. P. 789-807.

В.В. Чапуркин, А.О. Литинский, В.Н. Перминов, С.В. Чапуркин

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПЕРФТОРДОДЕКАДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С АЛКИЛКЕТОНАМИ

(Волгоградский государственный технический университет)

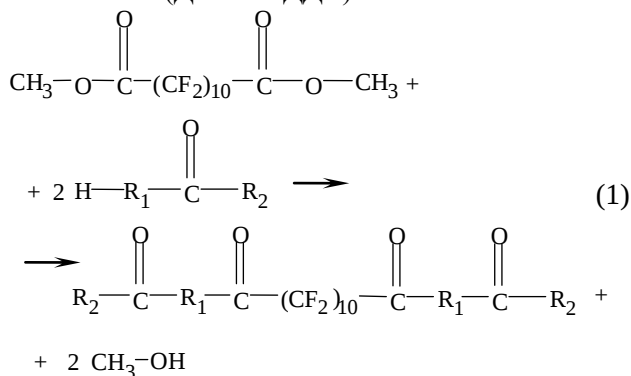
e-mail: chapurkin@vstu.ru

Исследованы особенности синтеза полифторированных тетракетонов по реакции диметилового эфира перфтордодекандикарбоновой кислоты с алкилкетонами. Исходя из результатов неэмпирического МР2/6-31G расчета стадий этого процесса обсуждены детали механизма этой реакции.*

Ключевые слова: фторсодержащие тетракетоны, перфтордикарбоновые кислоты, неэмпирические квантовохимические расчетные схемы

Наиболее известные способы получения фторсодержащих β-дикетонов основаны на различных модификациях реакции конденсации Кляйзена [1-4], причем в качестве конденсирующего агента обычно используются алкоголяты или амиды натрия. В аналогичных условиях получение β-дикетонов по реакции диэфиров дикарбоновых кислот с алкилкетонами не представляется возможным, так как в этом случае эфиры алифатических дикарбоновых кислот могут служить не только «эфирными», но и «метиленовыми» компонентами. В то же время диалкиловые эфиры перфтордикарбоновых кислот в отличие от эфиров углеводородных дикарбоновых кислот в условиях реакции конденсации Кляйзена могут быть только эфирными компонентами. Авторы [5] провели конденсацию диметиловых эфиров перфторянтарной и перфторадипиновой кислот с ацетоном и ацетофеноном по методике [1] и получили соответствующие тетракетоны. В [6] изучена реакция диалкиловых эфиров перфторадипиновой и перфторпимелиновой кислот с метилкетонами, но при этом в качестве основных продуктов были получены соответствующие дикетозэфиры, а не тетракетоны. Причем, при введении в реакцию в качестве метилкетона ацетона дикетозэфир выделить не удалось.

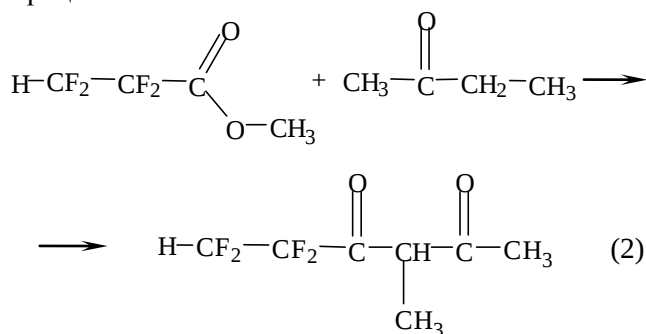
В данной работе изучено взаимодействие диметилового эфира перфтордодекандикарбоновой кислоты (ДМЭПФДДК) с алкилкетонами



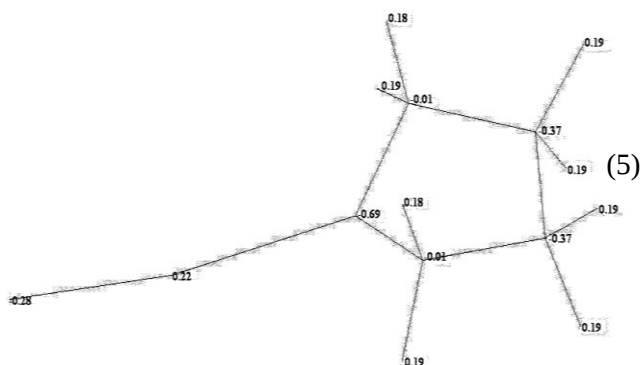
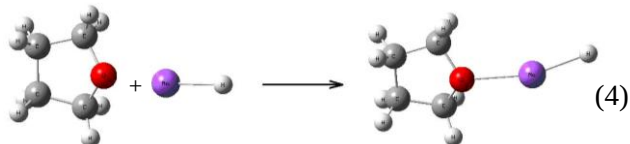
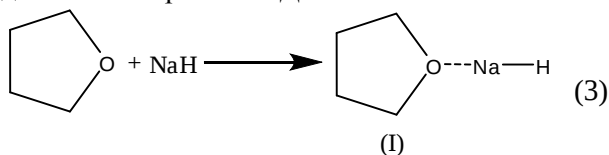
для трех пар заместителей R₁ и R₂: I) CH₂, *i*-Bu; II) CH₂, C₆H₅; III) CHCH₂CH₃, C₆H₅.

Установлено, что в условиях, описанных в [1, 5, 6] выделить тетракетоны не удастся. Однако обнаружено, что получению фторсодержащих тетракетонов способствует использование в качестве растворителя тетрагидрофурана (ТГФ), а также эфира дибензо-24-краун-8(1,4,7,10,17,20, 23,26-октакса[10,10]ортоциклофан). На выход тетракетонов существенное влияние оказывают не только условия проведения реакции, но и природа заместителей в исходном алкилкетоне. Обнаружено, что замена метильной группы (ацетофенон) на метиленовую (пропилфенилкетон) приводит к повышению выхода тетракетона от 63 % до 69 %, что, вероятно, связано с большей реакционной способностью C—H-связи у вторичного атома углерода.

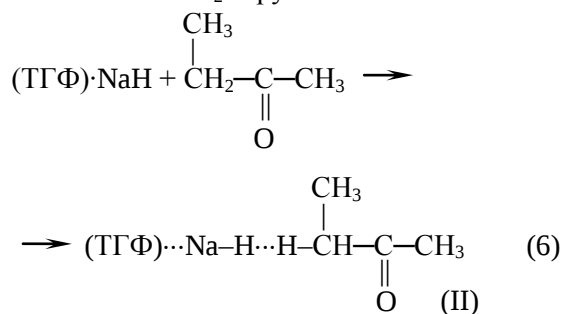
Для получения детальной информации о механизме взаимодействия диметилового эфира перфтордодекандикарбоновой кислоты с алкилкетонами нами проведен расчет возможных элементарных стадий данной реакции на основе неэмпирической расчетной схемы высокого уровня МР-2/6-31G*/ [7-8]. В качестве модельных соединений были выбраны метиловый эфир 3-гидро-перфторпропионовой кислоты и бутанон, конденсирующий агент – гидрид натрия и растворитель – ТГФ, то есть изучены элементарные стадии следующего процесса



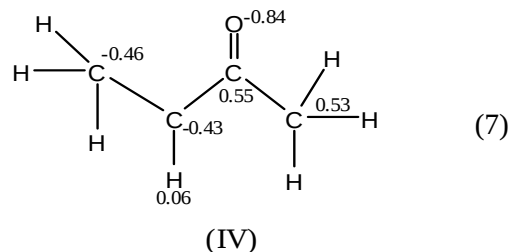
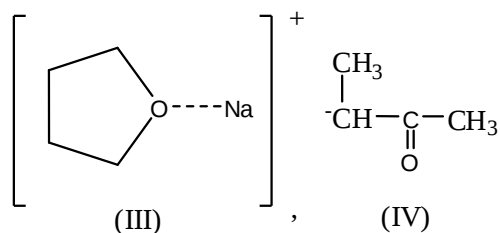
Расчет возможных элементарных стадий реакции (2) позволил установить следующее. Молекулы растворителя (ТГФ) и гидрида натрия взаимодействуют с образованием комплекса (ТГФ)·NaH (I) с выделением энергии 74 кДж/моль:



Далее комплекс (ТГФ) NaH атакует атом водорода при α-углеродном атоме бутанона (это взаимодействие может проходить как по метиленовой группе, так и по метильной), причем комплекс (II) с выделением тепла (≈86,5 кДж/моль) образуется только с CH₂- группой:

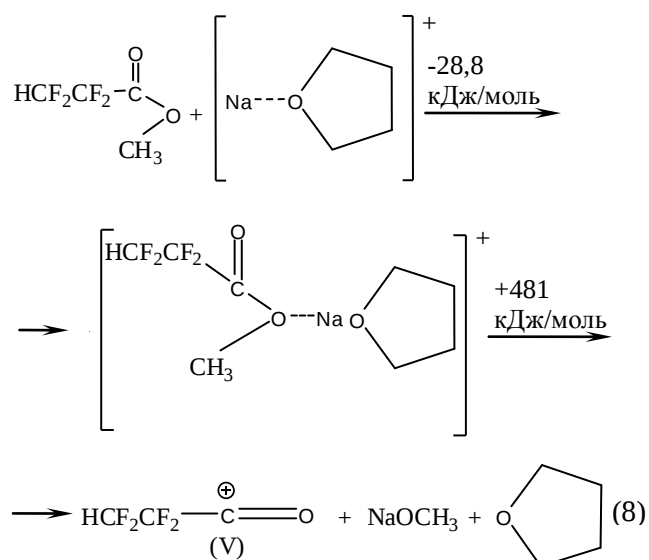


Затем комплекс (II), поглощая энергию ≈500 кДж/моль, превращается с выделением молекулярного водорода в ионы (III) и (IV):



В случае атаки бутанона по CH₃-группе вместо аниона (IV) образуется анион [CH₃CH₂C(O)CH₂]⁻, но это направление процесса требует энергетических затрат, больших на ≈67 кДж/моль.

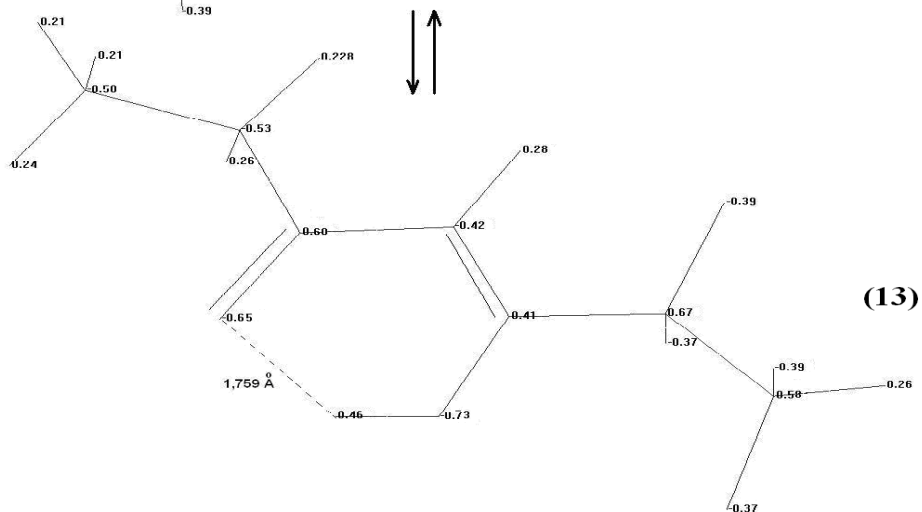
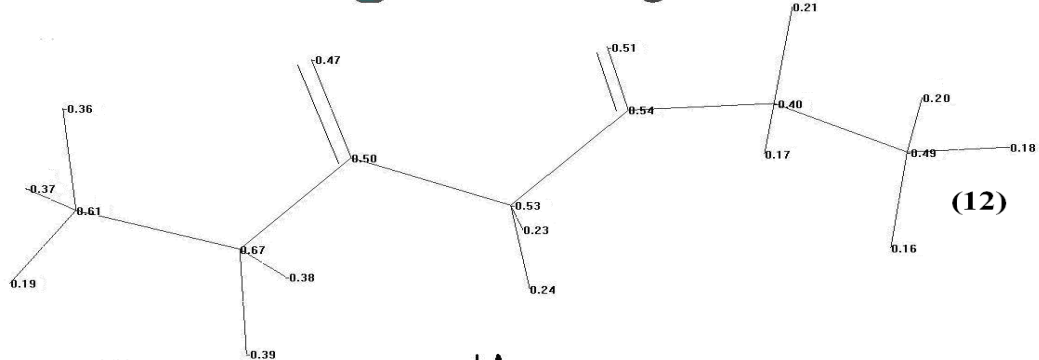
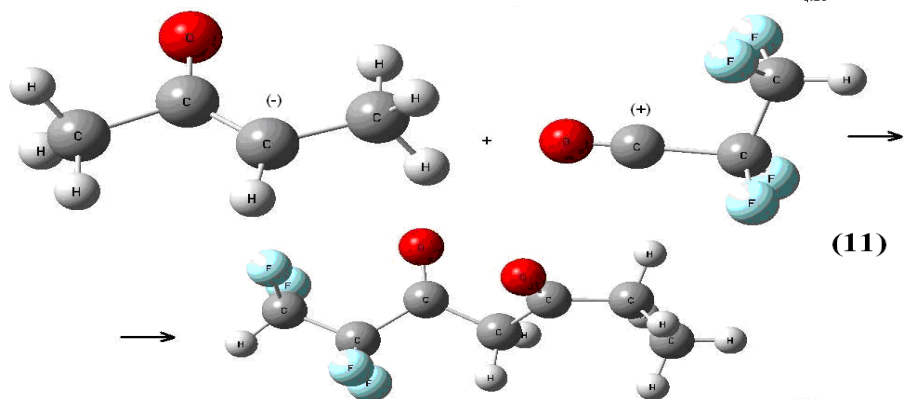
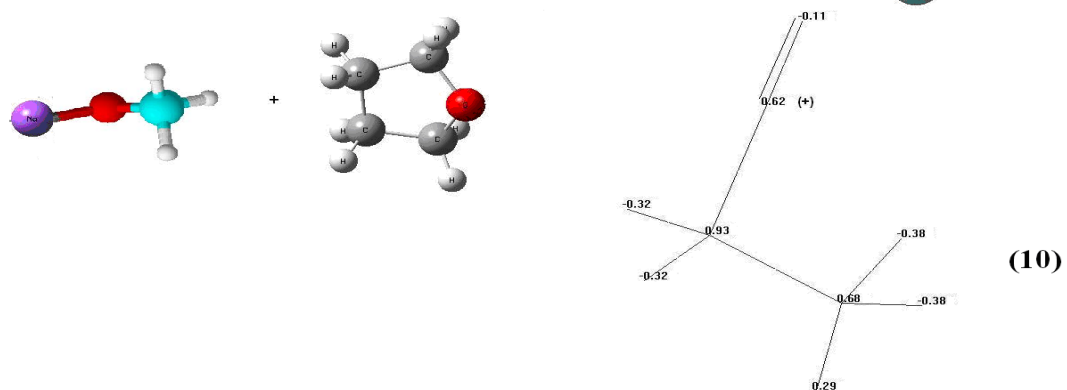
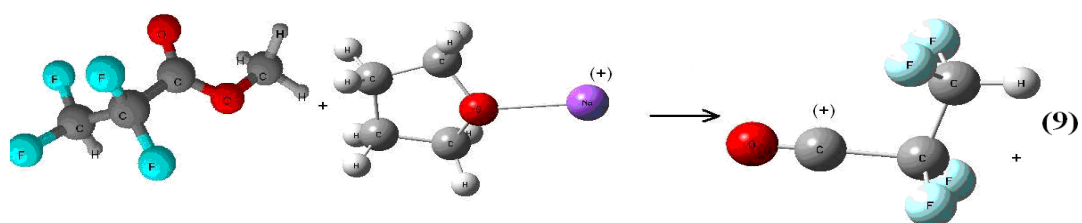
Взаимодействие катиона (III) со сложным эфиром (поглощается 452 кДж/моль), приводит к образованию карбокатиона (V):



Приведенные на диаграммах (5) и (10) эффективные заряды на атомах реакционных центров свидетельствуют о благоприятной возможности для протекания реакции.

На последней стадии карбанион (IV) и карбокатион (V) соединяются между собой с образованием целевого продукта – дикетона HCF₂CF₂ C(O)CH(CH₃)C(O)CH₃ (11-13). Выделенная при этом энергия ≈1357 кДж/моль не только компенсирует затраты энергии предыдущих стадий, но и дает общий выигрыш ≈364 кДж/моль.

В наиболее выгодной конфигурации в молекуле дикетона карбонильные атомы кислорода находятся в одной и той же плоскости и по одну и ту же сторону от молекулярной цепочки. Расстояние между атомами кислорода (≈1,88 Å) указывает на высокую вероятность образования енольной формы (шестиленный цикл с водородной связью, длина которой ≈1,76 Å).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Specord IR-75, спектры ЯМР ^1H – на спектрометре Mercury-300 (300 МГц), внутренний стандарт – ТМС.

3,16-диизопропил-4-(декаперфторметил)октадекан-2,4,15,17-тетрон(I). К раствору 1,2 г (0,05 молей) гидрида натрия в ТГФ при температуре 10°C в среде инертного газа (азот) при постоянном перемешивании прибавляют 30,9 г (0,05 молей) диметилового эфира перфтордодекандикарбоновой кислоты. Перемешивание ведут 0,5 час. Затем при перемешивании прибавляют 5 г (0,10 молей) метилизобутилкетона и 0,15 г эфира дибензо-24-краун-8. Реакционную смесь оставляют на ночь. Затем нагревают на водяной бане в течение 2-3 ч. Охлаждают, подкисляют водным раствором серной кислоты. Органический слой отделяют, нейтрализуют и сушат безводным сульфатом натрия. Растворитель отгоняют в вакууме. Выход 3,16-диизо-пропил-4-(декаперфторметил)октадекан-2,4,15,17-тетрона(I) 25,2 г (67 %). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1805 ($\text{R}_\text{F}\text{C}=\text{O}$), 1732 ($\text{RC}=\text{O}$), 1640 ($\text{C}=\text{O}\dots\text{H}$), 3424 (ОН), 1060-1300 (CF). Спектр ЯМР ^1H (d-ДМСО, м.д., δ): 1,19 (м, 6H, 2CH_3), 2,14 (с, 3H, CH_3), 13,1 (с, 1H, ОН).

1,16-дифенил-3-(декаперфторметил)гексадекан-1,3,11,16-тетрон (II). Аналогично из 1,2 г (0,05 молей) гидрида натрия, 30,9 г (0,05 молей) диметилового эфира перфтордодекандикарбоновой кислоты, 6 г (0,10 молей) ацетофенона и 0,15 г эфира дибензо-24-краун-8. Выход 1,16-дифенил-3-(декаперфторметил)гексадекан-1,3,11,16-тетрона(II) 25,0 г (63 %). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1804 ($\text{R}_\text{F}\text{C}=\text{O}$), 1730 ($\text{RC}=\text{O}$), 1636 ($\text{C}=\text{O}\dots\text{H}$), 3424 (ОН), 1030-1342 (CF). Спектр ЯМР ^1H (d-ДМСО, м.д., δ): 7,40 (с, 1H, CH), 7,23-7,89 (м, 5H, C_6H_5), 15,1 (с, 1H, ОН).

2,15-диэтил-1,16-дифенил-3-(декаперфторметил)октадекан-2,4,15,17-тетрон(III). Аналогично из 1,2 г (0,05 молей) гидрида натрия, 30,9 г (0,05 молей) диметилового эфира перфтордодекандикарбоновой кислоты, 7,4 г (0,10 молей) фенолпропилкетона и 0,15 г эфира дибензо-24-краун-8. Выход 2,15-диэтил-1,16-дифенил-3-(декаперфторметил)октадекан-2,4,15,17-тетрона (III) 29,3г (69 %). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1804 ($\text{R}_\text{F}\text{C}=\text{O}$), 1726 ($\text{RC}=\text{O}$), 1634 ($\text{C}=\text{O}\dots\text{H}$), 3568 (ОН), 1084-1360 (CF). Спектр ЯМР ^1H (d-ДМСО, м.д., δ): 1,20 (т, 3H, CH_3), 2,04 (м, 2H, CH_2), 6,84-6,94 (м, 5H, C_6H_5), 14,8 (с, 1H, ОН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Henne A., Newman M., Quill L.L., Staniforth R.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. 69. N 5. P. 1819-1820.
2. Reid J.C., Cal M. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. N 7. P. 2948-2952.
3. Joshi K.C., Pathak V.N., Grover V. // J. Fluor. Chem. 1981. N 17. P. 555-560.
4. Коньков С.А., Моисеев И.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 3-16;
Konkov S.A., Moiseev I.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhol. 2010. V. 53. N 2. P. 3-16 (in Russian).
5. Пашкевич К.И., Салоутин В.И., Постовский И.Я. // Доклады АН СССР 1977. Т. 234. № 3. С. 600-602;
Pashkevich K.I., Saloutin V.I., Postovskiy I.Ya. // Dokl. AN SSSR. 1977. V. 234. N 3. P. 600-602 (in Russian).
6. Чапуркин В.В., Литинский А.О., Бакланов А.В., Леонтьева О.С. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 2. С. 318-321;
Chapurkin V.V., Litinskiy A.O., Baklanov A.V., Leontieva O.S. // Russian Journal of Chemistry. 2005. V. 75. N 7. С. 1136-1138.
7. Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc. 340. Quinpiar Street. Building 40. Wallingford. CT 06492.
8. Hay P.J., Wadt W.R. // J.Chem. Phys. 1985. V. 82. N 1. P. 270-280.

Т.В. Левенец, В.О. Козьминых, Е.Н. Козьминых

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 3-АРИЛГИДРАЗОНО-2,4-ДИОКСОАЛКАНОАТОВ

(Пермский государственный педагогический университет)
e-mail: ltv.2009@yandex.ru, kvonsctu@yahoo.com

Конденсацией алкилметилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии гидроксида натрия и последующим действием солей арилдiazония получены 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканаты. С помощью спектральных методов анализа (ИК, ЯМР ^1H спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа) установлены особенности строения синтезированных соединений.

Ключевые слова: трехкомпонентная одnoreакторная конденсация, азосочетание, 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканаты, ИК, ЯМР ^1H спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, PCA

Известно, что гидразоны и их оксопроизводные обладают выраженной физиологической активностью, а также находят применение в синтетической органической и аналитической химии [1]. Ранее было установлено, что конденсация Клайзена арилметилкетонов с диалкилоксалатами приводит к образованию эфиров ароилпировиноградных кислот **1** [2, 3], при взаимодействии которых с хлоридом фенилдиазония были получены 4-арил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановые кислоты **2** (схема 1) [4]. 4-Алкилпроизводные 3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот до наших исследований [5] не изучались.

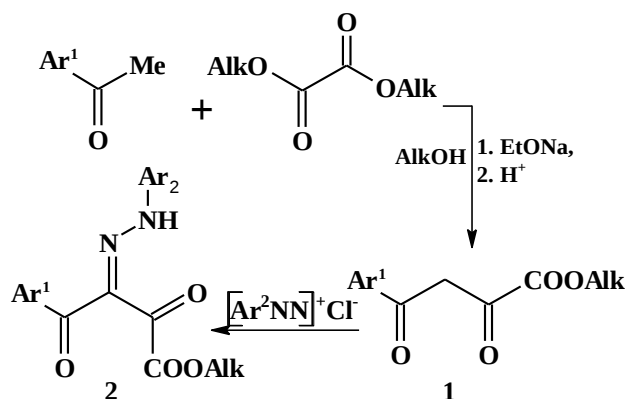
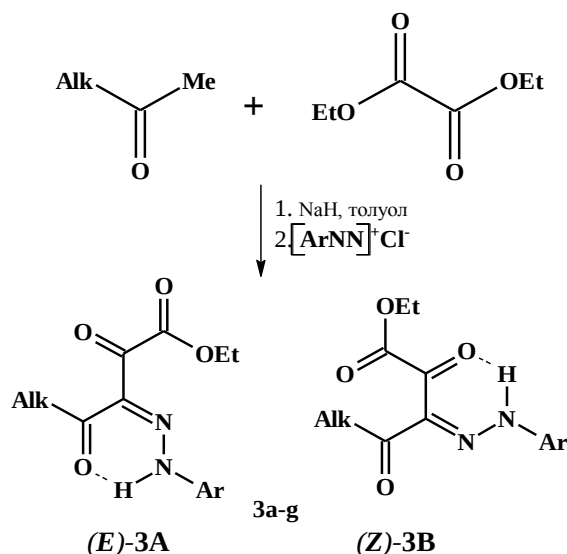


Схема 1. Синтез 4-арил-3-арилгидразоно-2,4-диоксо-
бутановых кислот **2**
Scheme 1. Synthesis of 4-aryl-3-arylhydrazono-2,4-dioxo-
butanoates **2**

Нами предложена новая трехкомпонентная одnoreакторная конденсация алкилметилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии основания (гидрида натрия) с последующим азосочетанием с солями арилдiazония, образующимися из соответствующих ариламинов *in situ* при диазотировании. В результате выделены этиловые эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **3a-g** (схема 2).



(E)-3A **(Z)-3B**
3a: Alk = Me, Ar = C₆H₅; **3b:** Alk = Me, Ar = 4-CH₃C₆H₄;
3c: Alk = Me, Ar = 4-NO₂C₆H₄; **3d:** Alk = Et, Ar = 4-CH₃C₆H₄;
3e: Alk = Et, Ar = 4-NO₂C₆H₄; **3f:** Alk = *n*-Pr, Ar = 4-NO₂C₆H₄;
3g: Alk = *n*-Bu, Ar = 4-CH₃C₆H₄

Схема 2. Синтез 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканатов **3a-g**
Scheme 2. Synthesis of 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates **3a-g**

Синтезированные соединения **3a-g** представляют собой желтые или оранжевые кристаллические вещества, легко растворимые в хлороформе, диметилсульфоксиде, а при нагревании – в этаноле, этилацетате, но не растворимые в воде. Физико-химические характеристики 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканатов **3a-g** представлены в таблице.

Строение полученных соединений **3a-g** установлено с помощью ИК, ЯМР ^1H спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и PCA.

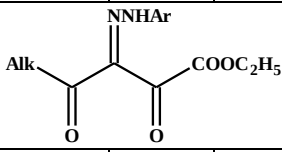
В ИК спектрах 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканатов **3a-g** в твердом состоянии присутствуют сигналы валентных колебаний NH-связей в области 3340–3457 см⁻¹, в ИК спектрах соединений **3e**, **3f** наблюдаются полосы поглощения групп

пы NH (*E*)-**3A** и (*Z*)-**3B** изомерных форм. В области 1728–1737 см⁻¹ присутствуют полосы валентных колебаний сложноэфирной карбонильной группы, в области 1628–1691 см⁻¹ – кетонных C=O и C⁴=O групп, смещение последних в низкочастотную область указывает на образование водородной связи с атомом водорода NH-группы. Отсутствие изменений в характере спектров соединений **3a-g** в области 3300–3500 см⁻¹ в растворе хлороформа при разбавлении свидетельствует об образовании внутримолекулярных водородных связей (ВВС).

Таблица

Константы и физико-химические характеристики этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **3a-g**

Table. Constants and physico-chemical characteristics of ethyl 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates **3a-g**

№	Заместители		Т.пл., °С	Вы- ход, %	Брутто- формула
	Alk	Ar			
					
3a	Me	C ₆ H ₅	105-107	47	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄
3b	Me	4-CH ₃ C ₆ H ₄	110-112	47	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄
3c	Me	4-NO ₂ C ₆ H ₄	133-135	52	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₆
3d	Et	4-CH ₃ C ₆ H ₄	90-92	38	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₄
3e	Et	4-NO ₂ C ₆ H ₄	108-110	39	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₆
3f	<i>n</i> -Pr	4-NO ₂ C ₆ H ₄	127-129	69	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₅
3g	<i>n</i> -Bu	4-CH ₃ C ₆ H ₄	114-116	35	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₄

В спектрах ЯМР ¹H соединений **3a-g**, снятых в дейтерохлороформе, имеется высокочастотный сигнал протона NH-группы в области слабого поля (13,98–15,12 м.д.), что свидетельствует о наличии ВВС хелатного типа между атомом водорода NH-группы и атомом кислорода α- или γ-карбонильной группы. Соединения **3c**, **3e**, **3f** в растворе хлороформа существуют, вероятно, в (*E*)-**3A** и (*Z*)-**3B** формах, что не противоречит литературным данным [4, 6]. Так, в спектрах ЯМР ¹H наблюдается удвоение сигналов метильных протонов в области 1,24–1,41 м.д. и метиленовых протонов в области 4,42–4,46 м.д. сложноэфирного звена, присутствуют парные сигналы ароматического кольца в области 7,43–8,36 м.д. Наличие второй изомерной формы подтверждается также присутствием в спектрах ЯМР ¹H соединений **3c**, **3e**, **3f** сигналов двух NH-протонов в области 13,98–14,89 м.д.

По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов соединения **3b** (рисунк), выделенных из этанола, ориентация *n*-толильного фрагмента относительно плоскости

O(1)C(8)C(9)N(2)N(1)H-N(1) характеризуется торсионным углом 174°, что указывает на почти плоское строение молекулы. Расстояние N(1)–H-N(1) равно 0,90 Å, что свидетельствует о локализации атома водорода при атоме азота N(1) NH-хелатного кольца. Распределение длин связей во фрагменте O(1)=C(8)-C(9)=N(2)-N(1)-H-N(1) NH-хелатного кольца указывает на то, что в кристаллическом состоянии соединение **3b** существует в (*E*)-**3A** гидразонной форме.

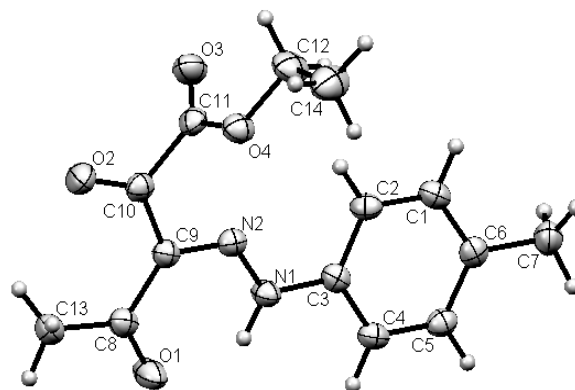


Рис. Структура молекулы этилового эфира 3-(4-толил)-гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты **3b**

Fig. Structure of the molecule of ethyl 3-(4-tolyl)hydrazono-2,4-dioxopentanoates **3b**

Основываясь на данных РСА для эфира **3b** и принимая во внимание близкие значения химических сдвигов протонсодержащих групп в спектрах ЯМР ¹H соединений **3a**, **3b**, **3d**, **3g** можно сделать предположение об их существовании в (*E*)-**3A** форме.

Нами исследованы процессы масс-распада этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот **3a-c** под действием электронного удара. Характер фрагментации этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот **3a-c** представлен на схеме 3.

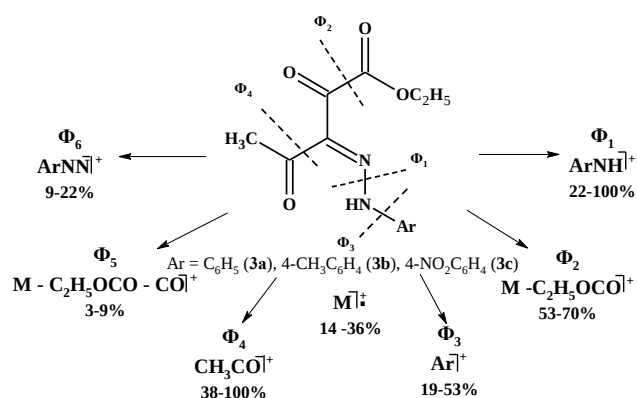


Схема 3. Направление масс-фрагментации этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановых кислот **3a-c**
Scheme 3. Direction of the mass-fragmentation of ethyl esters of 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates **3a-c**

Хромато-масс-спектры соединений **3а-с** содержат пики молекулярных ионов со следующими значениями m/z (I, %): 262 (32), 276 (36), 307 (14) для **3а**, **3б**, **3с** соответственно. Основное направление фрагментации связано с разрывом связей C(1)–C(2) (**3а**, **3б**) и C(3)–C(4) (**3с**) и образованием максимальных по интенсивности ионов. Значимым направлением фрагментации является отщепление сложноэфирного звена (I = 63–70%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре "Инфралюм ФТ-02" в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H соединений получены на приборе "Bruker-500" в CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. Хромато-масс-спектры записаны на приборе Agilent Technologies 6890 N / 5975 В, колонка HP-5ms, 30 м × 0,25 мкм, газ-носитель – гелий (1 мл/мин), ионизация электронным ударом (70 эВ), приведены значения m/z (I, % по отношению к максимальному пику). Данные PCA получены на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini-R на MoK_α -излучении в интервале углов $2.15^\circ < \theta < 26.36^\circ$, поправки на поглощение были учтены эмпирически по программе SCALE3 ABSPACK.

Синтез эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот (3). Общая методика. К смеси 10 ммоль алкилметилкетонов, 1,36 мл (10 ммоль) диэтилоксалата и 80 мл абсолютного толуола добавляют при перемешивании 0,24 г (10 ммоль) гидрида натрия, выдерживают 3 – 5 ч. К образующейся суспензии добавляют охлажденную до 5°C смесь 10 ммоль ароматического амина, 2 мл концентрированной соляной кислоты и 0,69 г (10 ммоль) нитрита натрия в 20 мл воды. Через 1 – 1,5 ч интенсивного перемешивания верхний органический слой отделяют, растворитель испаряют, остаток перекристаллизовывают из этанола.

Этиловый эфир 3-фенилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (3а). Выход: 47%, т. пл. $105\text{--}107^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} (ваз. масло): Найдено, %: С 59,61; Н 5,36; N 10,66. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 59,59; Н 5,39; N 10,69. M 262. $1728 \nu_{\text{C=O}}$, $1676 \nu_{\text{C=O}}$, $1632 \nu_{\text{C=O}}$, 1590 , 1538 , 1520 , $1508 \nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{C=N}}$, 1160 , $1113 \delta_{\text{пл CH}}$, $1109 \nu_{\text{C-O-C}}$, 836 , 815 , 788 , $755 \delta_{\text{непл. CH}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,39 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,2 Гц), 2,64 с (3H, CH_3), 4,41 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,2 Гц), 7,22–7,29 м (1H, C_6H_5), 7,32–7,47 м (4H, C_6H_5), 15,00 уш. с. (1H, NH). Масс-спектр, m/z (I, %), приведены ионы с $I_{\text{отн}} > 5\%$: 262 (32), 189 (70), 161 (9), 119 (11), 105 (22), 92 (100), 77 (50), 65 (37), 43 (50).

Этиловый эфир 3-(4-метилфенил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (3б). Выход: 47%, т. пл. $110\text{--}112^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 60,90; Н 5,87; N 10,11. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 60,92; Н 5,84; N 10,14. M 276. ИК спектр, ν , см^{-1} (ваз. масло): $1734 \nu_{\text{C=O}}$, $1682 \nu_{\text{C=O}}$, $1628 \nu_{\text{C=O}}$, 1587 , 1538 , 1520 , $1508 \nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{C=N}}$, 1172 , $1112 \delta_{\text{пл CH}}$, $1109 \nu_{\text{C-O-C}}$, 823 , 798 , $785 \delta_{\text{непл. CH}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,39 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,2 Гц), 2,36 с (3H, CH_3), 2,64 с (3H, CH_3), 4,40 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,2 Гц), 7,20 д (2H, C_6H_4 , J 8,4 Гц), 7,25 д (2H, C_6H_4 , J 8,4 Гц), 15,08 уш. с. (1H, NH). Масс-спектр, m/z (I, %), приведены ионы с $I_{\text{отн}} > 5\%$: 276 (36), 203 (56), 175 (3), 132 (7), 119 (22), 106 (100), 91 (53), 65 (11), 43 (38). Кристаллографические параметры: хорошо ограненные кристаллы $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ моноклинной сингонии: $a = 10,4868(12) \text{ \AA}$, $b = 7,6448(10) \text{ \AA}$, $c = 17,588(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 96,936(11)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, $V = 1399,7 \text{ \AA}^3$, $M = 276,28$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,311 \text{ г/см}^3$, пространственная группа симметрии $P2_1/n$. Таблица координат атомов, длин связей и валентных углов депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 872885).

Этиловый эфир 3-(4-нитрофенил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (3с). Выход: 52%, т. пл. $133\text{--}135^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 50,83; Н 4,28; N 13,66. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: С 50,86; Н 4,26; N 13,68. M 307. ИК спектр, ν , см^{-1} (ваз. масло): $1735 \nu_{\text{C=O}}$, $1681 \nu_{\text{C=O}}$, $1642 \nu_{\text{C=O}}$, 1596 , 1538 , 1520 , $1509 \nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{C=N}}$, $1338 \nu_{\text{NO}_2}$, 1164 , $1099 \delta_{\text{пл. CH}}$, $1100 \nu_{\text{C-O-C}}$, $848 (\text{NO}_2)$, 822 , 792 , $733 \delta_{\text{непл. CH}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,41 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 6,9 Гц, (**E**)-**3А**), 1,41 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 6,9 Гц, (**Z**)-**3В**), 2,52 с (3H, CH_3 , (**Z**)-**3В**, 10%), 2,68 с (3H, CH_3 , (**E**)-**3А**, 90%), 4,44 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 6,9 Гц, (**E**)-**3А**), 4,46 кв (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 6,9 Гц, (**Z**)-**3В**), 7,45 д (2H, C_6H_4 , J 9,0 Гц, (**E**)-**3А**), 7,57 д (2H, C_6H_4 , J 9,0 Гц, (**Z**)-**3В**), 8,30 д (2H, C_6H_4 , J 9,0 Гц, (**E**)-**3А**), 8,32 д (2H, C_6H_4 , J 9,0 Гц, (**Z**)-**3В**), 14,05 уш. с. (1H, NH, (**Z**)-**3В**), 14,84 уш. с. (1H, NH, (**E**)-**3А**). Масс-спектр, m/z (I, %), приведены ионы с $I_{\text{отн}} > 5\%$: 307 (14), 234 (53), 206 (9), 164 (11), 150 (9), 137 (22), 122 (19), 43 (100).

Этиловый эфир 3-(4-метилфенил)гидразоно-2,4-диоксогексановой кислоты (3д). Выход: 38%, т. пл. $90\text{--}92^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 62,15; Н 6,27; N 9,63. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 62,12; Н 6,25; N 9,65. M 290. ИК спектр, ν , см^{-1} (ваз. масло): $3455 \nu_{\text{NH}}$, $1736 \nu_{\text{C=O}}$, $1682 \nu_{\text{C=O}}$, $1632 \nu_{\text{C=O}}$, 1588 , $1519 \nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{C=N}}$, 1215 , 1195 , $1148 \delta_{\text{пл CH}}$, $1110 \nu_{\text{C-O-C}}$, 990 , 949 , 866 , 812 , $778 \delta_{\text{непл. CH}}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 1,14 т (3H, CH_3CH_2 , J 7,5 Гц), 1,38 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,5 Гц), 2,35 с (3H,

CH₃), 3,07 кв (2H, CH₃CH₂, *J* 7,5 Гц), 4,39 кв (2H, CH₃CH₂O, *J* 7,5 Гц), 7,19 д (2H, C₆H₄, *J* 8,4 Гц), 7,24 д (2H, C₆H₄, *J* 8,4 Гц), 15,10 уш. с. (1H, NH).

Этиловый эфир 3-(4-нитрофенил)гидразоно-2,4-диоксогексановой кислоты (3е). Выход: 39%, т. пл. 108-110 °С. Найдено, %: С 52,41; Н 4,68; N 13,11. C₁₄H₁₅N₂O₄. Вычислено, %: С 52,38; Н 4,71; N 13,08. *M* 321. ИК спектр, ν , см⁻¹ (ваз. масло): 3495 ν_{NH} ((*E*)-3А), 3378 ν_{NH} ((*Z*)-3В), 1733 $\nu_{\text{C=O}}$, 1680 $\nu_{\text{C=O}}$, 1639 $\nu_{\text{C=O}}$, 1596, 1531, 1519 $\nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{C=N}}$, 1340 ν_{NO_2} , 1206, 1166, 1112 $\delta_{\text{пл CH}}$, 1092 $\nu_{\text{C-O-C}}$, 931, 851 (NO₂), 810 $\delta_{\text{непл CH}}$. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (CDCl₃): 1,13 т (3H, CH₃CH₂, *J* 7,5 Гц, (*Z*)-3В), 1,18 т (3H, CH₃CH₂, *J* 7,5 Гц, (*E*)-3А), 1,38 т (3H, CH₃CH₂O, *J* 7,5 Гц, (*Z*)-3В), 1,40 т (3H, CH₃CH₂O, *J* 6,9 Гц, (*E*)-3А), 2,96 кв (2H, CH₃CH₂, *J* 7,5 Гц, (*E*)-3А, 79%), 3,10 кв (2H, CH₃CH₂, *J* 7,5 Гц, (*Z*)-3В, 21%), 4,42 кв (2H, CH₃CH₂O, *J* 7,5 Гц, (*E*)-3А), 7,43 д (2H, C₆H₄, *J* 9,0 Гц, (*Z*)-3В), 7,54 д (2H, C₆H₄, *J* 9,0 Гц, (*E*)-3А), 8,28 д (2H, C₆H₄, *J* 9,0 Гц, (*Z*)-3В), 8,32 д (2H, C₆H₄, *J* 9,0 Гц, (*E*)-3А), 13,98 уш. с. (1H, NH, (*E*)-3А), 14,87 уш. с. (1H, NH, (*Z*)-3В).

Этиловый эфир 3-(4-нитрофенил)гидразоно-2,4-диоксогептановой кислоты (3ф). Выход: 69%, т. пл. 127-129 °С. Найдено, %: С 53,80; Н 5,09; N 12,51. C₁₅H₁₇N₃O₅. Вычислено, %: С 53,78; Н 5,11; N 12,54. *M* 335. ИК спектр, ν , см⁻¹ (ваз. масло): 3447 ν_{NH} ((*E*)-3А), 3363 ν_{NH} ((*Z*)-3В), 3120 ν_{CH} , 1729 $\nu_{\text{C=O}}$, 1691 $\nu_{\text{C=O}}$, 1653 $\nu_{\text{C=O}}$, 1608, 1596, 1538, 1520, 1508 $\nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{C=N}}$, 1338 ν_{NO_2} , 1259, 1225, 1198, 1167, 1125 $\delta_{\text{пл CH}}$, 1108 $\nu_{\text{C-O-C}}$, 956, 910, 857 (NO₂), 839, 825 $\delta_{\text{непл CH}}$. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (CDCl₃): 0,99 т (3H, CH₃CH₂CH₂, *J* 7,2 Гц, (*E*)-3А), 1,00 т (3H, CH₃CH₂CH₂, *J* 7,2 Гц, (*Z*)-3В), 1,24 т (3H, CH₃CH₂O, *J* 7,2 Гц, (*Z*)-3В, 12%), 1,41 т (3H, CH₃CH₂O, *J* 7,2 Гц, (*E*)-3А, 88%), 1,63-1,75 м (2H, CH₃CH₂CH₂, (*E*)-3А + 2H, CH₃CH₂CH₂, (*Z*)-3В), 2,35 с (3H, CH₃), 2,91 т (2H, CH₃CH₂CH₂, *J* 7,2 Гц, (*Z*)-3В), 3,05 т (2H, CH₃CH₂CH₂, *J* 7,2 Гц, (*E*)-3А), 4,43 кв (2H, CH₃CH₂O, *J* 7,2 Гц, (*E*)-3А), 4,44 кв (2H, CH₃CH₂O, *J* 7,2 Гц, (*Z*)-3В), 7,44 д (2H, C₆H₄, *J* 9,3 Гц, (*E*)-3А), 7,57 д (2H, C₆H₄, *J* 9,3 Гц, (*Z*)-3В), 8,30 д (2H, C₆H₄, *J* 9,3 Гц, (*E*)-3А), 8,36 д (2H, C₆H₄, *J* 9,3 Гц, (*Z*)-3В), 13,98 уш. с. (1H, NH, (*Z*)-3В), 14,89 уш. с. (1H, NH, (*E*)-3А).

Этиловый эфир 3-(4-метилфенил)гидразоно-2,4-диоксооктановой кислоты (3г). Выход: 35%, т. пл. 114-116 °С. Найдено, %: С 64,18; Н 6,99; N 8,77. C₁₇H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: С 64,20;

Н 6,97; N 8,80. *M* 318. ИК спектр, ν , см⁻¹ (ваз. масло): 3457 ν_{NH} , 3028, 3071 ν_{CH} , 1736 $\nu_{\text{C=O}}$, 1675 $\nu_{\text{C=O}}$, 1630 $\nu_{\text{C=O}}$, 1588, 1523 $\nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{C=N}}$, 1215, 1193, 1160, 1123 $\delta_{\text{пл CH}}$, 1116 $\nu_{\text{C-O-C}}$, 959, 922, 904, 871, 838, 821, 804 $\delta_{\text{непл CH}}$. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (CDCl₃): 0,94 т (3H, CH₃CH₂CH₂CH₂, *J* 7,2 Гц), 1,33-1,45 м (2H, CH₃CH₂CH₂CH₂ + 3H, CH₃CH₂O), 1,62 м (2H, CH₃CH₂CH₂CH₂), 2,35 с (3H, CH₃), 3,03 т (2H, CH₃CH₂CH₂CH₂, *J* 7,2 Гц), 4,40 кв (2H, CH₃CH₂O, *J* 7,2 Гц), 7,18-7,25 м (4H, C₆H₄), 15,12 уш. с. (1H, NH).

Выражаем искреннюю благодарность С.С. Хасанову (ИФТТ РАН, г. Черноголовка) за помощь в проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. М.: Наука. 1974. 415 с.;
Kitaev Yu.P., Buzykin B.I. Hydrazones. M.: Nauka. 1974. 415 p. (in Russian).
2. Козьминных В.О., Гончаров В.И., Козьминных Е.Н., Ноздрин И.Н. // Вестник Оренбургского гос. ун-та. 2007. Вып. 1. С. 124-133;
Kozminykh V.O., Goncharov V.I., Kozminykh E.N., Nozdryn I.N. // Vestnik Orenburg State University. 2007. N 1. P. 124-133 (in Russian).
3. Кириллова Е.А., Муковоз П.П., Виноградов А.Н., Козьминных В.О., Дворская О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 18-22;
Kirillova E.A., Mukovoz P.P., Vinogradov A.N., Kozminykh V.O., Dvorskaya O.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P. 18-22 (in Russian).
4. Пименова Е.В., Хаматгалеев Р.А., Воронина Е.В., Андрейчиков Ю.С. // Хим.-фарм. журнал. 1999. Т. 33. Вып. 8. С. 22-23;
Pimenova E.V., Khamatgaleev R.A., Voronina E.V., Andreychikov Yu.S. // Khim.-Farm. Zhurnal. 1999. V. 33. N 8. P. 22-23 (in Russian).
5. Левенец Т.В., Федосеев С.А., Козьминных В.О. // Матер. XIV Молодежная конф. по органической химии. Синтез и особенности строения эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот. Екатеринбург: Уральский федеральный университет. 2011. С. 418-419;
Levenets T.V., Fedoseev S.A., Kozminykh V.O. // XIV Youth conference on organic chemistry. Ekaterinburg, 10-14 May 2011. Ekaterinburg: Ural Federal University. 2011. P. 418-419 (in Russian).
6. Худина О.Г., Щегольков Е.В., Бургарт Я.В., Кодесс М.И., Салоутин В.И., Кажаява О.Н., Шилов В.Г., Дьяченко О.А., Гришина М.А., Потемкин В.А., Чупахин О.Н. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 3. С. 381-389;
Khudina O.G., Shchegolkov E.V., Burgart Ya.V., Kodess M.I., Saloutin V.I., Kazhaeva O.N., Shilov V.G., Dyachenko O.A., Grishina M.A., Potemkin V.A., Chupakhin O.N. // Zhurn. Org. Khim. 2007. V. 43. N 3. P. 381-389 (in Russian).

В.А. ИONOBA, С.И. Темирбулатова, А.В. Великородов, О.Л. Титова, Д.А. Тихонов

СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ МЕТИЛ-N-(4-АЦЕТИЛФЕНИЛ)КАРБАМАТА НОВЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФЕНИЛКАРБАМАТНЫМ ФРАГМЕНТОМ

(Астраханский государственный университет)

e-mail: avelikorodov@mail.ru

Конденсацией метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата, безводного AcONH_4 , 2(4)-гидроксibenзальдегидов с этилцианоацетатом и малонитрилом в 1-бутаноле получены, соответственно, метил N-[[4-(2(4)-гидроксифенил)-6-оксо-5-циано-1,6-дигидро-2-пиридинил]фенил]карбаматы и метил-N-[[4-(2-гидроксифенил)-6-имино-5-циано-1,6-дигидро-2-пиридинил]фенил]карбамат. Кипячением метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата с тозилгидразидом в этаноле получен метил-N-[4-(1{2-[(4-метилфенил)сульфонил]гидразоно}этил)фенил]карбамат, конденсация которого с тиогликолевой кислотой в диоксане в присутствии ZnCl_2 приводит к образованию метил-{4-[2-метил-3-(4-метилфенилсульфониламида)-4-оксотиазолидин-2-ил]фенил}карбамата. Структура новых соединений подтверждена ИК, ЯМР ^1H спектрами.

Ключевые слова: метил-N-(4-ацетилфенил)карбамат, реакции конденсации, производные дигидропиридина, 4-оксотиазолидина

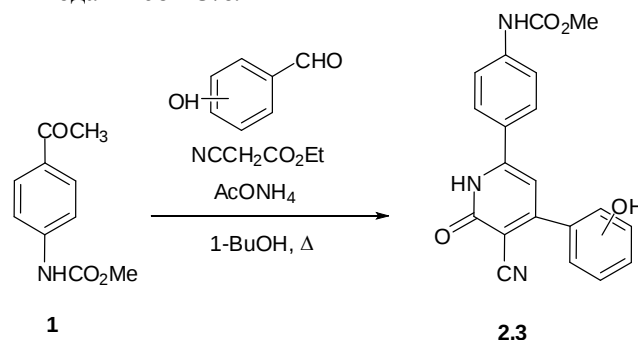
Ароматические N-замещенные карбаматы являются ценными полупродуктами в синтезе широкого спектра азагетероциклических соединений [1-3]. Реакции гетероциклизации могут осуществляться как при непосредственном участии карбаматной группировки, так и за счет других функциональных групп, присутствующих в молекуле. К числу таких активных функций относится карбонильная группа ацилпроизводных N-арилкарбаматов.

Ранее нами изучены реакции конденсации ацетилпроизводных метил-N-фенилкарбамата с изатином в присутствии диэтиламина. Показано, что в случае 3- и 4-ацетилпроизводных альдольно-кетоновая конденсация приводит к получению соответствующих метил-N-{3(4)-[2-(2-оксо-2,3-дигидро-1H-индол-3-илиден)ацетил]фенил}карбаматов [4]. В аналогичных условиях конденсация метил-N-(2-ацетилфенил)карбамата с изатином приводит к образованию метилового эфира 2,4'-диоксо-1,2,3',4'-тетрагидро-1'H-спиро[индол-3,2'-хинолин]-1'-карбоновой кислоты [5].

В настоящей работе нами приводятся результаты изучения возможности синтеза на основе метил N-(4-ацетилфенил)карбамата (1) некоторых азагетероциклических соединений с фенилкарбаматным фрагментом.

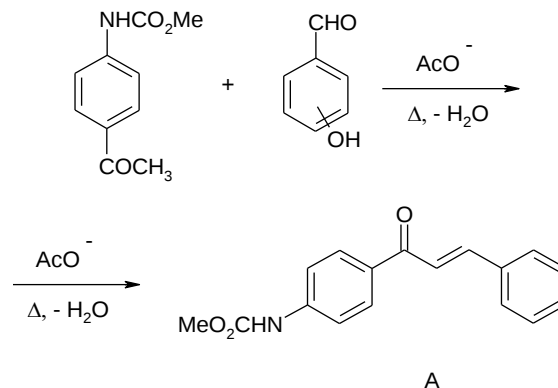
Кипячением в течение 7 ч эквимольных количеств карбонильного соединения (1), этилцианоацетата, салицилового альдегида или n-гидроксibenзальдегида и 8-кратного количества безводного AcONH_4 в 1-бутаноле получен метил-N-{4-[4-(2(4)-гидроксифенил)-6-оксо-5-циано-1,6-

дигидро-2-пиридинил]фенил}карбаматы (2,3) с выходами 68-78%.

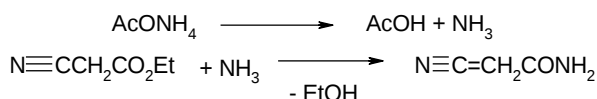


Ниже представлена вероятная постадийная схема процесса.

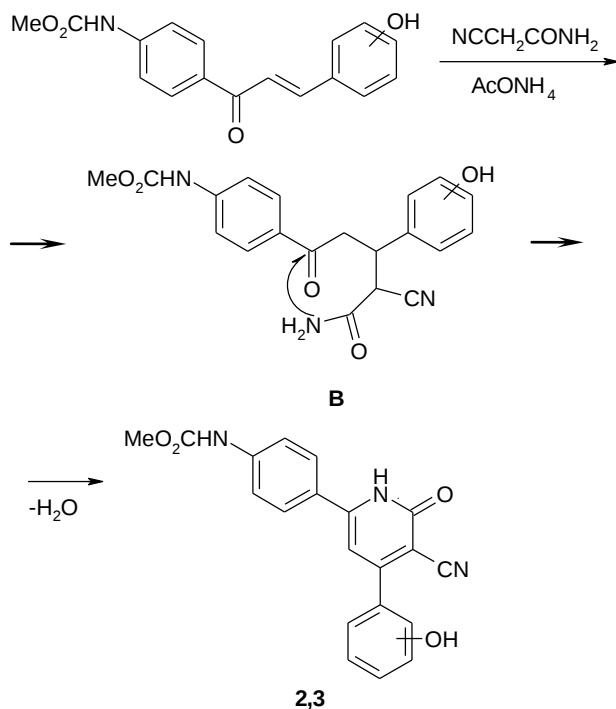
На первой стадии происходит конденсация гидроксibenзальдегидов с метилфенилкетонами (1) в присутствии основания с образованием халкона А.



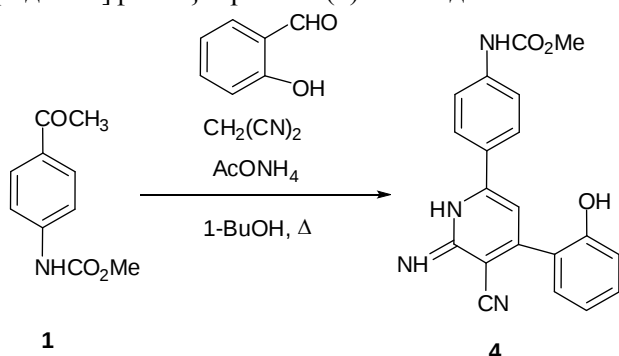
Нуклеофильное замещение этоксигруппы на аминогруппу приводит к получению амида цианоксусной кислоты.



На заключительной стадии происходит взаимодействие халкона с амидом цианоуксусной кислоты, сопровождающееся гетероциклизацией промежуточного соединения **B** в производные (**10, 11**).



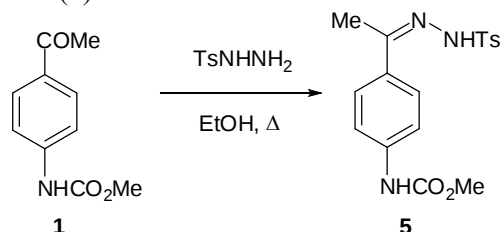
Взаимодействием эквимольных количеств метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата (**1**), малонитрила, салицилового альдегида и 8-кратного избытка безводного AcONH₄ в 1-бутаноле при кипячении получен метил-N-{4-[4-(2-гидроксифенил)-6-имино-5-циано-1,6-дигидро-2-пиридинил]фенил}карбамат (**3**) с выходом 64%.



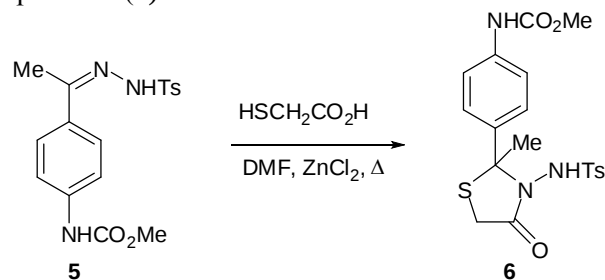
Образование соединения (**4**) происходит, вероятно, по схеме, приведенной выше с участием образующегося из малонитрила и аммиака 2-цианоэтанамидида.

Хорошо известна способность оснований Шиффа конденсироваться с 2-меркаптоуксусной кислотой с образованием производных тиазолидинона [6,7].

Нами изучена реакция конденсации соединения (**1**) с тозилгидразидом. На основании изучения структуры продукта реакции методами ЯМР ¹H и ИК спектроскопии установлено, что продуктом реакции является метил-N-[4-(1{2-[(4-метилфенил)сульфонил]гидразоно}этил)фенил]-карбамат (**5**).



Кипячение соединения (**5**) с 2-меркаптоуксусной кислотой в диметилформамиде в присутствии каталитического количества безводного хлорида сопровождается гетероциклизацией и образованием метил-{4-[2-метил-3-(4-метилфенилсульфониламино)-4-оксотиазолидин-2ил]фенил}-карбамата (**6**).



Структура тиазолидинона (**6**) подтверждается данными ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

Вероятная схема превращений включает нуклеофильную атаку азометина по электронодефицитному атому углерода тиольной группой тирогликолевой кислоты с образованием промежуточного соединения А, которое подвергается в условиях реакции внутримолекулярной циклизации в интермедиат **B**, претерпевающий далее элиминирование воды с получением конечного продукта реакции [8] (схема).

Таким образом, на основе метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата с помощью реакций конденсации получены новые производные азотсодержащих гетероциклических соединений с фенилкарбаматным фрагментом. Согласно прогнозу спектра биологической активности по программе PASS, полученные соединения обладают широким спектром биологической активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре Bruker DRX-500 (500.13 МГц) в DMSO-d₆, внутренний стандарт – ТМС. ИК спектры измерены на ИК Фурье-спектрофотометре InfraLUM FT-02 в интервале 4000-400 см⁻¹ в КВг. Контроль за чистотой

той полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявление в парах иода.

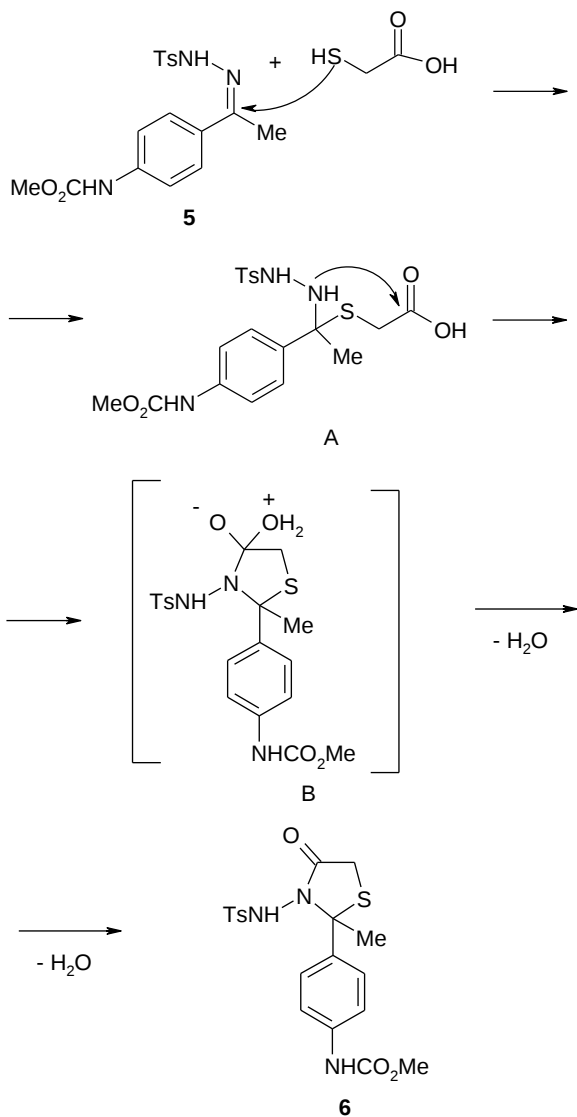


Схема
Scheme

Метил-N-{4-[4-(2-гидроксифенил)-6-оксо-1,6-дигидро-2-пиридирил]фенил}карбамат (2). Смесь 0,39 г (0,002 моль) метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата (1), 0,23 мл (0,002 моль) этилцианоацетата, 1,24 г (0,016 моль) безводного ацетата аммония и 0,21 мл (0,002 моль) салицилового альдегида в 10 мл бутанола-1 кипятили 5 ч, осуществляя контроль за ходом реакции методом тонкослойной хроматографии. Выпавший в ходе реакции осадок отфильтровывали после охлаждения реакционной массы, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из этанола. Получили 0,46 г (68%), кристаллы светло-желтого цвета, т.пл. 260-261 °С (с разложением). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3,71 с (3H, OMe), 6,81 д (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,4 Гц),

6,90 с (1H при C^2), 7,18-7,62 м (6H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7,78 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7,9 Гц), 9,55 с (1H, NHCO_2Me), 9,75 с (1H, NH), 11,25 с (1H, OH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3420 (OH), 3340 (NH), 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1710, 1690 ($\text{C}=\text{O}$), 1610, 1585, 1560 ($\text{C}-\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 67,91; H 4,74; N 8,12. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 67,86; H 4,76; N 8,33.

Метил-N-{4-[4-(4-гидроксифенил)-6-оксо-1,6-дигидро-2-пиридирил]фенил}карбамат (3) получали по приведенной выше методике взаимодействием 0,39 г (0,002 моль) метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата (1), 0,23 мл (0,002 моль) этилцианоацетата, 1,24 г (0,016 моль) безводного ацетата аммония и 0,24 г (0,002 моль) 4-гидроксibenзальдегида. Продукт реакции выделяли после концентрирования реакционной массы до $\frac{1}{2}$ объема. Получили 0,52 г (78%), кристаллы светло-желтого цвета, т.пл. 149-151 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3,71 с (3H, OMe), 6,95-7,06 м (3H, 2 $\text{H}_{\text{аром.}}$, 1H при C^2), 7,62 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7,9 Гц), 7,80 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 7,9 Гц), 7,88-7,91 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 9,54 с (1H, NHCO_2Me), 9,80 с (1H, NH), 11,94 с (1H, OH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3445 (OH), 3330 (NH), 2216 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1715, 1690 ($\text{C}=\text{O}$), 1610, 1585, 1560 ($\text{C}-\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 67,84; H 4,80; N 8,24. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 67,86; H 4,76; N 8,33.

Метил-N-{4-[4-(2-гидроксифенил)-6-имино-5-циано-1,6-дигидро-2-пиридирил]фенил}карбамат (4) получали по приведенной выше методике взаимодействием 0,97 г (0,005 моль) метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата (1), 0,3 г (0,005 моль) малонитрила, 3 г (0,4 моль) безводного ацетата натрия и 0,5 мл (0,005 моль) салицилового альдегида. Получили 1,16 г (64%) соединения (4), кристаллы желтого цвета, т.пл. 217-218 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3,71 с (3H, OMe), 6,84 с (1H при C^2), 7,00-7,7,6 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7,45-7,58 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7,62 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,5 Гц), 8,02 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,5 Гц), 9,54 с (1H, NHCO_2Me), 10,50 с (1H, NH), 11,25 с (1H, NH), 11,55 с (1H, OH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3410-3240 (NH, OH), 2207 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1610, 1585, 1560 ($\text{C}-\text{C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 66,62; H 4,23; N 15,41. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: C 66,67; H 4,44; N 15,56.

Метил-N-[4-(1{2-[(4-метилфенил)сульфонил]гидразоно}этил)фенил]карбамат (5). Смесь 1,93 г (0,01 моль) метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата (1), 1,86 г (0,01 моль) тозилгидразида в 30 мл этанола кипятили 8 ч. Реакционную массу охлаждали, образовавшийся кристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 10 мл холодного этанола, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из этанола. Получили

3,54 г (98%) соединения (5), бесцветные кристаллы, т.пл. 208-209 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,20 с (3H, $\text{CH}_3\text{-C=N}$), 2,50 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 3,71 с (3H, OMe), 7,39 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,5 Гц), 7,63 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,2 Гц), 7,85 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,5 Гц), 7,94 д (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$, J 8,2 Гц), 9,54 с (1H, NHCO_2Me), 10,25 с (1H, NH). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3410, 3390 (NH), 1710 (C=O), 1615 (C=N), 1610, 1585, 1575 ($\text{C-C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 56,32; H 5,12; N 11,45. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 56,51; H 5,26; N 11,63.

Метил-{4-[2-метил-3-(4-метилфенилсульфониламидо)-4-оксотиазолидин-2ил]фенил}карбамат (6). Смесь 1,81 г (0,005 моль) имида (5) и 0,7 мл (0,01 моль) 2-меркаптоуксусной кислоты, 0,5 г безводного хлорида цинка в 30 мл диоксана кипятили 8 ч, реакционную массу охлаждали, выливали на измельченный лед, кристаллический продукт отфильтровывали, промывали на фильтре водой, сушили и перекристаллизовывали из диоксана. Получили 1,7 г (82%) соединения (6), кристаллы светло-желтого цвета, т.пл. 177-178 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,98 с (3H, CH_3 при C^2), 2,20 с ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2,60 с (2H, CH_2), 3,71 с (3H, OMe), 6,84-7,95 м (8H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8,55 с (1H, NHCO_2Me), 9,54 с (1H, NHCO_2Me). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3410, 3390 (NH), 1710, 1695 (C=O), 1610, 1590, 1575 ($\text{C-C}_{\text{аром.}}$). Найдено, %: C 52,24; H 4,75; N 9,60. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$. Вычислено, %: C 52,41; H 4,83; N 9,66.

Кафедра органической и фармацевтической химии

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 01201259085)

ЛИТЕРАТУРА

1. Великородов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 2. С. 98-103;
Velikorodov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. V. 41. N 2. P. 98-103 (in Russian).
2. Великородов А.В., Мухин А.А., Черняева Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 6. С. 22-23;
Velikorodov A.V., Mukhin A.A., Chernyaeva E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 6. P. 22-23 (in Russian).
3. Великородов А.В., Мухин А.А., Шинкарь Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 2. С. 50-52;
Velikorodov A.V., Mukhin A.A., Shinkar' E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 2. P. 50-52 (in Russian).
4. Великородов А.В., Имашева Н.М., Куанчалиева А.К., Поддубный О.Ю. // ЖОХ. 2010. Т. 46. Вып. 7. С. 975-978;
Velikorodov A.V., Imasheva N.M., Kuanchaliev A.K., Poddubnyy O.Yu. // Zhurn. Org. Chem. 2010. V. 46. N. 7. P. 975-978 (in Russian).
5. Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Ионов В.А. // ХГС. 2011. № 5. С. 780-781;
Velikorodov A.V., Kuanchaliev A.K., Ionova V.A. // Khim. Geterotsycl. Soed. 2011. N 5. P. 780-781 (in Russian).
6. Patel R.B., Desai P.S., Chikhalia K.H. // Indian J. Chem. 2006. V. 45B. N 3. P. 773-778.
7. Dave T.K., Purohit D.H., Akbari J.D., Joshi H.S. // Indian J. Chem. 2007. V. 46B. N 2. P. 352-356.
8. Cunico W., Gomes C.R.B., Vellasco W.T. // Mini-Rev. in Org. Chem. 2008. N 5. P. 336-344.

УДК 543.62

О.В. Хабарова, М.С. Данилова, В.В. Елина, Р.Р. Кушегалиева, А.В. Великородов, А.Г. Тырков ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА РЕАКЦИЕЙ С МОЛИБДЕНОМ И ЛЮМОГАЛЛИОНОМ

(Астраханский государственный университет)
e-mail: fibi_cool@list.ru

Установлено, что оптимальной средой образования комплекса молибден – люмогаллион – тетрациклин являются слабокислые растворы (рН 5). Максимальный выход комплекса в системе наблюдается при молярном соотношении 1:2:2. Выведено уравнение градуировочного графика для определения тетрациклина $y = [(0,221 \pm 0,01) + (0,442 \pm 0,01)x]$.

Ключевые слова: тетрациклин, молибден, люмогаллион, комплексообразование, антибиотики, фармацевтический анализ

Качество лекарственного препарата определяется установлением его подлинности, определением его чистоты и количественным содержанием чистого вещества в препарате. Определение

всех этих показателей составляет суть фармацевтического анализа [1-3]. К фармацевтическому анализу предъявляют высокие требования. Он должен быть достаточно специфичен и чувствите-

лен, точен по отношению к нормативам, обусловленным ГФ, ФС и другой НД, выполняться в короткие промежутки времени с использованием минимальных количеств испытуемых лекарственных средств и реактивов.

Для испытаний подлинности, доброкачественности и для количественного определения лекарственных веществ используют физико-химические методы. Важная особенность этих методов – объективность оценки качества препарата по фармакологически активной части молекулы. Для определения антибиотиков наиболее доступными и удобными являются спектрофотометрические методы [4–6].

В качестве объекта исследования нами был выбран один из представителей антибиотиков тетрациклинового ряда, которые занимают ведущее место среди антибиотиков широкого спектра действия.

Целью проведенной работы явилось исследование новой фотометрической системы, включающей антибиотик, многозарядный ион металла и органический реагент. В качестве металла комплексообразователя был выбран молибден, так как он образует многочисленные комплексные соединения с реагентами, включающими кислород- и азотсодержащие функциональные группы.

При исследовании реакции взаимодействия молибдена с люмогаллионом в присутствии тетрациклина было обнаружено, что в определенных условиях происходит образование нового соединения, имеющего более интенсивную окраску, отличную от окраски отдельных компонентов. Поэтому было сделано предположение, что в этих условиях образуется трехкомпонентный комплекс, который можно использовать для создания методики определения содержания тетрациклина.

Для определения оптимальной кислотности среды составляли серию растворов с различными значениями pH среды от 3 до 10. Качественное сравнение растворов показало, что в кислой среде при значении pH 5 наблюдается наибольшее различие в интенсивности окраски растворов. На рис. 1 показан спектр поглощения системы молибден-люмогаллион-тетрациклин при pH 5.

Люмогаллион при этих условиях имеет оранжевую окраску и поглощает при $\lambda=450$ нм. При добавлении к люмогаллиону молибдена интенсивность окраски уменьшается. В спектре поглощения можно отметить сохранение длинноволнового максимума и появление второго коротковолнового максимума ($\lambda=420$ нм). В системе Mo^{6+} -люмогаллион-тетрациклин появляется отчетливо выраженный максимум при $\lambda=380$ нм, имеющий гораздо большую интенсивность. Окраска

трехкомпонентной системы Mo^{6+} -люмогаллион-тетрациклин желтая. При этой длине волны поглощение реагента и двухкомпонентного соединения Mo^{6+} -люмогаллион незначительное. Это позволило нам предположить, что в данных условиях образуется новое соединение, имеющее индивидуальные спектрофотометрические характеристики.

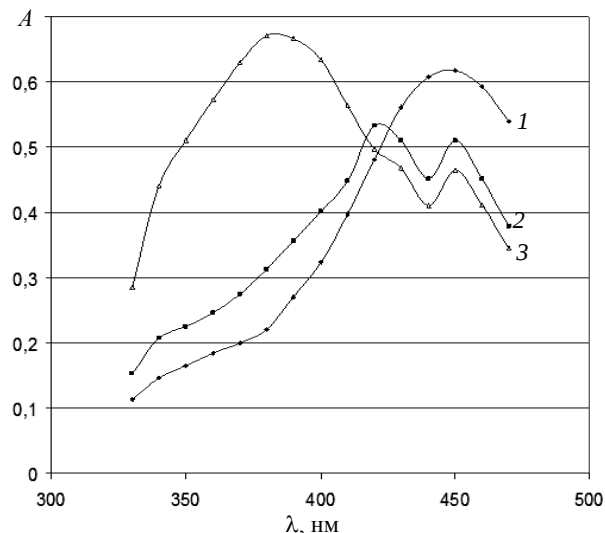


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 – $\text{C}(\text{люмогаллион})=5 \cdot 10^{-5}$; 2 – $\text{C}(\text{Mo}^{6+})=2.5 \cdot 10^{-5}$; $\text{C}(\text{люмогаллион})=5 \cdot 10^{-5}$; 3 – $\text{C}(\text{Mo}^{6+})=2.5 \cdot 10^{-5}$; $\text{C}(\text{люмогаллион})=5 \cdot 10^{-5}$; $\text{C}(\text{тетрациклин})=5 \cdot 10^{-5}$; pH 5; $l = 0,5 \text{ cm}$

Fig. 1. The absorption spectra: 1 – $\text{C}(\text{lumogallione})=5 \cdot 10^{-5}$; 2 – $\text{C}(\text{Mo}^{6+})=2.5 \cdot 10^{-5}$; $\text{C}(\text{lumogallione})=5 \cdot 10^{-5}$; 3 – $\text{C}(\text{Mo}^{6+})=2.5 \cdot 10^{-5}$; $\text{C}(\text{lumogallione})=5 \cdot 10^{-5}$; $\text{C}(\text{tetracycline})=5 \cdot 10^{-5}$; pH 5; $l = 0.5 \text{ cm}$

Сравнение структурных особенностей органических аналитических реагентов со структурными особенностями антибиотиков позволяет провести некоторую аналогию в строении образующихся с ними комплексных соединений. На основании полученных экспериментальных результатов мы предложили условную структуру координационного узла (рис. 2).

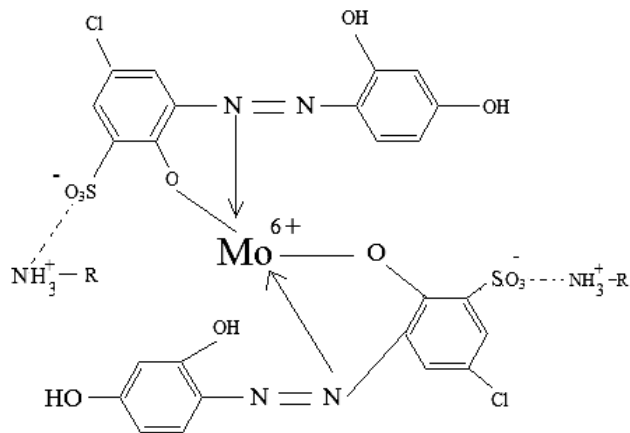


Рис. 2. Координационный узел соединения молибдена с тетрациклином

Fig. 2. The coordination centre of molybdenum compound with tetracycline

Пятичленные циклы с молибденом образуются за счет донорно-акцепторной связи с азотом азогруппировки и солевых связей с кислородом гидроксильной групп, а лекарственный препарат, в данном случае тетрациклин, имеющий два активных центра в виде NH_3^+-R , образует водородные связи с кислородом сульфогруппы, которая присутствует в органическом реагенте – люмогаллионе.

Представленная схема имеет предположительный характер, поскольку процессы комплексообразования молибдена с различными органическими соединениями затрудняются сложной самой по себе химией молибдена, что связано с образованием изополимолибдатов.

Для точного определения молярного коэффициента светопоглощения методом Н.П. Комаря использовали данные изомолярных серий. Вычисленное значение молярного коэффициента светопоглощения составило $2,78 \cdot 10^4$, что указывает на то, что определение тетрациклина по реакции комплексообразования с молибденом и люмогаллионом является чувствительным.

Для выяснения возможности спектрофотометрического определения молибдена необходимо установить интервал концентраций лекарства, в пределах которого в системе молибден(VI)-люмогаллион-тетрациклин соблюдается закон Бугера – Ламберта – Бера. Измерения проводили при оптимальной кислотности среды (pH 5).

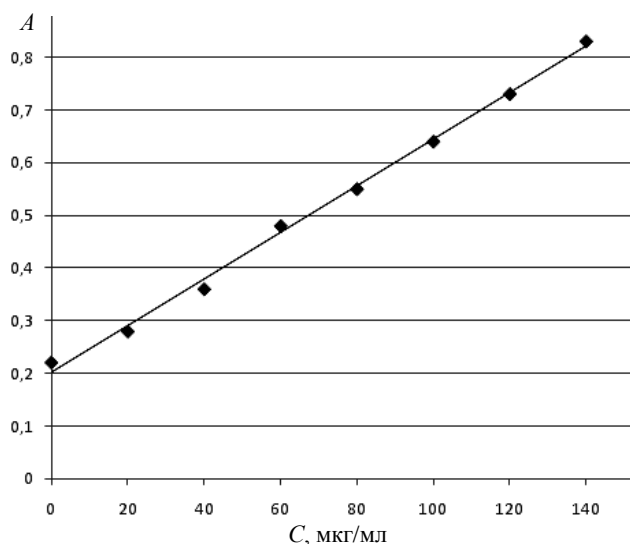


Рис. 3. Градуировочный график для определения тетрациклина. pH 5; $\lambda = 380$ нм; $l = 0,5$ см

Fig. 3. Calibrating curve for the determination of tetracycline. pH 5; $\lambda = 380$ nm; $l = 0.5$ cm

Для определения концентрации лекарства использовали метод градуировочного графика, для этого готовили серию растворов в пяти повторностях с увеличивающейся концентрацией

тетрациклина. В пробирках на 10 мл создавали концентрации реагентов, которые соответствуют стехиометрическому соотношению компонентов в системе, при этом концентрацию тетрациклина меняли от 20 до 100 мкг/мл. В каждую пробирку добавляли 3 мл буферного раствора и доводили до общего объема дистиллированной водой. Оптическую плотность растворов снимали при длине волны $\lambda = 380$ нм, с использованием кювет на 0,5 см. По результатам измерений был построен градуировочный график (рис. 3).

Анализ зависимости оптической плотности от концентрации лекарства показал возможность определения с помощью этой методики тетрациклина в интервале от 20 до 100 мкг/мл (закон Бугера – Ламберта – Бэра соблюдается при этих концентрациях).

Уравнение градуировочной прямой имеет следующий вид:

$$y_i = [(0,221 \pm 0,01) + (0,442 \pm 0,01)x_i].$$

Таким образом, представленная система, включающая: Mo^{6+} – люмогаллион – тетрациклин, может быть использована для создания тест-индикаторов, позволяющая проводить не только качественное определение подлинности антибиотика, но и количественное его содержание.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Вывровщикова А.В.** // Фармацевтическая химия. 2004. Т. 38. № 1. С. 45-52;
Vyrovshchikova A.V. // Farmatsevticheskaya khimiya. 2004. V. 38. N 1. P. 45-52 (in Russian).
2. **Багирова В.Л.** // Фармацевтическая химия. 2005. Т. 39. № 6. С. 48-55;
Bagirova V.L. // Farmatsevticheskaya khimiya. 2005. V. 39. N 6. P. 48-55 (in Russian).
3. **Сливкин А.И.** Контроль качества лекарственных средств. Воронеж: изд.-во ВГУ. 2003. С. 158;
Slivkin A.I. Quality control of medicines. Voronezh: izd. Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. 2003. P. 158 (in Russian).
4. **Мажитова М.В., Карибьянц М.А.** // Материалы международной научной конференции 10–12 сентября. Астрахань: АГУ. 2006. С. 152-153;
Mazhitova M.V., Karib'yants M.A. // Proceedings of Int. Sci. Conf. 10–12 of September. Astrahan': AGU. 2006. P. 152-153 (in Russian).
5. **Карибьянц М.А., Мажитова М.В., Васильковский А.Н.** О возможности идентификации и количественного определения тиамина хлорида по реакции с тимоловым синим. Саратов: СГУ. Июнь 2011. С. 144-147;
Karib'yants M.A., Mazhitova M.V., Vasil'kovskiy A.N. On the possibility of identification and quantification of thiamine chloride by reaction with thymol blue // Sovr. problemy teoretich. i eksperem. khimii. Saratov: SGU. June 2011. P.144-147 (in Russian).
6. **Сухно И.В., Бузько В.Ю., Арутюнян М.М., Панюшкин В.Т.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 104-108;
Sukhno I.V., Buz'ko V.Yu., Arutyunyan M.M., Panyushkin V.T. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 4. P. 104-108 (in Russian).

В.А. Голубев, М.Ю. Никифоров, Г.А. Альпер, И.А. Ходов

ВОЗМОЖНОСТИ МОДЕЛИ ASL И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

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

Проведен сравнительный анализ возможностей моделей ассоциированных растворов ASL (Associated Solution + Lattice) и UNIQUAC-associated solution, а также полуэмпирических моделей Вильсона, NRTL, UNIQUAC для описания фазовых равновесий в бинарных и тройных системах. Показано, что модели, включающие в рассмотрение молекулярную ассоциацию, при расчетах давления пара для ассоциированных растворов дают значительно лучшие результаты, чем модель UNIQUAC. Для тройных систем использование модели ASL приводит примерно к одинаковым результатам в сравнении с полуэмпирическими моделями Вильсона и UNIQUAC.

Ключевые слова: фазовое равновесие, молекулярная ассоциация, полуэмпирические модели растворов неэлектролитов, бинарные и тройные системы

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые равновесия жидкость-пар являются предметом широкого круга исследований с целью получения данных, необходимых при проектировании процессов разделения и экстракции в химической, нефтехимической и фармацевтической промышленности. Возможные затруднения в получении экспериментальных данных и/или их высокая стоимость для конкретных систем обуславливают необходимость разработки предсказательных и полуэмпирических методов расчета фазовых равновесий. Из числа наиболее часто используемых расчетных методов выделяются полуэмпирические модели, основанные на концепции локального состава: модели Вильсона [1], NRTL [2] и UNIQUAC [3].

Особое место среди жидких систем занимают сильно неидеальные смеси неэлектролитов, для которых обычные методы расчета, как правило, дают значительную погрешность. Примером модели, описывающей свойства ассоциированных растворов, является модель UNIQUAC-associated solution (ассоциированный раствор-UNIQUAC), развитая Брандани [4] и Нагатой [5] и примененная к описанию значительного количества бинарных и тройных систем. Другим примером подобной модели может служить предложенная нами ранее модель ASL (Associated Solution - Lattice, ассоциированный раствор-решетка) [6-9], в которой модель ассоциативных равновесий сочетается с простой решеточной моделью. Модель ASL была разработана изначально для расчета предельных коэффициентов активности, растворимости и термодинамических функций растворения в сме-

шанных растворителях, но не была до сих пор апробирована в расчетах фазовых равновесий жидкость – пар.

Целью настоящей работы было проведение сравнительного анализа количественного описания фазовых равновесий с использованием модели ASL, другой модели молекулярной ассоциации – UNIQUAC-associated solution, а также полуэмпирических моделей. В качестве объектов использованы, в основном, бинарные системы 1-алканол – *n*-алкан, некоторые другие бинарные и тройные системы, описание которых априори представляется наиболее сложным [10] (асимметричная форма кривых избыточных функций, наличие азеотропов).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Критерием качества описания фазовых равновесий жидкость – пар обычно служит соответствие рассчитанных на основе той или иной модели значений давления пара P_{calc} с экспериментом P_{exp} .

Давление пара определяется соотношением:

$$P_{calc} = \sum_i \frac{P_i^0 x_i \gamma_i}{\Phi_i}, \quad (1)$$

где P_i^0 – давление пара над чистым компонентом i , x_i и γ_i – мольная доля и коэффициент активности i -го компонента соответственно, Φ_i – коэффициент, суммарно учитывающий неидеальность паровой фазы и поправку Пойнтинга [11]:

$$\Phi_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_i^0} \exp \frac{v_i^l (P_i^0 - P)}{RT}, \quad (2)$$

где φ_i^0 и φ_i – коэффициенты фугитивности чистых

веществ и компонентов паровой смеси соответственно. Соотношение, выраженное через вторые вириальные коэффициенты для φ_i имеет вид:

$$\ln \varphi_i = \frac{P}{RT} \left(2 \sum_j y_j B_{ij} - \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \right), \quad (3)$$

где y_i – мольная доля компонента i в паровой фазе. Вторые вириальные коэффициенты для чистых компонентов B_{ii} и их смесей B_{ij} вместе с экспериментальными данными по давлению пара в бинарных и тройных системах взяты из работ [12–19], а молярные объемы чистых жидкостей v_i^l – из [20]. Параметры модели определялись путем минимизации стандартного отклонения

$$\sigma = \left[\sum (P_{exp} - P_{calc})^2 / (m - n) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где n – число варьируемых параметров, m – число точек. Процедура обработки экспериментальных данных $P_{exp}(x_i)$ полностью аналогична использованной в работах [17–19], что позволяет провести непосредственное сравнение с результатами расчетов σ , полученных в этих работах.

Соотношение для расчета давления пара (1) содержит коэффициенты активности компонентов γ_i , которые задаются в рамках той или иной модели. Выражение для логарифма коэффициента активности i -го компонента $\ln(\gamma_i)$ в моделях ASL и UNIQUAC-associated solution представляет собой сумму химического $\ln(\gamma_i)_{chem}$ и физического $\ln(\gamma_i)_{phys}$ вкладов:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)_{chem} + \ln(\gamma_i)_{phys}. \quad (5)$$

Химический вклад в обеих моделях одинаков и выражается формулой:

$$\ln(\gamma_i)_{chem} = \ln \left(\frac{\varphi_i}{\varphi_i^0 x_i} \right) + \left(\frac{\varphi_i^0}{x_i^0} - \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) - 1 + \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right], \quad (6)$$

где $\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i}$ и $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_i x_i}$ – объемная и по-

верхностная доли i -го компонента в растворе, φ_i^0 и φ_i – объемная доля мономеров i -го компонента в чистом веществе и в растворе соответственно, r_i и q_i – объемный и поверхностный параметры молекул компонентов (табл. 1), которые определялись по методу [21], z – координационное число решетки.

Физический вклад в модели ASL вычисляется на основе простой решеточной модели [22]:

$$\ln(\gamma_i)_{phys} = \frac{z q_i \theta_j^2 \omega_{ij}}{RT}, \quad (7)$$

ω_{ij} – энергия взаимобмена, а в модели UNIQUAC-associated solution – на основе известного соотношения модели UNIQUAC [3]:

$$\ln(\gamma_i)_{phys} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right], \quad (8)$$

где $\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{a_{ij}}{T} \right)$, a_{ij} – параметры модели UNIQUAC.

Таблица 1

Параметры моделей для чистых компонентов бинарных и тройных систем

Table 1. Model parameters for pure components of binary and ternary systems

Компонент	α	r	q
Гексан	–	3.61	3.09
Гептан	–	4.15	3.52
Октан	–	4.69	3.95
Тетрахлорметан	–	2.59	2.27
Хлороформ	–	2.30	2.04
Циклогексан	–	3.18	2.55
Метанол	384	1.15	1.12
Этанол	248	1.69	1.55
Бутанол	162	2.77	2.41
Гексанол	88.8	3.85	3.27
Деканол	26.9	6.01	4.99
Додеканол	15.2	7.09	5.85

Концентрации ассоциатов и комплексов рассчитываются путем решения системы уравнений, включающей уравнения материального баланса и закона действующих масс. Для бинарных систем 1-алканол (А) – n -алкан (В) (ассоциированный компонент (А) – инертный компонент (В)) рассматривается набор равновесий типа $A_n + A_l \leftrightarrow A_{n+l}$ с константой равновесия

$$K_A = \frac{\varphi_{A_{n+l}}}{\varphi_{A_n} \varphi_{A_l}} \frac{n r_A}{(n+1)}. \quad (9)$$

Величины $\alpha = K_A / r_A$ для различных 1-алканолов взяты из работы [4] и приведены в табл. 1.

Для тройной системы метанол (А) – хлороформ (В) – тетрачлорметан (С) (ассоциированный компонент (А) – активный компонент (В) – инертный компонент (С)) в рассмотрение включается дополнительный набор равновесий $A_n + B_l \leftrightarrow A_n B_l$ с константой равновесия

$$K_{AB} = \frac{\varphi_{A_n B_l}}{\varphi_{A_n} \varphi_{B_l}} \frac{n r_A r_B}{(n r_A + r_B)}, \quad (10)$$

где φ_{B_l} – объемная доля мономеров компонента В. Система уравнений материального баланса записывается в виде:

$$\frac{\varphi_{A_n}}{(1 - \alpha \varphi_{A_n})^2} \left(1 + \frac{r_A \beta \varphi_{B_l}}{r_B} \right) = \varphi_A, \quad (11)$$

$$\varphi_{B_i} \left(1 + \frac{\beta \varphi_{A_i}}{1 + \alpha \varphi_{A_i}} \right) = \varphi_B, \quad (12)$$

$$\varphi_{C_i} = \varphi_C, \quad (13)$$

где $\beta \varphi_A = K_{AB}/r_A$ (константа комплексообразования K_{AB} для бинарной системы метанол–хлороформ в модели ASL варьировалась вместе с ω_{AB}). Система уравнений (11)–(13) представляет собой систему алгебраических уравнений относительно концентраций мономеров.

Для тройной системы метанол (А) – гексан (В) – циклогексан (С) можно использовать те же уравнения, положив константу $K_{AB} = 0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бинарные системы. Бинарные смеси 1-алканолов с *n*-алканами являются типичными примерами сильнонеидеальных ассоциированных систем. Как процессы молекулярной ассоциации, так и фазовые равновесия в этих системах хорошо изучены, что делает их весьма удобными объектами для сравнительного анализа моделей растворов неэлектролитов. Результаты расчетов давления пара при температуре 298 К для ряда бинарных систем 1-алканол – *n*-алкан приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчетов давления пара на основе различных моделей для бинарных систем 1-алканол – *n*-алкан при температуре 298 К

Table 2. Results of calculations of vapour pressure using various models for 1-alkanol–*n*-alkane binary systems at 298 K

Система	<i>m</i>	Модель							
		ASL (<i>n</i> =1)		UNIQUAC (<i>n</i> =2)			UNIQUAC-association (<i>n</i> =2)		
		ω , Дж	σ , Па	a_{ab} , К	a_{ba} , К	σ , Па	a_{ab} , К	a_{ba} , К	σ , Па
Метанол–гексан ^[11]	26	84	314	99	946	250	3.9	105	226
Метанол–гептан ^[11]	30	77	276	66	1022	602	4.4	91	251
Этанол–гексан ^[11]	17	55	219	-17	630	640	136	-53	290
Этанол–гептан ^[11]	19	45	105	-33	627	326	121	-51	97
Этанол–октан ^[11]	21	42	104	-39	624	294	112	-47	89
Бутанол–гексан ^[12]	15	23	440	-87	412	778	107	-65	368
Гексанол–гексан ^[13]	9	30	171	-96	344	446	109	-60	83
Деканол–гексан ^[14]	10	32	83	-78	227	221	99	-50	71
Додеканол–гексан ^[15]	9	36	95	-71	203	259	98	-44	172

Примечание: *n* – число варьируемых параметров, *m* – число экспериментальных точек

Note: *n* is the number of varying parameters, *m* is the number of experimental points

Таблица 3

Результаты расчетов давления пара на основе различных моделей для бинарных и тройных систем при температуре 303 К

Table 3. Results of calculations of vapour pressure using various models for binary and ternary systems at 303 K

Система	<i>m</i>	Модель							
		ASL		UNIQUAC*		NRTL*		Wilson*	
		<i>n</i>	σ , Па	<i>n</i>	σ , Па	<i>n</i>	σ , Па	<i>n</i>	σ , Па
Метанол–тетрахлорметан ^[16]	14	1	64	2	81	3	163	2	59
Метанол–хлороформ ^[16]	21	2	320	2	342	2	171	2	397
Тетрахлорметан–хлороформ ^[16]	16	1	14	2	8	3	9	2	8
Метанол–хлороформ–тетрахлорметан ^[16]	41	0	83	0	455	0	1089	0	270
Метанол–гексан ^[17]	18	1	917	2	300	2	1028	2	420
Метанол–циклогексан ^[18]	69	1	597	2	314	2	1326	2	355
Циклогексан–гексан ^[17]	10	1	23	2	17	2	17	2	17
Метанол–циклогексан–гексан ^[17]	55	0	469	0	246	0	1980	0	467

Примечание: *Значения *n* и σ для моделей UNIQUAC, NRTL и Wilson взяты из работ [17–19]

Note: *The values of *n* and σ for the UNIQUAC, NRTL and Wilson models were taken from [17–19]

Сравнение приведенных в табл. 2 значений σ , полученных для различных моделей, показывает, что качество описания зависимости $P(x_i)$ в рамках моделей, учитывающих ассоциацию, для рассматриваемых систем значительно выше, чем при использовании полуэмпирической модели

UNIQUAC: величина σ для моделей ASL и UNIQUAC-associated solution, как правило, примерно втрое меньше. Если сравнивать две последние модели, то их качество описания находится на одинаковом уровне, при этом для модели UNIQUAC-associated solution значения σ обычно

оказываются чуть меньше, чем для ASL, очевидно, за счет использования большего числа варьируемых параметров.

Тройные системы. Особый интерес представляет сравнение результатов модельных расчетов фазовых равновесий для тройных систем $A+B+C$, когда варьирование параметров допускается только на стадии рассмотрения трех бинарных составляющих: $A+B$, $B+C$, $A+C$ (табл. 3). Тройная система метанол (А) – хлороформ (В) – тетрахлорметан (С) характеризуется сложной картиной молекулярной ассоциации: наряду с цепочечными ассоциатами метанола присутствуют также молекулярные комплексы метанола с хлороформом. Для этой тройной системы согласие с опытом для модели ASL значительно лучше, чем для полуэмпирических моделей. Для другой тройной системы – метанол–гексан–циклогексан, в которой два компонента из трех являются неассоциированными, качество описания для всех моделей находится примерно на одинаковом уровне.

ВЫВОДЫ

В целом можно констатировать, что модели, включающие в рассмотрение молекулярную ассоциацию, как это показано на примере бинарных систем 1-алканол – *n*-алкан, при расчетах фазовых равновесий в ассоциированных растворах дают значительно лучшие результаты, чем полуэмпирическая модель UNIQUAC. Для тройных систем использование модели ASL приводит примерно к одинаковым результатам в сравнении с широко используемыми полуэмпирическими моделями Вильсона и UNIQUAC, а для модели NRTL согласие с опытом оказывается значительно хуже. Для бинарных систем без ассоциации модель ASL с единственным варьируемым параметром дает качество описания несколько хуже, чем другие модели.

Модель ASL, включающую в рассмотрение молекулярную ассоциацию, учет различий в размерах молекулярных образований и универсальные межмолекулярные взаимодействия, можно рекомендовать для использования при интерпретации на количественном уровне результатов экспериментальных исследований фазовых равновесий в сильнонеидеальных системах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант №09-03-00040а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson G. M. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 127-130.
2. Renon H., Prausnitz J. M. // AIChE J. 1968. V. 14. P. 135-144.
3. Abrams D.S., Prausnitz J.M. // AIChE J. 1975. V. 21. P. 116-128.
4. Brandani V., Evangelista F. // Fluid Phase Equilibrium. 1984. V. 17. P. 281-302.
5. Nagata I., Kawamura Y. // Chem. Eng. Sci. 1979. V. 34. P. 601-611.
6. Никифоров М.Ю., Тотчасов Е.Д., Альпер Г.А. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 7. С. 1239-1243;
Nikiforov M.Yu., Totchasov E.D., Alper G.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 2007. V. 81. N 7. P. 1239-1243 (in Russian).
7. Никифоров М.Ю., Тотчасов Е.Д., Альпер Г.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 1. С. 56-61;
Nikiforov M.Yu., Totchasov E.D., Alper G.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 2009. V. 83. N 1. P. 56-61 (in Russian).
8. Никифоров М.Ю., Тотчасов Е.Д., Альпер Г.А. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 10. С. 1820-1823;
Nikiforov M.Yu., Totchasov E.D., Alper G.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 2007. V. 81. N 10. P. 1820-1823 (in Russian).
9. Никифоров М.Ю., Тотчасов Е.Д., Альпер Г.А. // Журн. структ. химии. 2007. Т. 48. № 3. С. 519-523;
Nikiforov M.Yu., Totchasov E.D., Alper G.A. // Zhurn. Struct. Khimii. 2007. V. 48. N 3. P. 519-523 (in Russian).
10. Дышин А.А., Елисеева О.В., Ивлев Д.В., Киселев М.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 43-47;
Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Ivlev D.V., Kiselev M.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 1. P. 43-47 (in Russian).
11. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л.: Химия. 1989. 344 с.;
Morachevskiy A.G., Smirnova N.A., Piotrovskaya E.M. Thermodynamics of vapour-liquid equilibrium. L.: Khimiya. 1989. 344 p. (in Russian).
12. Hongo M., Tsuji T., Fukuchi K., Arai Y. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. P. 688-691.
13. Rodriguez V., Pardo J., Lopez M.C., Royo F.M., Urieta J.S. // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. P. 350-352.
14. Wiczeorec S.A., Stecki J. // J. Chem. Thermodynamics. 1978. V. 10. P. 177-186.
15. Wiczeorec S.A. // J. Chem. Thermodynamics. 1979. V. 11. P. 239-245.
16. Wiczeorec S.A. // J. Chem. Thermodynamics. 1978. V. 10. P. 187-194.
17. Goral M., Oracz P., Warycha S. // Fluid Phase Equilibria. 1990. V. 55. P. 337-354.
18. Goral M., Oracz P., Warycha S. // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 152. P. 109-120.
19. Oracz P., Goral M., Wilczek-Vera G., Warycha S. // Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 126. P. 71-92.
20. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия. 1988. 688 с.;
Krestov G.A., Afanasiev V.N., Efremova L.S. Physical and chemical properties of binary solvents. L.: Khimia. 1988. 688 p. (in Russian).
21. Vera J.H., Sayegh S.G., Ratcliff G.A. // Fluid Phase Equilibria. 1977. V. 1. P. 113-135.
22. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия. 1990. 360 с.;
Prigogzhin I.R. The molecular theory of solutions. M.: Metallurgiya. 1990. 360 p. (in Russian).

Е.А. Ноговицын, А.Л. Колесников*, Ю.А. Будков**

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИКОЗАМИНОГЛИКАНОВ В ПРИБЛИЖЕНИИ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

*Ивановский государственный университет,

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

e-mail: nea282006@yandex.ru, bancoccker@mail.ru, urabudkov@rambler.ru

Проведено сравнение поведения полимерных цепей хондроитинсульфата и гиалуроновой кислоты в водных растворах с добавлением солей NaCl и CaCl₂. В приближении самосогласованного поля получено аналитическое выражение для уравнения состояния, которое хорошо аппроксимирует экспериментальные данные по осмотическому давлению. В результате аппроксимации получены зависимости среднего расстояния между последовательно расположенными зарядами на цепи полиэлектролита от его концентрации и количества добавленной низкомолекулярной соли. На основании критерия Маннинга сделан вывод о наличии эффекта контрионной конденсации в растворах хондроитинсульфата и его отсутствия для растворов гиалуроновой кислоты.

Ключевые слова: хондроитинсульфат, гиалуроновая кислота, гауссово эквивалентное представление, уравнение состояния, осмотическое давление

ВВЕДЕНИЕ

В организме человека, как и в других биологических системах, важную роль играют полисахариды. В данной работе проведено сравнение поведения хондроитинсульфата (ХС) и гиалуроновой кислоты (ГК) в водных растворах с добавлением солей NaCl и CaCl₂.

ГК входит в состав эпителиальной, соединительной и нервных тканей, содержится во многих биологических жидкостях (слюне, синовиальной жидкости и др.); ее можно найти в клетках кожи, где она участвует в регенерации ткани. ГК представляет собой глюкозамингликан - гетерополисахарид, состоящий из повторяющихся дисахаридных единиц [1]. Мономер ГК состоит из остатка D-глюкуроновой кислоты и остатка N-ацетилглюкозамина.

ХС – самый распространенный гликозаминогликан в организме человека; он содержится в хряще, коже, сухожилиях, связках, артериях, роговице глаза. ХС является важным составным компонентом агрекана – основного протеогликана хрящевого матрикса. ХС стимулирует регенерацию тканей, способствует синтезу и защите коллагена, который является структурной основой всех соединительнотканых структур. Особенностью хондроитинсульфата среди протеогликанов является его способность сохранения воды в толще хряща в виде водных полостей (микропространства – водные подушки), создающих хорошую амортизацию и поглощающих удары, что в

итоге повышает прочность соединительной ткани. В организме человека встречаются 2 вида хондроитинсульфата: хондроитин-4-сульфат и хондроитин-6-сульфат. Они построены одинаковым образом, отличие касается только положения сульфатной группы в молекуле N-ацетилгалактозамина [14]. Структурные различия между ними минимальны, и для определенности мы будем рассматривать хондроитин-6-сульфат с молекулярной массой 513 Da/дисахарид. Надо отметить, что гиалуроновая кислота и хондроитинсульфат весьма похожи по своей химической структуре (в оба эти соединения входит остаток D-глюкуроновой кислоты), но у первого вещества в цепи насчитывается около 250-2500 дисахаридных групп, а у второго – только 40-60 [1-3]. ГК и ХС являются полиэлектролитами. В водных растворах мономеры ГК приобретают заряд $z_m = -1$, а мономеры ХС – $z_m = -2$.

Представление о «конденсации» контрионов на сильно заряженной полимерной молекуле является одной из наиболее оригинальных физических идей во всей теории растворов полиэлектролитов. Идея была высказана Онзагером и развита в работах Маннинга [4-7]. Теория позволяет описывать распределение контрионов вокруг молекул полиэлектролита, не решая уравнение Пуассона – Больцмана. Существует критерий Маннинга, при выполнении которого в растворе наблюдается эффект контрионной конденсации: $\lambda_B/b \geq 1/|z_m|$. Здесь $\lambda_B = (4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T)^{-1}$ – длина Бьерума, b – среднее рас-

стояние между последовательно расположенными зарядами в цепи полиэлектролита. Таким образом, контрионы, окружающие полиион, могут распадаться на две фазы: одни «осаждаются» на поверхности полииона, другие образуют вокруг него диффузное облако. Если эффект отсутствует, то полимерная цепь, вследствие электростатического отталкивания между мономерами, стремится к вытянутому состоянию. При наличии контрионной конденсации полимерные цепи сворачиваются.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование в рамках теории контрионной конденсации и теории самосогласованного поля, основанной на методе гауссова эквивалентного представления, зависимости термодинамических и структурных свойств растворов ХС и ГК от заряда мономеров полимерной цепи, от концентрации полиэлектролита, а так же от валентности и концентрации ионов добавленной в водный раствор низкомолекулярной соли. Существует мнение [8], что в физиологическом растворе на конформации и термодинамику гликозаминогликанов влияют двухзарядные катионы, например Ca^{2+} . Несвязанные двухвалентные катионы также могут вызывать эффективное притяжение между отрицательно заряженными полиэлектролитами вследствие мобильных ионных корреляций. Однако в работе [3] было показано, что двухвалентные ионы кальция не вносят никаких новых эффектов в водный раствор ГК по сравнению с ионами натрия. Результатом настоящей работы является вывод о том, что при наличии двухвалентных ионов кальция в водном растворе ГК не наблюдается эффект контрионной конденсации, который может приводить к существенному изменению конформации полимерных цепей. Такой вывод согласуется с результатами работы [3]. Для раствора ХС эффект контрионной конденсации проявляется при всех исследуемых концентрациях.

МОДЕЛЬ РАСТВОРА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА

В работах [9-11] нами была предложена модель раствора полиэлектролита, в основе которой лежит метод гауссова эквивалентного представления для вычисления статистической суммы и функций распределения в виде функциональных интегралов.

Мы рассматриваем систему гауссовых полимерных цепей с функцией распределения [12]

$$W_0 = -\frac{3}{2Nb^2} \int_0^1 ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2,$$

мономерные звенья которых имеют заряд z_m , экранированный вследствие присутствия в системе зарядов противоположного знака – контрионов, N – индекс полимеризации. Растворитель рас-

сматриваем как непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ . Взаимодействие между несоседними мономерами, принадлежащими одной цепи, и между мономерами разных цепей, с учетом эффекта исключенного объема, описывается с помощью потенциала [8]

$$\Phi(r) = z_m^2 A(\kappa, a) \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (1)$$

где геометрический фактор

$$A(\kappa, a) = \left(\frac{\exp(\kappa a / 2)}{1 + \kappa a / 2} \right)^2, \quad r = |\vec{r}|,$$

a – параметр исключенного объема мономера, $\kappa = \sqrt{8\pi\lambda_B I}$ – параметр экранирования, I – ионная сила раствора.

Вычисления проводим в рамках большого канонического ансамбля. Метод гауссова эквивалентного представления приводит к уравнениям на самосогласованное поле

$$D(\vec{r}) = \int_v \tilde{D}(q^2) e^{iq\vec{r}} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3},$$

$$D(q^2) = \frac{\tilde{\Phi}(q^2)}{1 + c G(q^2) \tilde{\Phi}(q^2) / \tilde{\Phi}(0)}$$

и параметр сдвига контура интегрирования

$$c = \frac{z}{k_B T} N \tilde{\Phi}(0) V \exp(-cN).$$

Гауссово эквивалентное представление для статистической суммы позволяет получить уравнение состояния в аналитическом виде [8-10]:

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{2c + Nc^2}{2N\beta \tilde{\Phi}(0)} + \frac{1}{12\pi} \int_0^\infty \left(\frac{du(q)}{dq} \right) \frac{c^2 u(q) q^3 dq}{[1 + cu(q)]^2}, \quad (2)$$

где

$$u(q) = G(q^2) \tilde{\Phi}(q) / \tilde{\Phi}(0), \quad G(q^2) = \frac{12}{q^2 b^2} + \frac{72}{Nb^4 q^4} \left(e^{-Nb^2 q^2 / 6} \right)$$

– структурная функция Дебая для гауссовой полимерной цепи.

Фурье-преобразование для потенциала (1) имеет вид:

$$\tilde{\Phi}(q^2) = \frac{4\pi z_m^2 A(\kappa, a) \lambda_B}{q^2 + \kappa^2}, \quad \tilde{\Phi}(0) = \frac{4\pi z_m^2 A(\kappa, a) \lambda_B}{\kappa^2},$$

$$u(q) = \frac{G(q^2) \kappa^2}{q^2 + \kappa^2}.$$

Выражение для средней численной плотности полимерных цепей в большом каноническом ансамбле можно представить в виде:

$$\langle \rho \rangle = \frac{z}{k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_{\beta, V} = \frac{k_B T c}{N \tilde{\Phi}(0)} - \frac{c^2}{2\pi(1 + cN)} \int_0^\infty \frac{u^2(q) q^2 dq}{[1 + cu(q)]^2}, \quad (3)$$

где $z = \left(\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2} \right) e^{\mu/k_B T}$ – активность, μ – химический потенциал.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ХС И ГК. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для раствора ГК $z_m = -1$, $z_{Na} = -z_{Cl} = 1$, $z_{Ca} = -2z_{Cl} = 2$; для раствора ХС $z_m = -2$, $z_{Na} = -z_{Cl} = 1$. Численная плотность мономеров выражается через их концентрацию $\rho_m = N_A C_m \cdot 10^{-27} (\text{\AA}^{-3})$, где C_m – концентрация мономеров (моль/л), N_A – число Авогадро; $a = 10 \text{ \AA}$ – параметр исключенного объема мономера. Для ГК и ХС он принимает одинаковое значение, т.к. структурно мономеры различаются незначительно.

В этом разделе мы представляем результаты расчетов осмотического давления и параметра Маннинга ξ для водных растворов ГК и ХС с добавлением солей. Экспериментальные данные для осмотического давления растворов ГК взяты из статьи [3], в которой исследовалась ГК с молекулярной массой $M_w = 1.2 \cdot 10^6$ Да. Индекс полимеризации $N = M_w/m$, где $m = 400$ Да – масса одного мономера.

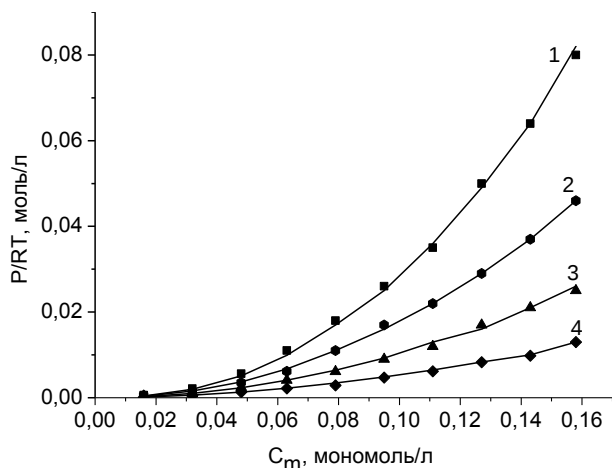


Рис. 1. Осмотическое давление водного раствора ГК с добавками солей: 1 - 0.1M NaCl, 2 - 0.1M NaCl + 0.05M CaCl₂, 3 - 0.1M NaCl + 0.1M CaCl₂, 4 - 0.1M NaCl + 0.2M CaCl₂
Fig. 1. Osmotic pressure of aqueous solution of hyaluronic acid with additions of salts: 1 - 0.1M NaCl, 2 - 0.1M NaCl + 0.05M CaCl₂, 3 - 0.1M NaCl + 0.1M CaCl₂, 4 - 0.1M NaCl + 0.2M CaCl₂

На рис. 1 представлены зависимости осмотического давления ГК от концентрации мономеров и CaCl₂, теоретические данные скорректированы и приведены к экспериментальным путем варьирования параметра b . График для параметра $\xi = \lambda_b/b$ представлен на рис. 2.

Зависимость ξ от концентрации мономеров C_m и CaCl₂ слабо выражена и ξ всюду лежит ниже единицы. Таким образом, можно сделать вывод, что контрионная конденсация не проявляется в данном растворе. Это соответствует выводам работ [3,13] об отсутствии контрионной конденсации в водном растворе ГК и слабого влияния валентности добавленной соли на свойства рас-

створа. Основную роль в системе играют электростатические взаимодействия, а полимерные цепи не склонны к свертыванию. В работе [11] нами были рассчитаны парные функции распределения мономер-мономер для этого раствора. Увеличение как концентрации ГК, так и CaCl₂ приводит лишь к незначительному сдвигу максимума функции влево, что является следствием дебаевской экранировки зарядов на цепи полиэлектролита.

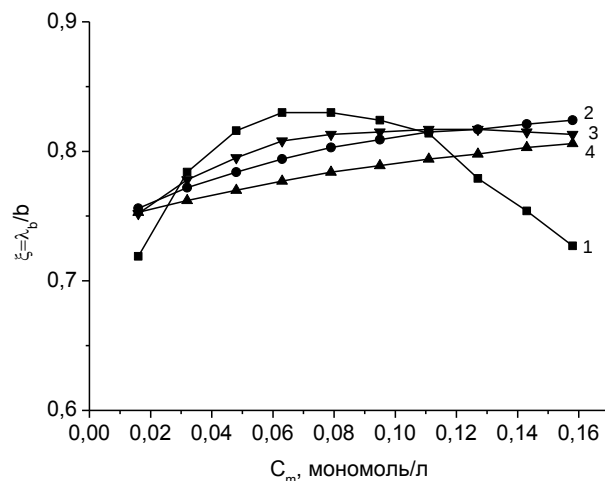


Рис. 2. Зависимость параметра Маннинга от концентрации мономеров для водного раствора ГК с добавками солей: 1 - 0.1M NaCl, 2 - 0.1M NaCl + 0.05M CaCl₂, 3 - 0.1M NaCl + 0.1M CaCl₂, 4 - 0.1M NaCl + 0.2M CaCl₂

Fig. 2. Dependence of Manning parameter on monomers concentration for aqueous solution of hyaluronic acid with additions of salts: 1 - 0.1M NaCl, 2 - 0.1M NaCl + 0.05M CaCl₂, 3 - 0.1M NaCl + 0.1M CaCl₂, 4 - 0.1M NaCl + 0.2M CaCl₂

Для раствора ХС, экспериментальные данные по осмотическому давлению представлены в работе [2], в которой исследуется водный раствор ХС с молекулярной массой $M_w = 20 \cdot 10^3$ Да с добавками NaCl. Мы рассматриваем ХС с такой же молекулярной массой, для него индекс полимеризации равен $N = M_w/m$, где $m = 513$ Да – масса одного мономера.

На рис. 3 представлены графики зависимости осмотического давления ХС от концентрации мономеров при различных добавках NaCl. Как и в случае с ГК, теоретически рассчитанное давление скорректировано варьированием параметра b . Зависимость параметра Маннинга ξ от концентрации мономеров и соли представлена на рис. 4.

Видно, что в этом случае ξ всюду больше значения 0.5. Можно сделать вывод, что явление контрионной конденсации в растворе ХС присутствует во всей области концентраций и полиэлектролита, и добавленной соли. Это позволяет сделать предположение, что полимерная цепь примет более компактную конформацию, вследствие усиления влияния межмолекулярных сил.

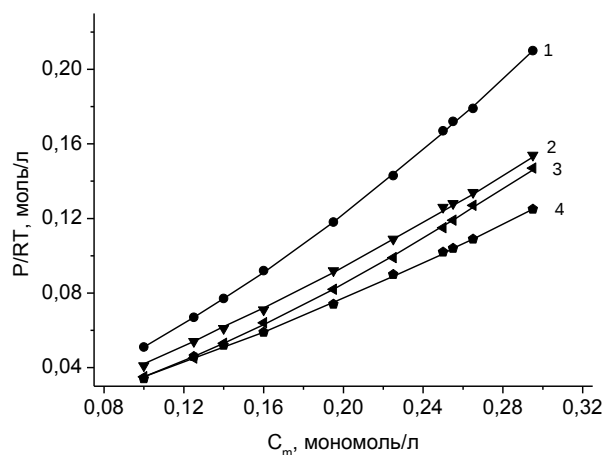


Рис. 3. Осмотическое давление водного раствора ХС с добавками соли: 1 - 0.15M NaCl, 2 - 0.5M NaCl, 3 - 1M NaCl, 4 - 2M NaCl

Fig. 3. Osmotic pressure of aqueous solution of chondroitin sulfate with additions of salt: 1 - 0.15M NaCl, 2 - 0.5M NaCl, 3 - 1M NaCl, 4 - 2M NaCl

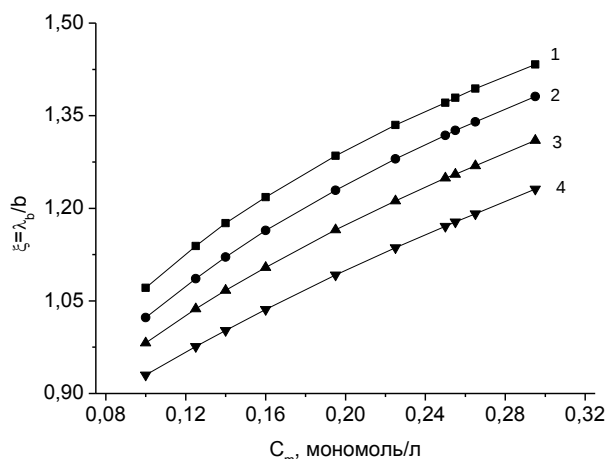


Рис. 4. Зависимость параметра Маннинга от концентрации мономеров для водного раствора ХС с добавками соли: 1 - 0.15M NaCl, 2 - 0.5M NaCl, 3 - 1M NaCl, 4 - 2M NaCl

Fig. 4. Dependence of Manning parameter on monomer concentration for aqueous solution of chondroitin sulfate with additions of salt: 1 - 0.15M NaCl, 2 - 0.5M NaCl, 3 - 1M NaCl, 4 - 2M NaCl

Параметр ξ увеличивается с увеличением концентрации мономеров, и эта тенденция роста одинакова для всех рассмотренных концентраций NaCl. При сравнении рис. 2 и 4 видно, что эффект оседания контрионов на полиэлектролит не зависит от валентности ионов соли. Эффект контрионной концентрации не наблюдается в растворе ГК с CaCl_2 , но наблюдается в растворе ХС с NaCl. Иными словами, проявление эффекта контрионной конденсации зависит от валентности мономеров,

а не от валентности добавленной низкомолекулярной соли.

Из рис. 1 и 3 можно видеть, что уравнение (2) позволяет хорошо аппроксимировать осмотическое давление с помощью только одного параметра. Это является указанием на то, что приближение гауссова эквивалентного представления, в рамках которого получено уравнение (2), достаточно хорошо работает для ансамбля полимерных цепей в области указанных внешних параметров, а потенциал (1) достаточно правильно описывает взаимодействия в системе. Поскольку выражение (1) содержит только учет объемных взаимодействий и экранированное кулоновское взаимодействие, то можно сделать вывод о том, что свойства растворов ГК и ХС, в основном, определяются электростатическими взаимодействиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bathe M., Rutledge G.C., Grodzinsky A.J., Tidor B.** // Biophysical Journal. 2005. V. 88. P. 3870-3887.
2. **Chahine N.O., Chen F.H., Hung C.T., Ateshian G.A.** // Biophysical Journal. 2005. V. 89. P. 1543-1550.
3. **Horkay F., Bassar P.J., Londono D.J., Hecht A.M., Geissler E.** // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 184902-184913.
4. **Manning G.S.** // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 3. P. 924-933.
5. **Manning G.S.** // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 3. P. 934-938.
6. **Manning G.S.** // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 8. P. 3249-3252.
7. **Stigter D.** // Biophysical Journal. 1995. V. 69. P. 380-388.
8. **Sheehan J.K., Atkins E.D.T.** // Int. J. Biol. Macromol. 1983. V. 5. P. 215-221.
9. **Baeurle S.A., Kiselev M.G., Makarova E.S., Nogovitsin E.A.** // Polymer. 2009. V. 50. P. 1805-1813.
10. **Ноговицын Е.А., Будков Ю.А.** // ЖФХ. 2011. Т. 85. N 8. С. 1477-1483; **Nogovitsin E.A., Budkov Yu.A.** // Russian Journ. of Phys. Chem. 2011. V. 85. N 8. P. 1363-1368.
11. **Nogovitsin E.A., Budkov Yu.A.** // Physica A. 2012. V. 391. N 8. P. 2507-2517.
12. **Дой М., Эдвардс С.** Динамическая теория полимеров. М.: Мир. 1998. 440 с.; **Doi M., Edwards S.F.** The theory of polymer dynamics. Oxford University Press. 1986. 440 p.
13. **Buhler E., Boue F.** // Macromolecules. 2004. 37. P. 1600-1610.
14. **Коновалова И.Н., Новикова В.Ю., Порцель М.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 67-70; **Kononova I.N., Novikova V.Yu., Portsel M.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 67-70 (in Russian).

А.В. Носков, О.В. Алексеева, А.С. Краев, А.В. Агафонов

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛЕНОК,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНАМИ(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: avn@isc-ras.ru

Проведена модификация полистирола малыми добавками фуллеренов (до 1 масс. % C_{60}) и исследованы электрические свойства полученных композиционных пленок. На основании результатов измерений емкости и тангенса угла диэлектрических потерь сделан вывод о неполярности изученных фуллерен-полистирольных композитов. Выявлена немонотонная зависимость диэлектрической проницаемости от состава пленки с минимумом при 0.035 масс. % C_{60} . Установлено, что допирование полистирола малыми количествами фуллеренов не приводит к заметному увеличению статической электропроводности и возникновению процессов диэлектрической релаксации.

Ключевые слова: полистирол, фуллерены, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, проводимость

Развитие современных высокотехнологичных отраслей промышленности неразрывно связано с успехами и достижениями в физике и химии высокомолекулярных соединений. Решение многих сложных практически важных задач базируется на использовании специфических физико-химических свойств полимеров. Особый интерес вызывают электрические параметры соединений [1-3] – их знание позволяет целенаправленно синтезировать как высокопроводящие, так и изолирующие материалы.

Существенное улучшение физико-химических и эксплуатационных характеристик полимерных систем может быть достигнуто при их модифицировании наноуглеродными частицами (фуллерен, нанотрубки, углеродные луковичные структуры) [4-6].

В частности, в литературе широко представлены исследования физико-механических, оптических, электрических, трибологических свойств ряда синтетических полимеров, допированных фуллеренами [7-12]. При этом значительное внимание уделяется изучению корреляций состав-свойство. В обзоре [11] отмечается неоднозначность влияния концентрации наноуполнителя на физико-химические характеристики фуллеренсодержащих материалов. Авторы подчеркивают, что максимальное улучшение имеет место, если концентрация допанта мала.

Одним из первых полимеров, модифицированных фуллеренами, был полистирол (ПС), макромолекулы которого способны связывать наноуглеродные частицы [7]. Отсутствие полярных групп и слабо связанных ионов обуславливает его чрезвычайно низкую электропроводность (не бо-

лее 10^{-14} Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$) при приложении постоянного напряжения [13]. В то же время следует ожидать, что при использовании переменных электрических полей высокой частоты будет наблюдаться типичное для диэлектриков увеличение проводимости.

Релаксационные диэлектрические потери в полистироле проявляются только при переходе к высокоэластичному состоянию [14]. Литературные данные о диэлектрическом поведении в стеклообразном состоянии противоречивы [15], что связано с суперпозицией нескольких типов потерь.

Допирование ПС фуллеренами приводит к структурным изменениям: упаковка полимерных цепей становится более компактной [14]. Такое модифицирование может привести к изменению диэлектрических параметров материала. Исследования релаксационных диэлектрических потерь в композициях полистирол-фуллерен, содержащих малые добавки C_{60} (до 0.45 mol. %), показали, что в модифицированном полистироле, как и в исходном диэлектрическая релаксация имеет место лишь в области температуры стеклования [14]. При этом для образцов, предварительно прогретых до 150°C, концентрационная зависимость времени релаксации имеет минимум при 0.075 mol. % C_{60} . Этот эффект может быть связан с термическим распадом фуллереновых кластеров, более равномерным распределением компонентов в системе, образованием агрегатов ПС- C_{60} и, как следствие, с пластификацией полимера фуллереном. В то же время, авторы подчеркивают дискуссионность вопроса о механизме дипольной релаксации в фуллерене.

Анализ литературных данных показывает, что электрические свойства композитов полистирол – фуллерен изучены недостаточно. Особенно это касается области малых концентраций наномодификатора. В связи с этим целью настоящей работы является исследование частотных зависимостей проводимости и диэлектрических спектров полистирольных пленок, допированных малыми добавками фуллеренов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался полистирол (“Aldrich”, Germany) со среднечисловой молекулярной массой $M_n=1,4 \cdot 10^5$ и полидисперсностью $M_w/M_n=1.64$ и фуллерены C_{60} («Фуллереновые технологии», Санкт-Петербург, Россия). Предварительную очистку фуллеренов и органического растворителя (о-ксилола) проводили по стандартным методикам [16, 17].

Полистирольные пленки и фуллереносодержащие полистирольные пленочные композиты получали следующим образом. Сначала навески полимера растворяли в растворе о-ксилола, содержащем C_{60} в заданной концентрации. Далее полученные смеси перемешивали магнитной мешалкой в течение суток, выливали на стеклянную подложку и высушивали при комнатной температуре до полного удаления растворителя. Состав смесей подбирали таким образом, чтобы содержание фуллеренов в композите составляло от 0.001 до 1 масс. %.

Толщину пленки (d) измеряли микрометром с точностью 0.01 мм.

Для определения электрических характеристик композитов – емкости (C) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) – были использованы две независимые автоматические установки: измеритель иммитанса Е7-20 (Беларусь; амплитуда сигнала – 1 В; интервал частот переменного тока – $f=25 \div 10^6$ Гц) и анализатор частотного отклика Solarotron 1255 (Великобритания; амплитуда сигнала – 1 В; $f=10^{-1} \div 10^7$ Гц). Числовые значения перечисленных параметров были получены при комнатной температуре с использованием двухэлектродной ячейки с круглыми прижимными электродами диаметром 19.8 мм. Погрешности диэлектрических измерений на Е7-20 не превышали 10 % для C и 15 % для $\tan \delta$. Погрешность измерений емкости на Solarotron 1255 не превышала 1 %.

Значения диэлектрической проницаемости (ϵ') и удельной электропроводности (σ) вещества пленки рассчитывались исходя из измеренных значений емкости и тангенса угла потерь по формулам:

$$C = \frac{\epsilon' \epsilon_0 S}{d}, \quad (1)$$

$$\sigma = 2\pi f \epsilon' \epsilon_0 \tan \delta, \quad (2)$$

где S – площадь электрода, $\epsilon_0=8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные полистирольные пленки, полученные по описанной выше методике, были прозрачны и бесцветны. Модифицированные пленки имели светло-фиолетовую окраску, интенсивность которой зависела от содержания углеродных наночастиц в композите. Толщина пленок составляла 1.00–1.13 мм (табл. 1).

На рис. 1 представлены результаты измерений электрической емкости фуллереносодержащих полистирольных пленок, проведенных с использованием измерителя иммитанса Е7-20 и анализатора частотного отклика Solarotron 1255. Близость величин, полученных на двух разных установках, в диапазоне $f=10^2 \div 10^6$ Гц свидетельствует о достоверности экспериментальных данных.

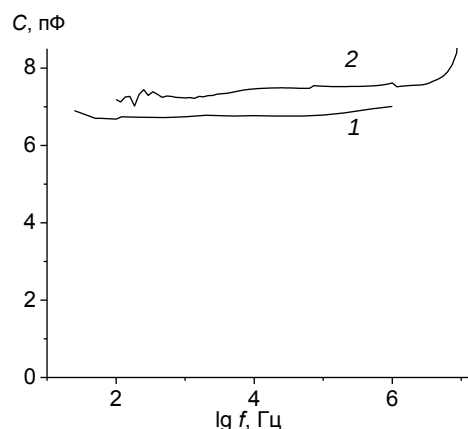


Рис. 1. Частотные зависимости емкости пленок ПС+0.001 масс. % C_{60} , полученные с использованием измерителя иммитанса Е7-20 (1) и анализатора частотного отклика Solarotron 1255 (2)

Fig. 1. The frequency dependence of the capacitance for the films PS + 0.001 wt. % of C_{60} obtained by Immittance Meter Е7-20 (1) and Frequency Response Analyzer Solarotron 1255 (2)

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ') для ряда составов композитов, рассчитанные по формуле (1) с учетом измеренных значений емкости и толщины пленки приведены на рис. 2. Как видно, в частотном интервале $10^4 \div 3.2 \cdot 10^6$ Гц для всех исследованных образцов дисперсия диэлектрической проницаемости практически не наблюдается, что свидетельствует о неполярности (слабой полярности) полученных композитов [3, 13]. При этом установленные величины ϵ' хорошо согласуются с литературными. В частности, в [13] приводятся значения диэлек-

трической проницаемости для немодифицированного полистирола в диапазоне 2.5–2.9.

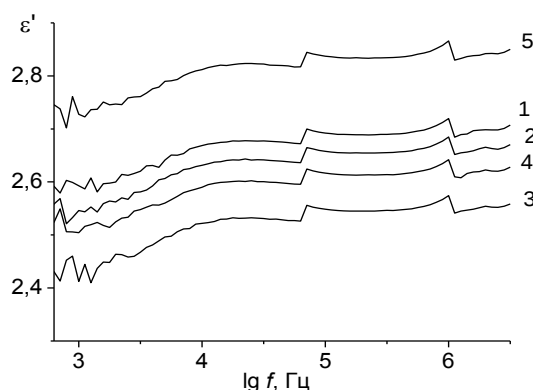


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленок с различным содержанием C_{60} , масс. %: 0 (1); 0.01 (2); 0.035 (3); 0.1 (4); 0.5 (5)

Fig. 2. The frequency dependence of the dielectric constant for the films with different contents of C_{60} , wt. %: 0 (1); 0.01 (2); 0.035 (3); 0.1 (4); 0.5 (5)

Как видно из рис. 2, в случае композитов, содержащих 0.035 масс. % фуллеренов, зависимость $\epsilon'(lgf)$ идет ниже остальных. При этом для средних величин диэлектрической проницаемости (рассчитанных для частотного интервала 10^4 – $3.2 \cdot 10^6$ Гц) также наблюдается минимум при 0.035 масс. % C_{60} (табл. 1). С учетом того, что погрешность измерений емкости на Solarotron 1255 не превышает 1 %, можно сделать вывод о достоверности полученного результата.

Необходимо отметить, что полученные результаты не согласуются с так называемыми моделями эффективной среды, которые успешно применяются для описания диэлектрических параметров нанокомпозитных материалов. В частности, в соответствии с приближением Максвелла-Гарнетта, диэлектрическая проницаемость должна монотонно возрастать при увеличении объемной доли наполнителя [18]. Наличие минимума (рис. 2 и табл. 1) свидетельствует о неправомерности использования этого приближения к исследованным в настоящей работе фуллеренсодержащим пленкам. По-видимому, в данном случае не выполняются основные допущения модели Максвелла – Гарнетта, а именно: фуллереновые молекулы нельзя рассматривать как редкие включения, не взаимодействующие между собой и с фрагментами полистирольных цепей. Благодаря такому взаимодействию в исходном аморфном полимере могут образоваться нанокристаллические области, что проявляется в искажении классической монотонной зависимости диэлектрической проницаемости от состава пленки.

Выявленный минимум служит ярким примером проявления эффекта «фуллереновой го-

меопатии» [10]. Наличие подобных экстремумов при малых добавках углеродных наночастиц отмечалось и для других физико-химических свойств модифицированных полимеров [10, 11]. Причина наблюдаемых эффектов – в изменении структуры полимера при допировании фуллеренами. В частности, авторы работы [11] предполагают, что при малых концентрациях C_{60} образует небольшие кластеры с фрагментами макромолекулярных цепей полистирола; при увеличении концентрации эти кластеры сливаются в большие агрегаты, плохо растворимые в полимере. Размеры образовавшихся агрегатов выходят за пределы нанометрового диапазона, и вследствие этого меняется механизм влияния фуллерена на структуру, а следовательно, и на свойства полистирола.

Немонотонность зависимости состав – свойство наблюдалась также и для жидкофазных фуллеренсодержащих систем [19–23]. В цитированных работах установлена инверсия хода концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости и плотности для растворов C_{60} и C_{70} в *n*-ксилоле, толуоле, бензоле; причем изменения этих характеристик происходят в пределах нескольких процентов. Авторы связывают полученные аномалии с увеличением наведенного дипольного момента среды за счет огромной поляризуемости фуллереновых молекул [24], а также с фазовым переходом, который индуцируется в растворителе фуллереном.

Как известно, полистирол относится к твердоаморфным диэлектрикам, которые не содержат полярных групп. При внесении такого полимера в электрическое поле происходит деформация электронных оболочек атомов – деформационная (электронная) поляризация диэлектрика. Вклад других видов поляризации – ионной и ориентационной – пренебрежимо мал из-за отсутствия свободных ионов и полярных молекул. Однако характерные частоты релаксационных пиков, отвечающие электронной поляризации, попадают в «видимый» диапазон спектра электромагнитных волн (10^{14} – 10^{15} Гц). Поэтому экспериментальные данные, полученные на E7-20 и Solarotron 1255, не позволяют подтвердить (или опровергнуть) наличие соответствующих пиков для фуллеренсодержащих полистирольных композитов.

Количественным показателем поляризации, характеризующим отклик вещества на внешнее электрическое поле, служит поляризуемость молекулы (β). Для неполярных диэлектриков поляризуемость связана с диэлектрической проницаемостью уравнением Мосотти – Клаузиуса:

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} = \frac{n\beta}{3}, \quad (3)$$

где n – число наведенных диполей.

В табл. 1 приведены значения произведения $n\beta$, рассчитанные с помощью формулы (3) для исследуемых полистирольных пленок с различным содержанием фуллеренов. Выявленный сложный характер зависимости величины $n\beta$ от состава композита, по-видимому, обусловлен многими факторами, одним из которых является необычайно высокая поляризуемость молекул фуллеренов [24].

Таблица 1

Характеристики композитов ПС+С₆₀ в зависимости от состава

Table 1. Characteristics for the PS+C₆₀ composites as a function of composition

Концентрация С ₆₀ , масс. %	d, мм	$\varepsilon'_{cp.}$	$n\beta$	tgδ
0.0	1.01	2.685	1.079	(1.75–15.01)·10 ⁻⁴
0.001	1.00	2.730	1.097	(1.84–40.40)·10 ⁻⁴
0.010	1.08	2.655	1.067	(1.37–11.73)·10 ⁻⁴
0.035	1.13	2.540	1.018	(4.61–24.00)·10 ⁻⁴
0.100	1.08	2.610	1.048	(8.83–23.87)·10 ⁻⁴
0.500	1.09	2.835	1.139	(1.27–59.08)·10 ⁻⁴
1.000	1.05	2.730	1.098	(8.50–24.60)·10 ⁻⁴

Результаты измерений тангенса угла диэлектрических потерь также подтверждают вывод о неполярности полученных фуллерен-полистирольных композитов: в частотном интервале 5·10²–10⁵ Гц установленные значения tgδ составляют 10⁻³–10⁻⁴ (табл. 1). Отсутствие ярко выраженных пиков на частотных зависимостях тангенса угла потерь означает, что в исследованных материалах при комнатной температуре наложение электрического поля не вызывает релаксационных процессов. По-видимому, следует ожидать появления максимума при более высоких температурах. Подобный экстремум был установлен для фуллеренсодержащих композиций в области перехода в высокоэластичное состояние [14].

Как отмечено в монографии [13], в случае полистирола поляризация носит чисто электронный характер и диэлектрические потери складываются из потерь проводимости и дополнительных высокочастотных потерь. В связи с этим в настоящей работе были получены частотные зависимости удельной электропроводности фуллерен-

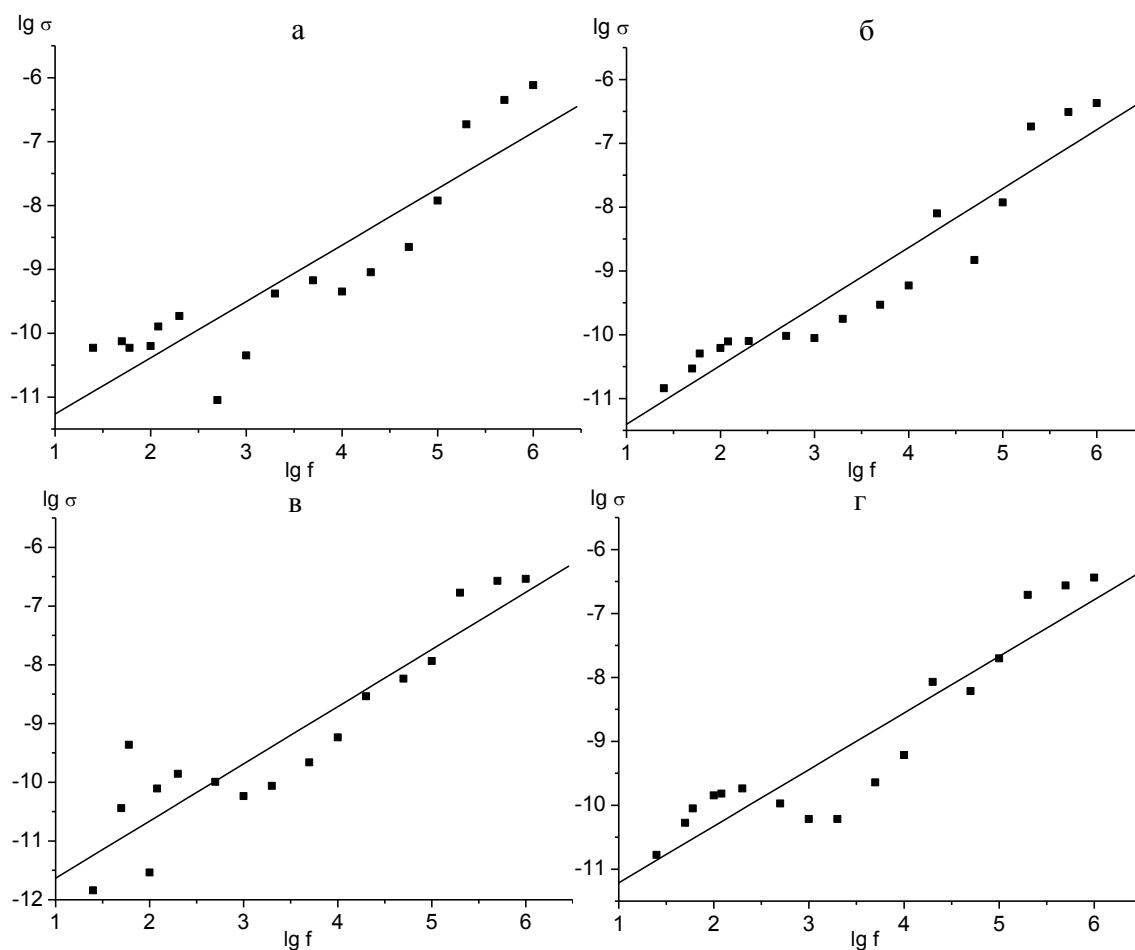


Рис. 3. Частотные зависимости проводимости фуллеренсодержащих полистирольных пленок при различных концентрациях С₆₀, масс. %: 0 (а); 0.01 (б); 0.1 (в); 1 (г)

Fig. 3. The frequency dependence of the conductivity for the fullerene-containing polystyrene films at different concentrations of С₆₀, wt. %: 0 (а); 0.01 (б); 0.1 (в); 1 (г)

содержащих полистирольных пленок. Как видно, для всех образцов величина σ растет при увеличении f (рис. 3 (а-г)), что характерно для диэлектрических материалов. В частотном диапазоне от 25 до 10^6 Гц этот рост составляет 4-5 порядков. Полученные зависимости линеаризуются с удовлетворительными коэффициентами корреляции в логарифмических координатах (табл. 2). Это означает, что $\sigma \sim f^n$ (где $n < 1$) и исследованная система может быть описана с помощью модели Максвелла – Вагнера с очень широким распределением проводящих и емкостных доменов (проводящие частицы диспергированы в непроводящей матрице) [25]. Величины отрезков, отсекаемых «фитирующими» прямыми на оси ординат, свидетельствуют о том, что статическое значение удельной электропроводности всех исследованных образцов не превышает 10^{-12} Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$. Таким образом, допирование полистирола электропроводящими ингредиентами (фуллеренами) в количестве до 1 масс. % не ведет к существенным изменениям в проводящих свойствах материала.

Таблица 2

Параметры прямых, фитирующих частотные зависимости проводимости композиционных пленок (в логарифмических координатах)

Table 2. Line parameters which fit the frequency dependences of composite films conductivity (in the logarithmic coordinates)

Концентрация C_{60} , масс. %	Уравнение прямой	R^2
0.0	$y=0.8822x-12.150$	0.805
0.01	$y=0.9236x-12.329$	0.900
0.10	$y=0.9732x-12.606$	0.842
1.00	$y=0.8854x-12.099$	0.858

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С., Эйдельмант М.П., Койков С.Н. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия. 1977. 192 с.; Sazhin B.I., Lobanov A.M., Romanovskaya O.S., Eiydelmant M.P., Koiykov S.N. Electrical properties of polymers. L.: Khimiya. 1977. 192 p. (in Russian).
2. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 376 с. Blaiyt E.R., Blur D. Electrical properties of polymers. M.: FIZMATLIT. 2008. 376 p. (in Russian).
3. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989. 432 с.; Tugov I.I., Kostrykina G.I. Chemistry and physics of polymers. M.: Khimiya. 1989. 432 p. (in Russian).
4. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979-998; Karaulova E.N., Bagriy E.I. // Uspekhi khimii. 1999. V. 68. N 11. P. 979-998 (in Russian).

5. Gavrilov N.N., Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Sedelnikova O.V., Yushina I.V., Kuznetsov V.L. // Compos. Sci. Technol. 2010. V. 70. N 5. P. 719-724.
6. Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications. Eds. T McNally and P Pötschke. Woodhead Publishing Ltd. 2011. 848 p.
7. Евлампиева Н.П., Дмитриева Т.С., Меленевская Е.Ю., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 447-455; Evlampieva N.P., Dmitrieva T.S., Melenevskaya E.Yu., Zaiytseva I.I., Ryumtsev E.I. // Vysokomolek. Soed. A. 2007. V. 49. N 3. P. 447-455 (in Russian).
8. Поталицин М.Г., Бабенко А.А., Алехин О.С., Алексеев Н.И., Арапов О.В., Чарыков Н.А., Некрасов К.В., Герасимов В.И., Семенов К.Н. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. Вып. 2. С. 308-311; Potalitsin M.G., Babenko A.A., Alekhin O.S., Alekseev N.I., Arapov O.V., Charykov N.A., Nekrasov K.V., Gerasimov V.I., Semenov K.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2006. V. 79. N 2. P. 308-311 (in Russian).
9. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Точильников Д.Г., Туйчиев Ш., Шепелевский А.А. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1483-1492; Ginzburg B.M., Pozdnyakov A.O., Tochilnikov D.G., Tuiychiev S., Shepelevskiy A.A. // Vysokomolek. Soed. A. 2008. V. 50. N 8. P. 1483-1492 (in Russian).
10. Окатова Г.П., Свидуневич Н.А. // Рос. хим. ж. 2006. Т. 50. № 1. С. 68-70; Okatova G.P., Svidunovich N.A. // Ross. Khim. Zh. 2006. V. 50. N 1. P. 68-70 (in Russian).
11. Бадашшина Э.Р., Гафурова М.П. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 8. С. 1572-1584; Badamshina E.R., Gafurova M.P. // Vysokomolek. Soed. B. 2008. V. 50. N 8. P. 1572-1584 (in Russian).
12. Алексеева О.В., Багровская Н.А., Кузнецов В.В., Кузьмин С.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 12-16; Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Kuznetsov V.V., Kuzmin S.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 12. P. 12-16 (in Russian).
13. Сканапи Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.: Гос. изд. технико-теорет. лит. 1949. 500 с.; Skanavi G.I. Physics of dielectrics (weak fields). M.: Gos. izd. tekhniko-teoret. lit. 1949. 500 p. (in Russian).
14. Гладченко С.В., Полоцкая Г.А., Грибанов А.В., Згонник В.Н. // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72. Вып. 1. С. 105-109; Gladchenko S.V., Polotskaya G.A., Gribanov A.V., Zgonnik V.N. // Zhurn. tekhn. fiziki. 2002. V. 72. N 1. P. 105-109 (in Russian).
15. Сажин Б.И., Орлова Т.П., Лобанов А.М. // Высокомолек. соед. 1968. Т. А10. № 8. С. 1921-1929; Sazhin B.I., Orlova T.P., Lobanov A.M. // Vysokomolek. Soed. 1968. V. A10. N 8. P. 1921-1929 (in Russian).
16. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Е.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733-1739; Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu., Kever E.E., Shibaev L.A., Antonova T.A., Zgonnik V.N. // Vysokomolek. Soed. A. 1997. V. 39. N 11. P. 1733-1739 (in Russian).
17. Coetzee J.F. Recommended methods for purification of solvents and tests for impurities. Oxford: Pergamon Press. 1982. 59 p.
18. Sihvola A. // Subsurf. Sens. Technol. Appl. 2000. V. 1. N 4. P. 393-415.
19. Ginzburg B.M., Tuichiev Sh. // J. Macromol. Sci. B: Physics. 2005. V. 44B. N 4. P. 517-530.

20. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. // Журн. техн. физики. 2007. Т. 33. № 15. С. 22-25;
Ginzburg B.M., Tuiychiev Sh., Tabarov S.Kh. // Pisma v zhurn. tekhn. fiziki. 2007. V. 33. N 15. P. 22-25 (in Russian).
21. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 4. С. 580-585;
Ginzburg B.M., Tuiychiev Sh. // Zhurn. prikl. khimii. 2008. V. 81. N 4. P. 580-585 (in Russian).
22. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 6. С. 1027-1029;
Ginzburg B.M., Tuiychiev Sh., Tabarov S.Kh. // Zhurn. prikl. khimii. 2008. V. 81. N 6. P. 1027-1029 (in Russian).
23. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Шухиев С. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 11. С. 18-24;
Ginzburg B.M., Tuiychiev Sh., Shukhiev S. // Pisma v zhurn. tekhn. fiziki. 2009. V. 35. N 11. P. 18-24 (in Russian).
24. Конарев Д.В., Любовская Г.Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23-44;
Konarev D.V., Lyubovskaya G.N. // Uspekhi Khimii. 1999. V. 68. N 1. P. 23-44 (in Russian).
25. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. Ч. 1. М.: Мир. 1984. 352 с.;
Kao K., Hwang W. Electrical transport in solids. Part 1. M.: Mir. 1984. 352 p. (in Russian).

УДК 544.723:546.11:544.47

А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, **М.В. Улитин**

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕТАНОЛА НА ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ЧАСТИЧНО ДЕЗАКТИВИРОВАННОМ СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ ИЗ РАСТВОРА ГИДРОКСИД НАТРИЯ – ВОДА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: physchem@isuct.ru

Адсорбционно-калориметрическим методом определены теплоты адсорбции и максимальные количества водорода, адсорбированного на частично дезактивированном скелетном никелевом катализаторе из раствора гидроксид натрия – вода с добавками метанола. Показано, что введение в состав раствора добавок метилового спирта может значительно смещать адсорбционные равновесия на поверхности дезактивированного катализатора в сторону слабосвязанных индивидуальных форм водорода.

Ключевые слова: каталитическая активность, каталитические яды, адсорбция, теплота адсорбции водорода

Проблема дезактивации катализаторов на основе переходных металлов охватывает практически весь спектр реакций органического синтеза. Исследования процессов дезактивации катализаторов различных классов проводились систематически и обсуждались в целом ряде работ [1-3]. Большинство исследований направлено на решение проблемы повышения устойчивости катализаторов к процессам дезактивации и регенерации их после потери каталитической активности. Тем не менее, модификация каталитических, селективных и адсорбционных свойств поверхности катализатора в результате взаимодействия с каталитическими ядами практически не рассматривается.

Согласно данным литературы [1, 3], процесс дезактивации активных центров поверхности металлических катализаторов каталитическими ядами является избирательным адсорбционным эффектом, с образованием сильных адсорбционных связей между катализатором и некоторыми

типами адсорбированных веществ. Поэтому частичная контролируемая дезактивация катализатора должна оказывать заметное влияние на термохимические характеристики процесса адсорбции реагирующих веществ в каталитическом процессе, однако такие данные в литературе полностью отсутствуют.

Известно, что для процессов жидкофазной каталитической гидрогенизации одним из основных веществ – участников реакции является адсорбированный водород. Согласно данным литературы [4], существенное влияние на состояние водорода, адсорбированного на поверхности переходных металлов оказывает состав растворителя. Такое влияние совместно с целенаправленной контролируемой дезактивацией активных центров поверхности с помощью каталитических ядов может позволить решать как практические задачи – контролировать скорость и селективность гетерогенно-каталитических реакций, так и теоретиче-

ские – дает возможность получать параметры реакционной способности адсорбционных состояний веществ, связанных активными центрами поверхности различной энергии. Ранее проведенные исследования показали [5], что даже незначительные добавки метанола в водные растворы гидроксида натрия оказывают существенное влияние на термохимические закономерности процесса адсорбции водорода поверхностью пористого никеля через изменение количественных соотношений величин адсорбции индивидуальных форм адсорбата.

Цель настоящей работы состояла в оценке влияния добавок метилового спирта на термохимические характеристики процесса адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе с контролируемой степенью дезактивации из растворов гидроксид натрия - вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Частичную дезактивацию скелетного никеля проводили по ранее разработанной методике [6] добавлением в объемную фазу каталитической системы строго определенных количеств 0,05 М раствора сульфида натрия, рН которого соответствовал водородному показателю реакционной среды. Ранее было показано [7], что сульфид-ионы необратимо взаимодействуют с активными центрами поверхности скелетного никеля. Согласно полученным данным, концентрации ионов S^{2-} в исследуемых растворах оставались постоянными после проведения процесса дезактивации, а дальнейшее увеличение времени дезактивации и восстановление поверхности катализатора газообразным водородом, не приводили к изменению каталитической активности скелетного никеля. Таким образом, использованная в работе методика дезактивации катализатора позволяет тонко регулировать каталитическую активность скелетного никелевого катализатора в широких пределах.

Определение теплот адсорбции водорода проводили адсорбционно-калориметрическим методом [8,9] на жидкостном калориметре с изотермической оболочкой, предназначенном для исследования жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов. Согласно данному методу, экспериментальной основой определения теплот адсорбции водорода на металлах из растворов $\Delta_h H(H_2)$ служат данные по теплотам гидрогенизации органического реагента водородом из газовой фазы $\Delta_h H(R)$ и водородом, адсорбированным на поверхности катализатора $\Delta_{ha} H(R)$.

Количество водорода, адсорбированного на поверхности катализатора в ходе эксперимента, определяли по методике [9,10]. Степень заполнения поверхности рассчитывали как отношение

величин адсорбции к максимальной адсорбции водорода $a_{H_2}^m$, численно равной величине адсорбции при парциальных давлениях водорода в начале опыта, которые изменялись в пределах 0.15–0.22. По физическому смыслу величина $a_{H_2}^m$ отвечает "содержанию водорода" в катализаторах гидрогенизации – параметру, используемому для характеристики адсорбционных свойств катализаторов по отношению к водороду.

В качестве гидрируемого соединения использовали малеат натрия, так как данное вещество взаимодействует с водородом в стехиометрии 1:1 без собственной деструкции и не способно окислять поверхность никеля в ходе удаления адсорбированного водорода.

Термохимические исследования проводили на «пористом» никеле, который является лабораторным аналогом промышленного скелетного никеля по адсорбционным и каталитическим свойствам, но не содержит реакционноспособного алюминия, способного внести существенные погрешности в определяемые теплоты адсорбции водорода. Пористый никель получали циклической обработкой скелетного никелевого катализатора пероксидом водорода [11]. Активный пористый никель имел удельную поверхность, определенную по низкотемпературной адсорбции аргона $89 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г Ni}$ и пористость $0,5 \pm 0,06 \text{ см}^3/\text{см}^3$. Использовали фракции катализатора со средним радиусом частиц 4,8 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены теплоты жидкофазной гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы, $\Delta_h H(R)$ на частично дезактивированном пористом никеле из 0,01 М водных растворов гидроксида натрия и тройного растворителя метанол-вода-гидроксид натрия, с мольной долей спирта 0,11 м.д. и концентрацией гидроксида натрия 0,01 моль/л.

Таблица 1

Теплоты гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы на частично дезактивированном пористом никелевом катализаторе

Table 1. The sodium maleate hydrogenation heats by hydrogen from the gas phase on a partially deactivated porous nickel catalyst

Конц. Na_2S , ммоль/г	$\Delta_h H(R)$ для растворителей, кДж/моль:	
	NaOH – H_2O [7]	NaOH – H_2O – CH_3OH
0	139±3	139±3
0,025	139±3	138±3
0,075	139±3	138±3
0,125	140±3	137±3
0,175	140±3	136±3

Данные, представленные в табл. 1, позволяют утверждать, что теплоты гидрогенизации остаются постоянными как при изменении состава растворителя, так и при дезактивации катализатора сульфид-ионами в различных растворителях. Подобное постоянство $\Delta_h H(R)$ свидетельствует об отсутствии побочных процессов при гидрогенизации малеата натрия на частично дезактивированном никелевом катализаторе.

В табл. 2 приведены максимальные количества водорода, адсорбированного на поверхности частично дезактивированного пористого никеля из 0,01 М водного раствора гидроксида натрия и многокомпонентного раствора гидроксид натрия-вода-метанол с мольной долей спирта 0,11 м.д. и концентрацией гидроксида натрия 0,01 моль/л. Также в табл. 2 приведены соотношения чисел поверхностных атомов никеля (Ni_s) к числу атомов адсорбированного водорода (H_{ads}) и введенных сульфид-ионов (S) в исследованных растворах. В расчетах соотношений $Ni_s:H_{ads}:S$ принимали, что 1 м^2 поверхности пористого никеля содержал $1.5 \cdot 10^{19}$ атомов никеля и все атомы низкоиндексных граней поверхности катализатора были равнодоступны для адсорбции водорода [12].

Таблица 2

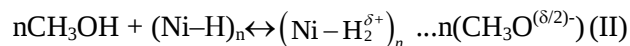
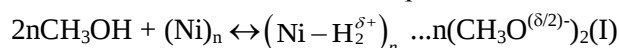
Величины "максимального содержания водорода" и соотношения поверхностных атомов никеля, водорода и серы на частично дезактивированном пористом никелевом катализаторе

Table 2. The values of "maximum hydrogen content" and the ratio of surface nickel atoms, hydrogen and sulfur ones on a partially deactivated porosity nickel catalyst

Конц. Na_2S , ммоль/г	$a_{H_2}^m$, $\text{см}^3/\text{г}$	$Ni_s:H_{ads}:S$
NaOH – H_2O , [7]		
0	$17,3 \pm 0,4$	1:0.59:0
0,025	$17,0 \pm 0,4$	1:0.58:0.01
0,075	$15,0 \pm 0,4$	1:0.51:0.03
0,125	$13,5 \pm 0,4$	1:0.46:0.05
0,175	$9,0 \pm 0,4$	1:0.31:0.07
NaOH – H_2O – CH_3OH		
0	$22,0 \pm 0,4$	1:0.87:0
0,025	$19,9 \pm 0,4$	1:0.79:0.01
0,075	$18,6 \pm 0,4$	1:0.74:0.03
0,125	$16,5 \pm 0,4$	1:0.65:0.05
0,175	$13,2 \pm 0,4$	1:0.52:0.07

Как следует из данных литературы [13], введение метилового спирта в состав растворителя существенным образом изменяет состояние адсорбированного водорода и вызывает рост значений величин адсорбции на поверхности скелетного никелевого катализатора. Данный факт объясняется протеканием на поверхности катализато-

ра процессов дегидрирования метилового спирта и образованием по реакциям (I), (II) алкоколят-ионов, локализованных на поверхности никеля:



Согласно данным литературы [13] и уравнениям (I), (II) добавки метилового спирта способствуют увеличению доли молекулярной слабо-связанной формы водорода. При этом содержание атомарной прочносвязанной формы меняется не значительно. В этом случае относительная доля прочносвязанного водорода будет падать, а его активность в различных гидрогенизационных процессах снижаться.

На основании экспериментально измеренных значений тепловых эффектов $\Delta_h H(R)$ и $\Delta_{na} H(R)$ были рассчитаны теплоты адсорбции водорода $\Delta_a H(H_2)$ на пористом никеле из 0,01 М раствора гидроксида натрия – вода с добавками метанола 0,11 м.д.

Данные адсорбционно-калориметрического эксперимента и табл. 2 позволили получить значение тепловых эффектов адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе в широком интервале степеней заполнения поверхности в исследуемых растворителях, в условиях частичной контролируемой дезактивации катализатора сульфид-ионами. Примеры полученных экспериментальных зависимостей представлены на рис. 1.

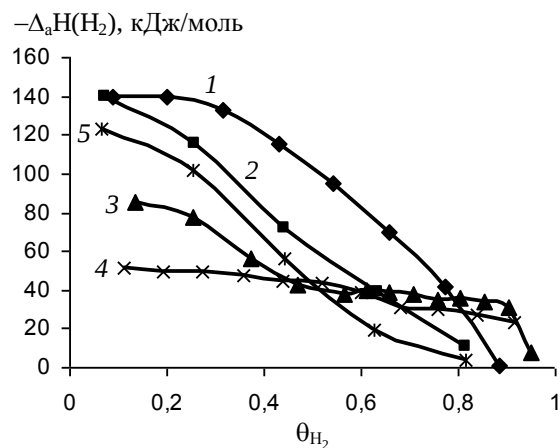


Рис. 1. Зависимость теплот адсорбции водорода, адсорбированного на поверхности частично дезактивированного пористого никелевого катализатора от степени заполнения, из раствора NaOH – H_2O – CH_3OH с мольной долей метанола 0,11 и концентрацией гидроксида натрия: – 0,01М при различных количествах сульфида натрия: 1 – 0; 2 – 0,025; 3 – 0,075; 4 – 0,125; 5 – 0,175 ммоль/г катализатора

Fig. 1. The adsorption heats dependence of hydrogen adsorbed on the surface of partially deactivated porous nickel catalyst on the filling degree from the solution of NaOH – H_2O – CH_3OH with the mole fraction of methanol of 0.11 and the concentration of sodium hydroxide – of 0.01 M for various amounts of sodium sulfide: 1 – 0; 2 – 0.025; 3 – 0.075; 4 – 0.125; 5 – 0.175 mmol/g catalyst

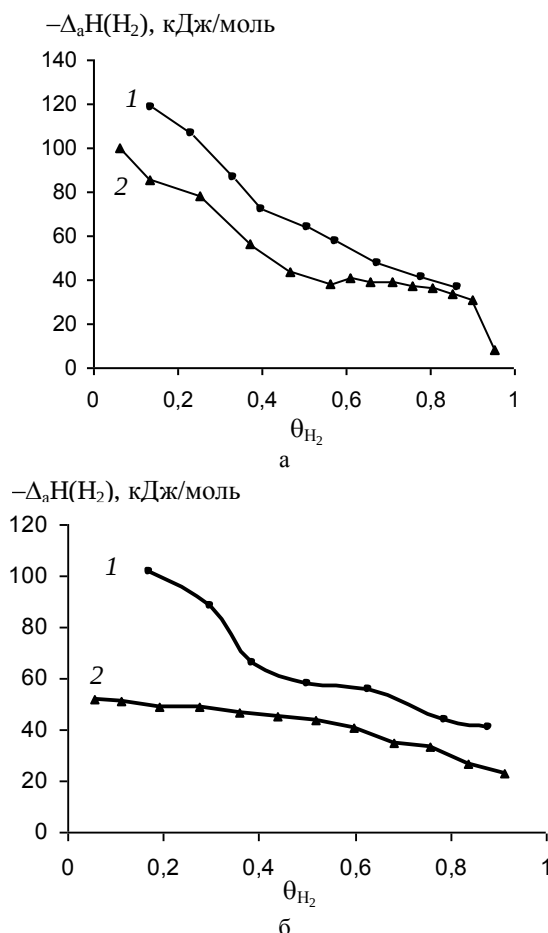


Рис. 2. Зависимость теплот адсорбции водорода, адсорбированного на поверхности частично дезактивированного пористого никелевого катализатора от степени заполнения, из раствора: 1. NaOH – H₂O – CH₃OH и 2. NaOH – H₂O [7], с концентрацией гидроксида натрия – 0,01М при количестве сульфида натрия 0,075 ммоль/г катализатора (а) и 0,125 ммоль/г катализатора (б)

Fig. 2. The adsorption heats dependence of hydrogen adsorbed on the surface of the partially deactivated porous nickel catalyst on the filling degree from the solution: 1. NaOH – H₂O – CH₃OH and 2. NaOH – H₂O [7], with the concentration of sodium hydroxide – 0.01 M and the amount of sodium sulfide is 0.075 mmol/g of catalyst (a) and 0.125 mmol/g of catalyst (b)

Ранее было установлено [7], что в растворах гидроксид натрия-вода контролируемая дезактивация скелетного никеля незначительно меняла характер зависимостей теплот адсорбции водорода от степени заполнения, что свидетельствует о малом влиянии дезактивации на распределение адсорбированного водорода. Однако, данные рис.1 свидетельствуют, что введение даже таких незначительных количеств метанола как 0,11 м.д. приводило к существенной дифференциации вида кривых. По всей видимости, данный факт связан именно с ростом общего количества адсорбированного водорода, за счет слабосвязанной, молекулярной формы, образующейся по уравнениям (I), (II). Согласно данным рис. 1, рост concentra-

ции сульфида натрия в этом случае значительно понижал теплоты адсорбции при одинаковых степенях заполнения. По всей видимости, данный факт можно объяснить первоочередной блокировкой активных центров поверхности с наибольшими энергиями связи металл-водород.

Одновременно с этим, частичная дезактивация катализатора принципиально не меняет действия растворителя на теплоты адсорбции водорода поверхностью пористого никеля. Для иллюстрации влияния добавок метилового спирта на теплоты адсорбции водорода на рис. 2а и 2б приведены зависимости теплот адсорбции водорода, адсорбированного поверхностью частично дезактивированного пористого никелевого катализатора от степени заполнения, из растворов NaOH – H₂O – CH₃OH и NaOH – H₂O при одинаковом количестве введенного каталитического яда.

Согласно данным, представленным на рис. 2, введение метанола значительно понижает теплоты адсорбции водорода на частично дезактивированном никелевом катализаторе. Схожее влияние добавок гидроксида натрия наблюдается и в процессах адсорбции водорода из тех же растворов на недеактивированном никелевом катализаторе [5,13], в которых увеличение концентрации метанола в объеме фазы приводило к росту слабосвязанного молекулярного адсорбционного состояния водорода за счет протекания поверхностных реакций (I), (II).

Таким образом, на основании полученных в работе данных, можно сделать вывод, что добавки метилового спирта приводят к снижению теплот адсорбции водорода в области низких и средних степеней заполнения поверхности. В целом же, изменение состава растворителя оказывает схожее влияние на термохимические характеристики процесса адсорбции водорода из растворов различного состава, что, в совокупности с контролируемой дезактивацией активных центров скелетного никеля, способно целенаправленно менять соотношения между индивидуальными формами адсорбированного водорода на поверхности катализатора. В то же время совместный анализ кинетических и адсорбционно-калориметрических данных дает возможность расчета параметров реакционной способности адсорбционных состояний водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации на основе модели поверхности катализатора с дискретной энергетической неоднородностью [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Островский Н.М.** Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. М.: Наука. 2001. 335 с.;

- Ostrovskiy N.M.** The kinetics of catalyst deactivation: mathematical models and their application. M.: Nauka. 2001. 335 p. (in Russian).
2. **Atef S. Alzaydien** // J. Applied Sci. 2005. V. 5. N 1. P. 182-186.
3. **Хьюз Р.** Дезактивация катализаторов. М.: Химия. 1989. 280 с.;
Hughes R. Deactivation of catalysts. M.: Khimiya. 1989. 280 p. (in Russian).
4. **Барбов А.В., Денисов С.В., Улитин М.В., Коростелева П.О.** // ЖФХ. 2007. Т. 84. № 2. С. 334-339;
Barbov A.V., Denisov S.V., Ulitin M.V., Korosteleva P.O. // Zhurn. Phys. Khimii. 2007. T. 81. N 2. P. 334-339 (in Russian).
5. **Lukin M.V., Barbov A.V., Ulitin M.V.** // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2003. T. 77. N 8. P. 1344-1347.
6. **Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 125-128;
Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. T. 53. N 2. P. 125-128. (in Russian).
7. **Афинеевский А.В., Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 18-21;
Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. T. 53. N 9. P. 18-21 (in Russian).
8. **Улитин М.В., Барбов А.В., Лефедова О.В., Гостикин В.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 62-72;
Ulitin M.V., Barbov A.V., Lefedova O.V., Gostikin V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. T. 48. N 7. P. 62-72 (in Russian).
9. **Улитин М.В., Барбов А.В., Лукин М.В.** Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Сб. Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ. 2005. С. 147-172;
- Ulitin M.V., Barbov A.V., Lukin M.V.** Problems of the thermodynamics of surface phenomena and adsorption Coll. Trudov. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemical Technology. 2005. P. 147-172 (in Russian).
10. **Денисов С.В., Барбов А.В., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 50. Вып. 1. С. 50-54;
Denisov S.V., Barbov A.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. T. 50. N 1. P. 50-54 (in Russian).
11. **Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.** // Журн. прикладн. химии. 1993. Т. 66. Вып. 3. С. 497-504;
Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P. // Russian Journal of Applied Chemistry. 1993. T. 66. № 3. P. 497-504 (in Russian).
12. **Закумбаева Г.Д.** Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука. 1978. 302 с.;
Zakumbaeva G.D. Interaction of organic compounds with the surface of metals of Group VIII. Alma-Ata: Nauka. 1978. 302 p. (in Russian).
13. **Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д., Королева Н.Г.** // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 5. С. 915-918;
Barbov A.V., Ulitin M.V., Pankratiev Yu.D., Koroleva N.G. // Zhurn. Phys. Khimii. 1993. T. 69. N 5. P. 915-918. (in Russian).
14. **Барбов А.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В.** Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Сб. Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ. 2009. С. 138-165;
Barbov A.V., Filippov D.V., Ulitin M.V. Problems of the thermodynamics of surface phenomena and adsorption Coll. Trudov. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemical Technology. 2009. P. 138-165 (in Russian).

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

УДК 536.621.1:542.971.3

А.В. Барбов, Д.А. Прозоров, А.А. Меркин, М.В. Улитин

ТЕПЛОТЫ СОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

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

Адсорбционно-калориметрическим методом определены теплоты сорбции водорода и максимальные количества сорбированного водорода на палладии, нанесенном на углерод из 0,01н водного раствора гидроксида натрия при температуре 303К. Рассчитаны теплоты сорбции водорода на активной поверхности палладия в зависимости от степени заполнения катализатора.

Ключевые слова: палладий, нанесенный на углерод, сорбция водорода, теплоты и величины сорбции водорода, жидкофазная гидрогенизация

Теплоты сорбции водорода поверхностью металлов и катализаторов на их основе могут быть использованы при обработке и интерпретации

данных кинетических экспериментов, а также для оценки реакционной способности веществ – участников реакций жидкофазной гидрогенизации [1-

3]. Данные литературы [4-6] свидетельствуют о том, что для проведения селективного гидрирования различных соединений в жидкой и газовой фазе часто используют палладиевые катализаторы, в том числе и нанесенные на различные носители. Согласно данным [1, 6-9], на поверхности палладиевых катализаторов могут существовать различные формы адсорбированного водорода. При этом интерпретация кинетических зависимостей различными авторами во многих случаях основывается на положении о том, что гидрирование протекает за счет преимущественно одной формы водорода, находящейся на поверхности катализатора, количество которой восполняется растворенным в объеме палладия водородом [6]. Однако однозначных выводов об энергии взаимодействия активных центров поверхности палладиевых катализаторов с водородом и его реакционной способностью сделать невозможно. Характеристики сорбции водорода на палладии противоречивы, а данные о свойствах индивидуальных форм водорода, связанного поверхностью нанесенных катализаторов в растворах, отсутствуют.

Целью работы является экспериментальное определение теплот и величин сорбции водорода на каталитически активных поверхностях палладия, нанесенного на углерод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы образцы катализаторов – палладий на угле (Pd/C), с содержанием металла от 2,5 до 10 (масс) %. Образцы приготовлены путем осаждения переходного металла из растворов хлористого палладия на поверхность активного угля марки AP-B [10]. Полученный катализатор отмывали дистиллированной водой и сушили. Для проведения экспериментов катализаторы предварительно активировали при температуре 333 К. Активацию поверхности палладия проводили путем насыщения его водородом в растворе гидроксида натрия и дальнейшем «хранении» под аргоном. Время активации варьировали от двух часов до одних суток.

Исследование сорбционной способности палладия проводили адсорбционно-калориметрическим методом [11,12]. Данный метод позволяет определять величины адсорбции при определенном парциальном давлении $a_{H_2}(P_{H_2})$ и теплоты сорбции водорода при различных заполнениях поверхности металла θ_{H_2} . Согласно данному методу, расчет теплот сорбции водорода $\Delta_{cop}H(H_2)$ проводили по уравнению (1):

$$\Delta_{cop}H(H_2) = \Delta_h H(R) - \Delta_{hs} H(R) + \Delta_R, \quad (1)$$

где $\Delta_h H(R)$ – теплота реакции гидрогенизации ор-

ганического соединения водородом из газовой фазы; $\Delta_{hs} H(R)$ – теплота гидрогенизации органического соединения водородом сорбированным катализатором; Δ_R – вклад побочных процессов в тепловой эффект.

Согласно [11, 12], экспериментальная задача состояла в определении теплот реакций жидкофазной гидрогенизации соответствующих растворов малеата натрия водородом из газовой фазы и водородом, сорбированным палладием, количества прореагировавшего органического соединения, а также поправок на побочные тепловые процессы, сопровождающие удаление водорода с каталитически активной поверхности.

В качестве характеристик каталитической активности палладия использовали начальные скорости реакции взаимодействия малеата натрия с водородом. Ранее было показано, что в рассматриваемых условиях жидкофазная гидрогенизация малеата натрия протекает количественно с образованием лишь конечного продукта реакции – сукцината натрия. Поэтому малеат натрия можно рассматривать как модельное соединение в реакциях восстановления двойной связи. Скорости данного процесса на исследуемых катализаторах составляли от 20 до 60 см³(H₂)/мин·г.кат. и практически не зависели от времени активации, что свидетельствовало о стабилизации структуры поверхностных слоев палладиевых катализаторов.

Экспериментально были определены максимальные «содержания водорода» $a_{H_2}^m$ в образцах катализаторов в водных растворах гидроксида натрия (0,01 н) при температуре 303 К. «Содержания водорода» определялись по результатам проведения реакций химического обезводороживания катализаторов малеатом натрия, как в отдельных опытах, так и в ходе калориметрических измерений. Подробно методика определения величин максимальной адсорбции описана в работах [11, 12].

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать теплоты сорбции водорода катализаторов Pd/C различного состава в широких интервалах условных степеней заполнения поверхности палладия. Известно, что в объеме металла – палладия может содержаться значительное количество растворенного водорода [8], поэтому степень заполнения является условной, так как данная величина была рассчитана к общему количеству сорбированного водорода.

Обработку полученных результатов проводили расчетом функции распределения водорода по теплотам сорбции. Расчет проводили с использованием сглаживающих и интерполирующих сплайн-функций зависимостей теплот сорбции водорода от условной степени заполнения

поверхности катализаторов, далее проводили операцию численного дифференцирования полученного массива данных в узких интервалах изменения теплот адсорбции по уравнению (2).

$$F[\Delta_{\text{сop}}H(\text{H}_2)] = \frac{\partial[\theta_{\text{H}_2}]}{\partial[\Delta_{\text{сop}}H(\text{H}_2)]} \quad (2)$$

Такая схема обработки экспериментальных данных позволяет получать величины $F[\Delta_{\text{сop}}H(\text{H}_2)]$, которые качественно характеризуют энергетическую неоднородность адсорбента в заданном коридоре погрешностей адсорбционно-калориметрического эксперимента. Возможность такого подхода показана на примере исследования термодинамики адсорбции водорода на поверхности пористого никеля в работах [11–13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены полученные величины максимальной сорбции водорода $a^m_{\text{H}_2}$ в 0,01 н водных растворах гидроксида натрия для исследуемых каталитических систем.

Таблица 1

«Содержания водорода» в палладиевых катализаторах Pd/C в водных растворах гидроксида натрия (0,01н)

Table 1. The hydrogen contents in the palladium catalysts Pd / C in aqueous solutions of sodium hydroxide (0.01 N)

Содержание палладия в катализаторе, % (масс)			
2.5	5	7.5	10
$a^m_{\text{H}_2}$, см ³ / г Pd			
52±6	65±4	50±7	51±4
$a^m_{\text{H}_2}$, см ³ / г Pd/C			
1.3±0.1	3.0±0.3	3.8±0.3	5.0±0.5

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что количество сорбированного водорода не зависело от общей массы катализатора, а определялось содержанием активного компонента каталитической системы – палладия. На всех образцах катализатора величины $a^m_{\text{H}_2}$ примерно одинаковы и в рамках погрешности эксперимента составляют 52–65 см³/г Pd. Отличия в значениях «содержания водорода» и достаточно большие погрешности объясняются, по-видимому, методикой приготовления катализаторов и подготовкой образцов к опытам. Время активации не оказывало заметного влияния на величины «содержания водорода». Результаты опытов на одинаковых образцах были воспроизводимыми и не зависели от исходной массы навески. Анализ данных литературы и проведенных ранее исследований показал, что полученные $a^m_{\text{H}_2}$ сопоставимы с количествами сорбированного водорода, определенными методами термодесорб-

ции [7-9]. Так из палладиевой черни сорбировано 61,2 см³/ г Pd водорода, в том числе 2,6 см³/ г Pd адсорбированного водорода [7, 8], а на 5% палладиевом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, адсорбировалось 46 см³/ г Pd водорода или 2,3 см³/ г катализатора [9]. По сравнению со скелетным никелем [11] количество сорбированного водорода в палладиевых катализаторах в водных растворах гидроксида натрия (0,01 н) в три раза больше. Этот факт мог свидетельствовать о том, что сорбционная емкость водорода для палладия значительно больше, чем для никеля, но в отличие от газовой фазы большая часть сорбированного водорода в водных растворах гидроксида натрия десорбировалась.

Теплоты гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы $\Delta_{\text{H}}H(\text{R})$ в исследуемых каталитических системах составляли -150 ± 5 кДж/моль. Полученные значения $\Delta_{\text{H}}H(\text{R})$ согласуются с данными литературы [14,15], которые составляли от -140 до -155 кДж/моль в различных растворителях. Различия в данных величинах, по нашему мнению, вызвано различной сольватирующей способностью растворителя по отношению к поверхности катализаторов.

Полученные в работе экспериментальные данные позволили рассчитать теплоты сорбции водорода и функции распределения водорода, рассчитанные на основании зависимостей теплот сорбции водорода от условной степени заполнения нанесенных палладиевых катализаторов. Результаты расчетов и данные литературы представлены на рис. 1, 2 и табл. 2.

$-\Delta_{\text{сop}}H(\text{H}_2)$, кДж/моль

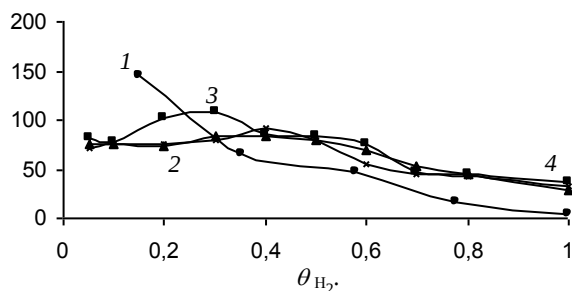


Рис. 1. Зависимость теплоты сорбции водорода от условной степени заполнения поверхности: 1 – палладия в водных растворах гидроксида натрия (0,01н) для палладиевых катализаторов Pd/C, содержащего 10% (масс); 2 – платиновой черни, в 1,0 н растворе серной кислоты [16]; 3 – платиновой черни, в нейтральном растворе [16]; 4 – платиновой черни, из газовой фазы [17]

Fig. 1. The dependence of hydrogen sorption heat on the conditional degree of surface coverage: 1 - palladium in aqueous solutions of sodium hydroxide (0.01 N) for the palladium catalyst Pd / C, containing 10% (mass); 2 - platinum black in 1.0 N solution sulfuric acid [16]; 3 - platinum black in a neutral solution [16]; 4 - platinum black from the gas phase [17]

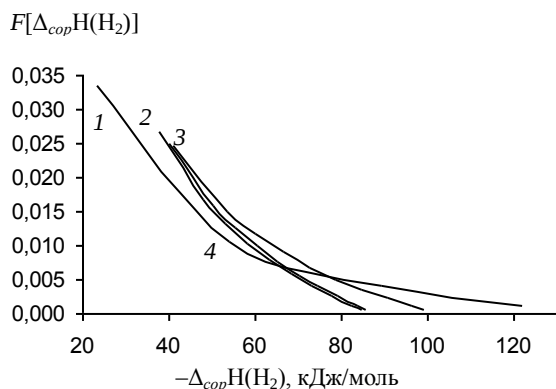


Рис. 2. Функции распределения водорода, адсорбированного на поверхности катализатора, по теплотам адсорбции: 1 – палладия в водных растворах гидроксида натрия (0,01 н) для палладиевых катализаторов Pd/C, содержащего 10% (масс); 2 – платиновой черни, в 1,0 н растворе серной кислоты [16]; 3 – платиновой черни, в нейтральном растворе [16]; 4 – платиновой черни, из газовой фазы [17];

Fig. 2. The distribution functions of hydrogen adsorbed on the surface on the heats of adsorption: 1 – palladium in aqueous sodium hydroxide (0.01 N) for palladium catalysts Pd/C containing 10% (mass); 2 – platinum black in 1.0 N solution of sulfuric acid [16]; 3 – platinum black in a neutral solution [16]; 4 – platinum black from the gas phase [17]

Таблица 2

Теплоты сорбции водорода на нанесенных палладиевых катализаторах

Table 2. The heats of hydrogen sorption on deposited palladium catalysts

Содержание палладия в катализаторе, % (масс)					
5		7,5		10	
θ_{H_2}	$-\Delta_{сop}H(H_2),$ кДж/моль	θ_{H_2}	$-\Delta_{сop}H(H_2),$ кДж/моль	θ_{H_2}	$-\Delta_{сop}H(H_2),$ кДж/моль
0.5	151.2±1.5	0.30	137.6±1.4	0	158*±1.5
1	29.6±0.3	0.65	68.8±0.7	0.57	46.0±0.5
		1	7.0±0.7	0.77	16.9±0.2
				1	3.6±0.3

Примечание: *рассчитанная экстраполированная величина, с учетом растворения водорода в палладии
Note: *calculated extrapolated value taking into account the hydrogen dissolving in palladium

Полученные результаты свидетельствуют, что поверхность исследованных в работе палладиевых катализаторов является энергетически неоднородной по отношению к водороду. Нами установлено, что величины $\Delta_{сop}H(H_2)$ как при высоких, так и при низких значениях θ_{H_2} изменялись. Теплоты сорбции водорода в 0,01н водных растворах гидроксида натрия убывали от -145±10 до -5±3 кДж/моль при увеличении степени заполнения от 0 до 1. В литературе опубликованы данные исследований палладиевых катализаторов в газовой [7,8,17] и жидкой [16] фазах, когда теплоты адсорбции водорода в широких интервалах степеней заполнения остаются постоянными и имеют величины от -60 до -120 кДж/моль. Однако при

этом утверждается, что существуют несколько форм адсорбированного водорода с энергией активации десорбции прочносвязанной формы -160 кДж/моль [7, 8].

Полученные результаты о теплотах сорбции водорода на образцах Pd/C сопоставимы с данными, полученными в работе [16], при исследовании адсорбции водорода на черни палладия в нейтральных растворах. Отличие заключается в более резком уменьшении начальных теплот сорбции до степени заполнения 0,3. Известно, что тепловой эффект реакции растворения водорода в объеме палладия составляет -34–38 кДж/моль [8]. Тогда при условии, что основное количество сорбированного водорода растворяется при начальных степенях заполнения, с учетом вероятности протекания экзотермической реакции в момент первоначального контакта металла и газовой фазы, величины $\Delta_{сop}H(H_2)$, при степенях заполнения, близких к нулю, сопоставимы со многими данными литературы [8,16].

Данные табл. 2 свидетельствуют, что теплоты сорбции водорода зависели от исходного содержания палладия в исследованных образцах. С уменьшением содержания палладия теплоты сорбции водорода возрастали. Данный факт позволяет сделать заключение об изменении состояния поверхностных слоев катализаторов при изменении поверхностных концентраций палладия в катализаторах, что согласуется с результатами работы [9]. При увеличении концентрации палладия в нанесенных катализаторах свыше 1,5-2% отмечался рост количества прочносвязанного водорода.

Данные рис. 2 и интервал изменения теплот сорбции водорода, который составляет 142 кДж/моль, позволяют утверждать, что энергетическая неоднородность поверхности палладиевых катализаторов обусловлена существованием различных форм сорбированного (адсорбированного) водорода. Максимальные величины $F[\Delta_{сop}H(H_2)]$ в области низких значений теплот сорбции водорода свидетельствуют, что значительное количество сорбированного водорода находится в виде слабосвязанной молекулярной формы. Одновременно высокие значения $\Delta_{сop}H(H_2)$ при степенях заполнения, близких к нулю, возможны при существовании прочносвязанной формы адсорбированного водорода.

Таким образом, в работе показана возможность применения адсорбционно-калориметрического метода для исследования адсорбционных свойств палладия, нанесенного на уголь. Проведенные исследования позволили обоснованно утверждать, что палладиевые катализаторы способ-

ны сорбировать значительные количества водорода, а их поверхность является энергетически неоднородной. Экспериментально получены новые данные о теплотах сорбции водорода в широких интервалах условных степеней заполнения поверхности палладия, которые опровергают часто встречающееся мнение об энергетической однородности поверхности палладия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Закумбаева Г.Д.** Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы Алма-Ата: Наука. 1978. 303 с.;
Zakumbaeva G.D. Interaction of organic compounds with the surface of the metal group VIII. Alma-Ata: Nauka. 1978. 303 p. (in Russian).
2. **Лефедова О.В., Улитин М.В., Барбов А.В.** // Российский химический журнал 2006. Т. 50. № 3. С. 123-131;
Lefedova O.V., Ulitin M.V., Barbov A.V. // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2006. T. 50. N 3. P. 123-131. (in Russian).
3. **Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 125-128;
Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. T. 53. N 2. P. 125-128 (in Russian).
4. **Навалихин М.Д., Крылов О.В.** // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 656-687;
Navalikhin M.D., Krylov O.V. // Uspekhi Khimii. 1998. V. 67. N 7. P. 656-687 (in Russian).
5. **Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л.** // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 231-247;
Nikolaev S.A., Zanaevskiy L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zanaevskiy K.L. // Uspekhi Khimii. 2009. V. 78. N 3. P. 231-247. (in Russian).
6. **Сокольский Д.В.** Гидрирование в растворах. Алма-Ата: АН КазССР. 1962. 488 с.;
Sokolskiy D.V. Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: Kazakh Academy of Sciences. 1962. 488 p. (in Russian).
7. **Бабенкова Л.В., Попова Н.М., Солнышкова В.К.** Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука. 1974. С. 74-89;
Babenkova L.V., Popova N.M., Solnyshkova V.K. Catalytic hydrogenation and oxidation. Alma-Ata: Nauka. 1974. P. 74-89 (in Russian).
8. **Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А.** Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука. 1979. 280 с.;
Popova N.M., Babenkova L.V., Saveliyeva G.A. Adsorption and interaction of simplest gases with metals of group VIII. Alma-Ata: Nauka. 1979. 280 p. (in Russian).
9. **Попова Н.М.** Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов. Алма-Ата: Наука. 1980. 132 с.;
Popova N.M. The influence of the carrier and the structure of metals on the adsorption of gases. Alma-Ata: Nauka. 1980. 132 p. (in Russian).
10. **Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е.** Технология катализаторов. Производственное издание. Л.:Химия. 1989. 391 с.;
Mukhlenov I.P., Dobkina E.I., Deryuzhkina V.I., Soroko V.E. Technology of catalysts. The production edition. L.: Khimiya. 1989. 391 p. (in Russian).
11. **Улитин М.В., Барбов А.В., Лефедова О.В., Гостикин В.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 62-72;
Ulitin M.V., Barbov A.V., Lefedova O.V., Gostikin V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. T. 48. N 7. P. 60-72. (in Russian).
12. **Улитин М.В., Барбов А.В., Лукин М.В.** Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Сб. Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ. 2005. С. 147-172;
Ulitin M.V., Barbov A.V., Lukin M.V. Problems of the thermodynamics of surface phenomena and adsorption. Coll. Trudov. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemical Technology. 2005. P. 147-172 (in Russian).
13. **Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д., Логинов С.А.** // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 2. С. 329-333;
Barbov A.V., Ulitin M.V., Pankratiev Yu.D., Loginov S.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 1997. T. 71. N 2. P. 329-333 (in Russian).
14. **Денисов С.В., Барбов А.В., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 50. Вып. 1. С. 50-54;
Denisov C.V., Barbov A.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. T. 50. N 1. P. 50-54 (in Russian).
15. **Лукин М.В., Барбов А.В., Улитин М.В.** // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2003. Т. 77. № 8. С. 1344-1347.
16. **Подвязкин Ю.А., Сергуткина О.Р.** // ЖФХ. 1970. Т. 44. № 5. С. 1227-1230;
Podvyazkin Yu.A., Sergutkina O.R. // Zhurn. Phys. Khimii. 1970. V. 44. N 5. P. 1227-1230 (in Russian).
17. **Артамонов С.В., Закумбаева Г.Д., Сокольский Д.В.** // ДАН СССР. 1979. Т. 244. № 1. С. 123-126;
Artamonov S.V., Zakumbaeva G.D., Sokolskiy D.V. // DAN SSSR. 1979. T. 244. N 1. P. 123-126 (in Russian).

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

М.С. Федоров, Н.И. Гиричева, С.Н. Иванов, Г.В. Гиричев*

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ГИДРАЗИДОВ БЕНЗОЛ- И НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Ивановский государственный университет)
e-mail: n.i.giricheva@mail.ru

Масс-спектрометрическим методом установлено, что насыщенные пары метиловых эфиров 2-нитро- и 4-нитробензолсульфокислоты состоят из соответствующих мономерных молекулярных форм и являются термически стабильными при нагревании в вакууме до температур 380 и 376 К соответственно. Предложены схемы процессов фрагментации молекул при электронной ионизации. Гидразид бензолсульфокислоты и ее 4-нитрозамещенный гидразид при нагревании разлагаются. Введение электроноакцепторного заместителя NO_2 приводит к уменьшению термической устойчивости гидразида.

Ключевые слова: масс-спектр, нитрозамещенные метилового эфира бензолсульфокислоты, гидразид бензолсульфокислоты, гидразид 4-нитробензолсульфокислоты

Аренсульфоновые кислоты и их производные являются важными объектами промышленной химии. Метилвые эфиры сульфокислот применяются в качестве метилирующих агентов, в производстве лекарственных веществ, дисперсных и кубовых красителей [1, 2], а гидразиды используются как вспенивающие агенты в производстве полимеров [3, 4] и как антиоксиданты [5].

В настоящее время нами проводится комплексное исследование конформационных свойств, геометрического и электронного строения конформеров [6,7], состава насыщенных паров и термической устойчивости соединений замещенных производных бензолсульфокислоты (БСК) [8]. Все перечисленные сведения важны для развития структурной химии четырехкоординированного атома серы, а также для понимания закономерностей протекания многочисленных химических процессов с участием данных соединений [1, 5, 9, 10].

Среди различных замещенных БСК масс-спектрометрическим методом исследованы, в основном, алкилзамещенные бензолсульфокислоты [10]. Недавно этим методом изучены процессы испарения нитрозамещенных БСК [8].

В данной работе излагаются результаты масс-спектрометрического исследования процесса испарения метилового эфира 2-нитробензолсульфокислоты (2-МЭНБСК), метилового эфира 4-нитробензолсульфокислоты (4-МЭНБСК), гидразида бензолсульфокислоты (ГБСК) и гидразида 4-нитробензолсульфокислоты (4-ГНБСК). Рассмотрены процессы фрагментации молекул при электронной ионизации.

Использованные в работе соединения синтезировали из соответствующих промышленных

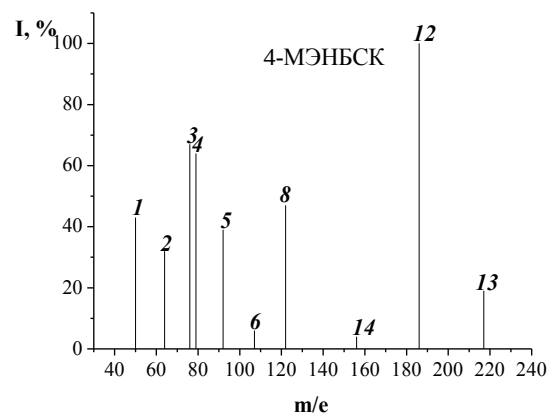
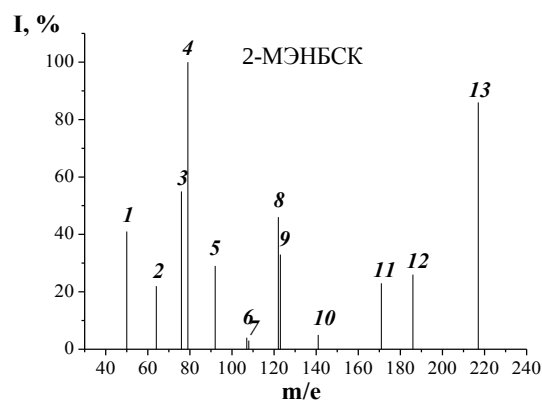


Рис. 1. Масс-спектры насыщенных паров для 2-МЭНБСК и 4-МЭНБСК ($U_{\text{иониз}} = 50$ В). 1 - $[\text{C}_4\text{H}_n]^+$; 2 - $[\text{C}_5\text{H}_n]^+$; 3 - $[\text{C}_6\text{H}_n]^+$; 4 - $[\text{SO}_2\text{CH}_3]^+$; 5 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]^+$; 6 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$; 7 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}]^+$; 8 - $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4]^+$; 9 - $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$; 10 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}]^+$; 11 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3]^+$; 12 - $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^+$; 13 - $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3]^+$; 14 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^+$

Fig. 1. Mass spectra of investigated 2-NBSAME, 4-NBSAME vapors ($U_{\text{ion}} = 50$ V)

образцов замещенных сульфохлоридов: метиловый эфиры — путем взаимодействия с метиловым

спиртом по методике [3], а гидразиды – взаимодействием с гидразин-гидратом [11]. Исходные сульфохлориды предварительно очищали до температур плавления, приведенных в [3]. Полученные соединения характеризовались по температурам плавления: 2-МЭНБСК (т.пл. 56-58°C, лит. 57-59°C [3]); 4-МЭНБСК (т.пл. 89-90°C, лит. 89-92°C [3]); ГБСК (т.пл. 103-104°C, лит. 105-106°C [11]); 4-ГНБСК (т.пл. 149-151°C, лит. 150-152°C [11]). Полученные соединения также идентифицировали по составу ионов, зарегистрированных в масс-спектрах.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Съемки масс-спектров проводились на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1 [12, 13]. Испарение препарата осуществлялось из эффузионной ячейки, выполненной из молибдена (отно-

шение площади поперечного сечения внутренней цилиндрической части эффузионной ячейки с препаратом к площади эффузионного отверстия составляло величину около 200). Ионизирующее напряжение равнялось 50 В.

Приведенные на рис. 1 масс-спектры насыщенных паров 2-МЭНБСК и 4-МЭНБСК соответствуют температурам 380 и 376 К соответственно. В численном виде масс-спектры даны в таблице.

Кроме относительных интенсивностей ионных токов в масс-спектрах двух эфиров, в таблице представлены масс-спектры незамещенного метилового эфира бензолсульфокислоты (МЭБСК) и 4-МЭНБСК, взятые из библиотеки SDBS [14]. Видно, что масс-спектры 4-МЭНБСК, полученные нами, количественно согласуются с литературными данными, что свидетельствует в пользу надежности данных, приводимых в настоящей статье.

Таблица

Масс-спектры паров МЭБСК, 2-МЭНБСК и 4-МЭНБСК ($U_{\text{иониз}} = 50 \text{ В}$)

Table. Mass spectra of vapor of benzenesulphonic acid methyl ester and its 2- and 4- nitrosubstituted BSAME, 2-NBSAME, 4-NBSAME ($U_{\text{ион}} = 50 \text{ В}$)

m/e а.е.м.	Формула иона	$I_{\text{отн.}}$ 2- МЭНБСК T=380 К	m/e а.е.м.	Формула иона	$I_{\text{отн.}}$ 4- МЭНБСК T=376 К	$I_{\text{отн.}}$ 4- МЭНБСК [13]	m/e а.е.м.	Формула иона	$I_{\text{отн.}}$ МЭБСК [13]
217	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3^{+a)}$	19	217	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3^{+a)}$	86	73			
186	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{+a)}$	100	186	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^{+a)}$	26	24			
							172	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{CH}_3^{+a)}$	28
			171	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3^{+a)}$	23	23			
156	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^{+}$	3							
			141	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}^{+}$	5	5	141	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^{+}$	30
			123	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5^{+}$	33	21			
122	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^{+}$	47	122	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4^{+}$	46	47			
			108	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^{+}$	3	3	108	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^{+}$	9
107	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^{+}$	6	107	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^{+}$	4	3			
92	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^{+}$	39	92	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^{+}$	29	29			
79	$\text{SO}_2\text{CH}_3^{+b)}$	64	79	$\text{SO}_2\text{CH}_3^{+b)}$	100	100	79	$\text{SO}_2\text{CH}_3^{+b)}$	11
							78	C_6H_6^{+}	23
77	C_6H_5^{+}	67 ^{b)}	77	C_6H_5^{+}	55 ^{b)}	19	77	C_6H_5^{+}	100
76	C_6H_4^{+}		76	C_6H_4^{+}		36	76	C_6H_5^{+}	3
75	C_6H_3^{+}		75	C_6H_3^{+}		48			
74	C_6H_2^{+}		74	C_6H_2^{+}		14			
							65	C_5H_5^{+}	5
64	C_5H_4^{+}	32 ^{b)}	64	C_5H_4^{+}	22 ^{b)}	14			
63	C_5H_3^{+}		63	C_5H_3^{+}		14			
51	C_4H_3^{+}	43 ^{b)}	51	C_4H_3^{+}	41 ^{b)}	7	51	C_4H_3^{+}	28
50	C_4H_2^{+}		50	C_4H_2^{+}		41	50	C_4H_2^{+}	9

Примечание: $I_{\text{отн.}}$ – относительная интенсивность ионных токов, %. ^{a)} Ионы, изотопный состав которых показывает наличие атома серы и шести или более атомов углерода. ^{b)} Ионы, изотопный состав которых показывает наличие атома серы. ^{b)} Интенсивность сложного пика, соответствующего данной группе ионов
 Note: $I_{\text{отн.}}$ – relative intensity of the ion currents, %. ^{a)} Isotopic composition of ions shows the existence the sulfur atom and six or more carbon atoms. ^{b)} Ions the isotopic composition of which shows the presence of sulfur atom. ^{b)} Intensity of complex peak corresponding to given group of ions

На основании полученных масс-спектров можно предложить схемы фрагментации изученных эфиров при ионизации электронами.

Судя по относительной интенсивности ионных токов в масс-спектре 4-МЭНБСК, наиболее вероятными процессами, происходящими в молекулах под действием электронного удара, являются:

1) ионизация молекулы с образованием молекулярного иона; 2) процесс перегруппировки во фрагменте $-\text{SO}_2\text{OCH}_3$ и отрыв от молекулы иона $[\text{SO}_2\text{CH}_3]^+$; 3) отрыв группы $-\text{SO}_2\text{OCH}_3$ и группы $-\text{NO}_2$ от молекулы с образованием иона $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$; 4) отрыв группы $-\text{SO}_2\text{OCH}_3$ с образованием иона $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]^+$.

Для 2-МЭНБСК в литературе отсутствуют как сведения о процессе испарения, так и масс-спектрометрические данные о диссоциативной ионизации молекул. Вероятная схема фрагментации молекулы 2-МЭНБСК под действием электронного удара показана на рис. 2.

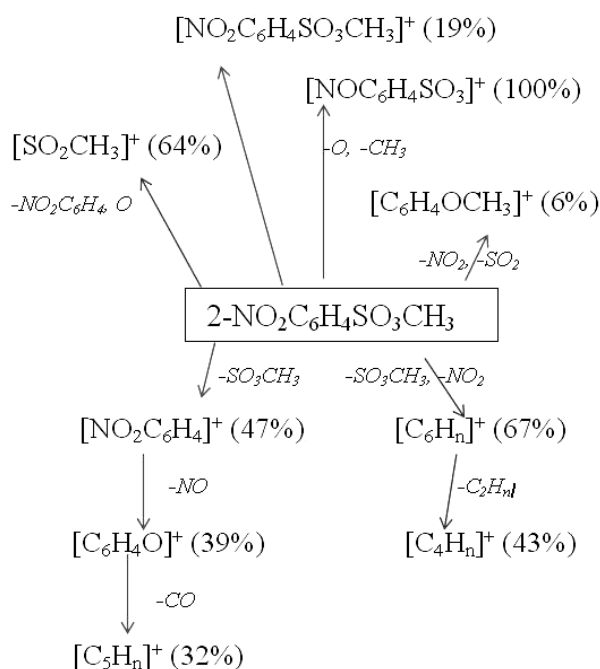


Рис. 2. Вероятная схема фрагментации молекулы 2-МЭНБСК под действием электронного удара (относительная интенсивность ионов дана при энергии ионизирующих электронов 50 эВ)

Fig. 2. The probable scheme of 2-NBSAME molecule fragmentation under electron impact (relative intensity of ions is given at ionizing electron energy of 50 eV)

При сопоставлении масс-спектров 4-МЭНБСК и 2-МЭНБСК отчетливо прослеживается влияние *орто*-эффекта заместителей [15] на интенсивность основных ионных токов.

В молекуле 2-МЭНБСК заместители испытывают сильное стерическое взаимодействие

(рис.3). По-видимому, вследствие этого при электронном ударе в молекулах *орто*-замещенных мала вероятность образования молекулярных ионов (рис.1). Из масс-спектра 2-МЭНБСК следует, что вследствие электронного удара наиболее вероятен отрыв от молекулы фрагмента OCH_3 с образованием иона $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^+$. Напротив, в масс-спектре *пара*-замещенного 4-МЭНБСК наибольшую интенсивность имеет молекулярный ион, а интенсивность иона с величиной $m/e=186$ а.е.м. уменьшается приблизительно в 4 раза. В то же время в масс-спектре 4-МЭНБСК велика вероятность диссоциативной ионизации молекулы, характеризующейся отрывом нитрогруппы или группы $-\text{SO}_3\text{CH}_3$, или нитрогруппы и фрагмента CH_3 , или отрывом обоих заместителей с образованием иона $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$.

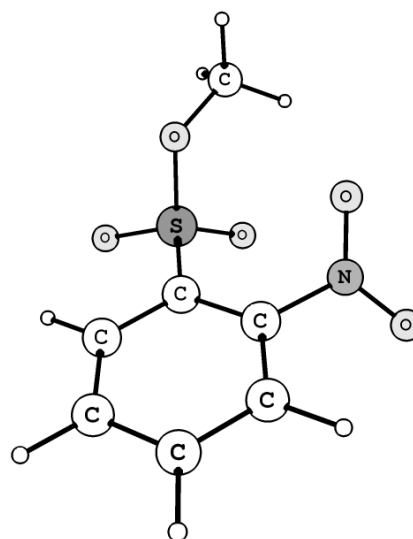


Рис. 3. Геометрическое строение наиболее устойчивого конформера молекулы 2-МЭНБСК

Fig. 3. The structure of most stable conformer of 2-NBSAME molecule

Таким образом, особенности масс-спектров 2-МЭНБСК и 4-МЭНБСК отражают отличия в геометрическом строении данных молекул.

Напротив, строение 4-МЭНБСК схоже со строением незамещенного метилового эфира (МЭБСК) и, как следствие, масс-спектры этих двух соединений имеют много общего. В масс-спектре 4-МЭНБСК, наряду с ионами, содержащими нитрогруппу, присутствуют те же ионы, что и в масс-спектре незамещенного эфира (таблица).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ГБСК И 4-ГНБСК

Масс-спектры ГБСК получены в температурном интервале 80-109°C. Оказалось, что при медленном нагреве препарата относительные ин-

тенсивности основных ионных токов заметно меняются (рис. 4).

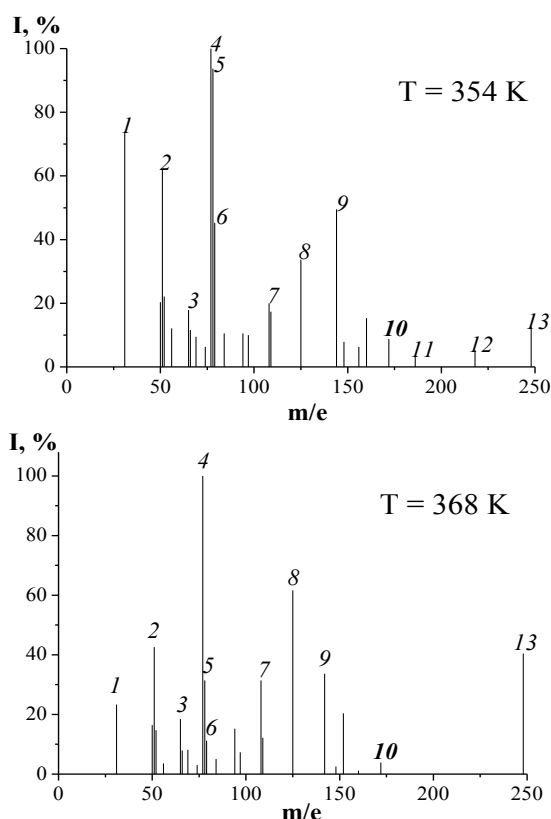


Рис. 4. Масс-спектры ГБСК при температурах 354 К и 368 К ($U_{\text{иониз}} = 50\text{В}$): 1 - $[\text{C}_4\text{H}_n]^+$; 2 - $[\text{C}_5\text{H}_n]^+$; 3 - $[\text{C}_6\text{H}_n]^+$; 4 - $[\text{SO}_2\text{CH}_3]^+$; 5 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]^+$; 6 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$; 7 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}]^+$; 8 - $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4]^+$; 9 - $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$; 10 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{H}]^+$; 11 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3]^+$; 12 - $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^+$; 13 - $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3]^+$; 14 - $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^+$

Fig. 4. Mass spectra of benzenesulphonic acid hydrazide at 354 K and 368 K (ionizing electron energy is 50 eV)

На начальной стадии нагрева ион с $m/e=31$ (NHNH_2^+) имеет интенсивность в несколько раз большую интенсивности остальных ионов. Затем его интенсивность уменьшается с ростом температуры и времени и становится сначала сопоставимой, а затем существенно меньшей интенсивности иона C_6H_5^+ . Этот факт может свидетельствовать о разложении препарата уже на начальной стадии нагрева. Интересно отметить, что с увеличением температуры и продолжительности испарения препарата в масс-спектре появляются ионы с массой, превышающей молекулярную массу ГБСК (172 а.е.м.): ион $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSC}_6\text{H}_5^+$ (218 а.е.м.) и ион $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSO}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ (250 а.е.м.), причем относительная интенсивность последнего растет с ростом температуры.

Характер масс-спектров и тенденция их изменения с ростом температуры свидетельствуют о сложных процессах, протекающих в конден-

сированной фазе ГБСК при его нагревании и приводящих к частичному разложению препарата с выделением азота и синтезу новых соединений из продуктов разложения [4]. В результате газовая фаза представляет систему с изменяющимся сложным составом, содержащим несколько молекулярных форм.

При нагревании препарата 4-ГНБСК в эффузионной ячейке, начиная с 80 °С, выделялось большое количество N_2 , при этом интенсивность других ионных токов с $m/e>28$ была пренебрежимо мала. Длительное и медленное дальнейшее прогревание препарата привело к снижению интенсивности иона N_2^+ и при $T>115^\circ\text{C}$ азот прекратил выделяться. Дальнейшее увеличение температуры эффузионной ячейки показало, что начиная с $\sim 250^\circ\text{C}$ в масс-спектре появляются ионы с $m/e=44$ (CO_2^+), 64 (C_5H_4^+) и 76 (C_6H_4^+). Два последних иона имели малую интенсивность, которая продолжала снижаться при дальнейшем увеличении температуры вплоть до 460°C . В диапазоне температур 250°C - 450°C в масс-спектрах не было зарегистрировано ионов с $m/e>76$. После эксперимента в ячейке остались следы обугленного плава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ масс-спектров представителей нитрозамещенных метиловых эфиров бензолсульфокислоты показал отсутствие ионов с массой выше массы молекулярного иона. Масс-спектры свидетельствуют о том, что данные вещества переходят в газовую фазу конгруэнтно в виде мономерных молекул. Из сопоставления масс-спектров 2-МЭНБСК и 4-МЭНБСК установлен характер проявления орто-эффекта в нитрозамещенных метилового эфира бензолсульфоновой кислоты. Предложены схемы фрагментации эфиров при ионизации электронами.

ГБСК и 4-ГНБСК разлагаются при нагревании с выделением газа. Газовая фаза незамещенного гидразида представляет систему с изменяющимся сложным составом нескольких молекулярных форм, который зависит от температуры и времени. Введение электроноакцепторного заместителя NO_2 (4-ГНБСК) приводит к уменьшению термической устойчивости гидразида и углублению процессов разложения препарата при нагревании.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-00796a).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Riemenschneider W., Bolt H.M.** Esters Organic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. 2005.

2. Taylor G.E., Gosling M., Pearce A. // J. Chromatogr. 2006. A 1119. P. 231–237.
3. Сьютер Ч.М. Химия органических соединений серы. Ч. II. Ароматические сульфокислоты. Ч. III. Амиды сульфокислот и сульфоны. М.: Издатинлит. 1951. 675 с.; Suter Ch.M. The Organic Chemistry of Sulfur. Chapter II. Arensulfonic acids. Chapter III. Amides of sulfonic acids and sulfones. M.: Izdatinlit. 1951. P. 675 (in Russian).
4. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М.: Наука. 1980. 503 с.; Berlin A.A., Shutov F.A. Chemistry and technology of gas-filled high polymers. M.: Nauka. 1980. P. 503 (in Russian).
5. Поконова Ю.В., Страхов В.И. Новый справочник химика и технолога. Т. 3. Ч. 1: Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. С.-Пб: АНО НПО «Мир и Семья». 2002. 980 с.; Pokonova Yu.V., Strakhov V.I. New reference book for chemist and technologist. V.3. Chapter 1: Crudes and products of organic and inorganic substances industry. S.-Pb: ANO NPO «Mir i Semya». 2002. P. 980 (in Russian).
6. Giricheva N.I., Medvedeva Yu.S., Girichev G.V., Petrov V.M., Bardina A.V., Ivanov S.N. // J. Structural Chemistry. 2011. 22. P. 373–383.
7. Petrov V.M., Girichev G.V., Oberhammer H., Giricheva N.I., Bardina A.V., Petrova V.N., Ivanov S.N. // J. Mol. Struct. 2010. P. 97–103.
8. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Петров В.М., Иванов С.Н., Медведева Ю.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 22–25;
9. Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Петров В.М., Иванов С.Н., Медведева Ю.С. // Изв. Высш. Учебн. Завед. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 11. N 12. P. 22–25 (in Russian).
10. Гнедин Б.Г., Чумаков М.В., Иванов С.Н., Карманова Т.В. // ЖОХ. 1984. Т. 20. Вып. 3. С. 557–562; Gnedin B.G., Chumakov M.V., Ivanov S.N., Karmanova T.V. // Zhurn. Org. Khim. 1984. V. 20. N 3. P. 557–562 (in Russian).
11. Литвиненко Л.М., Дадали В.А., Савелова В.А., Кричевцева Т.И. // ЖОХ. 1964. Т. 64. С. 3730. Litvinenko L.M., Dadali V.A., Savelova V.A., Krichevtzeva T.I. // Zhurn. Obshch. Khim. 1964. V. 64. P. 3730 (in Russian).
12. Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1984. Вып. 2. С. 187–190; Girichev G.V., Utkin A.N., Revichev Yu.F. // Prib. Tekh. Eksp. 1984. N 2. P. 187–190 (in Russian).
13. Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1986. Вып. 4. С. 167–169; Girichev G.V., Shlykov S.A., Revichev Yu.F. // Prib. Tekh. Eksp. 1986. N 4. P. 167–169 (in Russian).
14. SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology).
15. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2003. 493 с.; Lebedev A.T. Mass-spectrometry in organic chemistry. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy. 2003. 493 p. (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра физики ИГХТУ,
кафедра физической химии ИвГУ

УДК 541.49: (546.74 + 547.7)

А.И. Лыткин, В.Э. Литвиненко*, О.Н. Крутова

ОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ КАДМИЯ, ЦИНКА, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С ДИЭТИЛЕНТРИАМИН – N, N, N', N'', N'''- ПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

*Костромской государственный университет)

e-mail: alytk@mail.ru

Методом потенциометрического титрования при температуре 298,15K и значениях ионной силы 0.2; 0.5; 1.0 (KNO₃) определены состав и устойчивость координационных соединений ионов цинка, никеля и кобальта с диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусной кислотой в водном растворе. Проведено сравнение полученных результатов с литературными. Установлено, что ионы Ni²⁺ образуют с диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусной кислотой более прочные комплексы, чем ионы Zn²⁺, что соответствует традиционному ряду Ирвинга-Уильямса.

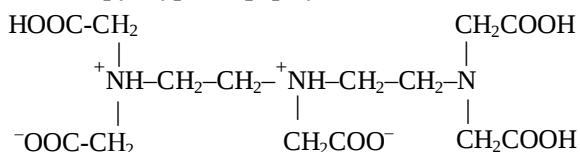
Ключевые слова: диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусная кислота, константы устойчивости, координационные соединения, комплексон, растворы

Диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусная кислота (ДТПА, Dtpa) потенциально восьмидентатный лиганд, благодаря чему обладает

высокой комплексообразующей способностью. Повышенная устойчивость комплексов ДТПА делает весьма перспективным применение этого

комплексона. Металлохелатные комплексы ДТПА хорошо растворимы в воде и быстро выводятся из организма. Комплексы никеля, железа, меди, молибдена и марганца с ДТПА увеличивают содержание микроэлементов в растениях.

Структурная формула ДТПА:



показывает, что ДТПА (H₅D) является пятиосновой кислотой.

Процессы комплексообразования ионов кадмия, цинка, никеля и кобальта с диэтилен-триамин-*N,N,N',N'',N'''*-пентауксусной кислотой (ДТПА, H₅L) исследовались рядом авторов [1-15].

Результаты этих работ [1-6, 8-15] приведены в табл. 1. Найденные величины констант устойчивости комплексонов существенно различаются между собой и требуют уточнения. Кроме того, все исследования выполнены при единственном значении ионной силы, в некоторых работах отсутствуют условия проведения опыта, а образование протонированных комплексов не учитывалось. Влияние ионной силы на комплексообразование не рассматривалось. Отсутствие информации о концентрационной зависимости констант устойчивости обусловило необходимость экспериментального определения величин lgK при нескольких значениях ионной силы и строгого расчета термодинамических констант устойчивости ионов кадмия, цинка, никеля и кобальта с диэтилен-триамин-*N,N,N',N'',N'''*-пентауксусной кислотой.

Таблица 1

Литературные данные величин lgK реакций комплексообразования ДТПА
Table 1. Literature data on the lgK values for reactions of a complexation of diethylenetriamine- *N,N,N',N'',N'''*-pentaacetic acid (DTPA)

Метод	T, K	I	lg K (CdL ³⁻)	lg K(CdHL ²⁻)	Ссылка
Потенциометрия	293.15	0.1 (KCl)	18.93	12.48	[8]
Потенциометрия	295.15	0.1 (KNO ₃)	18.90	12.70	[14]
Потенциометрия	293.5	0.1 (KCl)	19.31	12.75	[2]
Потенциометрия	293.15	0.1 (KNO ₃)	19.00	—	[15]
Спектроскопия	293.15	—	19.10	—	[12]
Потенциометрия	298.15	—	18.90	—	[13]
Вольтамперометрия	298.15	0.2 (KClO ₄)	18.80	—	[1]
Потенциометрия	310.15	0.15 (NaCl)	17.03	—	[6]
Вольтамперометрия	298.15	0.1 (KNO ₃)	17.85	—	[10]
			lg K (NiL ³⁻)	lg K(NiHL ²⁻)	
Потенциометрия	293.15	0.1 (NaClO ₄)	20.20		[9]
Потенциометрия	293.15	0.01	20.23		[2]
Потенциометрия	298.15	0.1 (KNO ₃)	20.20		[3]
			lg K (ZnL ³⁻)	lg K(ZnHL ²⁻)	
Вольтамперометрия	298.15	0.1 (KNO ₃)	18.61		[4]
Потенциометрия	310.15	0.15 (NaCl)	17.45		[5]
Потенциометрия	298.15	0.1 (KNO ₃)	18.8		[11]
Спектрофотометрия	293.15	0.1(KNO ₃)	18.73		[1]
			lg K (CoL ³⁻)	lg K(CoHL ²⁻)	
Спектрофотометрия	293.15	0.5 (KNO ₃)	18.44 ± 0.02	11.89	[1]
Потенциометрия	293.15	1.0 (KNO ₃)	17.43 ± 0.04	13.43	[2]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы устойчивости координационных соединений определяли потенциометрическим методом с использованием электродной пары, состоящей из хлорсеребряного и стеклянного электродов. Потенциометрические измерения проводили с помощью иономера И-160. Для проведения потенциометрического титрования точные навески диэтилен-триамин-*N,N,N',N'',N'''*-пентауксусной кислоты, нитратов калия и соответствующих металлов растворяли в калиброван-

ной колбе. В работе использовался препарат диэтилен-триамин – *N, N, N', N'', N'''*- пентауксусной кислоты, синтезированный в ВНИИ ИРЕА (г. Москва). Содержание основного вещества в ДТПА по результатам потенциометрического титрования составило 99,88 ± 0,20%. Растворы нитратов кадмия, цинка, никеля, кобальта (II) готовились из перекристаллизованных препаратов марки «х.ч.». Концентрацию металлов (II) в растворе определяли комплексонометрическим методом. В качестве фонового электролита использовался перекристаллизованный нитрат калия марки «ч.д.а.».

Рабочий раствор объемом 19,97 мл помещали в термостатированную ячейку. Температура в ячейке поддерживалась термостатом УТ-8 на уровне $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Каждый раз после добавления очередной порции титранта (0,1 М раствора гидроксида калия) измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электрода. Равновесие считалось установившимся, если значение ЭДС не изменялось в пределах 0,001 В в течение 5 мин.

Перед началом работы проводили калибровку стеклянного электрода по серии стандартных растворов азотной кислоты. Для их приготовления в калиброванную колбу отбирали определенные объемы раствора HNO_3 с точной концентрацией ($C=0,1008$ моль/л), добавляли необходимое для создания ионной силы (0,2 0,5; 1,0) количество нитрата калия. ЭДС растворов измеряли при 298,15 К и использовали для нахождения величин $E^0_{\text{каж}}$ и $\text{tg}\alpha$ по методу наименьших квадратов. По значениям ЭДС, полученным в ходе потенциометрического титрования, рассчитывали pC_{H^+} растворов по уравнению:

$$pC_{\text{H}^+} = (E^0_{\text{каж}} - E) / \text{tg}\alpha,$$

где $E^0_{\text{каж}} = 0,3914 \pm 0,0004$, $\text{tg}\alpha = 0,0590 \pm 0,0004$.

Потенциометрическое титрование прово-

дили при соотношении $\text{Me}^{2+}:\text{H}_5\text{L} = 1:1$ и $1:2$ и начальных концентрациях $\sim 0,01$ моль/л.

Для каждого металла выполняли по четыре параллельных опыта. Методика проведения эксперимента описана в [16].

Математическую обработку экспериментальных данных проводили по универсальной программе «РНМЕТР», предназначенной для расчета равновесий с произвольным числом реакций в растворе, алгоритм которой приведен в [17].

При обработке кривых титрования для исследуемых систем предполагали протекание процессов кислотно-основного взаимодействия (1-5); взаимодействия Me^{2+} с продуктами кислотной диссоциации кислоты (6, 7) и с гидроксид-ионом (8); диссоциации воды (9).

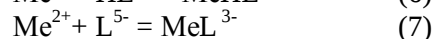
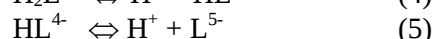
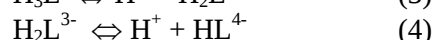
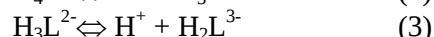
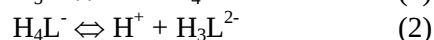
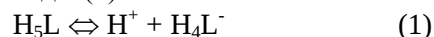


Таблица 2

Зависимость констант устойчивости комплексов Me^{2+} с ДТПА при 298,15К от ионной силы раствора
Table 2. Dependence of stability constants of complexes of Me^{2+} with DTPA at 298.15K on ionic strength of solution

Состав комплекса		Ионная сила I			
		0,2	0,5	1,0	0
ZnL^{2-}	1:1	15,25±0,02	15,25±0,03	15,28±0,03	17,72±0,22
	1:2	15,21±0,03	15,26±0,03	15,27±0,04	
	средневзвешенное	15,27±0,02	15,26±0,03	15,28±0,08	
ZnHL^-	1:1	9,97±0,02	9,92±0,03	9,95±0,01	11,81±0,20
	1:2	9,86±0,04	9,89±0,02	9,94±0,03	
	средневзвешенное	9,87±0,02	9,91±0,02	9,95±0,02	
CoL^{2-}	1:1	16,74±0,02	16,38±0,02	16,65±0,02	19,28±0,13
	1:2	16,71±0,03	16,39±0,03	16,69±0,02	
	средневзвешенное	16,73±0,02	16,39±0,02	16,67±0,01	
CoHL^-	1:1	9,73±0,01	9,75±0,03	9,70±0,01	11,69±0,27
	1:2	9,70±0,01	9,80±0,03	9,73±0,02	
	средневзвешенное	9,70±0,01	9,78±0,02	9,70±0,01	
NiL^{2-}	1:1	15,79±0,04	15,26±0,02	15,75±0,03	18,01±0,24
	1:2	15,76±0,03	15,26±0,02	15,78±0,05	
	средневзвешенное	15,78±0,03	15,26±0,01	15,77±0,03	
NiHL^-	1:1	10,29±0,02	10,06±0,02	10,27±0,03	12,16±0,01
	1:2	10,29±0,04	10,07±0,03	10,26±0,03	
	средневзвешенное	10,29±0,02	10,07±0,02	10,27±0,02	
CdL^{2-}	1:1	19,93±0,01	20,23±0,03	21,25±0,04	21,99±0,04
	1:2	20,01±0,02	20,31±0,05	21,40±0,02	
	средневзвешенное	19,95±0,01	20,25±0,03	21,37±0,02	
CdHL^-	1:1	13,01±0,01	13,36±0,04	14,00±0,02	14,73±0,17
	1:2	13,02±0,02	13,40±0,05	14,03±0,03	
	средневзвешенное	13,01±0,01	13,38±0,03	14,01±0,02	

Значения констант ступенчатой диссоциации диэтилентриамин- N,N,N',N'',N''' -пентауксусной кислоты взяты в работе [7]. Константы гидролиза ионов кадмия, цинка, никеля и кобальта взяты из работы [18]. Результаты расчетов свидетельствуют об образовании в растворе мономерных и протонированных комплексов. Средневзвешенные значения логарифмов констант устойчивости образующихся комплексов приведены в табл. 2. Погрешность определяли как стандартное среднеквадратичное отклонение с учетом критерия Стюдента при доверительной вероятности 0.95 для каждой серии параллельных измерений.

Величины термодинамических констант устойчивости комплексонатов (табл. 2) были рассчитаны экстраполяцией данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [19]:

$$\lg K - A\Delta z^2 I^{1/2} / (1 + 1.6 I^{1/2}) = \lg K^\circ + bI, \quad (10)$$

где $\lg K$ и $\lg K^\circ$ – соответственно логарифмы концентрационных и термодинамических констант устойчивости; Δz^2 – разность квадратов зарядов ионов; A – константа Дебая; I – ионная сила раствора; b – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и ряд других эффектов [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение состава и констант устойчивости образующихся комплексов проводили путем обработки кривых титрования (рисунок) с использованием программы «РНМЕТР» [17]. Система описывалась адекватно и однозначно в предположении существования в условиях эксперимента частиц MeHL^{2-} и MeL^{3-} в первой буферной области в интервале pH от 1,8 до 5,3. При pH менее 3 доминирующей является MeHL^{2-} , а при pH более 4.5 преобладает комплексная частица MeL^{3-} . Осадки в данной системе не образовывались. Отклонения расчетных значений pH от экспериментальных во всем исследуемом интервале были знакопеременными и не превышали допустимых значений.

Как видно из табл. 2, значения констант устойчивости комплексов MeHL^{2-} и MeL^{3-} , полученные из разных соотношений, удовлетворительно согласуются, что говорит о надежности полученных величин. Сравнение полученных и литературных значений констант показывает на их некоторое различие (особенно для ионов никеля и кобальта), что, вероятно, объясняется отсутствием в предыдущих исследованиях учета всех максимально возможных сопутствующих и побочных процессов, а также различием в методике,

условиях эксперимента и расчета. Полученные результаты показывают, ионы Ni^{2+} образуют с анионом ДТПА, более прочные комплексы, чем Zn^{2+} , но менее прочные, чем Co^{2+} , что не совсем соответствует традиционному ряду Ирвинга – Уильямса ($\text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$). Вместе с тем, для протонированных комплексов этот ряд сохраняется. Резкое уменьшение устойчивости при образовании протонированных комплексов указывает на то, что при протонировании комплекса происходит ослабление связи металл-азот и в координации, вероятно, участвует лишь карбоксильная группа. При этом присоединение первого протона к молекуле комплексоната приводит к размыканию соответствующего глицинатного цикла с понижением дентатности лиганда, а вместо протонированной ацетатной группы в координационную сферу металла входят молекулы воды. Характерно, что разность между величинами констант комплекса состава 1:1 (MeL) и протонированного комплекса (MeHL) для всех исследуемых металлов составляет, примерно, 6 логарифмических единиц, что соответствует однотипности химической связи в этих соединениях.

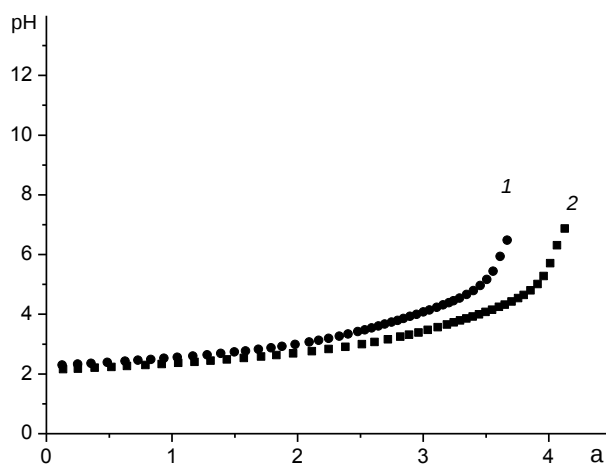


Рис. Кривая потенциометрического титрования раствора ДТПА раствором КОН в присутствии Cd^{2+} при соотношении Cd^{2+} : ДТПА = 1:1. $I=1.0$ (KNO_3) (1) и Cd^{2+} : ДТПА = 1:2. $I=1.0$ (KNO_3) (2) $T=298.15\text{K}$; а – количество молей КОН, добавленных на 1 моль ДТПА в растворе

Fig. Curve of potentiometric titration in system Cd^{2+} - DTPA: Cd^{2+} : DTPA = 1:1; (1) and Cd^{2+} : DTPA = 1:2 (2); а – values of mol of KOH added on 1 mol of DTPA

Найденные значения констант устойчивости позволяют выполнять строгие термодинамические расчеты равновесий этого комплексона, как в солевых растворах, так и при стандартных условиях. Полученные константы устойчивости, в частности, могут быть использованы для надежной интерпретации результатов калориметрических исследований процессов комплексообразования.

вания с участием диэтилентриамин-*N,N,N',N'',N'''*-пентауксусной кислоты.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № П964/20.08.2009)

ЛИТЕРАТУРА

1. Крумина В.Т., Астахов К.В., Барков С.А., Корнев В.Н. // ЖФХ. 1968. Т. 42. № 10. С. 2524-2529;
Krumina V.T., Astakhov K.V., Barkov S.A., Kornev V.N. // Zhurn. Phys. Khim. 1968. V. 42. N 10. P. 2524-2529 (in Russian).
2. Anderegg G., Nageli P., Muller F., Scharzenbach G. // Helv. Chim. Acta. 1959. V. 42. P. 827.
3. Chaberek F., Frost A., Doran M., Bicknell N. // Inorg. J. Nucl. Chem. 1956. V. 11. P. 184.
4. Crooks W. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 2170.
5. Duffield I., May P., Williams D. // Inorg. Biochem. 1984. V. 20. P. 199.
6. Doi K., Tanaka M. // Anal. Chim. Acta. 1974. V. 71. P. 464.
7. Delgado R., Figueira M., Quintino S. // Talanta. 1997. V. 45. P. 451.
8. Edward J. Durham and Daniel P. Ryskiewicz The acid dissociation constants of diethylenetriaminepentaacetic acid and stability constants of some of its metal chelates. Contribution from the Nichols Laboratory. New York University. March 26. 1958. P. 612.
9. Kumar K., Nigam P. // Indian J. Chem. 1979. V. 18 A. P. 247.
10. Letkeman P., Westmore J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. P. 480.
11. Mehdi S., Budesinskiy B. // Coord. Chem. 1974. V. 3. P. 287.
12. Majer I., Springer V., Kopecka B. // Chem. Zvesti. 1966. V. 20. N 6. P. 414-422.
13. Majer I., Jokl V., Dvorakova E., Jurcova M. // Chem. Zvesti. 1968. V. 22. N 6. P. 415-422.
14. Chaberek S., Frost A., Doran M., Bicknell N. Interaction of some divalent metal ions with diethylenetriaminepentaacetic acid. Eastern Research Laboratory. The Dow Chemical Company, Framingham. Mass. 28 August 1958. P. 215.
15. Holloway J., Reilly C. // Anal. Chem. 1960. V. 32. P. 249.
16. Гридчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э., Лыткин А.И., Никольский В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 50. Вып. 10. С. 32-34;
Gridchin S.N., Tukumova N.V., Litvinenko V.E., Lytkin A.I., Nikolskiy V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 50. N 10. P. 32-34. (in Russian).
17. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10;
Borodin V.A., Kozlovskiy E.V., Vasil'ev V.P. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1986. V. 31. N 1. P. 10. (in Russian).
18. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. С. 192;
Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. M.: Atomizdat. 1979. P. 192 (in Russian).
19. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. Школа. 1982. С. 320;
Vasil'ev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. M.: Vyssh. Shkola. 1982. P. 320. (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра аналитической химии

А.М. Гасаналиев, П.А. Ахмедова, Б.Ю. Гаматаева, П.А. Хизриева

**ТОПОЛОГИЯ И ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ $K, Ca, Ba/F, WO_4$.
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $K_2WO_4-BaF_2-CaF_2$**

(Дагестанский государственный педагогический университет)
e-mail: amalaev00@mail.ru

С использованием программного комплекса «Дифференциация многокомпонентных систем на ЭВМ» с учетом выявленной внутренней секущей проведена дифференциация четверной взаимной системы $K, Ca, Ba/F, WO_4$, в ходе которой выявлены ее стабильные фазовые комплексы. Впервые комплексом методов физико-химического анализа: дифференциально-термического (ДТА), визуально-политермического (ВПА), рентгенофазового (РФА) и привлечением проекционно-термографического метода (ПТГМ) изучена трехкомпонентная система $K_2WO_4-BaF_2-CaF_2$, являющаяся стабильным секущим комплексом данной четверной взаимной системы, определены температуры и координаты неинвариантных точек.

Ключевые слова: дифференциация, стабильный и метастабильный комплекс, фазовый единичный блок, стабильный секущий комплекс, априорный прогноз, термический анализ

Многокомпонентные системы являются основой при создании новых материалов. Особый интерес представляют равновесные области системы, являющиеся базой для дизайна материалов с регламентируемыми свойствами. Исследование же многокомпонентных взаимных систем позволяет манипулировать в широком диапазоне температур и составов химическими реакциями обмена и комплексообразования [1-4]. Для упрощения процесса экспериментального изучения взаимных многокомпонентных систем (МКС) необходимо провести тщательное теоретическое исследование, заключающееся в выборе n-мерного политопа составов, ее дифференциации, выявлении стабильного и метастабильного комплексов, выводе уравнений химических реакций обмена и комплексообразования и др. [4-8].

С этой целью нами проведено теоретическое исследование четверной взаимной системы $K, Ca, Ba/F, WO_4$, с последующим экспериментальным изучением ее стабильного комплекса $K_2WO_4-BaF_2-CaF_2$. Для дифференциации исходной системы использована разработанная нами программа «Дифференциация многокомпонентных систем на ЭВМ».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились методами ДТА, ВПА [9,10] с использованием (проекционно-термографического метода (ПТГМ) [11], в платиновых тиглях, измерителем температуры служили Pt-Pt/Rh-термопары. Для записи кривых ДТА применялась установка на базе электронного автоматического потенциометра КСП-4 с усилите-

лем напряжения F-116. Градуировка установки проведена по температурам фазовых переходов индивидуальных солей и их эвтектических смесей, рекомендованных в работе [12]. Рентгенофазовый анализ исходных солей и образующихся соединений проводился на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение CuK_{α} , $\lambda=0,154$ нм, никелевый фильтр) [13, 14]. Образцы для РФА отжигались при температуре 630°C в течение 60 ч с последующей закалкой. Пределы измерения $2 \cdot 10^8$ имп/с, постоянная времени 2, $I=15$ мА, $U=30$ кВ. Идентификация фазовых составов проводилась по таблицам Гиллера [15] и картотеки ASTM [16]. Точность рентгенофазовых исследований 0,1 масс. %.

Все соли использованы в работе квалификации не ниже «х.ч.». Составы выражены в мольных процентах, а температуры – в шкале Цельсия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Топология и дифференциация четверной взаимной системы $K, Ca, Ba/F, WO_4$. С использованием методологии, приведенной в [17,18], нами проведен теоретический анализ на наличие внутренних секущих в данной взаимной системе, в ходе которого выявлено секущее $CaF_2-K_2Ba(WO_4)_2$. Для проверки адекватности данной методики проведен расчет внутренней секущей с использованием методики, приведенной в работе [8], на основании совпадений полученных результатов сделан вывод о правомерности метода. Реализуемость ее подтверждено РФА [4]. Введением обозначенной секущей в матрицу смежности системы $K, Ca, Ba/F, WO_4$ с использованием программного комплекса «Дифференциация много-

чие взаимосвязи обозначается индексом «0», отсутствие – индексом «1».

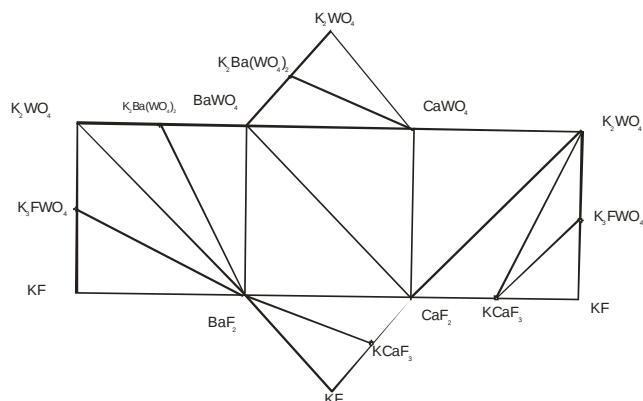


Fig. 4. The diagram of compositions of three-componental system $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2$, where x , $\rightarrow$, Δ , $\blacktriangle$ - eutectics and peritectics realized in double and threefold systems, E, R - designations of threefold eutectics and peritectics

[illegible]

The diagram is a phase diagram for the $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-K}_2\text{WO}_4$ system. The vertical axis represents temperature $t, ^\circ\text{C}$, ranging from 700 to 950. The horizontal axis represents composition in mol. %, ranging from 0 to 100. The diagram shows several phase regions and reaction lines. Key features include:

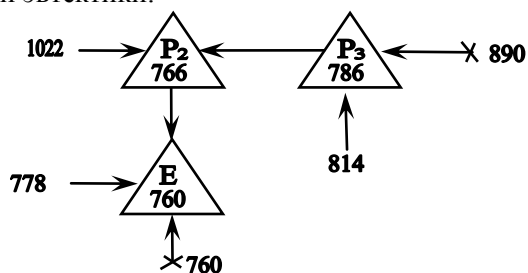
- A liquidus line (labeled $\mathcal{K}$) starting at 954°C (100% K_2WO_4) and decreasing to a eutectic point at approximately 766°C (60% CaF_2).
- A solidus line (labeled $\mathcal{K} + \text{CaF}_2$) starting at 954°C and decreasing to the same eutectic point.
- A phase region labeled $\mathcal{K} + \text{CaF}_2 + \text{BaF}_2$ exists between the liquidus and solidus lines.
- A phase region labeled $\mathcal{K} + \text{CaF}_2 + \text{K}_2\text{WO}_4$ exists above the liquidus line.
- A phase region labeled $\mathcal{K} + \text{CaF}_2 + \text{BaWO}_4$ exists between the solidus and liquidus lines.
- A phase region labeled $\text{CaF}_2 + \text{BaF}_2 + \text{BaWO}_4$ exists below the eutectic point.
- A phase region labeled $\text{CaF}_2 + \text{K}_2\text{WO}_4 + \text{BaWO}_4$ exists below the eutectic point.
- Key temperature points are marked: 954, 890, 786, 766, and 750.
- Key composition points are marked: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, and 100.

Файл					
Результат					
	F	WO4	F2	(WO)2	F3
K	1,6,7,9;				
Ba		2,3,4,5,9;	1,2,4,5,6,7,8;		
Ca		2,3,4,5,8;	2,3,4,5,6,8,9;		
K2Ba				2,3,4,5,7,8,9;	
Kca					1,4,6,7,8,9;
K3F					
K2		3,4,5,6,7,8,9;			

В матрице взаимосвязь между компонентами обозначается индексом «1», ее отсутствие – индексом «0». Для выявления метастабильного комплекса системы индексы меняются, т.е. нали-

Термический анализ системы K_2WO_4 – BaF_2 – CaF_2 . Система K_2WO_4 – BaF_2 – CaF_2 является стабильным секущим комплексом четверной взаимной системы $K, Ca, Ba // F, WO_4$, выявленным в ходе ее дифференциации. Топологический анализ

данной системы с использованием метода априорного прогноза фазового комплекса показывает наличие трех невариантных точек: двух перитектик и эвтектики.



С целью подтверждения данного прогноза нами для исследования выбраны рациональные с позиции ПТГМ политермические разрезы DF (D – 35% CaF_2 + 65% BaF_2 , F – 35% CaF_2 + 65% K_2WO_4) и KL (K – 50% K_2WO_4 + 50% BaF_2 , L – 50% BaF_2 + 50% CaF_2), в полях кристаллизации тугоплавких компонентов CaF_2 и BaF_2 , которые дают наибольшую информацию о кристаллизующихся фазах (рис. 4).

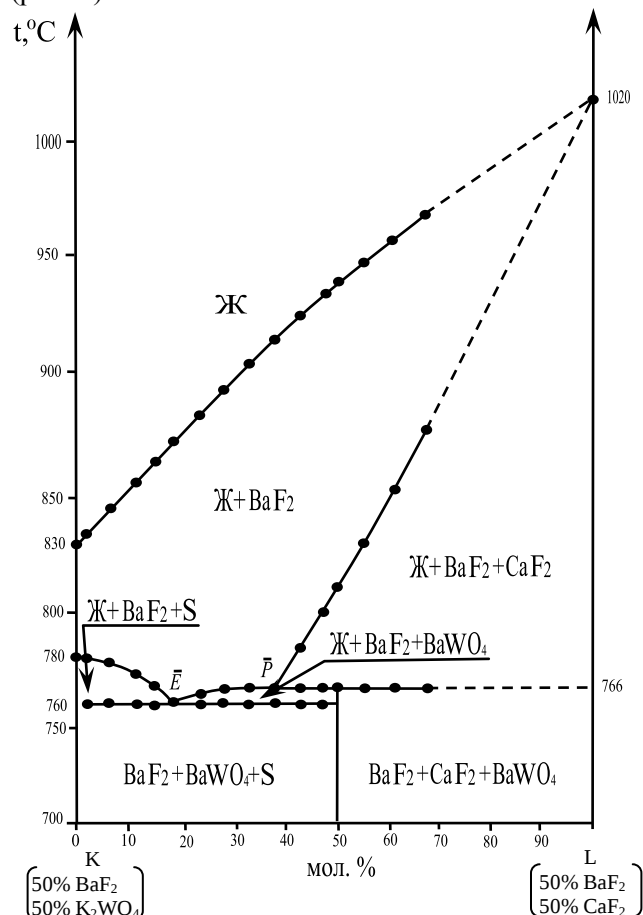


Рис. 6. Диаграмма состояния политермического разреза K-L системы $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2$, где S- $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$
Fig. 6. The state diagram of polythermal cut K-L of system $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{BaF}_2 - \text{CaF}_2$, where S- $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$

Изучением ДТА составов политермического разреза DF (рис. 5) до пересечения моно-

риантной линии совместной кристаллизации $\text{BaF}_2 + \text{CaF}_2$ выявлены фигуративные точки $\bar{P}_1^\Delta$, $\bar{P}_2^\Delta$, являющиеся проекциями тройных невариантных точек на исследуемое сечение с вершины фторида кальция ($\bar{P}_1^\Delta$, $\bar{P}_2^\Delta$). Изучением политермического разреза KL (рис. 6) выявлены фигуративные точки $\bar{E}^\Delta$, $\bar{P}_1^\Delta$ являющиеся проекциями тройных невариантных составов с вершины фторида бария.

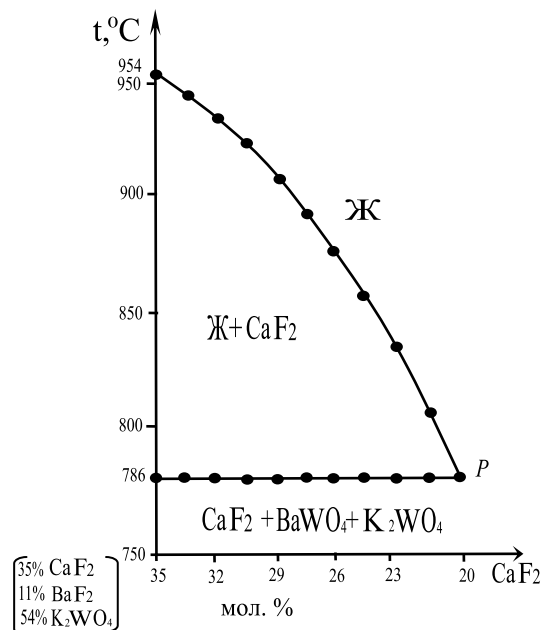


Рис. 7. Диаграмма состояния лучевого разреза, $\text{CaF}_2 \rightarrow \bar{P}_2^\Delta \rightarrow P_2^\Delta$
Fig. 7. The state diagram of radial cut $\text{CaF}_2 \rightarrow \bar{P}_2^\Delta \rightarrow P_2^\Delta$

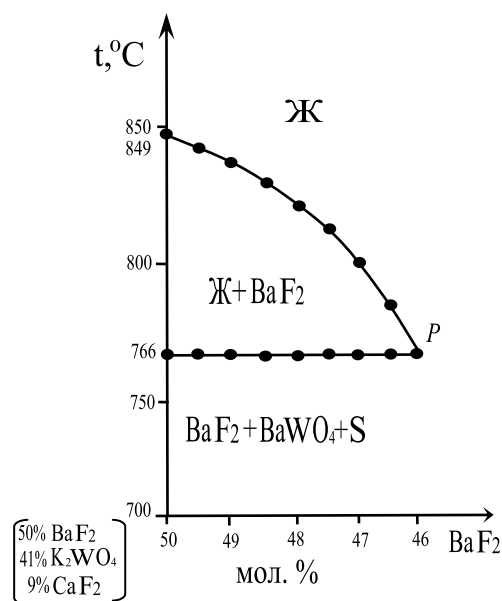


Рис. 8. Диаграмма состояния лучевого разреза $\text{BaF}_2 \rightarrow \bar{E}^\Delta \rightarrow E^\Delta$
Fig. 8. The state diagram of radial cut $\text{BaF}_2 \rightarrow \bar{E}^\Delta \rightarrow E^\Delta$

Составы эвтектики $\bar{E}^{\Delta}$ и перитектики P_2^{Δ} определены изучением ДТА составов политермических разрезов $\text{BaF}_2 - \bar{E}^{\Delta} - E^{\Delta}$, $\text{CaF}_2 - \bar{P}_2^{\Delta} - P_2^{\Delta}$ (рис. 7, 8). Местоположение перитектического невариантного состава P_1^{Δ} определен по пересечению лучей, исходящих из вершин фторида бария и фторида кальция. Составы и температуры выявленных невариантных точек представлены в таблице.

Соединение $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$, являющееся одним из продуктов реакции обмена во взаимной системе $\text{K}, \text{Ba}/\text{F}, \text{WO}_4$: $2\text{K}_3\text{FWO}_4 + 4\text{BaWO}_4 \rightarrow 3\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2 + \text{BaF}_2$, подтверждено РФА (рис. 9) и имеет свое поле кристаллизации в плоскости треугольника составов K_2WO_4 - BaF_2 - CaF_2 .

Таблица
Характеристика НВТ системы K_2WO_4 - BaF_2 - CaF_2
Table Parameters of NBT for system K_2WO_4 - BaF_2 - CaF_2

Характер НВТ	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Состав, мол. %			Кристаллизующиеся фазы
		1	2	3	
E^{Δ}	760	44,5	46	9,5	BaF_2 , BaWO_4 , S
P_1^{Δ}	766	44	27	29	CaF_2 , BaF_2 , BaWO_4
P_2^{Δ}	786	64	13		CaF_2 , K_2WO_4 , BaWO_4

Примечание: S - соединение $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$

Note: S- compound $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$

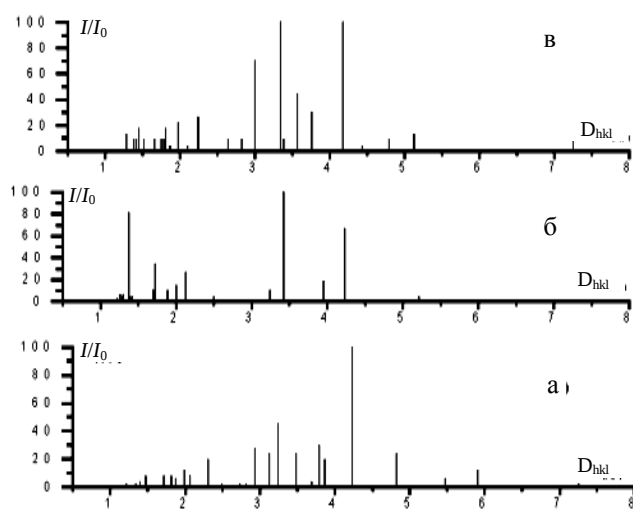


Рис. 9. Штрихрентенограммы а) K_2WO_4 , б) BaWO_4 , в) $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$

Fig. 9. Dash X-ray pattern а) K_2WO_4 , б) BaWO_4 , в) $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$

ЛИТЕРАТУРА

1. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.: АН СССР. 1940. С. 360;
Kurnakov N.S. Introduction in the physical and chemical analysis. M.: Academy of Sciences of the USSR. 1940. P. 360. (in Russian).
2. Радищев В.П. Многокомпонентные системы. М.: АН СССР. 1964. 502 с.;
Radishchev V.P. Multicomponent systems. M.: Academy of Sciences of the USSR. 1964. 502 c. (in Russian).
3. Гасаналиев А.М., Гаркушин И.К., Дибиров М.А., Трунин А.С. Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала: ДГПУ. 1991. 180 с.;
Gasanaliev A.M., Garkushin I.K., Dibirov M.A., Trunin A.S. Application of fusions in modern science and technology. Makhachkala: DGPU. 1991. 180 c.
4. Ахмедова П.А. Фторид-вольфраматный обмен в многокомпонентной системе $\text{Li}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Ba}/\text{F}, \text{WO}_4$. Дис. ... к.х.н. Махачкала: ДГПУ. 2002. 147 с.;
Akhmedova P.A. Fluoride-tungstate exchange in multicomponent system $\text{Li}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Ba}/\text{F}, \text{WO}_4$. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Makhachkala: DGPU. 2002. 147 c. (in Russian).
5. Мифтахов Т.Т. Исследование взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}/\text{F}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$. Автореф. ... к.х.н. Краснодар: Куб. ПИ. 1980. 14 с.;
Miftakhov T.T. Interaction research in five-component mutual system $\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}/\text{F}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Krasnodar: KPI. 1980. 14 c. (in Russian).
6. Хитрова Л.М. Исследование пятерной взаимной системы из фторидов, хлоридов и молибдатов калия, кальция и бария. Автореф. ... к.х.н. Воронеж: ВГМИ КПИ. 1982. 23 с.;
Khitrova L.M. Research of quintuple mutual system from fluorides, chlorides and molybdates of potassium, calcium and barium. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Voronezh: VGMI and KPI. 1982. 23 c. (in Russian).
7. Гасаналиев А.М. Топология, обмен и комплексообразование в многокомпонентных солевых системах: Дис. ... д.х.н. Ташкент: Ташкентский ГТУ. 1990. 477 с.
Gasanaliev A.M. Topology, exchange and complex formation in multicomponent salt systems: Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Tashkent. 1990. 477 c. (in Russian).
8. Трунин А.С. // Журн. прикладн. химии. 1982. 12 с. Деп. в ВИНТИ. 17. 02.82. № 707-82;
Trunin A.S. // Zhurn. Prikladnoy. Khimii. L. 1982. 12 p. Dep.in VINITI 17.02. 82. N 707-82.
9. Берг Л. Введение в термографию. М.: Наука. 1969. 395 с.;
Berg L. Introduction in thermography. M.: Nauka. 1969. 395 c. (in Russian).
10. Уэндланд У. Термические методы анализа. Пер. с англ. / Под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир. 1978. 526 с.;
Wendland U. Thermal methods of the analysis. Ed. Stepanov V.A., Bershtein V.A. M.: Mir. 1978. 526 c. (in Russian).
11. Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Дис. ... к.х.н. Куйбышев: КПИ. 1977. 207 с.;
Kosmyinin A.S. Projective and thermographic method of research of heterogeneous equilibria in the condensed multicomponent systems. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Kuibyshev: KPTI. 1977. 207 c. (in Russian).
12. Трунов В.К., Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. доп. и перераб. М.: МГУ. 1976. 232 с.;
Trunov V.K., Kovba L.M. X-ray phase analysis. M.: MSU. 1976. 232 c. (in Russian).
13. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара: СГТУ. 1996. 270 с.;

- Egunov V.P.** Introduction in the thermal analysis. Samara: SSTU. 1996. 270 p. (in Russian).
14. **Миркин Л.И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматит. 1961. С. 863;
Mirkin L.I. Handbook on the X-ray diffraction analysis of polycrystals. M.: Fizmatits. 1961. P. 863 (in Russian).
 15. **Гиллер Р.А.** Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра. 1966. Т. 2. 362 с.;
Giller R.A. Tables of interplanar distances. M.: Nedra. 1966. V.2. 362 c. (in Russian).
 16. Index PauderDifreccionFili, ASTM. N-York. Pennsylvania. 1975.
 17. **Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю.** // Журн. неорганич. хим. 2012. Т. 56. № 2. С. 274-283.
Gasanaliev A.M., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2012. T. 56. N 2. C. 274-283 (in Russian).
 18. **Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю.** Методология выявления скрытых секущих во взаимных многокомпонентных системах (МКС) и расчета термодинамических свойств бинарных соединений. М. 20 с. Деп.в ВНИИТИ 1.06.2010. № 328-В-2010.
Gasanaliyev A.M., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu. Methodology of identification of the hidden secants in mutual multicomponent systems (ISS) and calculation of thermodynamic properties of binary connections. M. 20 s. N. 328-В-2010
 19. **Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А.** Дифференциация многокомпонентных систем. М.: ООО «Е-полиграф». 2011. 150 с.;
Gasanaliev A.M., Akhmedova P.A. Differentiation of multicomponent systems. M.: JSC E-poligraf. 2011. 150 c. (in Russian).
 20. **Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю., Шихиев Ф.Ш.** Свид-во о гос. регистрации программы для IBM "Дифференциация многокомпонентных систем на ЭВМ". № гос. регистрации - 2011614658 от 10 июня 2011;
Gasanaliev A.M., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu. Shikhiev F.SH. Certificate on the state registration of the program for IBM "Differentiation of Multicomponent Systems on the COMPUTER" N state.registration - 2011614658 of June 10, 2011. (in Russian).
 21. **Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Гасаналиева П.Н., Ахмедова П.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 9. С. 108-112;
Gamatayeva B.Yu., Gasanaliev A.M., Gasanalieva P.N., Akhmedova P.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. T. 51. N 9. P. 108-112 (in Russian).

НИИ общей и неорганической химии

УДК 541.49:544.42+547.749+546.27

Е.В. Румянцев, С.Н. Алёшин

ГИДРОЛИЗ И ДЕСТРУКЦИЯ БОРФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСА ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

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

Изучена кинетическая устойчивость борфторидного комплекса сульфозамещенного дипирролилметена (Vodipy) к действию щелочи в водных растворах. Скорость разрушения Vodipy увеличивается с ростом pH раствора. Первой стадией деструктивного распада является щелочной гидролиз координационного центра комплекса. На следующей стадии происходит распад аниона лиганда до монопиррольных продуктов.

Ключевые слова: борфторидный комплекс, дипирролилметен, щелочные растворы, кинетика, гидролиз, деструкция

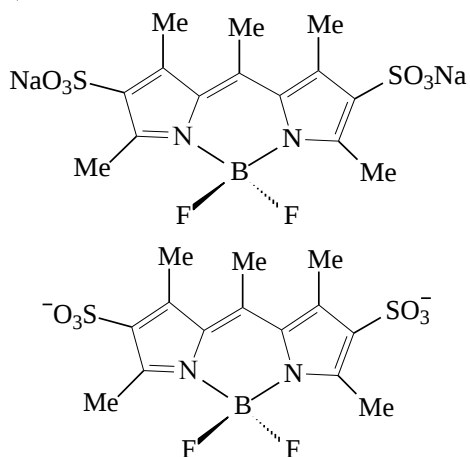
Борфторидные комплексы дипирролилметенов (Vodipy) и их разнообразные производные ввиду уникальных спектральных и фотофизических свойств в настоящее время рассматриваются как перспективные компоненты функциональных материалов для различных практических приложений [1–3]. Внедрение комплексов в неорганические, органические и смешанные полимерные

матрицы за счет физической или химической (ковалентной) иммобилизации позволяет существенно увеличить их устойчивость к различным физико-химическим воздействиям [4, 5]. Это, в свою очередь, повышает срок эксплуатации материалов. В работе [6] обоснована стратегия получения и использования гибридных материалов, содержащих дипирролилметеновые люминофоры, для

решения практических задач. В этой связи большое практическое значение приобретают количественные характеристики устойчивости индивидуальных Bodipy к действию компонентов реакционных смесей, из которых формируются гибридные материалы.

Bodipy, в отличие от комплексов дипирролилметенов с *d*- и *f*-элементами, являются крайне устойчивыми к реакциям сольволитической диссоциации. Методы получения мезо- и наноразмерных гибридных материалов, содержащих Bodipy, на основе распространенной золь-гель технологии, базируются на реакциях кислотного или щелочного катализа [6]. Варьирование условий синтеза позволяет получать материалы различной механической прочности (пленки, порошки, волокна, монолитные блоки и др.) в зависимости от преследуемых задач. Протолитическая и сольвопротолитическая диссоциация (устойчивость в кислых средах) ковалентных комплексов Bodipy происходит при действии растворов сильных кислот с образованием протонированных лигандов [7]. В щелочных растворах устойчивость Bodipy не изучена. Таким образом, характеристики устойчивости Bodipy в щелочных средах приобретают важное практическое значение для разработки эффективных методов внедрения люминофоров в полимерные матрицы с сохранением спектральных характеристик, присущих индивидуальным соединениям.

В работе изучена кинетическая устойчивость натриевой соли борфторидного комплекса μ -метил-3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дисульфо-2,2'-дипирролилметена [BF₂dpm] в водных растворах NaOH при различных значениях pH методами электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции.



Структурная формула [BF₂dpm] и его дианиона [BF₂dpm]²⁻ в водном растворе

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Натриевую соль борфторидного комплекса μ -метил-3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дисульфо-2,2'-дипирролилметена [BF₂dpm] квалификации «х. ч.» («Invitrogen™», США) использовали без дополнительной очистки. Твердый образец комплекса перед проведением спектральных исследований измельчали и высушивали до постоянной массы в вакууме при 40 °С. Вода дистиллированная ГОСТ 6709–72. Раствор NaOH готовили из фиксанала, pH растворов и соответствующих реакционных смесей контролировали при помощи ионометра U-500 («Аквилон», Россия).

Кинетику распада [BF₂dpm] изучали с использованием электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции. Электронные спектры поглощения (ЭСП) исследуемых растворов регистрировали в диапазоне длин волн 190–800 нм на спектрофотометре СФ-104 («Аквилон», Россия), управляемого с ПК при помощи программного комплекса «UVWin 5.1.0». Исследования проводили в кварцевых кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 2 и 10 мм. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре «Cary Eclipse» («Varian-Agilent», США–Австралия), управляемого с ПК при помощи программного комплекса Cary Eclipse Scan Application 1.1. Спектры регистрировали в диапазоне длин волн 450–650 нм, длина волны возбуждения составляла 440 нм. Ширина щелей возбуждения и эмиссии во всех случаях составляла по 5 нм. Все эксперименты проводили в термостатируемой ячейке с модулем переноса тепла Пельтье РТС-2 при стандартной температуре 298.15 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водные растворы [BF₂dpm] характеризуются высокоинтенсивным максимумом поглощения при 491 нм и низкоинтенсивной полосой переноса заряда в ближней УФ-области при ~ 360 нм (рис. 1). ЭСП растворов практически не зависят от pH раствора в диапазоне 7–12. Спектры флуоресценции являются «зеркальным» отражением спектров поглощения, максимум интенсивности излучения приходится на 515 нм. Характер спектра не зависит от длины волны возбуждающего света, т. е. флуоресценция происходит с низшего колебательного подуровня возбужденного состояния S₁.

При увеличении pH с 7 до 9 в ЭСП и спектрах флуоресценции растворов при их выдерживании в течение 24 ч не фиксируется каких-либо изменений. Процесс разрушения комплекса становится заметен только при pH ≥ 10. В ЭСП наблюдается уменьшение интенсивности максимума

поглощения с одновременным ростом поглощения монопиррольных продуктов в УФ-области при 206 нм (рис. 2).

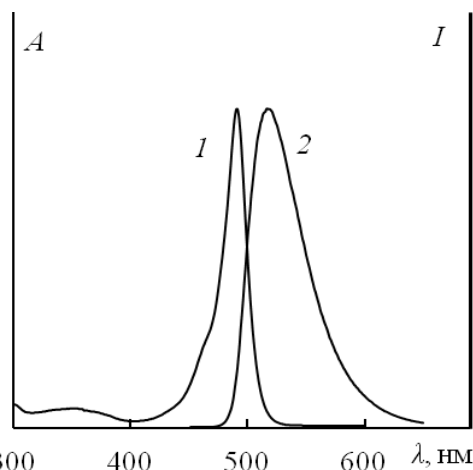


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) водных растворов $[BF_2dpm]$ (pH 7.0)
Fig. 1. Electronic absorption spectra (1) and fluorescence spectra (2) of $[BF_2dpm]$ aqueous solutions (pH 7.0)

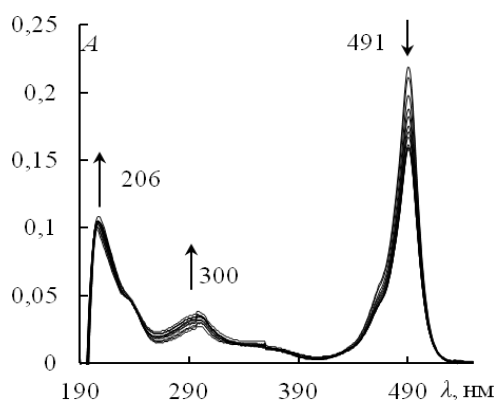


Рис. 2. Изменения в ЭСП раствора $[BF_2dpm]$ при добавлении NaOH при 298 K
Fig. 2. The evolution of electron absorption spectrum of $[BF_2dpm]$ solution at addition of NaOH at 298 K

Аналогичные изменения происходят в спектрах флуоресценции. При увеличении pH растворов реакция разрушения $[BF_2L]$ значительно ускоряется (исследования проведены в диапазоне pH 10 – 12). Полулогарифмические кинетические зависимости свидетельствуют о подчинении реакции первому порядку по комплексу (рис. 3), а зависимость наблюдаемых констант скорости (k_{obs}) от pOH свидетельствует о втором порядке ($n \sim 2$) по ионам OH^- .

Добавление кислоты (HCl), т.е. уменьшение pH реакционной смеси, приводит к частичному «восстановлению» спектра исходного комплекса. Таким образом, первая реакция деструктивного распада $[BF_2L]$ – его щелочной

гидролиз с образованием неустойчивого аниона лиганда, который в дальнейшем распадается до монопиррольных продуктов:

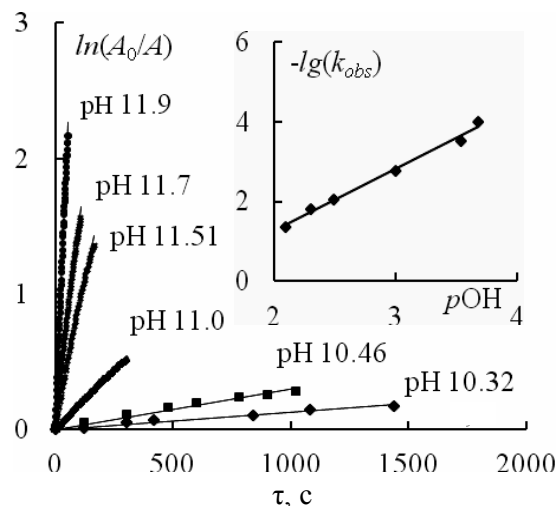
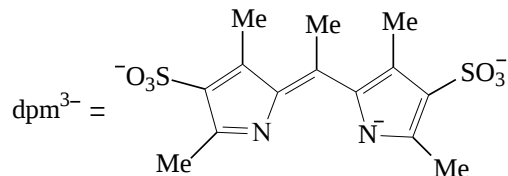
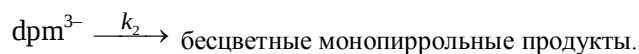
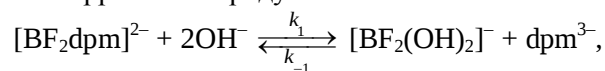


Рис. 3. Кинетические зависимости процесса деструкции $[BF_2dpm]$ при 298 K и зависимость наблюдаемых констант скорости деструкции от pH раствора
Fig. 3. The kinetic dependences of $[BF_2dpm]$ destruction process at 298 K and the dependence of observed rate constants on solution pH

Формально-кинетическое уравнение в соответствии с предложенной схемой может быть записано в виде:

$$-dc_{[BF_2dpm]} / d\tau = k_{obs} c_{[BF_2dpm]},$$

где $k_{obs} \sim c_{OH^-}^2$. Применение метода квазистационарных концентраций для данной схемы приводит к выражению

$$k_{obs} = (k_1 k_2 / k_{-1}) c_{OH^-}^2,$$

которое соответствует экспериментально найденной зависимости. Тогда выражение для скорости реакции будет иметь вид:

$$-dc_{[BF_2dpm]} / d\tau = (k_1 k_2 / k_{-1}) c_{[BF_2dpm]} c_{OH^-}^2.$$

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости $Bodipy$ к действию щелочей, что расширяет диапазон pH используемых реакционных смесей для получения соответствующих гибридных материалов. Спектральные и кинетические данные позволили предположить механизм гидролитического распада

Водіру в щелочних растворах. Результаты работы можно использовать при решении ряда практических экспериментальных задач с целью предотвращения разрушения структуры исходных комплексов добавлением кислотных добавок.

Авторы считают приятным долгом выразить огромную благодарность за ценные замечания и помощь в обсуждении результатов профессору кафедры физической и коллоидной химии О.В. Лефедовой.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 14.740.11.0617).

ЛИТЕРАТУРА

1. Loudet A., Burgess K. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4891–4932.
2. Румянцев Е.В., Антипа Е.В. Химия билирубина и его аналогов. М.: Изд-во «КРАСАНД». 2009. 352 с.; Rumyantsev E.V., Antina E.V. The Chemistry of Bilirubin and Their Analogues. M.: Krasand. 2009. 352 p. (in Russian).
3. Bi L., Kim D.H., Ju J. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. N 8. P. 2542–2543.
4. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Сикорская О.В., Ермолина Е.Г., Гусева Г.Б., Антипа Л.А. // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110. № 3. С. 420–427; Kuznetsova R.T., Kopylova T.N., Mayer G.V., Sikorskaya O.V., Ermolina E.G., Guseva G.B., Antina L.A. // Optika i spectroscopiya. 2011. T. 110. N 3. C. 420–427 (in Russian).
5. Румянцев Е.В., Алёшин С.Н., Антипа Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 30; Rumyantsev E.V., Alyoshin S.N., Antina E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. T. 54. N 1. P. 30 (in Russian).
6. Марфин Ю.С., Румянцев Е.В., Фадеев Я.С., Футерман Н.А., Мухина А.Е., Антипа Е.В. В сб. тезисов докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и II Молодежной конференции-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Суздаль. 2011. С. 67; Marfin Yu.S., Rumyantsev E.V., Fadeev Ya.S., Futerman N.A., Mukhina A.E., Antina E.V. In Abstracts Chugaev XXV International Conference on Coordination Chemistry and II Youth Conference-School "Physico-chemical methods in the chemistry of coordination compounds." Suzdal. 2011. P. 67 (in Russian).
7. Алёшин С.Н., Румянцев Е.В., Антипа Е.В. В сб. тезисов докладов XIX Международного Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. Т. 1. С. 98; Alyoshin S.N., Rumyantsev E.V., Antina E.V. In Abstracts of the XIX International Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Volgograd. 2011. V. 1. P. 98 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра неорганической химии

УДК 544.77.022.532

В.П. Архипов, З.Ш. Идиятуллин

РАЗМЕРЫ МИЦЕЛЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ 2-ПРОПАНОЛА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И 2-ПРОПАНОЛА МЕЖДУ МИЦЕЛЛЯРНОЙ И ВОДНОЙ ФАЗАМИ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

e-mail: vikarch@mail.ru

По результатам измерений коэффициентов самодиффузии молекул отдельных компонентов в водных растворах додецилсульфата натрия в присутствии 2-пропанола оценивается в рамках модели двух состояний распределение молекул воды и 2-пропанола между свободным (межмицеллярным) и связанным (в составе мицелл) состояниями. Рассчитываются размеры мицелл.

Ключевые слова: диффузия, мицеллы, додецилсульфат натрия, 2-пропанол

ВВЕДЕНИЕ

Солюбилизующие свойства водных растворов ионных ПАВ зависят от присутствия со-ПАВ или сорастворителей, в частности, спиртов.

Молекулы спирта связываются мицеллами, встраиваясь между полярными головками ПАВ, изменяя размеры и форму мицелл. При низких концентрациях спирты способствуют проникно-

вению молекул воды в мицеллы, а при более высоких - разрушают структуру воды у поверхности мицелл [1]. Короткоцепочечные спирты (метанол, этанол, пропанол), в основном, локализуются в водной фазе, изменяя свойства растворителя, что ведет к уменьшению чисел агрегации молекул ПАВ в мицеллах [2]. 2-Пропанол в меньшей степени сольбилизируется мицеллами, чем 1-пропанол, но он производит большие возмущения в структуре мицелл [3], что объясняется различным строгим строением молекул этих спиртов.

В зависимости от концентрации 2-пропанол является или соПАВ или сорастворителем [4,5]. При низких концентрациях 2-пропанол является соПАВ, образуются мицеллы смешанного типа, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) понижается. После некоторой концентрации спирт ведет себя как сорастворитель, приводит к дезагрегации молекул ПАВ и росту ККМ. При концентрациях 2-пропанола больше, чем 20 об.% мицеллы не образуются. Изменение свойств 2-пропанола от соПАВ к сорастворителю в водных растворах додецилсульфата натрия (ДСН) наблюдается в концентрационной области 5-10 об.% спирта [4].

Сольбилизирующие свойства ПАВ находят применение в решении задач экстракции и концентрирования органических и неорганических субстратов [6]. В настоящей работе методом ЯМР диффузометрии исследуются свойства мицелл ДСН в водных растворах в присутствии 2-пропанола. Исследования выполнялись при постоянной концентрации 2-пропанола (10 об.%), где можно было ожидать максимального проявления свойств спирта в качестве соПАВ. Содержание ДСН в растворе варьировалось от 0 до 50 ммоль/л, что соответствует области существования сферических мицелл [7]. В рамках модели двух состояний определяется степень связывания молекул растворителя (воды и 2-пропанола) мицеллами, по известным числам агрегации определяется количество молекул растворителя, приходящихся на одну молекулу мицеллярного ДСН, рассчитывается радиус мицелл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Селективные измерения коэффициентов самодиффузии (КСД) молекул выполнялись методом ЯМР ФП ИГМП на усовершенствованном спектрометре ЯМР «Tesla BS 567A» (^1H -100 МГц). Определение КСД молекул методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля основано на зависимости амплитуды сигнала спинового эхо от параметров импульсного градиента. Фурье-преобразование сигнала спинового эхо дает воз-

можность в одном эксперименте измерить КСД молекул отдельных компонентов раствора, отличающихся значениями химических сдвигов (δ) в спектре ЯМР [8]. КСД молекул ДСН определялись по диффузионному затуханию спектральной линии метиленовых протонов ДСН ($\delta = 1,2$ м.д.), КСД молекул 2-пропанола – по диффузионному затуханию линии метильных протонов ($\delta = 0,8$ м.д.). Определение КСД молекул воды, на первый взгляд, несколько осложняется тем, что спектральные линии протонов воды и гидроксильных протонов спирта перекрываются ($\delta = 4,9$ м.д.) и, вследствие водородного обмена дают в спектре ЯМР одну общую линию. Однако, с учетом относительного содержания гидроксильных протонов в молекулах воды и спирта, а также, учитывая малое содержание спирта в растворе, можно оценить, что вклад гидроксильных протонов 2-пропанола в наблюдаемую линию не будет превышать 5%. К тому же, КСД молекул воды и спирта незначительно отличаются друг от друга. Поэтому КСД молекул воды с хорошей точностью, не выходящей за пределы погрешности измерения, определяли по диффузионному затуханию линии гидроксильных протонов ($\delta = 4,9$ м.д.). Для приготовления образцов использовались ДСН «Sigma», дейтерированная вода D_2O (99,9%) «GmbH», 2-пропанол марки «х.ч.». Для повышения надежности результатов измерения выполнялись несколько раз с варьированием параметров импульсного градиента. Перед измерениями образцы тщательно перемешивались и отстаивались в течение ≈ 2 сут. Измерения выполнялись при 30°C . Погрешности измерения и стабилизации температуры не более $\pm 0,5^\circ\text{C}$, измерения коэффициентов диффузии $\sim 3-5\%$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Измеряемые КСД молекул являются средневзвешенными значениями, характеризующими их трансляционную подвижность в различных состояниях. Модель двух состояний [9] применительно к мицеллярным растворам рассматривает связанное (молекулы ПАВ и растворителя находятся в составе мицеллы) и свободное или межмицеллярное состояния. Сравнение КСД молекул растворителя, находящихся в связанном состоянии (в составе мицелл) и в свободном (в межмицеллярной среде) состоянии, позволяет оценить степень связывания молекул растворителя мицеллами.

Внедрение молекул спирта в область полярных головок мицелл ПАВ, связывание молекул спирта электрическим полем ДЭС мицелл ведет к уменьшению трансляционной подвижности таких молекул по сравнению с их трансляционной под-

вижностью в межмицеллярной среде. В рамках модели двух состояний экспериментально наблюдаемый КСД молекул спирта D_c можно разложить на две составляющие, $D_c^{\text{связ}}$ и $D_c^{\text{своб}}$, характеризующие подвижность его молекул в связанном и свободном состояниях:

$$D_c = p_c D_c^{\text{связ}} + (1 - p_c) D_c^{\text{своб}}, \quad (1)$$

где p_c – доля молекул спирта, связанных с мицеллами.

Молекулы воды также способны проникать в область полярных головок мицелл ПАВ и связываться с мицеллами электрическим полем ДЭС, что также приводит к уменьшению их трансляционной подвижности по сравнению с их подвижностью в межмицеллярной среде. Используя модель двух состояний, представим экспериментально измеряемый КСД молекулы воды в виде:

$$D_b = p_b D_b^{\text{связ}} + (1 - p_b) D_b^{\text{своб}}, \quad (2)$$

где $D_b^{\text{связ}}$ и $D_b^{\text{своб}}$ – КСД молекул воды в связанном и свободном состояниях, p_b – доля молекул воды, связанных с мицеллами, соответственно.

Молекулы ПАВ, в свою очередь, могут находиться в связанном состоянии, образуя мицеллы, или в свободном состоянии в виде мономеров в межмицеллярной среде. Экспериментально определяемый КСД ПАВ также представим в виде суммы двух вкладов:

$$D_{\text{ПАВ}} = p_{\text{ПАВ}} D_{\text{ПАВ}}^{\text{связ}} + (1 - p_{\text{ПАВ}}) D_{\text{ПАВ}}^{\text{своб}}, \quad (3)$$

где $D_{\text{ПАВ}}^{\text{связ}}$ и $D_{\text{ПАВ}}^{\text{своб}}$ – КСД молекул ПАВ в связанном и свободном состояниях, $p_{\text{ПАВ}}$ – доля молекул ПАВ, находящихся в составе мицелл, соответственно.

Система уравнений (1-3) решается в предположениях:

1) все компоненты мицеллы: молекулы ПАВ и связанные с мицеллой молекулы воды и спирта, представляют единую кинетическую единицу, имеют общую трансляционную подвижность [9] и КСД, равный КСД мицеллы в целом, то есть:

$$D_{\text{ПАВ}}^{\text{связ}} = D_b^{\text{связ}} = D_c^{\text{связ}} = D_{\text{миц}}, \quad (4)$$

2) КСД молекул воды, спирта и ПАВ в межмицеллярной среде равны соответствующим КСД ($D_b^{\text{ККМ}}$, $D_c^{\text{ККМ}}$, $D_{\text{ПАВ}}^{\text{ККМ}}$) при концентрации ПАВ, равной критической концентрации мицеллообразования, $C = \text{ККМ}$, с учетом поправок на блокирующее влияние мицелл [9]:

$$D_b^{\text{своб}} = \frac{D_b^{\text{ККМ}}}{1 + \phi/2}; \quad D_c^{\text{своб}} = \frac{D_c^{\text{ККМ}}}{1 + \phi/2};$$

$$D_{\text{ПАВ}}^{\text{своб}} = \frac{D_{\text{ПАВ}}^{\text{ККМ}}}{1 + \phi/2}, \quad (5)$$

где ϕ – объемное содержание мицелл в растворе определяется по значениям молярной массы μ и плотности ρ ДСН:

$$\phi = \frac{(C - \text{ККМ})\mu}{\rho}. \quad (6)$$

3) концентрация «свободных» молекул ПАВ в мицеллярных растворах при $C > \text{ККМ}$ остается постоянной и равной ККМ [10], следовательно

$$p_{\text{ПАВ}} = \frac{C - \text{ККМ}}{C}$$

и формула (3) принимает вид:

$$D_{\text{ПАВ}} = \frac{\text{ККМ}}{C} D_{\text{ПАВ}}^{\text{своб}} + \frac{C - \text{ККМ}}{C} D_{\text{ПАВ}}^{\text{связ}}. \quad (7)$$

Последнее выражение упрощается, если $C \gg \text{ККМ}$. Тогда $D_{\text{ПАВ}} = D_{\text{ПАВ}}^{\text{связ}}$ и формулы для расчета p_b и p_c приобретают достаточно простой вид:

$$p_c = \frac{D_c^{\text{ККМ}}(1 + \phi/2)^{-1} - D_c}{D_c^{\text{ККМ}}(1 + \phi/2)^{-1} - D_{\text{ПАВ}}}, \quad (8)$$

$$p_b = \frac{D_b^{\text{ККМ}}(1 + \phi/2)^{-1} - D_b}{D_b^{\text{ККМ}}(1 + \phi/2)^{-1} - D_{\text{ПАВ}}}, \quad (9)$$

где $D_c^{\text{ККМ}}$ и $D_b^{\text{ККМ}}$ – КСД молекул 2-пропанола и воды в растворе ДСН при $C = \text{ККМ}$. В водных растворах ДСН в присутствии 2-пропанола (10 об.%) при 30°C значение ККМ составляет 5,9 ммоль/л [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные значения КСД ДСН, воды и 2-пропанола в зависимости от концентрации ДСН в растворе и результаты расчетов представлены на рисунке и в таблице 1. С увеличением концентрации ДСН в растворе растет относительная доля связанных с мицеллами молекул и воды, и спирта. Очевидно, это объясняется ростом количества мицелл ДСН и, соответственно, ростом количества молекул растворителя с ними связанных.

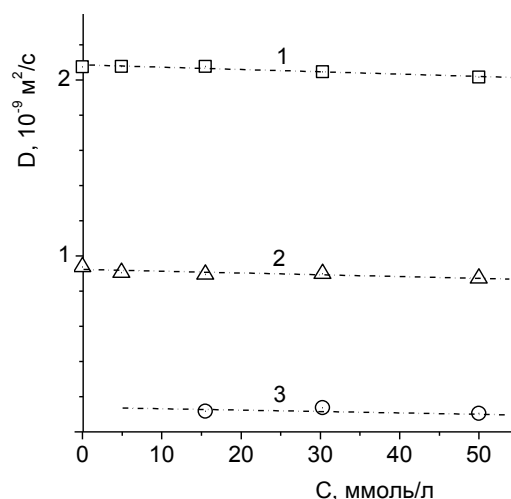


Рис. КСД молекул: 1 – воды, 2 – 2-пропанола, 3 – додецилсульфата натрия (ДСН) в зависимости от концентрации ДСН в растворе

Fig. Self-diffusion coefficient (SDC) of molecules: 1- water, 2- 2-propanol, 3- sodium dodecylsulfate (SDS) vs the SDS concentration

Таблица 1

Графически усредненные КСД молекул ДСН, воды и 2-пропанола и относительные доли молекул воды и 2-пропанола, связанных с мицеллами, в зависимости от концентрации ДСН в растворе

Table 1. Graphically averaged SDC of SDS, water and 2-propanol molecules and the relative fractions of the water and 2-propanol molecules connected with micelles vs the SDS concentration

C, ммоль/л	D, 10 ⁻⁹ м ² /с			p _в , %	p _с , %
	ДСН	вода	2-пропанол		
0	-	2,079	0,919	-	-
10	0,130	2,067	0,911	-	-
20	0,124	2,055	0,903	0,7	0,5
30	0,117	2,043	0,895	1,2	1,4
40	0,111	2,031	0,887	1,6	2,2
50	0,104	2,019	0,879	2,1	3,0

Оценим, исходя из состава раствора и найденных значений p_v и p_c количество связанных молекул воды и 2-пропанола в расчете на одну молекулу мицеллярного ДСН и на всю мицеллу. Количество молекул связанного с мицеллами 2-пропанола в расчете на одну молекулу мицеллярного ДСН равно:

$$n_c = \frac{M_c p_c}{C - KKM}, \quad (10)$$

где M_c – количество молей 2-пропанола в 1 л раствора ДСН находим, исходя из объемной концентрации 2-пропанола $C_c^{об}$, его плотности ρ_c и молярной массы μ_c :

$$M_c = \frac{C_c^{об} \rho_c}{\mu_c}. \quad (11)$$

Количество молекул связанной с мицеллами воды в расчете на одну молекулу мицеллярного ДСН равно:

$$n_v = \frac{M_v p_v}{C - KKM}, \quad (12)$$

где M_v – количество молей воды в 1 л раствора ДСН находим, исходя из объемной концентрации воды $C_v^{об}$, ее плотности ρ_v и молярной массы μ_v :

$$M_v = \frac{C_v^{об} \rho_v}{\mu_v}. \quad (13)$$

Наконец, количество молекул воды и 2-пропанола, связанных с одной мицеллой равно, соответственно:

$$N_v = n_v N_{агр}, \quad N_c = n_c N_{агр}, \quad (14, 15)$$

где $N_{агр}$ – числа агрегации молекул ДСН в водно-пропанольных растворах [11]. Полученные значения N_v и N_c позволяют оценить размеры мицелл ДСН, исходя из объема мицеллы, равного сумме объема углеводородного ядра мицеллы V_y и объе-

мов, связанных с мицеллой молекул воды V_v , 2-пропанола V_c и противоионов $V_{и}$:

$$V_M = V_y + N_v V_v + N_c V_c + \beta N_{агр} V_{и}, \quad (16)$$

β – степень связывания противоионов мицеллами ДСН.

Объемы молекул воды и 2-пропанола:

$$V_v = \frac{\mu_v}{\rho_v N_A} \quad \text{и} \quad V_c = \frac{\mu_c}{\rho_c N_A} \quad (17, 18)$$

равны, соответственно 30 Å³ и 128 Å³, N_A – число Авогадро. Объем иона Na⁺ принимали равным 3,94 Å³, $\beta=0,8$, где β – степень связывания противоионов мицеллами ДСН. Объем углеводородного ядра мицеллы вместе с полярными головками [12] считали равным 4,4·10³ Å³.

Радиус мицелл ДСН (в исследованной области концентраций форма мицелл сохраняется сферической [7]) равен:

$$R_M = \left(\frac{3V_M}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (19)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 2. В среднем на одну молекулу мицеллярного ДСН приходится около 22 молекул воды и одной молекулы 2-пропанола, практически независимо от концентрации ПАВ в растворе. Полученные значения хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами [13] и имеющимися литературными данными, полученных методом малоуглового рассеяния нейтронов в водных растворах ДСН [14].

Таблица 2

Количество молекул воды и 2-пропанола, связанных с мицеллами, в расчете на одну молекулу мицеллярного ДСН – n_v , n_c на всю мицеллу – N_v , N_c , и радиус мицелл R_M в зависимости от концентрации ДСН в растворе

Table 2. The amount of water and 2-propanol molecules bonded with micelles per one molecule micellar SDS – n_v , n_c per whole micelle – N_v , N_c , and the radius of the micelles R_M vs the SDS concentration

C, ммоль/л	n_v	n_c	N_v	N_c	R_M , Å
20	24	0,5	1037	21	26,5
30	22	0,7	972	32	26,4
40	21	0,8	945	36	26,4
50	21	0,9	930	39	26,4

ВЫВОДЫ

По результатам измерений парциальных коэффициентов самодиффузии молекул в водных растворах ДСН в присутствии 2-пропанола в рамках модели двух состояний оценено распределение молекул воды и 2-пропанола между свободным (межмицеллярным) и связанным (в составе

мицелл) состояниями. В исследованной области концентраций ДСН 0–50 ммоль/л количество молекул воды и 2-пропанола, связанных с мицеллами, в расчете на одну молекулу ПАВ в мицелле не зависит от концентрации ПАВ в растворе и составляет около 23 молекул воды и одной молекулы спирта на одну молекулу мицеллярного ДСН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7012

ЛИТЕРАТУРА

1. **Baglioni P., Kevan L.** // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 8. P. 2106–2109.
2. **Caponetti E., Martino D.C., Floriano M.A., Triolo R.** // Langmuir. 1997. V.13. N 13. P. 3277–3283.
3. **Baglioni P., Kevan L.** // J. Phys. Chem. 1987.V. 91. N 6. P. 1516–1518.
4. **Moreira L.A., Firoozabadi A.** // Langmuir. 2009. V. 25. N 20. P. 12101–12113.
5. **Dan A., Chakraborty I., Ghosh S., Moulik S.P.** // Langmuir. 2007. V. 23. N 14. P. 7531–7538.
6. **Куличенко С.А., Старова В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 74–78;
Kulichenko S.A., Starova V.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. T. 52. N 11. P. 74–78 (in Russian).
7. **Zhao J., Fung B. M.** // Langmuir. 1993. V. 9. N 5. P. 1228–1231.
8. **James T.L., McDonald G.G.** // J. Magn. Reson. 1973. V. 11. P. 58–61.
9. **Линдман Б., Стильбс П.** Молекулярная диффузия в микроэмульсиях. / Под ред. Фриберга С.Е., Боттореля П. М.: Мир. 1990. 320 с.;
Lindman B., Stilbs P. Molecular diffusion in microemulsions. Ed. Friberg S.E., Bothorel P. M.:Mir. 1990. 320 p. (in Russian).
10. **Фридрихсберг Д.А.** Курс коллоидной химии. Л.: Химия. 1984. 368 с.;
Fridrikhsberg D.A. Course of colloid chemistry. 1984. 368 p. (in Russian).
11. **Romani A.P., Gehlen M.H., Lima G.A.R., Quina F.H.** // J.Coll. Interface Sci. 2001. V 240. P. 335–339.
12. **Törnblom M., Henriksson U., Ginley M.J.** // J.Phys.Chem. 1994. V. 98. N 19. P. 7041–7051.
13. **Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш.** // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 1. С. 150–154;
Arkhipov V.P., Idiyatullin Z.Sh. // Russian J. Phys.Chem. A. 2012. V. 86. N 1. P. 142–146.
14. **Vass S., Grimm H., Banyai I., Meier G., Gilanyi T.** // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. N 24. P. 11870–11874.

Кафедра физики

Ю.В. Румянцева*, Р.Е. Кузнецов*, А.Н. Мудров*, О.И. Койфман***

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА
С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ТОЛУОЛЕ В УСЛОВИЯХ МВИ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

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

e-mail: mita81@mail.ru

Представлены впервые полученные результаты по сополимеризации N-винилпирролидона с метилметакрилатом в толуоле в условиях микроволнового излучения при иницировании динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК). Проведен сравнительный анализ получения сополимеров винилпирролидона с метилметакрилатом в условиях МВИ и при термическом нагреве. Установлено, что имеет место тенденция уменьшения скорости роста полимерной цепи и конверсии с увеличением содержания ММА в исходной мономерной смеси при МВИ и при термическом нагреве. Значения относительных активностей в рассматриваемом процессе составили: в условиях МВИ $r(\text{ВП}) = 0,04$; $r(\text{ММА}) = 1,58$; при термическом нагреве $r(\text{ВП}) = 0,05$; $r(\text{ММА}) = 1,37$.

Ключевые слова: полимеры, винилпирролидон, метилметакрилат, синтез, микроволновое излучение, молекулярная масса, кинетика, радикальная полимеризация, константы сополимеризации

В плане развития теоретических основ механизма влияния микроволнового излучения (МВИ) на процессы гомо- и сополимеризации мономеров винилового ряда, изучена сополимеризация N-винилпирролидона (ВП) с метилметакрилатом (ММА) в растворе в условиях МВИ. Применение МВИ так же, как и в случае синтеза низкомолекулярных органических соединений позволяет интенсифицировать реакции радикальной полимеризации [1].

Интерес к синтезу поли-N-винилпирролидона (ПВП) и его сополимеров обусловлен тем, что он обладает рядом уникальных свойств, таких как отсутствие токсичности, хорошая растворимость в большинстве органических растворителей и в воде, хорошие адгезионные свойства и высокая склонность к комплексообразованию [2].

ПВП получают, как правило, радикальной полимеризацией с использованием в качестве инициаторов перекиси водорода, динитрилазоизомасляной кислоты или персульфатов щелочных металлов. Поливинилпирролидон нашел широкое применение в медицине, промышленности и сельском хозяйстве [2]. ПВП, используемый в медицине, должен быть высокой степени чистоты, не содержать остаточного мономера и других примесей. На сегодняшний день разработка способов полимеризации ПВП высокой степени чистоты в условиях МВИ является актуальной задачей.

При применении МВИ сокращается время проведения процесса и вместе с этим повышается чистота конечного продукта, увеличивается выход

и молекулярная масса, уменьшается полидисперсность полимеров. Варьирование условий проведения процесса позволяет получать полимеры с заданными свойствами [3,4]. Поэтому на сегодняшний день использование МВИ является одним из перспективных направлений в синтезе полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения реакций полимеризации использовалась микроволновая система «Discover LabMate» (СЕМ Corporation, США; частота излучения 2,45 ГГц; максимальная мощность генератора 300 Вт). При синтезе температуру полимеризующейся смеси измеряли инфракрасным датчиком, расположенным под реакционным сосудом. N-винилпирролидон, инициатор (ДАК) и растворители очищали по известным методикам [5]. В качестве растворителя использовали толуол, полимеризацию проводили при температуре 70°C. Сополимеризацию винилпирролидона с метилметакрилатом проводили в толуоле при разном мольном соотношении мономеров в растворе: $C_{\text{общ}}$ (мономеров) = 3 моль/л (35 вес. %), $C(\text{ДАК}) = 1$ масс. %, мольное соотношение сомономеров $[\text{ВП}]:[\text{ММА}] = 50:50$; 70:30; 30:70 мол. %. После синтеза образцы высаждали в гексан, затем сушили в вакуум-шкафу при 45-50°C до постоянной массы. ИК спектры синтезированных сополимеров были получены на спектрометре AVATAR E.S.P. в области 3500-400 см^{-1} . Состав сополимеров определяли с помощью элементного анализа на приборе FlashEA 1112 SERIES CHNS-O Analyser.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На примере *N*-винилпирролидона и метилметакрилата в рамках данной работы было целесообразно изучить возможность синтеза сополимеров в условиях МВИ в растворе. Для сополимеризации ВП с ММА в качестве растворителя можно использовать ряд соединений: толуол, этилацетат, хлороформ, изопропанол и дихлорэтан, так как в них растворяются сомономеры (ВП и ММА). Нами в качестве растворителя был выбран толуол. Выбор толуола мотивирован рядом факторов. Толуол позволяет обеспечить эффективный и гомогенный нагрев полимеризующейся смеси, особенно на завершающих стадиях процесса, когда большая часть молекул включена в состав сополимера и ограничена в подвижности;

толуол поглощает МВ-излучение меньше, чем остальные компоненты полимеризующейся смеси. Еще одним обстоятельством выбора толуола являлась его меньшая полярность по отношению к другим растворителям и самая высокая температура кипения из возможных для реакции полимеризации (толуол – $T_{\text{кип}} = 111^{\circ}\text{C}$, этилацетат – $T_{\text{кип}} = 77^{\circ}\text{C}$, хлороформ – $T_{\text{кип}} = 61^{\circ}\text{C}$, изопропанол – $T_{\text{кип}} = 82^{\circ}\text{C}$, дихлорэтан – $T_{\text{кип}} = 83^{\circ}\text{C}$) [6].

При проведении сополимеризации ВП и ММА в растворе толуола исследовано влияние различного мольного соотношения сомономеров в смеси на кинетику сополимеризации, степень конверсии и состав сополимеров в условиях МВИ и при термическом нагреве. Данные представлены в табл. 1,2.

Таблица 1

Данные о сополимеризации ВП и ММА в растворе толуола при суммарной концентрации мономеров – 35 масс.%. Инициатор – ДАК (1 масс.%), $T=70^{\circ}\text{C}$ в условиях МВИ

Table 1. Data on the copolymerization of vinylpyrrolidone (VP) and methylmethacrylate (MMA) in toluene solution at total monomer concentration - 35 wt. %. Initiator - dinitrile of azoizobutyric acid (DAA) (1 wt. %), $T = 70^{\circ}\text{C}$ under MWI

Время реакции сополимеризации ВП:ММА, мин	N*, %	C, %	H, %	Состав сополимеров (ВП:ММА) при различном исходном соотношении мономеров		
				50:50 мол.%	70:30 мол.%	30:70 мол.%
5	4,119 ¹	61,144 ¹	9,281 ¹	30,82:69,18	38,88:61,12	21,84:78,16
	5,137 ²	62,415 ²	9,748 ²			
	2,957 ³	60,435 ³	8,690 ³			
15	5,413 ¹	60,913 ¹	10,184 ¹	41,10:58,90	49,00:51,00	22,24:77,76
	6,382 ²	62,178 ²	8,668 ²			
	3,009 ³	61,189 ³	9,433 ³			
30	6,740 ¹	61,344 ¹	10,044 ¹	51,96:48,04	59,91:40,09	23,09:76,91
	7,685 ²	63,999 ²	10,215 ²			
	3,121 ³	62,201 ³	9,691 ³			
45	6,180 ¹	62,677 ¹	9,633 ¹	47,34:52,66	64,62:35,38	27,39:72,61
	8,237 ²	63,502 ²	9,853 ²			
	3,679 ³	60,634 ³	8,745 ³			
60	6,395 ¹	62,440 ¹	10,148 ¹	49,10:50,90	61,31:38,69	29,15:70,85
	7,850 ²	63,015 ²	10,195 ²			
	3,914 ³	61,530 ³	9,040 ³			
90	6,636 ¹	63,391 ¹	9,561 ¹	51,10:48,90	57,69:42,31	28,92:71,08
	7,242 ²	60,673 ²	8,730 ²			
	3,876 ³	60,675 ³	8,715 ³			
Время реакции сополимеризации ВП:ММА, мин				Выход сополимеров ВП:ММА, % при различном исходном соотношении мономеров		
5				7,8	15,0	7,4
15				21,2	24,0	12,8
30				52,6	56,4	37,9
45				62,6	65,1	51,9
60				66,5	80,1	53,5
90				80,7	90,5	63,1

Примечание: * теоретическое содержание азота составляет 12,6 мол. %. Мольное соотношение мономеров ВП:ММА (мол. %): 1 – 50:50, 2 – 30:70, 3 – 70:30

Note: * nitrogen theoretical content is 12.6 mol %. Mole ratio of monomers VP:MMA is : 1 – 50:50, 2 – 30:70, 3 – 70:30

Таблица 2

Данные о сополимеризации ВП и ММА в растворе толуола при суммарной концентрации мономеров – 35 масс.%. Инициатор – ДАК (1 масс.%), T=70 °C при термическом нагреве
 Table 2. Data on the copolymerization of VP and MMA in toluene solution at a total monomer concentration – 35 wt.%. Initiator - dinitrile of azoizobutyric acid (1 wt.%), T = 70 °C, convection heating

Время реакции сополимеризации ВП:ММА, мин	N*, %	C, %	H, %	Состав сополимеров (ВП:ММА) при различном исходном соотношении мономеров		
				50:50 мол.%	70:30 мол.%	30:70 мол.%
15	4,058 ¹ 6,008 ² 2,029 ³	60,162 ¹ 63,569 ² 59,989 ³	10,168 ¹ 10,155 ² 9,153 ³	30,34:69,66	45,93:54,07	14,83:85,17
30	4,446 ¹ 6,311 ² 2,177 ³	61,235 ¹ 62,698 ² 60,266 ³	10,369 ¹ 10,325 ² 8,285 ³	33,39:66,61	48,41:51,59	15,94:84,06
60	4,933 ¹ 6,528 ² 2,522 ³	60,236 ¹ 63,126 ² 60,156 ³	10,468 ¹ 10,562 ² 8,655 ³	37,25:62,75	50,20:49,80	18,55:81,45
90	5,361 ¹ 6,463 ² 2,336 ³	60,952 ¹ 62,569 ² 60,992 ³	10,695 ¹ 9,236 ² 9,528 ³	40,68:59,32	49,67:50,33	17,10:82,90
120	6,255 ¹ 7,172 ² 2,627 ³	60,156 ¹ 62,632 ² 61,536 ³	9,985 ¹ 10,568 ² 9,568 ³	47,95:52,05	55,57:44,43	19,33:80,67
Время реакции сополимеризации ВП:ММА, мин				Выход сополимеров ВП:ММА, % при различном исходном соотношении мономеров		
15				10,4	10,5	7,8
30				11,1	26,6	19,3
60				28,9	49,5	43,2
90				43,2	63,0	57,0
120				60,9	86,1	66,7

Примечание: * теоретическое содержание азота составляет 12,6 мол. %. Мольное соотношение мономеров ВП:ММА (мол. %): 1 – 50:50, 2 – 30:70, 3 – 70:30.

Note: * nitrogen theoretical content is 12.6 mol %. Mole ratio of monomers VP:MMA is : 1 – 50:50, 2 – 30:70, 3 – 70:30

Как следует из данных, полученных при воздействии МВИ (табл. 1), имеет место тенденция уменьшения скорости роста полимерной цепи и глубины конверсии мономеров с ростом содержания ММА в исходной мономерной смеси. Так, при содержании ММА в мономерной смеси на уровне 30 мол. % конверсия за 1-1,5 ч достигает 80,1-90,5%. С ростом содержания ММА в смеси до 50% конверсия уменьшается до 66,5-80,7%, а с ростом содержания ММА в мономерной смеси до 70% конверсия мономеров уменьшается до 53,5-63,1%.

Данные, полученные при проведении реакции сополимеризации ВП и ММА в условиях термического нагрева (табл. 2), свидетельствуют о том, что как и при полимеризации в микроволновом поле, с увеличением содержания ММА в исходной мономерной смеси от 30 мол.% до 50 мол.% наблюдается уменьшение скорости роста полимерной цепи и конверсии мономеров. Необходимо отметить, что при дальнейшем увеличении содержания ММА в исходной мономерной

смеси до 70 мол.%, в отличие от сополимеризации ВП с ММА в условиях МВИ (табл. 1), наблюдается увеличение скорости роста полимерной цепи и конверсии мономеров.

Так, для достижения глубины конверсии около 60% из мономерной смеси, содержащей 30, 50 и 70% мол. ММА, требуется, соответственно, 1,5; 2,0; 1,5 ч. При сополимеризации ВП с ММА в условиях МВИ наблюдаем другую закономерность. Для достижения глубины конверсии около 60% из мономерной смеси при МВИ, содержащей 30, 50 и 70% мол. ММА, требуется, соответственно, 0,5; 0,75; 1,5 ч. Таким образом, использование МВИ позволяет сокращать время достижения глубины конверсии 60% из мономерной смеси в среднем в 3 раза по сравнению со временем достижения той же глубины конверсии при использовании термического нагрева.

По результатам исследований зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси (рис. 1) по методу Келена – Тьюдеша [7] рассчитаны значения относительных активностей сомо-

номеров ВП и ММА в условиях МВИ и при термическом нагреве: МВИ – $r_{VP} = 0,04$; $r_{MMA} = 1,58$, термический нагрев – $r_{VP} = 0,05$; $r_{MMA} = 1,37$. Таким образом, мы показали, что применение микроволнового излучения в реакциях сополимеризации ВП и ММА приводит к изменению реакционной способности ММА и радикалов роста цепи и, как следствие, сказывается на значениях относительной активности мономеров. Рассчитанная на основании экспериментальных данных константа сополимеризации *N*-винилпирролидона практически равна нулю. Данный факт говорит о том, что в отличие от метилметакрилата в условиях радикального инициирования при МВИ и при термическом нагреве, винилпирролидон не образует гомополимера.

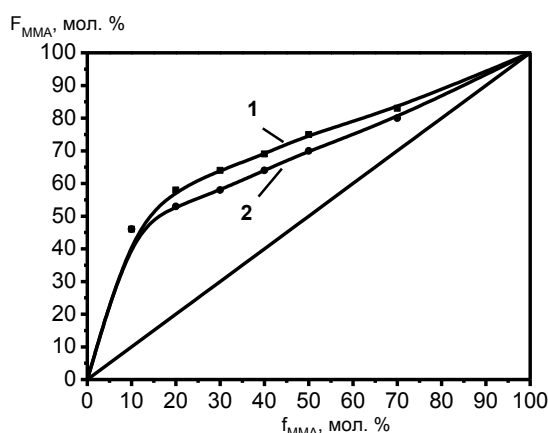


Рис. 1. Кривые состава сополимера ВП:ММА, построенные по рассчитанным значениям относительной активности: 1 – в условиях микроволнового нагрева ($r_{VP} = 0,04$; $r_{MMA} = 1,58$), 2 – при термическом нагреве ($r_{VP} = 0,05$; $r_{MMA} = 1,37$), растворитель – толуол, $T = 70^\circ\text{C}$. F_{MMA} , f_{MMA} – содержание ММА в мономерной смеси и сополимере соответственно

Fig. 1. The composition curves of copolymer VP-MMA plotted on the calculated values of the relative activity: 1 - under microwave heating ($r_{VP} = 0.04$; $r_{MMA} = 1.58$), 2 - convection heating ($r_{VP} = 0.05$; $r_{MMA} = 1.37$), solvent - toluene, $T = 70^\circ\text{C}$. F_{MMA} , f_{MMA} - the content of MMA in monomer mixture and copolymer, respectively

Необходимо отметить, что если при содержании ММА в мономерной смеси 70% при синтезе в условиях МВИ сополимер получается обогащенным метилметакрилатным мономером на протяжении всего процесса сополимеризации в сравнении с исходным составом (табл. 1), то при содержании ММА в мономерной смеси 30% и 50% сополимер получается обогащенным метилметакрилатным мономером только при малых степенях конверсии (15,0-24,0% и 7,8-21,2% соответственно) в сравнении с исходным составом мономерной смеси. В случае содержания ММА 50% в мономерной смеси при глубине конверсии 52,6-80,7% состав мономерной смеси практически

равен составу сополимеров (табл. 1). При содержании ММА в исходной мономерной смеси 70% при глубине конверсии 53,5-63,1% состав сополимера практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии конверсионной неоднородности по составу (рис. 2).

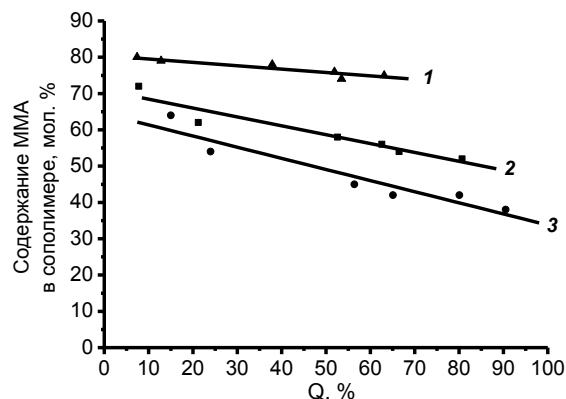


Рис. 2. Изменение мольного соотношения ВП:ММА в сополимере при проведении сополимеризации в толуоле в условиях МВИ в зависимости от конверсии мономеров: 1 – ВП:ММА = 30:70, 2 – ВП:ММА = 50:50, 3 – ВП:ММА = 70:30
Fig. 2. Changing the molar ratio of VP:MMA in the copolymer during copolymerization in toluene under MWI depending on the monomer conversion: 1- VP: MMA = 30:70, 2- VP: MMA = 50:50, 3- VP: MMA = 70:30

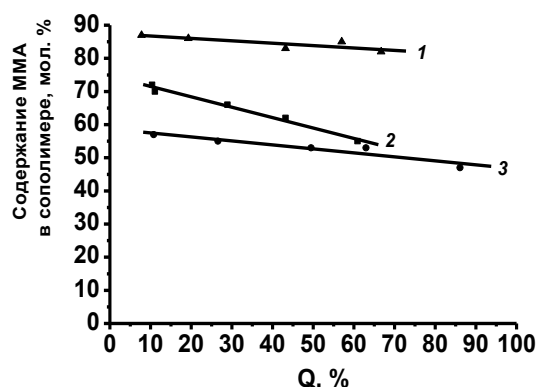


Рис. 3. Изменение мольного соотношения ВП:ММА в сополимере при проведении сополимеризации в толуоле при термическом нагреве в зависимости от конверсии мономеров: 1 – ВП:ММА = 30:70, 2 – ВП:ММА = 50:50, 3 – ВП:ММА = 70:30

Fig. 3. Changing the molar ratio of VP:MMA in the copolymer during copolymerization in toluene at convection heating depending on the monomer conversion: 1- VP: MMA = 30:70, 2- VP:MMA = 50:50, 3- VP:MMA = 70:30

Важно отметить, что при синтезе в условиях термического нагрева сополимер получается всегда обогащенным метилметакрилатом в сравнении с исходным составом мономерной смеси на протяжении всего процесса сополимеризации, что свидетельствует о конверсионной неоднородности по составу при любом исходном соотношении мономерной смеси ВП-ММА, в отличие от аналогичного синтеза в условиях МВИ (рис. 3).

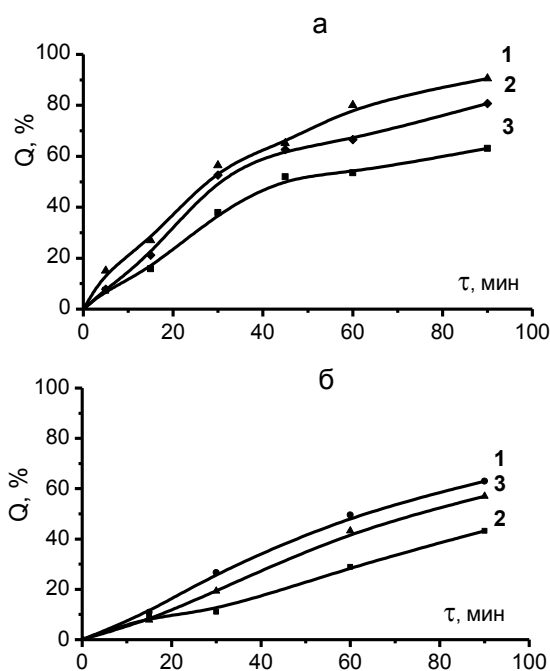


Рис. 4. Кинетические зависимости сополимеризации ВП:ММА в условиях микроволнового (а) и термического (б) нагрева при различном мольном соотношении мономеров в исходной смеси (мол. %): 1 – ВП:ММА = 70:30, 2 – ВП:ММА = 50:50, 3 – ВП:ММА = 30:70

Fig. 4. The kinetic dependences of copolymerization of VP with MMA under microwave (a) and convection (b) heating at different molar ratio of monomers in initial mixture (mol%): 1 - VP:MMA = 70:30, 2 - VP:MMA = 50:50, 3 - VP:MMA = 30:70

По данным анализа мономерной смеси в ходе полимеризации рассчитана конверсия мономеров на разных стадиях процесса (рис. 4). Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость образования сополимеров уменьшается с увеличением содержания ММА в мономерной смеси в условиях МВИ (рис. 4а). При термическом нагреве (рис. 4б) скорость образования полимера сначала уменьшается с увеличением ММА в мономерной смеси, затем увеличивается.

С помощью ИК-спектроскопии были идентифицированы все полученные полимеры [8]. В ИК спектрах всех сополимеров ВП с ММА присутствуют полосы при 1730 см^{-1} и 1675 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп метилметакрилата и *N*-винилпирролидона. С увеличением в составе сополимера ММА интенсивность полосы 1730 см^{-1} увеличивается и наблюдается ее смещение. Две дуплетные полосы $1272/1242\text{ см}^{-1}$ и $1193/1149\text{ см}^{-1}$ переходят в два синглета при уменьшении в составе сополимера ММА. Анализ ИК спектров показал, что при

переходе от гомополимеров к сополимерам в ИК спектре появляются характерные полосы соответствующих валентных колебаний пирролидийных и карбонильных групп.

Таким образом, была впервые изучена реакция сополимеризации ВП и ММА в толуоле при воздействии МВИ. Показано влияние микроволнового излучения на скорость роста полимерной цепи, степень конверсии мономеров и константы сополимеризации. Наиболее существенным оказалось влияние микроволнового нагрева на скорость протекания полимеризации. Показано, что для проведения реакции сополимеризации ВП с ММА в условиях МВИ для достижения одной и той же глубины конверсии мономеров требуется времени в три раза меньше, чем при термическом нагреве.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 г.» госконтракт № П-1364.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goretzki C., Krlej A., Steffens C., Ritter H. // *Macromol. Rapid Commun.* 2004. V. 25. P. 513–516.
2. Сидельковская Ф.П. Химия *N*-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука. 1970. 150 с.; Sidelkovskaya F.P. Chemistry of the *N*-vinylpyrrolidone and its polymers. M.: Nauka. 1970. 150 p. (in Russian).
3. Митасова Ю.В., Кузнецов Р.Е., Мудров А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 58–62; Mitasova Yu.V., Kuznetsov R.E., Mudrov A.N., Ageeva T.A., Koifman O.I. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 12. P. 58–62 (in Russian).
4. Митасова Ю.В., Кузнецов Р.Е., Мудров А.Н., Ралис Р.Р., Агеева Т.А., Койфман О.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 126–129; Mitasova Yu.V., Kuznetsov R.E., Mudrov A.N., Ralis R.R., Ageeva T.A., Koifman O.I. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 51. N 5. P. 126–129 (in Russian).
5. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия. 1972. 416 с.; Toroptseva A.M. Laboratory practical work on the chemistry and technology of the high-molecular compounds. L.: Khimiya. 1972. 416 p. (in Russian).
6. Справочник химика. Том 2. / Под. ред. Никольского Б.П. 2-е изд. пер. и доп. 1963. 1168 с. Handbook of chemist. Ed. Nikolskiy B.P. 1963. V.2. 1168 p. (in Russian).
7. Kelen T., Tudos F., Turcsanyi B. // *Kinetics and Catalysis.* 1971. V. 2. N 4. P. 439.
8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир. 1982. 319 с.; Smith A. Applied IR spectroscopy. M.: Nauka. 1982. 319 p. (in Russian).

А.Е. Петров*, В.А. Титов** **, С.А. Смирнов*

КОНЦЕНТРАЦИЯ АТОМОВ КИСЛОРОДА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ВОЗДУХЕ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

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

e-mail: titov@isuct.ru

На основе интенсивностей линии излучения перехода $O(3p^3P \rightarrow 3s^3S)$ и полосы $N_2(C^3\Pi_u, v'=0 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=2)$ сделана оценка концентрации атомов $O(^3P)$ в плазме тлеющего разряда атмосферного давления в потоке воздуха при токе разряда 9 – 35 мА.

Ключевые слова: плазма, газовый разряд, воздух, атомарный кислород, кинетика

Интерес к исследованию физико-химических процессов, протекающих в газовых разрядах при атмосферном давлении, связан как с перспективами их биомедицинских приложений, так и с решением ряда плазмохимических задач. Различные виды разрядов (тлеющий, коронный, поверхностно-барьерный и др.) могут быть использованы для инициирования окислительно-восстановительных реакций в водных растворах, разрушения вредных и токсичных примесей в воздухе и в воде [1–5], синтеза наноструктур и осаждения покрытий [6–9], для стерилизации, травления и модифицирования поверхности материалов и изделий [3, 10–14]. В частности, было найдено, что обработка пленок полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена в послесвечении тлеющего разряда в потоке воздуха при атмосферном давлении ведет к образованию на поверхности кислородсодержащих групп и улучшению гидрофильности полимеров [15, 16].

Основными активными частицами, приводящими к окислению поверхности полимеров в послесвечении разряда атмосферного давления в воздухе, могут быть атомы кислорода, метастабильные электронно-возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и озон. Согласно данным литературы, концентрации этих активных частиц сильно зависят от способа возбуждения разряда, состава плазмообразующего газа и формирующихся при этом внутренних параметров плазмы: концентрации и средней энергии электронов, температуры газа, заселенностей внутренних степеней свободы компонентов плазмы. В зависимости от этих параметров концентрация атомов $O(^3P)$ в разрядах различных типов при атмосферном давлении может составлять от 10^{13} до 10^{18} см⁻³ [14, 17–27]. Отметим, что в большинстве работ данные о концентрации получены в результате кинетического моделирования процессов в плазме [14, 17 – 21, 23 – 27], и лишь в работах [17, 22] приведены экспериментальные значения, найденные с использовани-

ем лазерно-индуцированной флуоресценции [17] или титрования молекулами NO [22].

Для определения концентрации атомов может быть использован метод оптической актинометрии, основанный на измерении отношения интенсивностей линий излучения анализируемого компонента и линий или полос газа-актинометра с известной концентрацией [28–31]. Авторы работ [29, 30] при определении концентрации $O(^3P)$ в плазме кислорода и смеси азота с кислородом при пониженном давлении вводили малую добавку аргона в качестве газа-актинометра. В работе [31] в плазме воздуха при давлении $p = 30 - 300$ Па измерялись интенсивности линии излучения атомов O ($\lambda=845$ нм, переход $3p^3P \rightarrow 3s^3S$) и полосы N_2 с кантом 380 нм (переход $C^3\Pi_u, v'=0 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=2$) с пороговыми энергиями возбуждения излучающих состояний, равными 10,99 и 11,03 эВ соответственно. Было показано, что анализируемые излучающие состояния заселяются электронным ударом из основных электронных состояний с последующей дезактивацией излучением. При этом отношение абсолютных интенсивностей линии излучения атомов O и полосы N_2 связано с искомой концентрацией $[O(^3P)]$ соотношением

$$\frac{I^O}{I^N} = \frac{k^O}{k^N} \cdot \frac{[O(^3P)]}{[N_2]}, \quad (1)$$

где I^O , k^O и I^N , k^N – абсолютные интенсивности излучения и константы скорости возбуждения излучающих состояний анализируемого компонента и газа-актинометра (азота), соответственно, $[N_2]$ – концентрация молекул азота в газовой смеси. Найденные концентрации $O(^3P) \sim (2 \cdot 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3})$ совпадали в пределах погрешностей измерений и расчетов с результатами моделирования [32].

Цель данной работы – определение концентрации атомов кислорода в основном состоянии $O(^3P)$ в плазме разряда постоянного тока в потоке воздуха при атмосферном давлении. В этих условиях основными каналами дезактивации состояний $O(3p^3P)$ и $N_2(C^3\Pi_u, v'=0)$ являются про-

цессы тушения при столкновениях с молекулами N_2 и O_2 . Частоты этих процессов (табл. 1) выше частот излучательной дезактивации, которые составляют $3,4 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ для $O(3p^3P)$ и $\sim 2,2 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ для $N_2(C^3\Pi_u)$ [34].

Таблица 1

Константы скоростей (k) и частоты (z) процессов тушения состояний $O(3p^3P)$, $N_2(C^3\Pi_u)$ в соударениях с молекулами N_2 и O_2 [29, 33]

Table 1. Rate constants (k) and frequencies (z) of quenching processes for $O(3p^3P)$, $N_2(C^3\Pi_u)$ states in collisions with N_2 and O_2 molecules [29, 33]

Процесс	$k, \text{ cm}^3/\text{c}$	$z, \text{ c}^{-1}$
$O(3p^3P) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$7,5 \cdot 10^{-10}$	$9,56 \cdot 10^8$
$O(3p^3P) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$2,00 \cdot 10^9$
$N_2(C^3\Pi_u) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2(B^3\Pi_g)$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$1,57 \cdot 10^8$
$N_2(C^3\Pi_u) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$3,45 \cdot 10^8$
$N_2(C^3\Pi_u) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O(^1D)$	$1,35 \cdot 10^{-11}$	$1,73 \cdot 10^7$
$N_2(C^3\Pi_u) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$5 \cdot 10^{-11}$	$2,39 \cdot 10^8$
$N_2(C^3\Pi_u) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,41 \cdot 10^8$

Примечание. Частоты тушения рассчитаны для температуры газа 1200 K ($[N_2]=4,44 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[O_2]=1,28 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $i=9 \text{ mA}$).

Note. Quenching frequencies were calculated for the gas temperature of 1200 K ($[N_2]=4,44 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[O_2]=1,28 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $i=9 \text{ mA}$).

Эксперименты и расчеты выполнены для тех же условий горения разряда, в которых ранее было исследовано модифицирование пленок полимеров [15].

Схема экспериментальной установки подробно описана в [15, 16]. Разряд постоянного тока возбуждали между анодом (полый иглой из нержавеющей стали с диаметром отверстия 470 мкм) и катодом, в качестве которого использовали треугольную пластину из нержавеющей стали толщиной 1 мм. Через полый анод с помощью насоса в зону плазмы подавали атмосферный воздух со скоростью потока $116 \pm 11 \text{ м/с}$. Схема питания разряда включала в себя повышающий трансформатор, двухполупериодный выпрямитель и балластное сопротивление, которое можно было ступенчато изменять от 30 кОм до 1,3 МОм. Для сглаживания пульсаций напряжения использовали батарею конденсаторов емкостью 6 мкФ. Ток разряда (i) в разных экспериментах составлял от 9 до 35 мА, расстояние между электродами 1,2 мм.

По результатам измерений напряжения горения разряда в зависимости от межэлектродного расстояния определяли напряженность поля в плазме (E) и катодное падение потенциала, как это описано в [15]. Характерные размеры разряда определяли по фотографиям, сделанным цифровой фотокамерой.

Спектры излучения плазмы регистрировали с помощью малогабаритных универсальных

спектрофотометров AvaSpec-2048FT (решетка 600 штрихов/мм, диапазон длин волн $\lambda=200 - 1000 \text{ нм}$) и AvaSpec-3648 (1200 штрихов/мм, $\lambda=200 - 480 \text{ нм}$). Для обработки спектров использовали программное обеспечение из комплекта спектрофотометра. Спектры регистрировали с накоплением сигнала, отсеиванием шумов и усреднением результатов многочисленных отсчетов. При определении отношения абсолютных интенсивностей линий атомов кислорода и полос азота использовали коэффициенты чувствительности регистрирующей аппаратуры в зависимости от длины волны излучения.

На рис. 1 представлен качественный вид спектра излучения разряда. В спектре присутствует вторая положительная система N_2 , полосы излучения ионов N_2^+ , линии атомарного кислорода, а также γ -система полос излучения молекул NO.

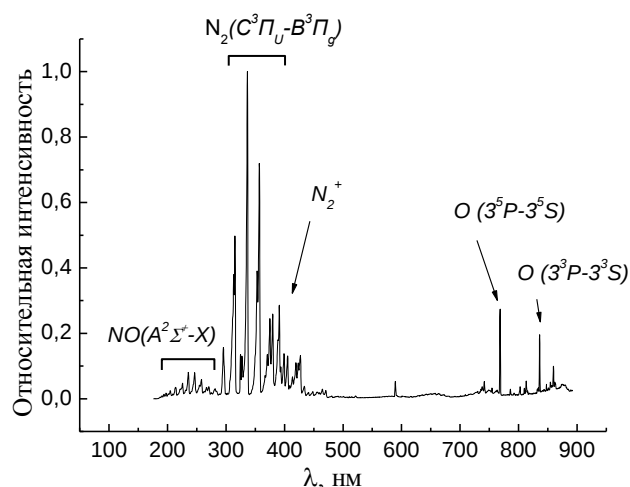


Рис. 1. Спектр излучения разряда
Fig. 1. Discharge emission spectrum

Интенсивности излучения $I_{v',v''}$ для переходов $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'', v' \rightarrow v'')$: $0 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$, $3 \rightarrow 5$, $4 \rightarrow 6$) находили интегрированием контуров полос. Полученные данные представляли в координатах $\ln[(A_{0,1}/A_{v',v''})(I_{v',v''}/I_{0,1})]=f(\Delta E_{v'})$, где $A_{v',v''}$ – вероятность соответствующего перехода, $A_{0,1}$ – вероятность перехода $v'-v''=0-1$, $\Delta E_{v'}$ – энергия колебательного состояния, отсчитанная от уровня $v'=0$). Из углового коэффициента указанной зависимости, который находили методом наименьших квадратов, определяли колебательную температуру (T_{vib}) состояния $N_2(C^3\Pi_u)$. Полученные зависимости были линейными с коэффициентом корреляции не ниже 0.98.

Для определения вращательной температуры (T_{rot}) использовалась следующая процедура. С помощью специализированного программного обеспечения CyberWit Diatomic 1.4.1.1 [35] моделировался спектр излучения азота в интервале длин волн, который соответствует полосе перехода $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, 0-2)$. В качестве исходных дан-

ных при моделировании использовались молекулярные постоянные азота из работы [36] и экспериментально найденная аппаратная функция спектрометра. Детали этой процедуры описаны в [37]. Вращательная температура молекул азота использовалась как подгоночный параметр при минимизации суммы квадратов отклонений расчетного профиля полосы от измеренного. Найденные таким образом колебательные и вращательные температуры $N_2(C^3\Pi_u)$ показаны на рис. 2 в сравнении с результатами работ [15, 26, 38, 39]. Отметим хорошее согласие значений колебательной температуры, полученных в разных работах. При атмосферном давлении вращательную температуру $N_2(C^3\Pi_u)$ можно отождествлять с температурой газа. Расхождения значений температуры газа, найденной в разных работах, обусловлены, на наш взгляд, двумя факторами: на температуру влияют скорость потока газа и теплоотвод через электроды.

Из уравнения состояния идеального газа ($p=Nk_B T$) была найдена суммарная концентрация частиц N и рассчитана приведенная напряженность поля в плазме (E/N), результаты представлены в табл. 2. Там же приведены экспериментальные отношения абсолютных интенсивностей (I^O/I^N) линии излучения атомов O ($3p^3P \rightarrow 3s^3S$) и полосы $N_2(C^3\Pi_u, v'=0 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=2)$. Указанные в таблице погрешности значений I^O/I^N найдены из опытов на воспроизводимость (10 – 12 измерений, доверительная вероятность 0,99).

При заселении отмеченных излучающих состояний электронным ударом и дезактивации в процессах излучения и тушения отношение интенсивностей I^O/I^N связано с концентрацией атомов кислорода в основном состоянии ($[O]$) соотношением:

$$\frac{I^O}{I^N} = \frac{k^O}{k^N} \frac{\sum z^N}{A_{N_2(C,0-2)}} \frac{A_O}{\sum z^O} \frac{[O]}{[N_2]}, \quad (2)$$

где k^O , k^N – константы скорости возбуждения $O(3p^3P)$ и $N_2(C^3\Pi_u, v'=0)$; $A_{N_2(C,0-2)}$, A_O – вероятности излучательных переходов $N_2(C^3\Pi_u, v'=0 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=2)$ и $O(3p^3P \rightarrow 3s^3S)$ соответственно; Σz^O и Σz^N – суммарные частоты дезактивации в процессах излучения и тушения для состояний $N_2(C^3\Pi_u, v'=0)$ и $O(3p^3P)$ соответственно.

Численным решением кинетического уравнения Больцмана с использованием экспериментальных значений E/N были получены функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), значения средней энергии электронов, скорости их дрейфа и константы скоростей процессов, протекающих под действием электронного удара. Процедура расчетов описана в работе [40].

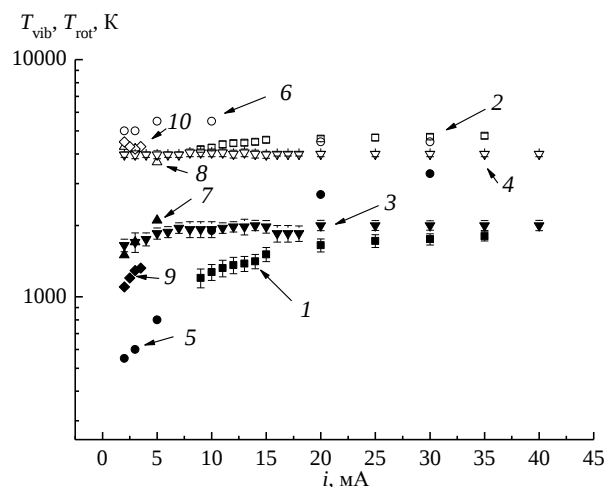


Рис. 2. Зависимость колебательной температуры (1, 3, 5, 7, 9) и вращательной температуры (2, 4, 6, 8, 10) $N_2(C^3\Pi_u)$ от тока разряда: 1, 2 – результаты данной работы; 3, 4 – данные [15]; 5, 6 – [26]; 7, 8 – [38]; 9, 10 – [39]

Fig. 2. Dependence of $N_2(C^3\Pi_u)$ vibrational temperature (1, 3, 5, 7, 9) and rotational temperature (2, 4, 6, 8, 10) on discharge current: 1, 2 – our results; 3, 4 – data from [15]; 5, 6 – [26]; 7, 8 – [38]; 9, 10 – [39]

Таблица 2

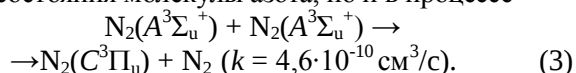
Результаты экспериментов и расчетов
Table 2. Results of experiments and calculations

i , mA	$(E/N) \cdot 10^{16}$, В·см ²	$(I^O/I^N) \cdot 10^3$	k^N/k^O	$(\Sigma z^N) \cdot 10^{-8}$, с ⁻¹	$(\Sigma z^O) \cdot 10^{-9}$, с ⁻¹	$[O(^3P)] \cdot 10^{-16}$, см ⁻³
9	4,41±0,09	6,31±1,19	2,47	8,99	2,96	2,4±0,5
10	4,39±0,09	6,85±1,29	2,48	8,50	2,80	2,5±0,5
11	4,35±0,09	7,07±1,31	2,49	8,17	2,69	2,4±0,5
12	4,34±0,08	7,38±1,37	2,49	7,93	2,61	2,5±0,5
13	4,31±0,08	7,54±1,39	2,49	7,82	2,58	2,5±0,5
14	4,28±0,08	7,79±1,43	2,49	7,65	2,52	2,5±0,5
15	4,27±0,08	8,36±1,53	2,50	7,15	2,35	2,5±0,5
20	4,19±0,08	9,50±1,73	2,51	6,54	2,15	2,6±0,5
25	4,12±0,08	10,94±1,98	2,51	6,27	2,07	2,9±0,5
30	4,09±0,08	12,00±2,16	2,52	6,17	2,03	3,2±0,6
35	4,07±0,08	14,66±2,63	2,52	5,99	1,98	3,7±0,7

Концентрацию электронов рассчитывали из проводимости плазмы. При решении уравнения Больцмана учитывались столкновения электронов с молекулами N_2 , O_2 (при соотношении мольных долей $y(N_2):y(O_2)=4:1$), H_2O , NO и с атомами Ar ($y(Ar)=9\cdot 10^{-3}$). Сведения об использованных сечениях соударений приведены в [32, 41]. Мольные доли молекул NO и H_2O в условиях наших экспериментов неизвестны. Поэтому, в соответствии с данными работ [23, 27, 29, 42], при расчетах ФРЭЭ мольную долю NO варьировали от 10^{-3} до $5\cdot 10^{-2}$, а H_2O – от 0 до 10^{-2} . Расчеты показали, что из-за близких значений пороговых энергий и энергетических зависимостей сечений возбуждения состояний $O(3p^3P)$ и $N_2(C^3\Pi_u, v'=0)$ отношение констант скоростей их возбуждения практически не зависит от величины E/N и изменения вида ФРЭЭ, обусловленного изменением концентрации рассматриваемых компонентов (табл. 2).

Как и в работе [31], константу скорости возбуждения $O(3p^3P)$ определяли, учитывая каскадное заселение с более высоких уровней. Константы скорости возбуждения $N_2(C^3\Pi_u, v'=0)$ рассчитаны с учетом заселенностей нижних колебательных уровней основного электронного состояния молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Заселенности колебательных уровней находили на основе интенсивностей полос второй положительной системы азота в соответствии с методикой, изложенной в [37, 40].

Состояние $N_2(C^3\Pi_u)$ может заселяться не только электронным ударом из основного электронного состояния молекулы азота, но и в процессе



Концентрация молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, которую мы оценили по скорости заселения электронным ударом и суммарной частоте дезактивации в соударениях с молекулами N_2 и O_2 в основном состоянии (табл. 3), равна $\sim 6\cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, скорость процесса (3) составляет $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}/\text{с}$ при скорости возбуждения $N_2(C^3\Pi_u)$ электронным ударом $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}/\text{с}$. Таким образом, вклад процесса (3) в заселение $N_2(C^3\Pi_u)$ не превышает 10%.

Таблица 3

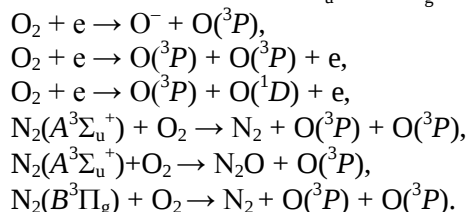
Константы скоростей (k) и частоты (z) процессов дезактивации $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в соударениях с молекулами N_2 и O_2 [29, 33]

Table 3. Rate constants (k) and frequencies (z) of deactivation processes for $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in collisions with N_2 and O_2 molecules [29, 33]

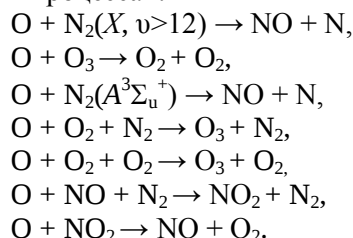
Процесс	$k, \text{ см}^3/\text{с}$	$z, \text{ с}^{-1}$
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$2,54\cdot 10^{-12}$	$3,25\cdot 10^6$
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow N_2O + O$	$7,8\cdot 10^{-14}$	$9,97\cdot 10^4$
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2(a^1\Delta_g)$	$1,29\cdot 10^{-12}$	$1,65\cdot 10^6$
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$1,29\cdot 10^{-12}$	$1,65\cdot 10^6$
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$1,9\cdot 10^{-12}$	$2,43\cdot 10^6$

Результаты расчетов по соотношению (2) показали, что концентрация атомов $O(3P)$ увеличивается от $2,4\cdot 10^{16}$ до $3,7\cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ с ростом тока разряда в интервале 9 – 35 мА (табл. 2).

Предварительные оценки скоростей процессов образования и последующих реакций атомов показали, что в условиях наших экспериментов атомы $O(3P)$ образуются с максимальными скоростями при диссоциативном прилипании электронов и диссоциации молекул O_2 электронным ударом, а также в результате соударений O_2 с молекулами азота в состояниях $A^3\Sigma_u^+$ и $B^3\Pi_g$:



Расхождение атомов происходит в результате их диффузии из зоны разряда, а также в следующих процессах:



Детальное выяснение механизма образования и расходования атомов кислорода в тлеющем разряде атмосферного давления в воздухе составляет задачу дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.; Kutevov A.M., Zakharov A.G., Maksimov A.I. Vakuumno-plazmennoe i plazmennno-rastvornoe modifitsirovanie polimernykh materialov [Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymer materials]. M.: Nauka, 2004. 496 p. (in Russian).
2. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260 – 278; Zakharov A.G., Maksimov A.I., Titova Yu.V. // Russ Chem Rev. 2007. V. 76. N 3. P. 235–251.
3. Акишев Ю.С. В кн.: Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. VIII-I. Химия низкотемпературной плазмы / Отв. редакторы Ю.А. Лебедев, Н.А. Платэ, В.Е. Фортов. М.: Янус-К. 2005. С. 463 – 501; Akishev Yu.S. In book: Enciklopediya nizkotemperaturnoi plazmy. Vol. VIII-I. Khimia nizkotemperaturnoi plazmy [Encyclopedia of low-temperature plasma. Vol. VIII-I. Chemistry of low-temperature plasma]. Yu A. Lebedev, N.A. Plate, V.E. Fortov Eds. M.: Yanus-K, 2005. P. 463 – 501. (in Russian).
4. Akishev Yu.S., Deryugin A.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Trushkin N.I. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. P. 1630–1637.

5. Бобкова Е.С., Гриневиц В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 3 – 17;
Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 54. N 6. P. 3 – 17. (in Russian).
6. Chiang W., Richmonds C., Sankaran R. // Plasma Sources Sci. Technol. 2010. V. 19. N 3. DOI: 10.1088/0963-0252/19/3/034011
7. Yokoyama T., Hamada S., Ibuka S., Yasuoka K., Ishii S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. N 11. P. 1684–1689.
8. Ding Yi., He D., Shirai H. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. N 12. DOI: 10.1088/0022-3727/42/12/125503
9. Belmonte T., Arnoult G., Henrion G., Grievs T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. N 36. DOI: 10.1088/0022-3727/44/36/363001.
10. Akishev Yu., Grushin M., Diatko N., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N., Tran Minh Duc, Descours S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. N 23. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/235203.
11. Jacobs T., Carbone E., Morent R., De Geyter N., Reniers F., Leys C. // Surface and Interface Analysis. 2010. V. 42. N 6-7. P. 1316-1320. DOI: 10.1002/sia.3319
12. Gonzalez E., Barankin M.D., Guschl P.C., Hicks R.F. // Langmuir. 2008. V. 24. N 3. P. 12636 – 12643.
13. Gonzalez E., Hicks R.F. // Langmuir. 2009. V. 26. N 5. P. 3710 – 3719.
14. Jeong J.Y., Babayan S.E., Tu V.J., Park J., Hicks R.F., Selwyn G.S. // Plasma Source Sci. Technol. 1998. V. 7. N 3. P. 282–285.
15. Петров А.Е., Шикова Т.Г., Титов В.А., Федорова А.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 51 – 56;
Petrov A. E., Shickova T. G., Titov V. A., Fedorova A. D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 4. P. 51 – 56. (in Russian).
16. Петров А.Е., Калбенин Д.А., Титов В.А., Куленцан А.Л., Смирнов С.А. // Горение и плазмохимия. 2011. Т. 9. № 3. С. 160-168;
Petrov A.E., Kalbenin D.A., Titov V.A., Kulentsan A.L., Smirnov S.A. // Gorenje i plasmokhimiya. 2011. V. 9. N 3. P. 160 - 168. (in Russian).
17. Schütze A., Jeong J.Y., Babayan S.E., Park J., Selwyn G.S., Hicks R. F. // IEEE Transactions on Plasma Science. 1998. V. 26. N 6. PII: S 0093-3813(98)09643-X.
18. Egito F.D. // Pure & Appl. Chem. 1990. V. 62. N 9. P. 1699-1708.
19. Babayan S.E., Jeong J.Y., Tu V.J., Park J., Selwyn G.S., Hicks R.F. // Plasma Source Sci. Technol. 1998. V. 7. N 3. P. 286 – 288. PII: S0963-0252(98)94298-0.
20. Jeong J.Y., Babayan S.E., Schütze A., and Tu V.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. N 5. P. 2581 – 2585.
21. Park J., Henins I., Herrmann H.W., Selwyn G.S. // Applied Physics Letters. 2000. V 76. N 3. P. 288 – 290.
22. Moravej M., Yang X., Hicks R.F. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. N 9. DOI: 10.1063/1.2193647.
23. Dorai R., Kushner M.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V.36. N 6. P. 666 – 685. DOI:10.1088/0022-3727/36/6/309.
24. Jeong J.Y., Park J., Henins I., Babayan S.E., Tu V.J., Selwyn G.S., Ding G., Hicks R.F. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. N 34. P. 8027 – 8032.
25. Bhaj A.N., Kushner M.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. N 22. P. 6953 – 6968. DOI: 10.1088/0022-3727/40/22/016.
26. Akishev Yu., Grushin M., Karalnik V., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 257. N 1. DOI:10.1088/1742-6596/257/1/012014.
27. Lu XinPei // J. Appl. Phys. 2007. V.102. N 3. DOI: 10.1063/1.2764242.
28. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит. 2006. 472 с.;
Ochkin V.N. Spektroskopija nizkotemperaturnoi plazmy. M.: Fizmatlit. 2006. 472 p. (in Russian).
29. Gordiets B.F., Ferreira C.M., Guerra V.L., Loureiro J.M., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M., Vialle M. // IEEE transactions on plasma science. 1995. V. 23. N. 4. P. 750 – 768.
30. Буланьков Н.И., Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Рыбкин В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 5. С. 851-854;
Bukan'kov N.I., Kuvaldina E.V., Lubimov V.K., Rybkin V.V. // Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii. 1991. V. 54. N 5. P. 851 - 854 (in Russian)
31. Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 149-152;
Rybkin V.V., Titov V.A., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A. // High Energy Chemistry. 1997. V. 31. N 2. P. 128-131.
32. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 3. С. 357-364;
Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. // High Temperature. 2002. V. 40. N 3. P. 323-330.
33. Стариковская С.М. В кн.: Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. VIII-I. Химия низкотемпературной плазмы / Отв. редакторы Ю.А. Лебедев, Н.А. Платэ, В.Е. Фортов. М.: Янус-К. 2005. С. 171 – 355;
Starikovskaya S. M. In book: Enciklopediya nizkotemperaturnoi plazmy [Encyclopedia of low-temperature plasma. Vol. VIII-I. Chemistry of low-temperature plasma]. Yu A. Lebedev, N.A. Plate, V.E. Fortov Eds. M.: Yanus-K, 2005. P. 171 – 355. (in Russian).
34. Nichols R.W. // Annales de Geophysique. 1964. V. 20. N 2. P. 144.
35. Xiaofeng T. Diatomic: A spectral simulation program for diatomic molecules on Windows platforms, release 1.28. 2004. <http://www.cyber-wit.com>.
36. Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure: constants of diatomic molecules. New York: Van Nostrand-Reinhold. 1979. 716 p.
37. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.N., Choi H.-S. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2006. V. 26. N 6. P. 543-555.
38. Staak D., Farouk B., Gutsol A. // Plasma Sources Science and Technology. 2008. V. 17. N 2. DOI:10.1088/0963-0252/17/2/025013.
39. Machala Z., Marode E., Laux C.O., Kruger C.H. // J. Adv. Oxid. Technol. 2004. V. 7. N 2. P. 133 – 137.
40. Diany A.-M., Legrand J.-C., Rybkin V.V., Smirnov S.A. Contributions to Plasma Physics. 2005. V. 45. N 1. P. 5-21.
41. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Аржаков Д.А. // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 4. С. 498-503.
Rybkin V.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Arzhakov D.A. // High Temperature. 2010. V. 48. N 4. P. 476-481
42. Wilson A., Staack D., Farouk T., Gutsol A., Fridman A., Farouk B. // Plasma Sources Science and Technology. 2008. V. 17. N 4. DOI: 10.1088/0963-0252/17/4/045001.

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

УДК 541.1:631.8:658.567

М.Г. Игленкова, А.А. Родина, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ПРИ СЖАТИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ, КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК И УСЛОВИЙ ПРЕССОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА

(Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского)

e-mail: igla-8@mail.ru

Исследованы зависимости предела прочности при сжатии от температуры термообработки (60, 110, 180, 230, 340 700 и 1000°C), химических добавок (MgO, CaO, SrO, BaO) и условий прессования (35-70 МПа) объектов, найдены условия получения композитов на основе фосфогипса с наиболее высокими эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: фосфогипс, композиционные материалы, термообработка, прессование, кондиционирование

Проблема переработки фосфогипса остро стоит перед многими странами, имеющими большие запасы природных ресурсов (гипс, сера). Это связано с тем, что на данный момент предлагаемые технологии переработки фосфогипса в полезные продукты являются по коммерческим соображениям невыгодными по сравнению с использованием аналогичного природного сырья. Поэтому в специальных накопителях предприятий, производящих экстракционную фосфорную кислоту и минеральные удобрения, скопилось более 200 млн.т фосфогипса. Фосфогипс, хранящийся под открытым небом, загрязняет атмосферу, подземные и поверхностные воды, почвенно-растительный покров вредными веществами [1].

Целью данной работы явилось выявление основных зависимостей предела прочности при сжатии от температуры термообработки, концентрации химических добавок и условий прессования при получении композиционных материалов на основе фосфогипса.

В исходном фосфогипсе в остаточном количестве содержатся фосфорная, фтороводородная, кремнефтористоводородная кислоты. Это обуславливает сильнокислотную среду фосфогипса в диапазоне от 2 до 3 ед. рН, что отрицательно сказывается на вяжущих свойствах композитов [1]. Поэтому для получения композиционных материалов исходный фосфогипс предварительно подвергался кондиционированию с использованием карбоната кальция или оксида кальция [2].

Ранее [3] нами было показано, что зависимость предела прочности образцов при сжатии от температуры термообработки в диапазоне от 25°C до 700°C имеет экстремальный характер с максимумом в области 180°C.

Таблица 1

Зависимость прочности при сжатии композитов от типа и количества вводимых добавок

Table 1. Dependence of compressive strength of composites on the type and amount of additives introduced

Вид добавки	Количество введенной добавки	Прочность, МПа	
		Нейтрализатор	
		мел	известь
1 –	0	2,8	4,0
2 MgO	3	1,4	2,0
3 MgO	5	1,1	1,1
4 CaO	3	2,5	4,6
5 CaO	5	2,1	4,8
6 SrO	3	2,3	2,8
7 SrO	5	1,4	2,0
8 BaO	3	1,1	1,8
9 BaO	5	0,8	1,4

Поэтому в качестве объекта дальнейших исследований мы выбрали образец фосфогипса, нейтрализованный известью и кальцитом и термообработанный при 180°C. В образец вводились добавки: оксиды кальция, магния, стронция, бария в количестве от 3 до 5 масс. %. Было обнаружено, что использование данных соединений приводит к изменению прочности и времени схватывания получаемых композиционных материалов на основе

фосфогипса. В табл. 1 представлены результаты испытания полученных образцов на прочность при сжатии через 2 часа после затворения.

Как видно из табл. 1, оксид кальция в качестве добавки приводит к увеличению прочностных характеристик полученных композиционных материалов, в то время как добавки оксидов магния, стронция, бария приводят к уменьшению прочности композитов, достигая минимума при введении оксида бария. Сроки схватывания имеют противоположную тенденцию: минимальное время схватывания имели образцы с добавкой оксида кальция, максимальное – с добавкой оксида бария.

С увеличением температуры термообработки нейтрализованного фосфогипса до 1000 °С нами было получено два продукта, отличающихся друг от друга цветом. Образец, который предварительно был нейтрализован карбонатом кальция, имел серый цвет, а образец, нейтрализованный известью, – персиковый цвет.

Серый цвет образца обусловлен наличием фосфорной кислоты в исходном продукте. При взаимодействии фосфорной кислоты и карбоната кальция образуются монокальцийфосфат и дикальцийфосфат, которые при высоких температурах разрушаются с образованием фосфорной кислоты [1].

Персиковый цвет образцу придают соединения редкоземельных элементов, в избытке содержащихся в исходном фосфогипсе [1], а также дигидрат фосфата железа [4].

Как показывают результаты лазерного микроскопического анализа, в фосфогипсе в достаточном количестве присутствует лантан, который, возможно, при воздействии высокой температуры, переходит в соединения розового или красного цвета (табл. 2).

Результаты масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой отожженного при 1000 °С фосфогипса показали присутствие в заметных количествах следующих редкоземельных элементов: CeO_2 (0,2 %), Nb_2O_3 (0,1 %), LaO_2 (0,14 %).

Образцы, полученные путем обработки фосфогипса при 1000 °С, подвергались дальнейшим исследованиям на основные показатели, устанавливаемые для вяжущих веществ. Показано, что водопотребность образцов составляет 28 %, сроки схватывания лежат в границах: начало 16 ч, конец 23 ч, прочность через 28 суток в условиях нормального хранения (температура 20 ± 2 °С, влажность 95 ± 5 %) 8,0 МПа и 6,5 МПа для «персикового» и «серого» образцов, соответственно, коэффициент размягчения равен единице.

Таблица 2
Результаты лазерного микроскопического анализа
Table 2. The results of laser microscopic analysis

Катион	Интенсивность	Режим	
		Мощность лазерного луча, отн. ед.	
		1,2	2,1
Кремний	2516,1	+	+
Фосфор	2554,9	Осн.	+
Марганец	2976,1	Сл.	Сл.++
Железо	2599,4	Сл.	++
Магний	2802,7 2852,1	Сл.+	++
Кальций	3933,7	От 40 до 100	Осн.
Титан	3349,03	++	++
Медь	3247,54	Осн.	++
Натрий	3242,28 3600,00	+++	++
Никель	3414,77	Сл.+	Сл.
Алюминий	3944,01	Сл.	Сл.
Стронций	4077,71 3380,71	+	Осн.
Лантан	3949,1	Сл.+	++

Примечание: + - интенсивность 10-40%; ++ - интенсивность 70-100%; Осн. – основа; Сл. – слабый рефлекс

Note: + - intensity of 10-40%; ++ - intensity of 70-100%; Осн. – basis; Сл. - weak reflex

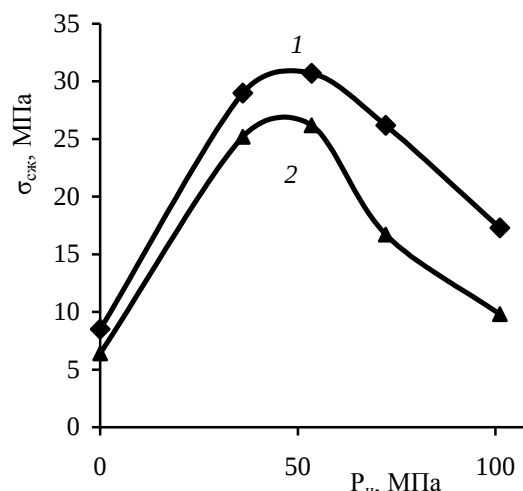


Рис. Зависимость предела прочности при сжатии образцов фосфогипса от оказываемого внешнего давления прессования: 1-CaO, 2-CaCO₃

Fig. The dependence of the compressive strength of phosphogypsum samples on the external pressure of molding: 1-CaO, 2-CaCO₃

Известно, что воздействие внешнего давления на формируемые образцы (прессование) положительно сказывается на общих физико-механических свойствах получаемых образцов [5, 6]. Поэтому дальнейшие исследования образцов фосфогипса, отожженных при 1000 °С, проводи-

лись в условиях прессования. Нами было обнаружено, что оптимальное давление прессования составляет 52,4 МПа. Такой режим прессования позволяет получать высокопрочные образцы с прочностью порядка 25-30 МПа (28 суток нормального хранения) (рисунок) [7].

Как видно из рисунка, превышение давления прессования в 52,4 МПа приводит к ухудшению прочностных характеристик получаемых образцов.

Введение добавок в исходные смеси для получения образцов совместно с прессованием показали сходные зависимости влияния добавок на прочность образцов, но за счет дополнительного прессования образцов в момент формирования композиционного материала удалось повысить прочность конечного продукта примерно в 10 раз (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость прочности при сжатии композитов от типа и количества вводимых добавок в условиях прессования

Table 3. The dependence of the compressive strength of composites on the type and amount of additives introduced during the molding

Вид добавки	Количество введенной добавки	Прочность, МПа	
		Мел	Известь
1 –	0	25,5	29,7
2 MgO	3	10,8	11,3
3 MgO	5	9,6	10,8
4 CaO	3	26,9	41,7
5 CaO	5	24,9	38,2
6 SrO	3	4,8	5,4
7 SrO	5	3,1	3,5
8 BaO	3	7,4	9,6
9 BaO	5	1,4	5,7

ВЫВОДЫ

Исследованы зависимости физико-механических параметров от температуры термообработки (60, 110, 180, 230, 340 700 и 1000°C), химических добавок (MgO, CaO, SrO, BaO) и условий прессования (35 - 70 МПа) объектов.

Кафедра физической химии

Наиболее высокие эксплуатационные параметры композитов получены: температура – 1000°C, давление прессования – 52,4 МПа, добавка – оксид кальция.

Красивый персиковый цвет композитов, полученных из нейтрализованного фосфогипса при температуре 1000°C и давлении прессования 52,4 МПа, обусловлен присутствием соединений редкоземельных элементов: лантана, церия и неодима.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А., Стонис С.Н., Эвенчик С.Д., Яковлева М.Е.** Фосфогипс и его использование. М.: Химия. 1990. С. 224;
Ivanitskiy V.V., Klassen P.V., Novikov A.A., Stonis S.N., Evenchik S.D., Yakovleva M.E. Phosphogypsum and its use. M.: Khimiya. 1990. 224 p. (in Russian).
2. **Игленкова М.Г.** Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Саратов. 2010. С. 338-339;
Iglenkova M.G. Modern problems of theoretical and experimental chemistry. Saratov. 2010. P. 338-339 (in Russian).
3. **Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А., Ромаденкина С.Б.** // Изв. Сар. ун.-та. 2012. Вып. 2. Т. 1. С. 60-62;
Iglenkova M.G., Rodina A.A., Reshetov V.A., Romadenkina S.B. // Izv. Saratovskogo universiteta. 2012. V. 2. T. 1. P. 60-62 (in Russian).
4. **Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М.** Термограммы неорганических фосфатных соединений. Справочник. Л.: Химия. 1984. С. 286-288;
Lepilina R.G., Smirnova N.M. Thermograms of inorganic phosphate compounds. Handbook. L.: Khimiya. 1984. P. 286-288 (in Russian).
5. **Болдырев А.С., Золотов П.П., Люсов А.Н.** Справочник. Строительные материалы. М.: Стройиздат. 1989. С. 587;
Boldyrev A.S., Zolotov P.P., Lyusov A.N. Handbook. Building materials. M.: Stroiizdat. 1989. P. 587 (in Russian).
6. **Ишков А.В., Панов Ю.Т.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 108-110;
Ishkov A.V., Panov Yu.T. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol. 2011. T. 54. N 1. P. 108-110 (in Russian).
7. **Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А.** // 5-й Международный симпозиум "Химия и химическое образование". Владивосток. 2011. С. 226-228;
Iglenkova M.G., Rodina A.A., Reshetov V.A. // 5 Int. Symposium "Chemistry and Chemical Education". Vladivostok. 2011. P. 226-228 (in Russian).

В.В. Александрийский***, С.А. Кувшинова*, И.В. Новиков*, В.А. Бурмистров***

ВЛИЯНИЕ 4-(ω)-ГИДРОКСИАЛКОКСИ-4-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ НА МЕЗОМОРФНЫЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СМЕСИ ЖК-807

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

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

e-mail: NMR@isuct.ru

Получены температурные и концентрационные зависимости статической диэлектрической проницаемости и показателей преломления жидкокристаллических растворов 4-(ω)-гидрокси-(n)-алкилокси-4'-цианобифенилов ($n=3,4$) в смеси ЖК-807. Показано, что добавление гидроксизамещенных соединений сопровождается увеличением термостабильности мезофазы и ростом диэлектрической анизотропии смесей. Обнаружено существование двух зон нематической фазы для системы НО-4ОСВ+ЖК-807, связанное с изменением ассоциативного состояния.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, мезогены, диэлектрические свойства, двулучепреломление, анизотропия

Большинство жидкокристаллических (ЖК) материалов, используемых на практике, содержат в своем составе мезогенные производные цианобифенила, обладающие высокими значениями диэлектрической анизотропии, низкой вязкостью и хорошими электрооптическими характеристиками [1].

Одной из основных особенностей цианопроизводных ЖК является диполь-дипольная антипараллельная ассоциация молекул [1, 2]. Поэтому особый интерес представляет целенаправленное воздействие различного рода легирующих добавок на ассоциативное состояние ЖК с целью улучшения их эксплуатационных характеристик. К такого рода добавкам можно отнести полярные соединения с активными заместителями, способными к сильным специфическим взаимодействиям с жидкокристаллической матрицей, таким, например, как водородная связь [3-7].

Ранее [8] нами было показано, что введение терминальной гидроксильной группы в молекулу алкоксидицианобифенилов приводит к увеличению диэлектрической проницаемости, ее анизотропии и степени ориентационной упорядоченности ЖК. Причем эффект введения гидроксильного заместителя связан с возникновением межмолекулярных водородных связей с образованием супрамолекулярных структур в виде цепочечных ассоциатов. Представляет интерес использование данных соединений в качестве компонентов жидкокристаллических смесей.

Данная работа посвящена исследованию влияния полярных нематических 4-(3-гидрокси-

пропилокси)-4'-цианобифенила (НО-3ОСВ) и 4-(4-гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила (НО-4ОСВ) на мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства жидкокристаллической смеси ЖК-807.

Жидкокристаллические смеси готовили гравиметрически в запаянных стеклянных ампулах, снабженных мешалкой. Температуры фазовых переходов жидкокристаллических растворов определяли методом поляризационной термомикроскопии в режиме нагревания образцов со скоростью 0,1 град/мин. При этом контролировали диэлектрическую проницаемость и индексы рефракции смеси.

Показатели преломления обыкновенного луча $n_o = n_z$ в мезоморфном состоянии и изотропножидкой фазе (n_{is}) измеряли на термостатируемом рефрактометре Аббе на длине волны 589 нм с точностью $\pm 0,0005$. Индекс рефракции обыкновенного луча $n_e = n$ рассчитывали из соотношения для среднего значения: $n = 1/3(n_e^2 + 2n_o^2)$, определяемого путем экстраполяции n_{is} в область нематической фазы с учетом температурной зависимости плотности.

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) измеряли на частоте 10 КГц, с использованием прибора LCR-817 (INSTEK) в термостатируемой (с точностью $\pm 0,01$ град.) плоскопараллельной ячейке с зазором 0,2 мм, помещенной в магнитное поле 0,2 Т. Погрешность определения ϵ не превышала $\pm 0,02$.

На рис. 1 приведены фрагменты фазовых диаграмм систем ЖК-807+НО-3ОСВ, ЖК-807+НО-4ОСВ, полученные методом поляризационной термомикроскопии. Анализ данных показыва-

ет, что с увеличением содержания гидроксилсодержащих цианобифенилов термостабильность мезофазы обеих систем возрастает.

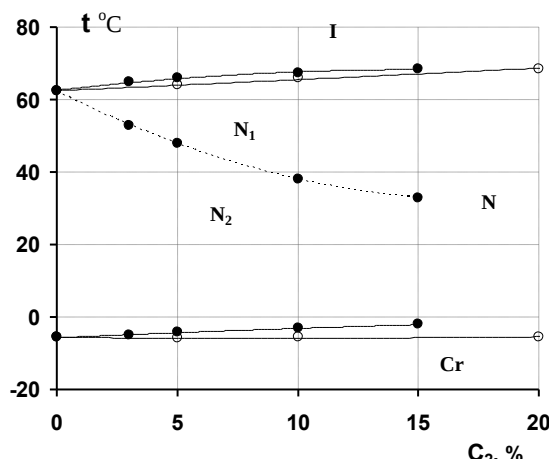


Рис. 1. Фрагменты фазовых диаграмм систем ЖК-807+HO-3OCB (○) ЖК-807+HO-4OCB (●)
Fig. 1. Fragments of phase diagrams for LC-807+HO-3OCB (○), LC-807+HO-4OCB (●)

При этом следует отметить образование двух областей (N2 и N1) нематической фазы в системе ЖК-807+НО-4ОЦБ, что подтверждается изменением текстуры, а также диэлектрическими свойствами данной системы.

Подобное поведение было обнаружено нами ранее для бинарных смесей 4-пентилокси-4-цианобифенила (5OCB) и 4-гептилокси-4-цианобифенила (7OCB) [9-11]. На основании данных по ориентационной упорядоченности [10], диэлектрической проницаемости [11] было показано, что для эвтектической смеси 5OCB+7OCB наблюдаются две зоны нематической фазы, что связано с особенностями ассоциативного состояния цианпроизводных ЖК и существованием при низких температурах сиботактических структур с локальным смектическим упорядочением. Образование дискретной нематики показано также в работах [12-14] для алкилоксибензойных кислот, характеризующихся ассоциацией молекул в димеры за счет водородных связей. По-видимому, в системе ЖК807+НО-4OCB возможно также возникновение локальных смектических структур, стабилизированных как за счет образования водородных связей ОН...NC, так и антипараллельных диполь-дипольных ассоциатов.

Известно, что рабочие характеристики приборов визуальной индикации, использующих электрооптические эффекты на ЖК, зависят от анизотропии диэлектрической проницаемости и оптических свойств мезогенов. Поэтому информация о диэлектрической проницаемости и двулучепреломлении весьма важна при разработке и

оценке новых ЖК соединений, а также для проверки тех или иных теоретических моделей [2].

На рис. 2 представлены зависимости диэлектрической проницаемости и анизотропии ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$) ЖК-807 и его смесей с НО-3ОЦБ и НО-4ОЦБ от приведенной температуры. Использование шкалы приведенных температур ($T_{\text{прив}} = T - T_{N-I}$) позволяет сравнивать экспериментальные данные при равном удалении от температуры просветления.

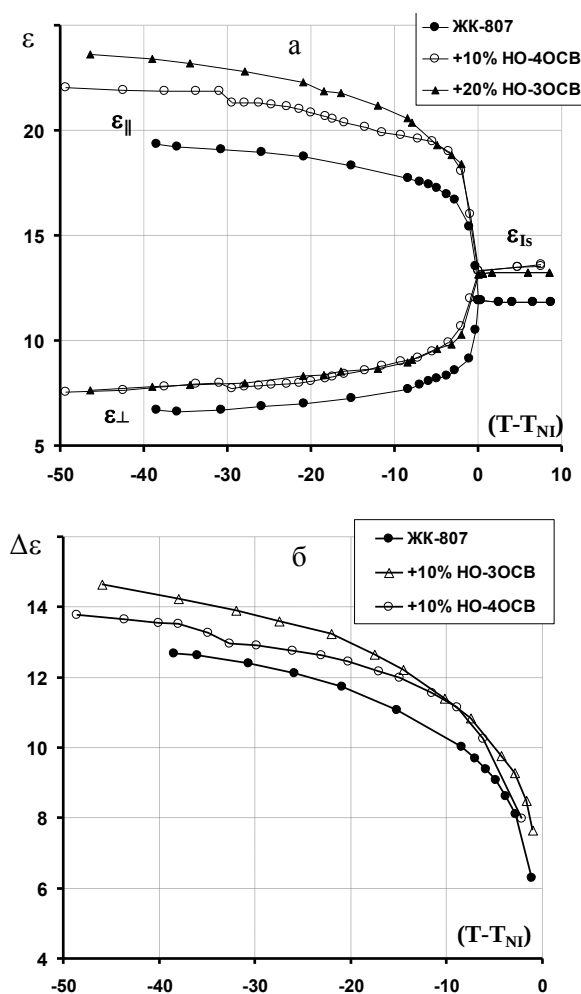


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) 1) ЖК-807, 2) +10% НО-4OCB, 3) +20% НО-3OCB и диэлектрической анизотропии (б) 1) ЖК-807, 2) +10% НО-3OCB, 3) +10% НО-4OCB систем ЖК-807-НО-
nOCB:

Fig. 2. Temperature dependences of dielectric permeability (a) 1) LC-807, 2) +10% HO-3OCB, 3)+20% HO-3OCB, and dielectric anisotropy (б) LC-807, 2) +10% HO-3OCB, 3)+20% HO-3OCB

Анализ полученных зависимостей показывает, что исследуемые ЖК-композиции характеризуются положительной ($\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$) анизотропией и достаточно высокими значениями диэлектрической проницаемости благодаря присутствию в структуре молекул сильнополярной нитрильной группы в *пара*-положении фенильного кольца.

Для смесей ЖК-807 с НО-4-ОЦБ в области существования нематической фазы наблюдается скачкообразное изменение диэлектрической проницаемости и анизотропии связанное, по-видимому, с переходом между двумя видами нематики (рис. 2).

Увеличение содержания гидроксилсодержащих ЖК в смесях с ЖК-807 приводит к росту ε , $\varepsilon_{\perp}$ и ε_{Is} , причем гораздо сильнее это проявляется на изменениях ε . При этом существенно возрастает и диэлектрическая анизотропия $\Delta\varepsilon = (\varepsilon - \varepsilon_{\perp})$ (рис. 3).

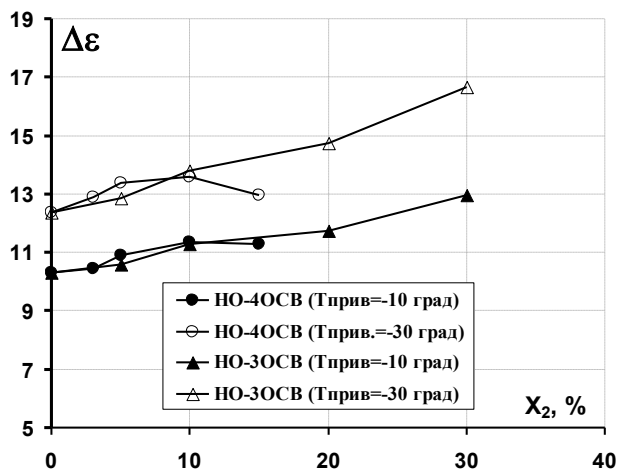


Рис. 3. Концентрационные зависимости диэлектрической анизотропии систем ЖК-807+НО-пОСВ
Fig. 3. Concentration dependences of dielectric anisotropy for systems LC-807+HO-nOCB

В то же время наблюдается достаточно незначительное влияние НО-пОСВ на оптические свойства (рис.4а). При этом анализ концентрационных зависимостей двулучепреломления $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$, показанных на рис. 4б обнаруживает слабую зависимость от состава раствора для системы ЖК-807+НО-3ОСВ.

Однако при добавлении четвертого гомолога наблюдается небольшой рост оптической анизотропии при концентрациях НО-4ОСВ до ~12%. Возможно, это свидетельствует о некотором возрастании ориентационной упорядоченности системы [2] за счет образования сиботактических кластеров. Аналогичный эффект наблюдается и на концентрационной зависимости диэлектрической анизотропии (рис. 3). Дальнейшее увеличение содержания в смеси НО-4ОСВ нивелирует указанные эффекты, что соответствует уменьшению протяженности температурной зоны «вторичной» нематики (N_2) (рис. 1).

Очевидно, что подобное поведение мезоморфных, диэлектрических и оптических свойств системы ЖК-807+НО-4ОСВ может быть обусловлено особенностями ассоциативного состояния мезогенов в нематической фазе исследуемых систем.

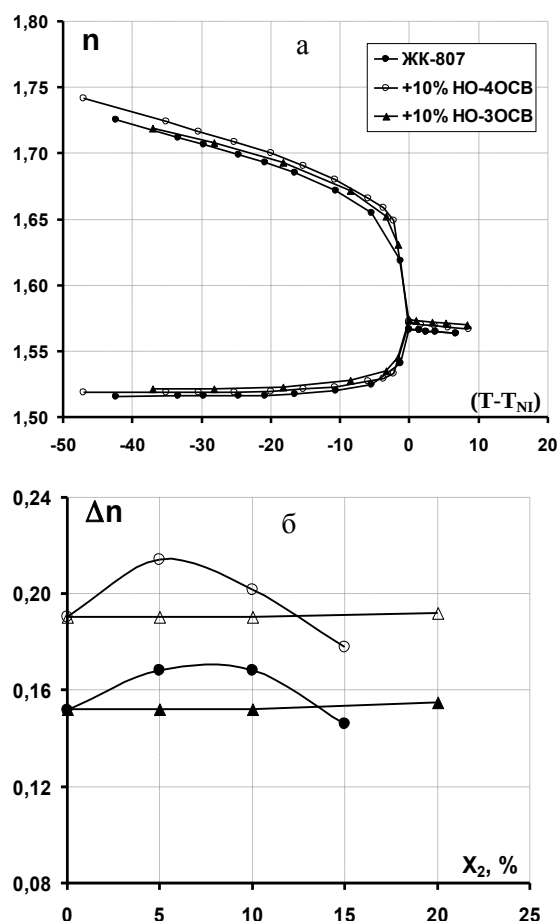


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов преломления (а) и концентрационные зависимости двулучепреломления (б) систем ЖК-807+НО-пОСВ

Fig. 4. Temperature dependences of index coefficients (a) and concentration dependences of birefringence (б) for systems LC-807+HO-nOCB

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-00370-а и программы президиума РАН №24.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kelly S.M., O'Neill M. Liquid crystals for electro-optic applications. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Ed H.S. Nalwa Volume 7: Liquid Crystals. Display and Laser Materials, 2000 :Academic Press.
2. Гребенкин М.Ф., Ивашенко А.В. Жидкокристаллические материалы М.: Химия. 1989. 288 с.; Grebenkin M.F., Ivashchenko A.V. Liquid crystal materials. M.: Khimiya. 1989. 288 p. (in Russian).
3. Александрийский В.В., Бурмистров В.А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2(24). С. 5-20; Alexandriyskiy V.V., Burmistrov V.A. // Liquid Crystals and Their Application. 2008. N 2(24). P. 5-20 (in Russian).
4. Новиков И.В., Волков В.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А., Новикова Л.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 75-77; Novikov I.V., Volkov V.V., Alexandriyskiy V.V., Burmistrov V.A., Novikova L.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 75-77 (in Russian).

5. Новиков И.В., Волков В.В., Новикова Л.Ф., Александрийский В.В., Бурмистров В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 102-104;
Novikov I.V., Volkov V.V., Novikova L.F., Alexandriyskiy V.V., Burmistrov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 102-104 (in Russian).
6. Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Койфман О.И. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 3. С. 694;
Burmistrov V.A., Alexandriyskiy V.V., Koifman O.I. // Zhurn. Phys. Khim. 1991. V. 65. N 3. P. 694 (in Russian).
7. Александрийская Е.В., Кувшинова С.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Тарарыкина Т.В., Майзлиш В.Е., Бурмистров В.А. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 7. С. 1364-1367;
Alexandriyskaya E.V., Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Alexandriyskiy V.V., Tararykina T.V., Maiyzlich V.E., Burmistrov V.A. // Zhurn. Phys. Khim. 2008. V. 82. N 7. P. 1364-1367 (in Russian).
8. Бурмистров В.А., Завьялов А.В., Новиков И.В., Кувшинова С.А., Александрийский В.В. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 9. С. 1709-1712;
Burmistrov V.A., Zaviyalov A.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Alexandriyskiy V.V. // Zhurn. Phys. Khim. 2005. V. 79. N 9. P. 1709-1712 (in Russian).
9. Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Койфман О.И. // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 7. С. 1884;
Burmistrov V.A., Alexandriyskiy V.V., Koifman O.I. // Zhurn. Phys. Khim. 1988. V. 62. N 7. P. 1884 (in Russian).
10. Александрийский В.В., Новиков И.В., Бурмистров В.А. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 8. С. 1531-1534;
Alexandriyskiy V.V., Novikov I.V., Burmistrov V.A. // Zhurn. Phys. Khim. 2002. V. 76. N 8. P. 1531-1534 (in Russian).
11. Александрийский В.В., Новиков И.В., Бурмистров В.А. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 11. С. 2015-2018;
Alexandriyskiy V.V., Novikov I.V., Burmistrov V.A. // Zhurn. Phys. Khim. 2003. V. 77. N 11. P. 2015-2018 (in Russian).
12. Sparavigna A. Mello A., Montrucchio B. // Phase Transitions. 2007. V. 80. N 3. P. 191-201.
13. Шабышев Л.С. В сб. Структура и свойства жидких кристаллов. Иваново. 1989. С. 32;
Shabyshev L.S. Coll. Structure and properties of liquid crystals. Ivanovo. 1989. P. 32.
14. Sparavigna A. Mello A., Montrucchio B. // Phase Transitions. 2006. V. 79. N 4-5. p. 293-304.

НИИ Макрогетероциклических соединений,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

УДК 678.5

К.В. Окулов*, Ю.Т. Панов*, А.И. Вдовина*, А.В. Тарасов**

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ПОЛИАМИДА-6 НА ПОРОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

(*Владимирский государственный университет,
** ООО НПП «Технофильтр»)
e-mail: tpp_vlgu@mail.ru

Получены микрофильтрационные полиамидные мембраны из сырья различных производителей. Установлено влияние состава и структуры исходного поликапролактама на порометрические и механические характеристики готовой мембраны. Даны рекомендации по выбору марки полиамида для производства микрофильтрационных мембран.

Ключевые слова: полиамид, мембраны, микрофильтрация, добавки

В промышленности микрофильтрационные мембраны изготавливают из различных полимеров, таких как эфиры целлюлозы, полиакрилонитрил, полиэфирсульфон, поливинилхлорид, полисульфон, политетрафторэтилен и т.д. [1]. Одну из лидирующих позиций в производстве микрофильтрационных мембран занимают алифати-

ческие полиамиды, что обусловлено комплексом их свойств: прочностью, эластичностью, гидрофильностью, стойкостью к действию большинства растворителей, смачиваемостью и устойчивостью к щелочному гидролизу [2].

Характеристики получаемых мембран зависят от свойств полимерных растворов, из кото-

рых они формируются. Знание свойств формовочных растворов и умение их изменять позволяет целенаправленно регулировать структуру готовой мембраны, так как многие характеристики полимерных изделий закладываются в формовочном растворе [3]. Важнейшими факторами, влияющими на свойства формовочных растворов, являются свойства исходного полимера. Стоит отметить, что, в отличие от полиэфирсульфонов и полисульфонов, промышленность не выпускает специальных марок алифатических полиамидов для производства мембран. Подбор полимеров для производства мембран в настоящее время ведут эмпирически.

Целью данной работы является изучение влияния свойств исходного полиамида на порометрические и механические характеристики готовой мембраны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При приготовлении формовочных растворов использовались поликапролактамы различных производителей. Сравнительные характеристики исходных полимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики используемых марок полиамида-6
Table 1. Properties of different types of polyamide-6

№	Марка	Свойства полимеров			
		Относительная вязкость (η)	Молекулярная масса (M_n)	Количество экстрагируемых веществ, не более %	Содержание влаги, %
1	ПА6-310 Химволокно (Беларусь)	3,33	не указ.	не указ.	0,08
2	Shulamid 6 HV11 Shulman (Германия)	3,5	не указ.	не указ.	не указ.
3	B36 LN BASF (Германия)	3,58	~24000	0,6	0,06
4	B40 BASF (Германия)	4,12	~33000	0,6	0,06
5	B40 L BASF (Германия)	4,17	~33000	0,6	0,06
6	ПА-6, опытный образец (Россия)	3,21	~25000	0,49	не указ.
7	PA6H, Ube Industries (Япония)	3,68- 3,78	не указ.	не указ.	не указ.

Следует отметить, что некоторые коммерчески доступные полиамиды содержат в своем составе различные добавки. Так, концентрация смазывающих агентов в полиамидах Shulamid 6, B36 LN, B40 L (BASF), B36 LN (BASF) и полика-

пролактаме Ube Industries производства Японии составляет 250-550 мг/кг полимера. Полиамид B36 LN (BASF) также содержит нуклеационные добавки в количестве 250-550 мг/кг полимера.

В качестве растворителя использовалась муравьиная кислота концентрацией 99,0-100,0 % (BASF, Германия).

Раствор готовили при заданном соотношении компонентов в лабораторном реакторе из нержавеющей стали, снабженном теплообменной рубашкой для поддержания заданной температуры и мешалкой турбинного типа. Проводили деаэрацию полученного раствора.

Мембраны получали из формовочного раствора методом инверсии фаз на установке формирования мембран мокрым способом. Установка позволяет контролировать в широких пределах большинство технологических параметров, таких как концентрация и температура коагуляционной ванны, скорость формирования, толщина формовочного полотна, температура отжига и сушки и др.

Производительность готовых мембран определяли по ГОСТ Р 50110-92. Максимальный размер пор оценивали методом точки пузырька по ГОСТ Р 50515-93. Механические характеристики мембран оценивали по ГОСТ Р 50111-92.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На структуру полимерных мембран оказывает влияние значительное количество различных факторов: скорость осаждения, "жесткость" условий формирования, поверхностные явления предформования, использование двух типов растворителей и т.д. [4-7]. Одним из важных факторов, как считает ряд исследователей, является исходная вязкость формовочных растворов [4, 8].

Отношение вязкости раствора полимера к вязкости чистого растворителя – это относительная вязкость, которая является технологическим параметром, она может косвенно отражать некоторые характеристики полимеров. Вязкость разбавленного раствора дает информацию об объеме, форме и гибкости полимерных молекул и их взаимодействии с растворителем [9]. Однако этот метод не является абсолютным для определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. Главным недостатком данного метода является чувствительность к наличию разветвлений в полимере, неоднородности макромолекул по химическому строению и конфигурации, существованию надмолекулярных структур (агломератов) в растворе и др. [10, 11].

Для определения влияния относительной вязкости исходных полимеров на свойства полиамидных мембран готовили серию формовочных

растворов, в которых концентрация полимера подбиралась таким образом, чтобы при формировании получались мембраны с одинаковой точкой пузырька. Количество растворителя и осадителя изменяли пропорционально рецептуре, основываясь на диаграмме фазового состояния растворов. Параметры приготовления и формирования раствора были постоянными в параллельных опытах.

На рисунке представлены экспериментальные данные зависимости концентрации полимера в растворе ($C_{\text{раств}}$) от относительной вязкости исходного полимера ($\eta_{\text{отн}}$) для мембран с различным максимальным размером пор.

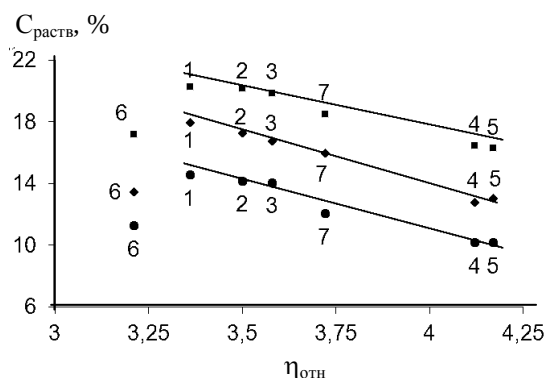


Рис. Содержание полиамида в формовочном растворе в зависимости от относительной вязкости полимера для мембран с максимальным размером пор: ■ – 0,20 мкм, ◆ – 0,45 мкм, ● – 0,65 мкм

Fig. The content of polyamide in molding solution as a function of relative viscosity of polymer for membranes with maximum pore size: ■ – 0.20 μm, ◆ – membrane 0.45 μm, ● – membrane 0.65 μm

Из рисунка видно, что для коммерчески доступных полимеров, синтезированных по стандартной технологии, и различающихся молекулярной массой, наблюдается линейная зависимость. При переходе от полиамида с низкой относительной вязкостью к полиамиду с более высокой относительной вязкостью необходимо уменьшать концентрацию полимера в формовочном растворе для получения мембран с заданным размером пор.

Характеристики мембраны на основе полиамида, полученного по методике [12, 13], не подчиняются установленной линейной зависимости. Данный полимер, обладающий самой низкой относительной вязкостью среди исследованных полиамидов, позволяет получить мембрану, порометрические характеристики которой соответствуют показателям мембраны на основе промышленного полимера с более высоким показателем вязкости. Это связано с тем, что этот полимер обладает, преимущественно, линейным строением [14]. Этот факт дает основание предположить, что линейные молекулы создают более плотную упаковку структуры полимерной мембраны.

Для получения микрофильтрационных мембран с малыми размерами пор (с высокой точкой пузырька) оптимальным является использование полиамидов преимущественно линейного строения с целью сохранения низкой вязкости раствора, необходимой для повышения технологических показателей: большая скорость формирования, малое количество дефектов мембраны и т.п.

В табл. 2 представлены порометрические характеристики мембран, полученных в ходе эксперимента.

Таблица 2

Порометрические свойства полиамидных мембран
Table 2. Porometric properties of polyamide membranes

Свойство мембраны	№ полиамида						
	1	2	3	4	5	6	7
Мембрана - 0,20 мкм							
Точка пузырька, атм.	3,81	3,78	3,80	3,82	3,79	3,84	3,80
Производительность, мл/мин·см ²	12,0	12,5	7,0	4,4	7,0	12,5	8,0
Мембрана - 0,45 мкм							
Точка пузырька, атм.	2,41	2,40	2,42	2,41	2,38	2,40	2,37
Производительность, мл/мин·см ²	23,2	10,8	9,5	22,3	15,0	22,0	14,4
Мембрана - 0,65 мкм							
Точка пузырька, атм.	1,60	1,61	1,58	1,62	1,61	1,60	1,59
Производительность, мл/мин·см ²	40	44	22	18	23	46	35

Полученные данные показывают, что мембраны на основе полиамидов, содержащие в своем составе добавки (полиамиды 2, 3, 5, 7), показали существенно более низкую производительность. Фильтрация формовочного раствора для удаления части примесей позволяет получать мембрану с более высокой производительностью. При использовании полиамида BASF B36 LN производительность полученной мембраны возрастает на 30 % (до 12,5 мл/мин·см²) при фильтрации раствора. Таким образом, наличие добавок в растворе снижает упорядоченность структуры мембраны, тем самым уменьшает ее транспортные характеристики.

Мембраны, полученные из полиамидов, не содержащих добавок, имеют сравнимые порометрические показатели. Механические характеристики полиамидных мембран представлены в табл. 3.

Мембраны, изготовленные из высокомолекулярного полиамида, обладают более высокими механическими показателями, чем остальные.

При получении крупнопористых микрофильтров предпочтительнее использовать именно высокомолекулярный поликапролактан, так как формовочные растворы для получения микрофильтрационных мембран с размером пор более 0,65 мкм имеют низкую вязкость из-за большого содержания растворителя.

Таблица 3

Механические свойства полиамидных мембран
Table 3. Mechanical properties of polyamide membranes

Параметры	Марка полимера		
	1	4	6
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа			
- вдоль	6,0	6,3	6,1
- поперек	5,2	5,8	5,3
Относительное удлинение при разрыве, %			
- вдоль	29,8	32,2	29,3
- поперек	38,7	40,1	39,0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены данные по сравнительному изучению свойств полиамидов различных марок, используемых для производства микрофильтрационных полиамидных мембран. Установлено, что свойства исходного полимера оказывают значительное влияние на характеристики готовых мембран.

Главным требованием, предъявляемым к полиаидам, является отсутствие нерастворимых добавок, которые вносятся в полимер на стадии его производства. Для мембран, обладающих высокими механическими свойствами, необходимо использовать высокомолекулярный полимер, среди коммерчески доступных таким является полиамид Ultramid B40 (BASF, Германия). Для повышения технологических параметров производства предпочтительнее использовать полиамид линейного строения.

Для получения микрофильтрационных полиамидных мембран, обладающих комплексом высоких технико-экономических показателей (скорость формования и эксплуатационные характеристики мембраны), необходимо использовать специальные марки полиамида, обладающие высокой молекулярной массой и линейной структурой.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор № 13.G25.31.0022).

Кафедра полимерных материалов

ЛИТЕРАТУРА

1. Брок Т. Мембранная фильтрация. / Под ред. Мchedlishvili Б.В. М.: Мир. 1987. 464 с.;
Brok T. Membrane filtration. / Ed. By Mchedlishvili B.V. M.: Mir. 1987. 464 p (in Russian).
2. Purchas D., Sutherland K. Handbook of Filter Media. ELSEVIER. 2002. P. 307-320;
3. Соколовский М. А. // Химия и жизнь. 1988. № 4. С. 66-69;
Sokolovskiy M.A. // Khimiya i zhizn. 1988. N 4. P. 66-69 (in Russian).
4. Фенько Л.А., Семенкевич Н.Г. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 4. С. 254-260;
Fenko L.A., Semenkevich N.G. // Membrany i membrannye tekhnologii. 2011. V. 1. N 4. P. 254-260 (in Russian).
5. Tai-Horng Young, Juin-Yih Lai, Wei-Ming You // J. Membr. Sci. 1997. V. 128. P. 55-63.
6. Начинкин О.И. Полимерные мембраны. М.: Химия. 1985. 232 с.;
Nachinkin O. I. Polymer membranes. M.: Khimiya. 1985. 232 p. (in Russian).
7. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М.: Химия. 1981. 232 с.;
Dubyaga V.P., Perepechkin L.P., Katalevskiy E.E. Polymer membranes. M.: Khimiya. 1981. 232 p. (in Russian).
8. Фенько Л.А., Семенкевич Н.Г., Бильдюкевич А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 66-75;
Fenko L.A., Semenkevich N. G., Bildyukevich A. V. // Membrany i membrannye tekhnologii. 2011. V. 1. N 1. P. 66-75 (in Russian).
9. Нельсон У.Е. Технология пластмасс на основе полиамидов. / Под ред. А. Малкина М.: Химия. 1979. 234 с.;
Nelson U.E. Nylon Plastics Technology. Ed. A. Malkin. M.: Khimiya. 1979. 234 p. (in Russian).
10. Цянь Жэнь-Юань. Определение молекулярных весов полимеров. / Под ред. Рафикова С.Р. М.: Изд. иностр. лит. 1962. 234 с.;
Tsan Jen-Yuan. Determination of the molecular weights of polymers. /Ed. Rafikov S.R. M.: Inostrannaya Literatura. 1962. 234 p. (in Russian).
11. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учебное пособие. / Под. ред. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмулин Р.Т. Казань: КГТУ. 2002. 327с.;
Methods of studying the structure and properties of polymers. Handbook. / Ed. Averko - Antonovich I.Yu., R.T. Bikmulin. Kazan: Kazan State Tech.University. 2002. 327 p. (in Russian).
12. Липин А.А., Базаров Ю.М., Липин А.Г., Кириллов Д.В., Мизеровский Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 86-88;
Lipin A.A., Bazarov Yu.M., Lipin A.G., Kirillov D.V., Mizerovskiy L.N. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 86-88 (in Russian).
13. Липин А.А., Липин А.Г., Кириллов Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 2. С. 85-88
Lipin A.A., Lipin A.G., Kirillov D.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 2. P. 85-88 (in Russian).
14. Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н., Сухоруков А.А., Павлов М.Г. Патент РФ. № 2196785. 2003;
Bazarov Yu.M., Mizerovskiy L.N., Sukhorukov A.A., Pavlov M.G. RF Patent N 2196785. 2003 (in Russian).

Yan-Hua Cai*, D.A. Filimonov**, Yan-Hua Zhang*

SYNTHESIS OF *N,N'*-BIS(BENZOYL) DODECANEDIOIC ACID DIHYDRAZIDE AND EFFECT ON NUCLEATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLY(L-LACTIC ACID)

(*School of Materials and Chemical Engineering, ChongQing University of Arts and Sciences, Yong-Chuan, ChongQing, P.R. China,

**Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia)
e-mail: caiyh651@yahoo.com.cn, daf81@mail.ru

N,N' -Bis(benzoyl) dodecanedioic acid dihydrazide (NA) was synthesized by a advanced routes, and the structure of NA had been confirmed by FT-IR, ^1H NMR. The influence of the NA to nucleation and mechanical properties of Poly(L-lactic acid)(PLLA) were investigated. Compared to the neat PLLA, with the addition of 0.8% NA, the crystallization temperature (T_c) increase from 105.88 °C to 125.07 °C and the crystallization enthalpy (ΔH_c) increase from 1.379 J·g $^{-1}$ to 29.17 J·g $^{-1}$ at a cooling rate of 1 °C/min from melt. The low content of NA can increase the mechanical properties of PLLA. Upon addition of 0.5%NA, comparing with the neat PLLA, the tensile strength modulus and elongations at break increase from 74.4 MPa, 3592.8 MPa and 2.72% to 85.3 MPa, 4266.2 MPa and 2.98%, respectively. And the impact strength possesses a maximum value for the critical NA loading 1%.

Key words: Benzoyl hydrazine, Dodecanedioic Acid, Poly(L-lactic acid), Nucleation

INTRODUCTION

Poly(L-lactic acid)(PLLA) is a semicrystalline polymer with numerous desirable properties: lower energy consumption, biopolymer and non-toxic to the environment [1]. Thus, it is widely used in biomedical applications [2], packaging materials [3-5] to automotive interior [6]. However, PLLA still has some disadvantages, such as slow crystallization rate, low crystalline degree and poor heat resistance. For all applications, it is of major importance to improve the crystallization characteristics of PLLA, which strongly affect its application. Thus, it is necessary to improve crystallization of PLLA to broaden its application.

In recent years, amide and its derivatives as important organic compounds had been widely used in synthesis of intermediates [7] and materials chemistry [8], drugs release [9], polymers [10,11], etc, and obtained a lot of progress. For example, Anna Pachuta-Stec et al. [12] reported that new *N*-substituted amides of 3-(3-ethylthio-1,2,4-triazol-5-yl) propenoic acid were designed and prepared by the condensation reaction of *exo*-5-ethyl-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hept-5-ene-2,3-dicarbonyl isothiosemicarbazide with primary amines. And some synthesized compounds were found to be evidently effective in vitro against lung cell line. The distinctly marked antiproliferative effect of some compounds in breast carcinoma cells in vitro was ascertained. There existed some literature [10] which reported amide could improved the crystallization of PLLA, Thus, in this paper, we synthesis *N, N'*-

Bis(benzoyl) dodecanedioic acid dihydrazide as a nucleating agent to improve the crystallization of PLLA. At the same time, with the presence of NA, the mechanical properties of PLLA with different NA content were investigated.

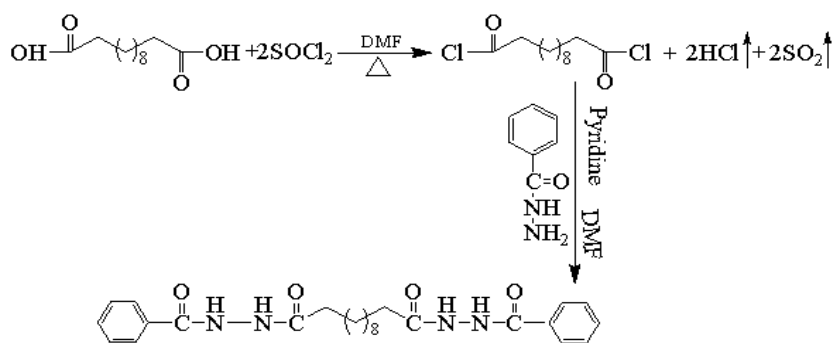
EXPERIMENT

Materials. The materials used in this study were of analytical grade (AR) grade. Thionyl dichloride, *N, N*-dimethylacetamide and Pyridine were procured from Mianyang Rongshen Chemical Reagents Company (Sichuan Province, China). Benzoyl hydrazine and dodecanedioic acid were procured from Beijing Chemical Reagents Company (Beijing, China) and Chengdu Kelong Chemical Reagents Company respectively (Sichuan Province, China); Poly(L-lactic acid) was purchased from Nature Works LLC, USA.

Synthesis procedure of *N, N'*-Bis(benzoyl) dodecanedioic acid dihydrazide(NA). *N,N'*-Bis(benzoyl) tridecanedioic acid dihydrazide was prepared as shown in Scheme-1: dodecanedioic acid, thionyl dichloride of 50 mL in the presence of *N,N*-dimethylacetamide as catalyst was mixed, and the mixture was heated up to 80 °C, and held at 80 °C for 10 h with stirring. After cooling to room temperature and evaporation of thionyl dichloride in vacuum, the residue was dodecanedioyl dichloride.

Benzoic hydrazide and *N,N*-dimethylacetamide of 50 mL were mixed, and the mixture was purged under nitrogen atmosphere. dodecanedioyl dichloride was added slowly onto the mixture, followed by adding pyridine of 0.057 mol, and the mix-

ture was heated up to 70 °C, and held at 70 °C for period of time with stirring. Reaction mixture was poured onto water of 300 mL and stirred, followed by filtrating. Obtained crude product was washed four times by water of each 300 mL at room temperature, and then washed by methanol of 300 mL at 50 °C to eliminate raw materials and by-products, the resulting product was dried in a vacuum at 65 °C. IR (KBr) ν : 3215, 2924.3, 2847, 1644.2, 1603.7, 1573.9, 1535.9, 1461.8, 1416.9, 1159.7, 1075, 996.4, 949.7, 860.2, 781.6, 683.6, 619.8, 547.7, 520.3, 474.7 cm^{-1} ; ^1H NMR (DMSO, 500 MHz) δ : ppm; 10.29 (s, 1H, NH), 9.84 (s, 1H, NH), 7.47~7.88 (m, 5H, Ar), 2.16~2.19 (t, 2H, CH_2), 1.54~1.57 (t, 2H, CH_2), 1.21~1.28 (d, 2H, CH_2).



Scheme 1. Synthesis of *N, N'*-bis(benzoyl) tridecanedioic acid dihydrazide

Preparation of PLLA/NA sample. PLLA and NA were dried over night at 60°C under vacuum respectively to remove residual water. Blending of PLLA and NA was performed on a counter-rotating mixer with a rotation speed of 32 rpm for 5 min, then at 64 rpm for 5 min. The processing temperature was set at 180°C but it increased to 185°C upon mixing. Products were hot pressed at 180 °C under 20 MPa for 3 min to prepare sheets. The sheets were then cooled down by being compressed at room temperature under 20 MPa for 10 min.

Characterization. The non-isothermal crystallization behavior of PLLA was measured by DSC Q2000 (TA Instrumrnts-Waters LLC, USA). The PLLA and PLLA/NA samples were first heated to 190 °C at a rate of 100 °C/min and held at the same temperature for 5 min, then were cooled at a cooling rate of 1 °C/min from melt. Finally, the samples were scanned again to 190 °C at 10 °C/min. The equilibrium melting temperature (T_m^0) was measured as following: the sample was heated to 190 °C in heat table and maintained at that temperature for 5 min. Then the sample was quenched from melt to the crystallization temperature T_c (100, 105, 110, 115, 120 °C), held at that temperature for at least 60 min to ensure complete crystallization. At last, the sample was moved to

DSC Q2000 instrument to heat at the heating rate of 10 °C/min. At last, the equilibrium melting temperatures of pure PLLA and PLLA/NA samples are obtained by using the Hoffman-Weeks plots.

For the mechanical properties, Dumbbell-shaped tensile test specimens with effective dimensions of 25mm×6mm×1.0 mm were prepared by pneumatic-controlled impact shaping machine. Normal tensile tests were conducted on a D&G DX-10000 electronic tensile tester at the speed of 50 mm/min at room temperature. The tensile strength, elastic modulus and elongations at break were obtained by averaging over five specimens.

RESULTS AND DISCUSSION

Nucleating effect of NA. As to industrial applications of PLLA, It is very important to investigate non-isothermal crystallization from melt. Fig. 1 shows the DSC curves of non-isothermal crystallization from melt at a cooling rate of 1 °C/min, and the thermal properties such as the crystallization temperature (T_c) and the crystallization enthalpy(ΔH_c) obtained from DSC analysis are read in Table.

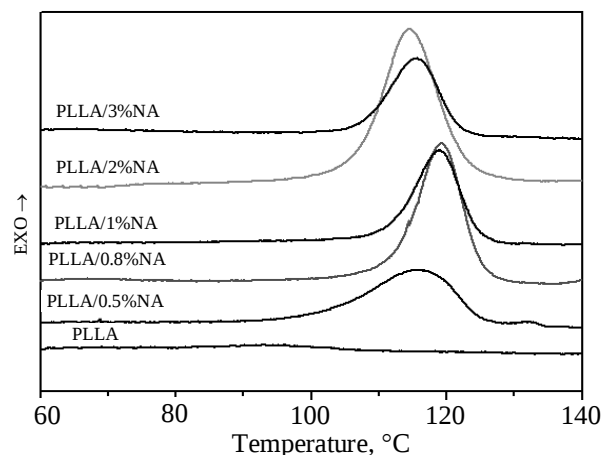


Fig. 1. DSC of PLLA and PLLA/NA crystallized from melt at a cooling rate of 1 °C/min

As seen in Fig. 1, upon cooling rate of 1 °C/min, the crystallization peak of PLLA can almost not be detected, which shows that the crystallization of neat PLLA is very slow. With addition of NA, crystallization peak appears in the DSC cooling curve. Compared to the neat PLLA, NA addition leads to the shift of crystallization peak to higher temperature indicating the increase of crystallization temperature, On the other hand, crystallization peak for PLLA containing NA becomes much sharper in the cooling process, this result shows that NA can serve as a nucleating agent for the crystallization, and increase the overall

crystallization rate of PLLA [13]. Degree of supercooling (ΔT_{mc}) could be expressed as the nucleating effect on crystallization. Usually, the smaller the ΔT_{mc} is, the greater nucleating effect on PLLA crystallization is. Upon cooling at 1 °C /min, as seen in Table, with increasing NA content, ΔT_{mc} be

comes smaller, upon the addition of 0.8% NA, the ΔT_{mc} is smallest, which indicates the best effect of crystallization at 0.8% NA. Compared to the neat PLLA, with the addition of 0.8% NA, the crystallization temperature(T_o) increase from 105.88 °C to 125.07 °C and the crystallization enthalpy(ΔH_c) increase from 1.379 J·g⁻¹ to 29.17 J·g⁻¹ at a cooling rate of 1 °C/min from melt.

Table. DSC data of PLLA/NA crystallized from melt at a cooling rate of 1 °C/min

Sample	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_{m0}/^\circ\text{C}$	$T_m^0/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{mc}^*/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PLLA	105.88	96.28	161.21	55.33	1.379
PLLA/0.5%NA(O)	125.02	115.94	160.44	35.42	27.61
PLLA/0.8%NA(O)	125.07	119.25	159.19	34.12	29.17
PLLA/1%NA(O)	124.67	118.75	159.46	35.79	28.82
PLLA/2%NA(O)	121.70	115.75	159.56	37.86	28.06
PLLA/3%NA(O)	119.50	110.62	160.28	40.78	28.69

Note: * $\Delta T_{mc} = T_m^0 - T_o$, T_m^0 - equilibrium melting temperature

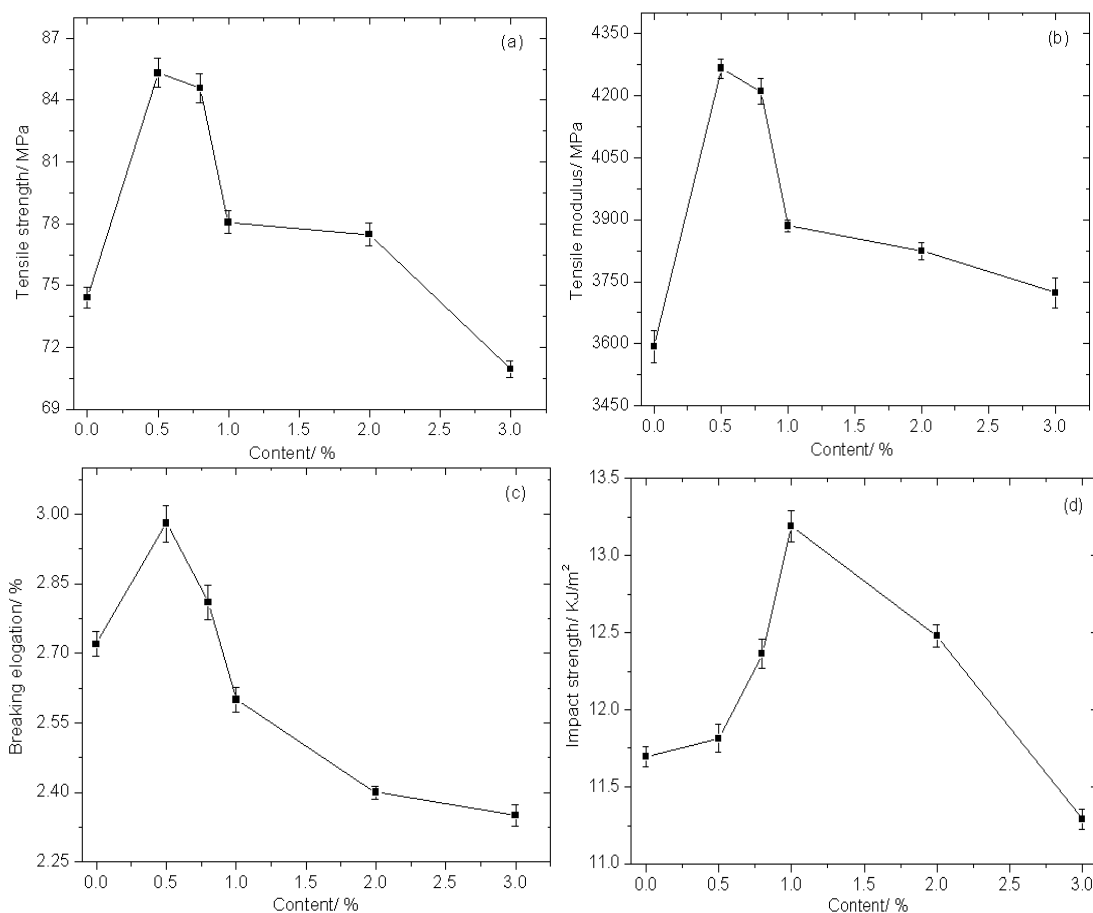


Fig. 2. The mechanical properties of PLLA with different NA contents. a) Tensile strength, b) Tensile modulus, c) Elongation at break, d) Impact strength

Mechanical Properties. The mechanical properties of polymeric materials can be improved in different degrees if filler is dispersed in polymer. The tensile strength, tensile modulus, elongation at break and impact strength of PLLA with different NA contents are presented in Fig. 2(a-d), respectively. The

figures show that NA can improve the mechanical properties of PLLA in a certain extent. And low content of NA can increase the tensile strength, modulus and elongation at break of PLLA and possesses a maximum value for the critical NA loading 0.5%. Upon addition of 0.5%NA, comparing with the neat

PLLA, the tensile strength modulus and elongations at break increase from 74.4 MPa, 3592.8 MPa and 2.72% to 85.3 Mpa, 4266.2 Mpa and 2.98%, respectively. The enhancement of the tensile properties of PLLA/NA is due to the increasing of crystallization degree of PLLA with nucleating agent NA, on the other hand, low NA contents in PLLA existed a good dispersion and compatibility. When continuing to increase the NA contents, the tensile strength and modulus start to decrease, However, the tensile strength and modulus of PLLA/NA is larger than that of the neat PLLA when the content of NA is less than 3%. The elongations at break of PLLA/NA with more than 1% is inferior to that of the neat PLLA. At the same time, the impact strength of PLLA with different NA contents is presented in Fig. 2(d). From this figure the effect of adding NA can be seen clearly and directly. NA can improve the impact strength of PLLA when the content of NA is less than 2%, and the maximum value of impact strength of PLLA with 1% content is 13.2KJ/m [13].

CONCLUSION

In this paper, *N, N'*-Bis(benzoyl) dodecanedioic acid dihydrazide was successfully synthesized from benzoyl hydrazine and dodecanedioyl dichloride which was deprived from dodecanedioic acid via acylation. The nucleating effect of NA for PLLA was evaluated by DSC. The result showed that NA as a kind of heterogeneous nucleation agent could significantly improve the crystallization of PLLA. Furthermore, the low content of NA can increase the mechanical properties of PLLA.

Acknowledgements. This work was supported by The Ministry of Science and Technology

of the People' Republic of China (project number 2007BAE42B00), ChongQing University of Arts and Sciences (project number Z2011CL11, 2012PYXM04) and Shanghai Leading Academic Discipline Project (project number s30107).

REFERENCE

1. **Tuominen J., Kylmä J., Kapanen A., Venelampi O., Itävaara M., Seppälä J.** // *Biomacromolecules*. 2002. V. 3. P. 445.
2. **Thomson R.C., Wake M. C., Yaszemski M.J. Mikos A.G.** // *Adv. Polym. Sci.* 1995. V. 122. P. 245.
3. **Viljanmaa M., Södergård A., Törmälä P.** // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2002. V. 22. P. 219.
4. **Viljanmaa M., Södergård A., Törmälä P.** // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2002. V. 22. P. 447.
5. **Viljanmaa M., Södergård A., Mattila R., Törmälä P.** // *Polym. Degrad. Stabil.* 2002. V. 78. P. 269.
6. **Guo W.J., Bao F.C., Wang Z.** // *China wood industry*. 2008. V. 22. P. 12.
7. **Srivastava R.M., R.A.W. Neves Filho, C.A. da Silva, Bortoluzzi A.J.** // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009. V. 16. P. 737.
8. **Khare S.K., Kumar A., Kuo T.M.** // *Bioresource Technology*. 2009. V. 100. P. 1482.
9. **John C., Laffan S., Thomson D., Mike T.** // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2006. V. 4. P. 2337.
10. **Harris A.M., Lee E.C.** // *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. V. 107. P. 2246.
11. **Кукин М.Ю., Никифорова Т.А.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 4. С.862-89.; **М. Kukin, T. Nikiforova** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 4. P. 86-89 (in Russian).
12. **Pachuta-Stec A., Rzymowska J., Mazur L., Mendyk E., Pitucha M., Rzaczyńska Z.** // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2009. V. 44. P. 3788.
13. **Su Z.Z., Guo W.H., Liu Y.J., Li Q.Y., Wu C.F.** // *Polymer bulletin*. 2009. V. 62(5). P. 629.

Ю.Б. Румянцева*, Е.А. Курганова*, Г.Н. Кошель*, Т.Н. Нестерова**, А.А. Иванова*

СИНТЕЗ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТА- И ПАРА-ИЗОМЕРОВ ИЗОПРОПИЛТОЛУОЛА

(*Ярославский государственный технический университет,

**Самарский государственный технический университет)

e-mail koshelgn@ystu.ru

Установлено, что наличие о-ИПТ в смеси его изомеров тормозит реакцию их жидкофазного инициированного окисления вплоть до полного прекращения. Переалкилированием смеси о-, м-, п-ИПТ получена фракция, содержащая около 60 % м- и 40 % п-ИПТ. Показана эффективность использования этой фракции для получения гидропероксидов ИПТ и фталевых кислот.

Ключевые слова: алкилирование, цимол, переалкилирование, крезол, м-, п-, о- изомеры изопропилтолуола, гидропероксид изопропилтолуола, N-гидроксифталид

Алкилароматические углеводороды являются крупнотоннажными промежуточными продуктами нефтехимического синтеза. Так, этилбензол используется для получения стирола и оксида пропилена. На основе изопропилбензола реализовано производство фенола и ацетона. Высшие алкилбензолы служат основой синтетических моющих средств и являются перспективными компонентами моторных масел [1]. Большинство указанных производств базируется на бензоле, сырьевые источники которого ограничены.

Расширение сырьевой базы для алкилароматических углеводородов, предусматривающее замену бензола на менее дефицитный толуол, имеет большое техническое значение. В этой связи научный и практический интерес представляет получение изопропилтолуолов (ИПТ, цимолов). В последнее время вопросу получения цимолов уделяется значительное внимание. Это, прежде всего, связано с тем, что цимолы являются альтернативным сырьем для синтеза крезолов, высокоэффективных антиоксидантов, фталевых кислот, ароматизаторов и др. [2].

Известно несколько методов получения п-цимола и его изомеров. Так, например, лесохимический метод получения п-цимола предполагает термическую или каталитическую переработку α-пинена, извлекаемого из скипидара деревьев сосновых пород [3]. Несмотря на неограниченные источники возобновляемого лесохимического сырья этот путь не может в полной мере удовлетворить потребности химических производств.

На современном этапе развития нефтехимии метод получения цимолов алкилированием толуола более оправдан. Процесс алкилирования, в принципе, аналогичен получению изопропилбензола [2] и может быть реализован по хорошо отра-

ботанной технологии его производства на хлористом алюминии. Препятствием для реализации этого процесса служит сложность разделения реакционных смесей, которые представлены широким спектром соединений с близкими летучестями.

Увеличения селективности процесса путем исключения указанных примесей можно ожидать при переходе к менее активным каталитическим системам и реагентам. Попытка решить эту задачу делалась неоднократно. Наиболее близко к ее решению, на наш взгляд, удалось подойти авторам работы [4]. Они использовали цеолитсодержащие катализаторы, модифицированные фосфорной кислотой и немодифицированные, а в качестве алкилирующего агента – ИПС. Остается сожалеть, что все катализаторы показали снижение активности с увеличением времени их работы. Для модифицированных катализаторов указанный тренд был более существенным. В течение 8 ч степень конверсии толуола снижалась вдвое. Сведений о результатах пробега катализаторов после их регенерации не приводится. По нашим оценкам, в настоящее время отсутствуют совершенные технологии получения цимолов, а гетерогенно-каталитические процессы, широко освещаемые в литературе, требуют существенной доработки.

Достаточно приемлемым, экономически обоснованным и быстро реализуемым техническим методом получения цимолов может служить алкилирование толуола ИПС в присутствии серной кислоты. И реагент, и катализатор доступны. К тому же, использование ИПС создает реальную возможность быстрой реализации процесса получения цимолов в любом регионе независимо от наличия в нем пропиленов.

Нами показано [5], что при алкилировании толуола ИПС при 10-20°C выход цимолов состав-

ляет 90-95 % на прореагировавший толуол. Содержание *m*-, *n*- и *o*-ИПТ не зависит от условий проведения процесса и составляет 45-50, 30-32, 20-23 % масс. соответственно.

Алкилирование толуола ИПС и переалкилирование полученных при этом изомеров ИПТ осуществляли при постоянной температуре и непрерывном перемешивании. Анализ продуктов проводился с помощью газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хром-4». Состав изомеров ИПТ определяли с помощью масс-спектрометрии на хроматографе Clarus 500 GC.

Исследуя жидкофазное окисление *n*-цимола и смесей *o*-, *m*-, *n*-изопропилтолуолов, мы установили [6], что скорость окисления, степень конверсии углеводородов и селективность образования гидропероксидов (ГП) существенно зависят от состава исходной смеси ИПТ, взятой на окисление (рис. 1). В работе использовался лесохимический *n*-цимол марки «х.ч.», с содержанием основного вещества не менее 97 %. Остальные реактивы, используемые в работе, соответствовали ГОСТам. Окисление *n*-цимола и его гомологов проводили кислородом воздуха при атмосферном давлении и постоянном перемешивании на кинетической установке проточно-замкнутого типа. За ходом реакции следили по поглощению кислорода, окисление проводили в кинетическом режиме. Оксидат анализировали на содержание гидроперексидов йодометрическим методом, а наличие куминовых кислот определяли потенциометрическим титрованием.

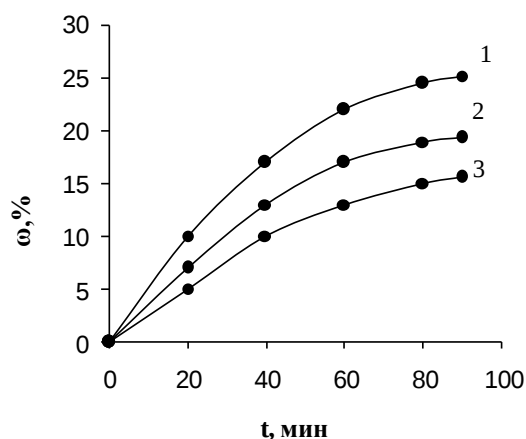


Рис. 1. Зависимость накопления гидроперекиси ИПТ от времени реакции: 1 - *p*-изопропилтолуол, 2 - *m*- (60 %), *n*- (40 %) изопропилтолуол, 3 - *m*- (45 %), *n*- (32 %), *o*- (23 %) изопропилтолуол. Температура 110°C, время реакции 90 мин, содержание катализатора *N*-ГФИ 2,5, масс %

Fig. 1. The dependence of isopropyltoluene hydroperoxide accumulation on reaction time: 1 - *p*-isopropyltoluene, 2 - *m*-, *p*-isopropyltoluene, 3 - *m*-, *p*-, *o*-isopropyltoluene. Temperature-110°C, time of reaction is 90 min, the content of *N*-hydroxyphthalimid catalysts is 2.5 %

Как видно из данных, представленных на рис. 1, скорость окисления *n*-ИПТ примерно в 2 раза больше, чем для смеси изомеров ИПТ. Установлено, что *o*-ИПТ практически не окисляется, таким образом, он будет накапливаться в реакционной системе, что, в конечном итоге, может привести к полной остановке окисления в процессе повторного использования рециклового ИПТ. Это обстоятельство привело нас к необходимости исключить *o*-ИПТ из состава смеси изомеров ИПТ взятых на окисление.

Известно, что температуры кипения *o*-, *m*-, *n*-ИПТ различаются незначительно и разделить их ректификацией не представляется возможным. В то же время, очевидна возможность изомеризации *o*-ИПТ в термодинамически более стабильные *m*-ИПТ и *n*-ИПТ [7-9]. Действительно, при взаимодействии смеси изомеров ИПТ в присутствии хлористого алюминия в количестве 10 % масс., при температуре 65-75°C, в течение 6-7 ч *o*-ИПТ практически полностью превращается в *m*-ИПТ (рис. 2).

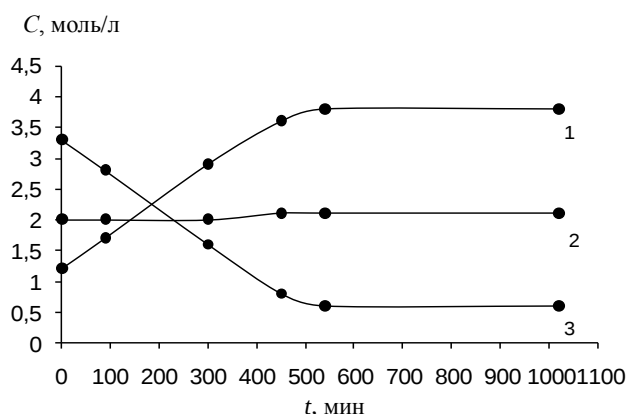


Рис. 2. Изомеризация смеси *o*-, *m*-, *n*-ИПТ: 1 - *m*-изопропилтолуол, 2 - *p*-изопропилтолуол, 3 - *o*-изопропилтолуол. Температура 65-75°C, время реакции 6-7 ч, содержание хлористого алюминия 10 масс. %

Fig. 2. Isomerization of *m*-, *p*-, *o*- isomers of isopropyltoluene: 1 - *m*- isopropyltoluene, 2 - *p*- isopropyltoluene, 3 - *o*- isopropyltoluene. Temperature is 65-75°C, time of reaction is 6-7 h, the content of aluminum chloride is 10 %

Интенсифицировать этот процесс удалось при взаимодействии смеси цимолов с толуолом, при 25°C на 5 % масс. хлористого алюминия. В этих условиях за 90 мин образуется смесь цимолов, которая содержит примерно 60 % *m*-ИПТ, 40 % *n*-ИПТ, что аналогично составу смеси моно-ИПТ, полученной алкилированием толуола пропиленом. Как видно из рис. 1, скорость окисления такой смеси близка к скорости окисления *n*-цимола. Получаемая при этом смесь гидропероксидов дает при кислотном разложении смесь *m*- и *n*-крезолов, которая по своему составу удовлетворяет потребностей.

Жидкофазное кобальт-бромидное окисление полученной смеси (60 % *м*-ИПТ + 40 % *п*-ИПТ, кислородом воздуха в уксусной кислоте позволяет с высоким выходом (85-90 %) получить смесь изофталевой (ИФК) и терефталевой кислот. Жидкофазное каталитическое окисление смеси *м*-ИПТ и *п*-ИПТ воздухом в среде уксусной кислоты осуществляли при температуре 150-160°C и давлении 2,0 МПа в присутствии Co-Mn-Br катализатора, содержание компонентов которого составляло, моль/моль ИПТ: Co²⁺, Mn²⁺ - 6,25·10⁻³, Br⁻ - 2,33·10⁻². Анализ полученных изофталевой и терефталевой кислот осуществляли хроматографически в виде их диметилловых эфиров.

ИФК, как известно, применяется для получения полиэфиров, которые, в свою очередь, используют для производства покрытий, красок, армированных пластиков, упаковок и бутылок. Кроме того, ИФК в качестве сомономера или полупродукта используется для изготовления прочных и малотоксичных электроизоляционных лаков, волокон с повышенной химической и термической стойкостью, цветообразующих компонентов для кино- и фотопленок, синтетической кожи, полимербетонов и других изделий. Терефталева кислота - важный мономер в производстве полиэтилентерефталата (ПЭТФ) пищевого и технического назначения [1].

Таким образом, было установлено, что наличие *о*-ИПТ в смеси его изомеров тормозит реакцию их жидкофазного инициированного окисления вплоть до полного прекращения. Переалкилированием смеси *о*-, *м*-, *п*-ИПТ получена фракция, содержащая около 60 % *мета*- и 40 % *п*-ИПТ. Показана эффективность использования этой фракции для получения гидропероксидов ИПТ и фталевых кислот.

Кафедра общей и физической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1988. 592 с.; Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Khimiya. 1988. 592 p. (in Russian).
2. Perego C., Ingallina P. // Catalysis Today. 2002. N 73. P. 3-22.
3. Рудаков Г.А. Химия и технология камфары. М.-Л.: Гослесбумиздат. 1961. 224 с.; Rudakov G.A. Chemistry and Technology of camphor. M.-L.: Goslesbumizdat. 1961. 224 p. (in Russian).
4. Ghiaci M., Abbaspur A., Arshadi M., Aghabarari B. // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 316. P. 32-46.
5. Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Хренова В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 27-29; Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshel G.N., Ivanova A.A., Khrenova V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhol. 2011. V. 54. N 9. P. 27-29 (in Russian).
6. Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Хренова В.В., Кириллова Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 146-147; Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshel G.N., Ivanova A.A., Khrenova V.V., Kirillova N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhol. 2011. V. 54. N 11. P. 146-147 (in Russian).
7. Цветков В.Ф., Рожнов А.М., Нестерова Т.Н. Нефтехимия. Сб. научных трудов. Л.: Наука. 1985. 53 с.; Tsvetkov V.F., Rozhnov A.M., Nesterova T.N. Petrochemistry. L.: Nauka. 1985. 53 p. (in Russian).
8. Малова Т.Н. Термодинамика процессов получения алкил-фенолов, бензолов, галогенбензолов. Дис. ... к.х.н. Самара.: СГТУ. 1988. 173 с.; Malova T.N. Thermodynamics of processes of alkyl phenols, benzenes, halogenbenzenes obtaining. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Samara. Samara State Technical University. 1988. 173 p. (in Russian).
9. Brzozowski R., Dobrowolski J.Cz., Jamroz M.H. // Catalysis Communications. 2002. N 3. P. 141-144.

А.С. Шаблакова, О.Н. Чупахин, А.Ю. Петров, В.Н. Чарушин,
В.Л. Русинов, С.А. Главатских, Е.Н. Уломский

РАЗРАБОТКА ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ ПРОТИВОВИРУСНОГО СРЕДСТВА

(Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина)
e-mail: habaric@yandex.ru

Триазавирин – оригинальный отечественный противовирусный препарат, созданный при совместной работе Института органического синтеза УрО РАН, УПИ (УРФУ) и НИИ Гриппа. Для внедрения в медицинскую практику лекарственное вещество должно иметь удобную форму для приема. Твердые лекарственные формы (ТЛФ) выбраны в качестве модели при производстве препарата «Триазавирин». С целью обоснования состава и технологии ТЛФ были изучены технологические характеристики порошка триазавирина. В качестве способа изготовления предложен метод влажной грануляции. Все лекарственные формы (таблетки и капсулы) отвечают требованиям ГФ XI.

Ключевые слова: противовирусное средство, твердые лекарственные формы, влажное гранулирование, таблетки, капсулы

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач здравоохранения является расширение ассортимента эффективных лекарственных средств, а также внедрение в практику высокоэффективных лекарственных препаратов, направленных на нормализацию обменных процессов и функциональную деятельность органов и систем. Одним из таких лекарственных средств является триазавирин, препарат из группы соединений триазоло-as-триазинов. Согласно ранее проведенным исследованиям, наличие активной нитрогруппы способствует проявлению меньшей токсичности триазавирина по сравнению с его аналогами [1]. Он рекомендуется для профилактики и лечения таких вирусных инфекций, как грипп (все виды), ОРВИ, герпес и некоторых других.

Цель настоящего исследования – разработка состава и технологии изготовления твердых лекарственных форм оригинального отечественного противовирусного средства Триазавирина с содержанием действующего вещества 250 мг [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве объекта исследования использовали субстанцию триазавирина, синтезированную на кафедре органической химии УрФУ; вспомогательные вещества, разрешенные к медицинскому применению и отвечающие требованиям соответствующей нормативно-технической документации – крахмал картофельный, лактоза, стеараты магния и кальция, поливинилпирролидон (ПВП), тальк, гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), кросповидон, аэросил.

Методы. Определение фракционного состава субстанции триазавирина, основных технологических характеристик, а также оценку качества таблеток и капсул проводили по общепринятым методикам [2, 3].

Смешение триазавирина и вспомогательных веществ и получение влажной массы осуществляли в смесителе-грануляторе; высушивание гранулята в установке псевдоожиженного слоя «Mini Lab». Таблетирование проводили на гидравлическом прессе, таблетировочном прессе «Pressima 19 EU/B»; оболочку наносили с помощью вертикального центробежного коутера VCC 3-15.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Триазавирин – натриевая соль 2-метилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-C]-1,2,4-триазин-7(4H)-она дигидрат – порошок желтого цвета, растворимый в воде, ацетоне, диметилсульфоксиде и диметилформамиде, не растворимый в хлороформе и бензоле.

Сложность разработки состава и технологии твердых лекарственных форм обусловлена высокой дозой лекарственного вещества, что ограничивает количество используемых вспомогательных веществ для получения таблетки, а также затрудняет выбор оптимального номера твердой желатиновой капсулы. Кроме этого, из-за чувствительности препарата к свету возникает необходимость нанесения защитного покрытия на таблетку, что, в свою очередь, усложняет технологию ее получения.

Первоначально были изучены основные технологические характеристики субстанции триазавирина.

Прежде всего, мы определили фракционный состав субстанции методом микроскопии с использованием компьютерного программного обеспечения Little 2. Результат исследования приведен на рисунке в виде гистограммы распределения частиц порошка триазавирина в зависимости от их размера.

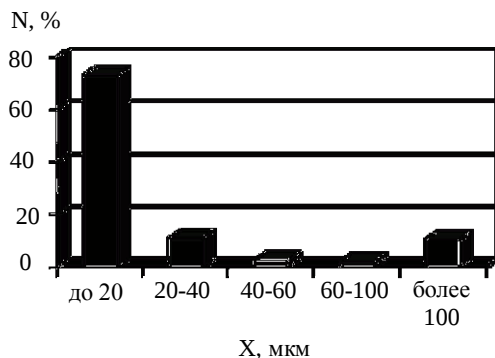


Рис. Гистограмма распределения порошка субстанции триазавирина по размеру частиц (микроскопия)
Fig. Diagram of triazavirin powder particle size distribution (microscopy)

Субстанция триазавирина – это мелкокристаллический порошок с размером основной массы частиц до 40 мкм (> 80%). Форма частиц порошка триазавирина представляет собой анизометричные кристаллы и их осколки. Основные технологические характеристики субстанции триазавирина представлены в табл. 1.

Таблица 1

Технологические характеристики субстанции триазавирина

Table 1. Triazavirin substance technical characteristics

Характеристика	Значение
Сыпучесть, г/с	9,2 ± 0,6
Угол естественного откоса, град.	43,8 – 45,1
Насыпная масса, г/мл	0,757 ± 0,056
Насыпная масса после усадки, г/мл	0,688 ± 0,045
Истинная плотность, г/см ³	1,540 ± 0,013
Влагопоглощение, %	2,58 ± 0,14

При определении насыпной массы в процессе утряски порошка наблюдался трибоэлектрический эффект. Чем дольше по времени происходила утряска, тем больший объем занимало то же количество порошка. Требуется дальнейшее изучение данного явления.

Субстанция обладает хорошей сыпучестью при значениях влажности не более 0,5%. При незначительном увеличении содержания влаги (до 3%) сыпучесть резко ухудшается либо наблюдается сводообразование. Для получения хорошо текучей массы применили метод влажного гранулирования при минимальном использовании вспомо-

гательных веществ. В качестве связующих веществ использовали растворы поливинилпирролидона (ПВП) и крахмального клейстера.

Выбор вспомогательных веществ производили среди наполнителей – лактоза, микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ); разрыхлителей – крахмал картофельный, кросповидон. В результате проведенных экспериментов выбрали гранулят с удовлетворительными показателями сыпучести и однородности дозирования, в который входят крахмал картофельный (возможна замена на кукурузный крахмал) и увлажнитель – крахмальный клейстер (КК). Для предотвращения слипания частиц и улучшения текучести гранулят опудрили смесью стеарата магния и талька (антифрикционные вещества).

Вышеописанными гранулами заполнили желатиновые капсулы №1, которые удовлетворяют всем требованиям ГФ XI: внешний вид, распадаемость (не более 20 минут), растворение (не менее 75 % действующего вещества за 45 мин), отклонение в массе содержимого капсул (не более 10%) [2].

В результате исследования предложен оригинальный состав и технология получения капсулированного противовирусного средства «Триазабирин». На момент выхода статьи проходит экспертизу заявка №2010104614 от 09.02.2010 «Противовирусное средство в желатиновых капсулах и способ его получения».

Затем исследовалась возможность получения таблеток из вышеописанных гранул. Основной задачей эксперимента являлось получение таблеток триазавирина, покрытых защитной оболочкой.

Первый этап исследования состоял в изучении прессуемости заявленного гранулята. Навески гранул 0,3 г прессовали в матрице с помощью пуансонов сферической формы диаметром 9 мм на гидравлическом прессе при давлениях от 30 МПа до 120 МПа. Таблетки оценивали визуально, проводили определение прочности на истирание, распадаемости, коэффициента прессуемости [4]. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика таблеток триазавирина
Table 2. Triazavirin tablets characteristics

Показатель	Давление прессования			
	30 МПа	60 МПа	90 МПа	120 МПа
К _{пресс} , г/мм	0,103± ± 0,009	0,124± ± 0,012	0,117± ± 0,011	0,118± ± 0,007
Прочность на истирание, %	97,8	98,4	97,9	99,3
Распадаемость, мин	<1	<1	1-2	2

Таблетки с предложенным составом имели удовлетворительные значения прочности на истирание и распадаемости, но наблюдался эффект «кеппинга» (слоение таблеток) и частичное налипание на пуансоны. При нанесении оболочки на такие таблетки-ядра их поверхность становится неровной, образуются сколы. В связи с этим в состав ввели специальный агент – гидроксипропилцеллюлозу с низкой степенью замещения (L-НРС). Волокнистая структура L-НРС позволяет оказывать сопротивление повреждающим воздействиям во всех направлениях. Увеличение количества ГПЦ от 1,0 до 5,0% за счет уменьшения содержания крахмала картофельного позволило получить таблетки-ядра триазавирина высокой прочности, пригодные для нанесения покрытия.

Таким образом, в состав таблеток-ядер триазавирина входят следующие вспомогательные вещества: крахмал картофельный, гидроксипропилцеллюлоза с низкой степенью замещения (L-НРС), тальк, аэросил, стеарат магния. Таблетки-ядра триазавирина отвечают всем требованиям ГФ XI и современным представлениям о качестве таблетированной лекарственной формы.

На вышеописанные таблетки-ядра триазавирина наносили готовые пленочные системы различных производителей на основе полимера гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) Opadry 11, Advantia, Vivacoat, AquaPolish. Достаточно нанесение покрытия в количестве 5% от массы таблетки-ядра, чтобы обеспечить их защиту от внешних условий (света, кислорода воздуха, влажности

среды). На данное изобретение подана заявка № 2010129867 от 16.07.2010 «Противовирусное средство в таблетках и способ его получения».

ВЫВОД

По результатам исследования предложены твердые лекарственные формы триазавирина, соответствующие требованиям ГФ XI по качеству и удобные в применении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирлан С.А., Кантор Кантор Е.А., Соломина Т.С., Колбин А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 3-8
Kirlan S.A., Kantor E.A., Solominova T.S., Kolbin A.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 3-8 (in Russian).
2. Государственная Фармакопея СССР ГФ XI. 1987; Russian Pharmacopeia XI. 1987 (in Russian).
3. Коузов П.А., Скрябина Л.Я. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей. Л.:Химия. 1983.143 с.;
Kouзов P.A., Skryabina L.Ya. Measuring methods of industrial dusts physicochemical properties. L.: Khimiya. 1983.143 p. (in Russian).
4. Чуешов В.И. Промышленная технология лекарств. Харьков: МТК-Книга. 2002. 717 с.;
Chueshov V.I. Industrial drugs engineering. Kharkov: : MTK-Kniga. 2002. 717 p. (in Russian).
5. Чупахин О.Н., Русинов В.Л., Чарушин В.Н., Уломский Е.Н., Петров А.Ю., Киселев О.И. Патент РФ № 2294936. 2007;
Chupakhin O.N., Rusinov V.L., Ulomskiy E.N., Petrov A.Yu., Kiselev O.I. RF Patent № 2294936. 2007 (in Russian).

Кафедра органической химии

УДК 541.183; 697.932.6

Р.Г. Сафиуллин

ПОРИСТЫЕ ВРАЩАЮЩИЕСЯ РАСПЫЛИТЕЛИ ДЛЯ ТЕПЛОМАСООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

(Казанский государственный архитектурно-строительный университет)
e-mail: safiullin_rinat@mail.ru

Представлены результаты экспериментального исследования дисперсности распыла пористых вращающихся распылителей (ПВР) на основе пористой фильтрующей керамики. Приведены схемные решения по использованию ПВР в теплообменных аппаратах.

Ключевые слова: пористый вращающийся распылитель, пористая фильтрующая керамика, монодисперсное распыливание, дисперсность

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность теплообменных процессов, проводимых в аппаратах распылительного

типа, существенно зависит от степени монодисперсности и тонкости распыла. В последние годы интенсивно исследуются пористые вращающиеся

распылители (ПВР), формирующие объемный, равномерный и практически монодисперсный факел распыла, в котором размер самых больших и мелких капель отличается не более чем в 2 раза.

Высокая степень монодисперсности капель обусловлена структурой используемых для распылителя пористых материалов (абразивы, пористая фильтрующая керамика, пористое стекло, металлокерамика и др.), имеющих изотропную пористость и практически монодисперсный гранулометрический состав [1]. Тонкость распыла зависит от размеров зерен ПВР и скорости вращения. По данным [2] при окружных скоростях $v > 20$ м/с ПВР из электрокорунда зернистостью 25П и 40П (с размерами основной фракции зерен $d_3 = 250$ и 400 мкм соответственно) позволяют получать объемный факел распыла с практически монодисперсными каплями диаметром $100 \div 200$ мкм.

Несмотря на указанные достоинства, ПВР пока не получили широкого промышленного распространения в распылительной технике. В первую очередь, это связано с недостатком практических данных о параметрах распыла у ПВР из различных пористых материалов в режиме монодисперсного каплеобразования. В настоящей статье представлены результаты экспериментального исследования дисперсных характеристик ПВР на основе пористой фильтрующей керамики (ПФК), а также приведены схемные решения тепломассообменных аппаратов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на опытной установке (рис. 1). Она включала в себя электропривод 1 с пятью фиксированными значениями оборотов вала $n = 15000, 20000, 25000, 30000$ и 35000 об/мин. Распылитель 2 жестко крепился на валу двигателя 1 с помощью цанги.

Вода подавалась в распылитель из питающей мерной емкости 3. Капли распыла улавливались в кювету 4 с иммерсионной средой. Выборка требуемой совокупности капель для регистрации их дисперсного состава производилась с помощью отборного устройства 5; время экспозиции потока капель через отборное окно устанавливалось с помощью ирисовой диафрагмы. Уловленные капли фотографировались в проходящем свете с помощью веб-камеры 6, установленной на окуляре микроскопа с 56-ти кратным увеличением. Изображение от камеры в режиме реального времени передавалось напрямую через USB-вход компьютера, и далее – на экран монитора.

Эксперименты проводились с образцами ПФК, полученными путем литья и поризации сырьевых смесей (таблица) с последующим за-

креплением пористой структуры обжигом при температуре $900\text{--}1100^\circ\text{C}$. Использовались ПВР из колец с размером пор $5\text{--}7$ мкм. Наружный диаметр колец составлял $D_n = 17$ мм, высота $H = 16$ мм (рис. 2). Опытные образцы имели объемную пористость $\varepsilon = 31\text{--}34\%$, размер основной фракции зерна – $14\text{--}20$ мкм (рис. 2).

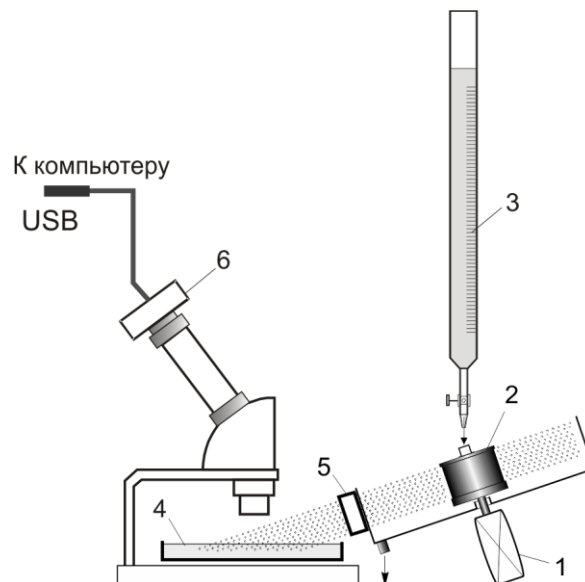


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования дисперсных характеристик ПВР из ПФК
Fig. 1. The experimental setup for the study of dispersion characteristics of PRS from PFC

Таблица

Химический состав сырьевых компонентов ПФК
Table. Chemical composition of raw materials for porous filtering ceramics (PFC)

Содержание оксидов. % мас.								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Проч.
Кварц-полевошпатовый сорский песок								
62,05	15,94	0,58	4,18	4,72	2,01	4,27	3,85	2,39
Стеклобой								
67,40	5,81	-	1,76	7,21	3,38	12,73	2,0	-

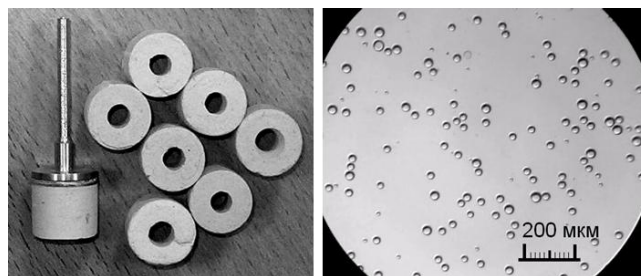


Рис. 2. Образцы ПВР из ПФК, использованные в опытах, и характерные фотоснимки капель, уловленных в иммерсионную среду

Fig. 2. Samples of PRS from PFC used in the experiments and typical photographs of the drops trapped into immersion medium

Дисперсные характеристики опытных образцов ПВР показаны на рис. 3. Из рисунка видно, что при частоте вращения до $15000\text{--}20000$ об/мин

факел распыла имеет существенную полидисперсность, которая уменьшается с увеличением скорости вращения. Так, при окружной скорости $v > 26$ м/с (25000 об/мин) значительно возрастает число капель, имеющих средний диаметр $d_k=30$ –50 мкм (более 50%).

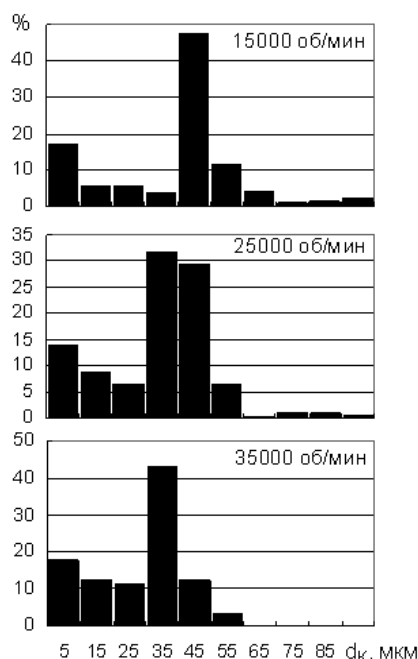


Рис. 3. Дисперсность распыла ПВР на основе ПФК при разной частоте вращения
Fig. 3. The spray dispersibility of PRS from PFC at different rotation frequency

При окружной скорости $v > 30$ м/с ($n=30000$ –35000 об/мин) в дисперсности распыла наблюдаются существенные изменения. Крупные фракции пропадают, диапазон размеров капель сужается. При $v = 36.6$ м/с (35000 об/мин) более 50% капель в распыле имеют диаметр $d_k=20$ –40 мкм. Можно считать, что при этой скорости ПВР из ПФК достигает границы монодисперсного режима распыливания.

Эксперименты показали, что ПВР на основе ПФК из зерен $d_z=14$ –20 мкм способны формировать капли диаметром менее 40 мкм. Именно таким средним размером характеризуется распыл у пневматических форсунок и гидравлических форсунок высокого давления, традиционно используемых в теплообменных аппаратах распылительного типа.

Благодаря высокому качеству распыла ПВР из ПФК способны конкурировать с форсунками разных типов. ПВР могут легко встраиваться в конструкции существующих распылительных скрубберов и теплообменных аппаратов. Во вращение распылитель может приводиться электродвигателем, а также за счет использования

энергии газового потока. На основе ПВР из ПФК могут быть созданы контактные элементы для башенных аппаратов с несколькими ступенями теплообмена (рис. 4), а также в аппаратах с интенсивными гидродинамическими режимами [3].

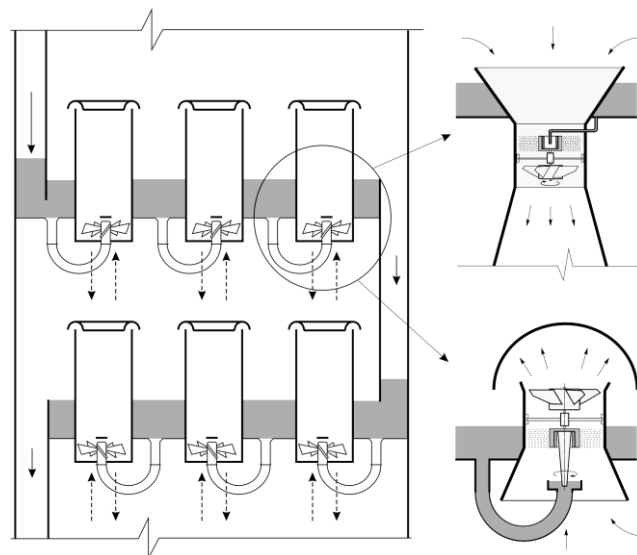


Рис. 4. Схема контактных элементов с ПВР для многоступенчатых теплообменных аппаратов
Fig. 4. Scheme of the contact element with the PRS for multi heat and mass exchange apparatus

ВЫВОДЫ

Перспективным направлением интенсификации процессов в распылительных теплообменных аппаратах является совершенствование технологии распыливания воды за счет применения новых распылителей, позволяющим получать монодисперсные капли требуемого размера. К таким устройствам относятся пористые вращающиеся распылители из ПФК, которые реализуют механизм непосредственного формирования капель на одномерных каплеобразующих элементах (зернах) внешней поверхности пористой оболочки. ПВР имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с дисками, перфорированными распылителями и форсунками - возможность регулируемого тонкого монодисперсного каплеобразования, формирование объемного и равномерного по сечению аппарата факела распыла. Применение ПВР с регулируемым мелкодисперсным распыливанием открывает возможность для создания высокоэффективных, малогабаритных, простых по конструкции, надежных в работе и удобных в ремонте теплообменных аппаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абразивные материалы. / Под. ред. А.П. Гаршина, В.М. Гропянова, Ю.В. Лагунова. Л.: Машиностроение. 1983. 230 с.;
Abrasive materials. / Ed. by A.P. Garshin, V.M. Gropyanov, Yu.V. Lagunov. L.: Mashinostroenie. 1983. 230 p. (in Russian).
2. Колесник А.А., Николаев Н.А. // Теор. осн. хим. технол. 1986. Т. 40. № 6. С. 485-495;
Kolesnik A.A., Nikolaev N.A. // Teoreticheskie Osnovy Khim. Tekhnologii. 1986. V. 40. N 6. P. 485-495 (in Russian).
3. Савельев Н.И., Воинов Н.А., Николаев Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Вып. 1. С. 107-110;
Saveliev N.I., Voinov N.A., Nikolaev N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1983. N 1. P. 107-110 (in Russian).

Кафедра теплогазоснабжения и вентиляции

УДК 66.061.35; 66.021.3

И.А. Семёнов, Б.А. Ульянов, Д.Н. Ситников, М.Ю. Фереферов, Д.П. Свиридов

МАССООТДАЧА В КРУПНЫХ КАПЛЯХ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ МЕТАНОЛА ВОДОЙ ИЗ СМЕСИ ЕГО С *n*-ГЕКСАНОМ

(Ангарская государственная техническая академия)

e-mail: semenov_ia82@mail.ru

*Исследована экстракция метанола из смеси его с *n*-гексаном при истечении капель в слой воды разной высоты. Оценена доля концевых эффектов. Установлен стационарный характер массоотдачи в дисперсной фазе в период движения капель. Результаты представлены в виде зависимости между диффузионными критериями Нуссельта, Пекле и Прандтля.*

Ключевые слова: экстракция, массоотдача, дисперсная фаза

Жидкостная экстракция представляет процесс разделения, основанный на различной растворимости компонентов смеси в экстрагенте [1]. В ходе экстракции распределяемый компонент переходит из одной фазы в другую, пересекая границу раздела фаз. Кинетика процесса может быть описана уравнением массопередачи вида:

$$dM = K_y dF d\tau (\bar{y} - \bar{y}^*), \quad (1)$$

где dM – количество вещества, перешедшее из одной фазы в другую, кг; K_y – коэффициент массопередачи, кг/(м²·с); dF – поверхность контакта, м²; $d\tau$ – время контакта, с; $\bar{y}$ – концентрация компонента в отдающей фазе, масс.дол., $\bar{y}^*$ – концентрация компонента в отдающей фазе, равновесная концентрации $\bar{x}$ в соответствующей принимающей фазе, масс.дол.

Коэффициент массопередачи в уравнении (1) рассчитывается на основе частных коэффициентов массоотдачи как:

$$K_y = 1 / \left(\frac{1}{\rho_y \beta_y} + \frac{m}{\rho_x \beta_x} \right), \quad (2)$$

где ρ_y и ρ_x – плотности отдающей и принимающей фаз, соответственно, кг/м³; β_y и β_x – коэффициенты массоотдачи отдающей и принимающей фаз,

соответственно, м/с; m – константа фазового равновесия.

Исследования фазового равновесия смеси метанол с *n*-гексаном и водой позволили получить зависимость, связывающую мольные доли метанола в органической y^* и водной x фазах при 20°C [2, 3]:

$$y^* = x \exp(4,8282 x^{2,2821} - 5,4311). \quad (3)$$

В табл. 1 приведены значения константы фазового равновесия, рассчитанной на основе уравнения (3) в зависимости от концентрации метанола в органической фазе.

Таблица 1

**Значения константы фазового равновесия
Table 1. Values of constant of phase equilibrium**

$\bar{y}$, масс.дол.	m
0,001	0,002
0,002	0,0032
0,005	0,0068
0,010	0,012
0,020	0,023
0,030	0,034

Видно, что при содержании метанола в органической фазе до 3 % масс. константа m имеет

низкие значения, что обуславливает малую величину второго слагаемого в уравнении (2) по сравнению с первым. Это позволяет сделать вывод, что в рассматриваемых условиях сопротивление массообмену практически полностью сосредоточено на стороне органической фазы. Уравнение (1) в этом случае можно представить в следующем виде:

$$dM = \beta_y \rho_y dF d\tau (\bar{y} - \bar{y}^*). \quad (4)$$

Располагая равновесной зависимостью и определив из опыта поток компонента можно с помощью уравнения (4) найти коэффициент массоотдачи в органической фазе.

Нами были выполнены опыты по экстракции метанола водой из одиночных капель смеси его с *n*-гексаном. Экспериментальная установка включала в себя полуэкстракционную колонку, оборудованную системой регулируемой подачи дисперсной фазы и системой отбора проб (рис. 1).

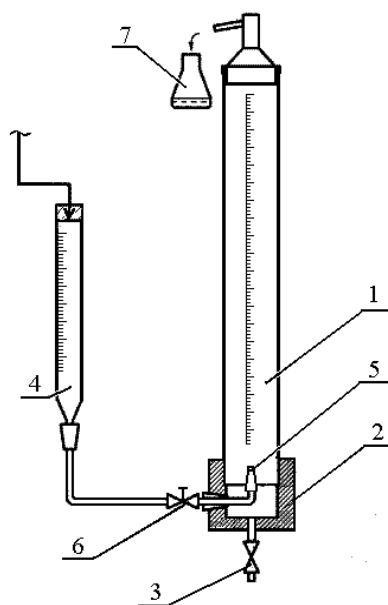


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – колонка, 2 – фторопластовое кольцо, 3 – кран, 4 – мерная бюретка, 5 – сопло, 6 – регулировочный вентиль, 7 – сборник рафината
Fig. 1. Scheme of experimental set up: 1 – column, 2 – fluoroplastic ring, 3 – gate valve, 4 – burette, 5 – nozzle, 6 – valve, 7 – raffinate vessel

Колонка была выполнена из стеклянной трубы 1 внутренним диаметром 50 мм, закрепленной во фторопластовом кольце 2. Для удобства отбора проб высота рабочей части колонки регулировалась путем установки труб разной длины и составляла 0,14; 0,26; 0,5; 1,0; 1,5 м. В кольцо 2 был встроен кран 3, предназначенный для опорожнения колонки. Подача дисперсной фазы осуществлялась из мерной бюретки 4, соединенной с ресивером, в котором поддерживалось постоянное избыточное давление, через соединительную

трубку и стеклянное сопло 5. Расход фазы регулировался с помощью вентилля 6. Для контроля температуры рабочей среды через отверстие во фторопластовом кольце была введена термopapa, соединенная с измерительным преобразователем модели РЭТ-300.

Объем капли V_k определялся исходя из частоты образования капель и секундного расхода дисперсной фазы. Было установлено, что для исследованных режимов размер капель мало зависел от скорости истечения и, в основном, определялся диаметром отверстия сопла. С помощью видеокамеры, расположенной на подъемном устройстве, фиксировалась форма капель, а также скорость их всплывания.

Были исследованы крупные капли диаметром от 5 мм до 7 мм. После отрыва от отверстия они принимали форму сплюсненного сфероида с размерами большой полуоси a и малой полуоси b . Соотношение их определялось эмпирической формулой [4]:

$$\frac{a}{b} = 1 + 0,091 \left(d w^2 \rho_c / \sigma \right)^{0,95}, \quad (5)$$

где w – скорость движения капли, м/с; d – диаметр равновеликой сферы, м; ρ_c – плотность сплошной фазы, кг/м³; σ – граничное натяжение, Н/м.

Значения a и b находили путем совместного решения уравнения (5) и уравнения, определяющего объем сфероида:

$$V_k = \frac{4}{3} \pi a^2 b. \quad (6)$$

Величина поверхности капли рассчитывалась по уравнению:

$$F_k = 2\pi a \left(a + \frac{b^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \left(\frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b} \right) \right). \quad (7)$$

Было установлено, что скорость всплывания капель после отрыва их от сопла быстро достигала своего предельного значения и составляла $\sim 0,165$ м/с.

Система отбора проб состояла из камеры улавливания капель, имеющей форму усеченного конуса (рис. 1). Основание конуса соответствовало внутреннему диаметру колонки, а вершина – диаметру переливной трубки. Уровень раздела водной и органической фаз располагался в средней части переливной трубки. Это обеспечивало сравнительно малую поверхность раздела фаз и, как следствие, уменьшение концевго эффекта, связанного с разрушением капель на выходе из слоя. Вследствие большого различия плотностей воды и *n*-гексана наблюдалось быстрое расслоение фаз. Отстоявшаяся легкая фаза стекала по наклонной трубке в сборник рафината 7.

При установившемся режиме из потока с промежутками в 2 минуты отбирались три параллельных пробы для хроматографического анализа. Анализ проб выполнялся на хроматографе модели «Цвет-200» методом внутреннего стандарта. В качестве стандарта был выбран метанол. Поправочные коэффициенты для воды и *n*-гексана рассчитывались путем хроматографии стандартной смеси известного состава.

В рассматриваемом процессе экстракции можно выделить три стадии, отличающиеся гидродинамическими условиями и интенсивностью массопередачи:

- формирование капли;
- установившееся движение капли;
- коалесценция при выходе капель из тяжелой фазы.

На каждой стадии процесса происходит извлечение метанола и уменьшение его концентрации в органической фазе. Так на первой стадии происходит снижение концентрации метанола от начального значения $\bar{y}_1$ до некоторой концентрации $\bar{y}_2$. Основная вторая стадия снижает содержание метанола в капле до $\bar{y}_3$, а третья стадия – до конечного значения $\bar{y}_4$.

Первая и третья стадии процесса получили название концевых эффектов [5]. В табл. 2 приведены результаты одной из серий опытов с диаметром сопла d_0 равным 3 мм. Размеры капель d и скорости их движения w в этих опытах были примерно одинаковыми, что свидетельствовало об идентичности гидродинамических режимов.

Таблица 2

Экстракция метанола водой из смеси его с *n*-гексаном при температуре 20°C ($\bar{y}_1=0,04$ масс. дол.;

$d \approx 6,7$ мм; $w \approx 0,164$ м/с)

Table 2. Methanol extraction with water from its mixture with *n*-hexane at 20°C ($\bar{y}_1=0.04$ mass.frac.;

$d \approx 6.7$ mm; $w \approx 0.164$ m/s)

$H, \text{ м}$	$\bar{y}_4, \text{ масс. дол.}$	n	$n_{\text{пр}}, \text{ м}^{-1}$	$\beta_d \cdot 10^4, \text{ м/с}$
0,14	0,0185	0,77	5,5	3,41
0,26	0,0145	1,01	3,88	3,12
0,55	0,0085	1,55	2,82	3,40
1,05	0,0034	2,47	2,35	3,19
1,53	0,0013	3,43	2,24	3,14

В каждом из опытов использовалась чистая дистиллированная вода, и насыщение ее метанолом в течение эксперимента было ничтожным. Поэтому можно считать, что равновесная концентрация в уравнении (4) $\bar{y}^*=0$, и средняя логарифмическая движущая сила процесса определяется уравнением:

$$\Delta \bar{y}_{\text{CP}} = (\bar{y}_1 - \bar{y}_4) / \ln(\bar{y}_1 / \bar{y}_4). \quad (8)$$

Тогда общее число единиц переноса, представляющее собой отношение изменения концентрации $(\bar{y}_1 - \bar{y}_4)$ к средней движущей силе процесса, можно представить следующим выражением:

$$n = \ln(\bar{y}_1 / \bar{y}_4). \quad (9)$$

Так как опыты проводились при разных высотах слоя, целесообразно привести числа единиц переноса к единой высоте, равной одному метру:

$$n_{\text{пр}} = n/H. \quad (10)$$

В приведенных значениях чисел единиц переноса некоторая доля приходится на концевые эффекты n_3 , а часть – на массообмен при движении капель в слое высотой один метр, n_1 . Если допустить, что процесс массоотдачи в каплях при их равномерном движении стационарный [6], то для каждого опыта будет справедливо следующее соотношение:

$$n/H = n_3/H + n_1. \quad (11)$$

Попарное решение уравнения (11) для разных высот слоя показало, что величина n_1 изменяется в пределах от 1,87 до 2,03, а n_3 – от 0,36 до 0,522. Средние значения их, соответственно, равны $n_1=1,925 \text{ м}^{-1}$ и $n_3=0,503$.

Ближкие значения чисел единиц переноса n_1 в слоях разной высоты подтверждают предположение о стационарном характере процесса массопередачи в период движения капель. Аналогичные результаты были получены и в других сериях экспериментов.

Для периода стационарного движения капли можно написать следующее уравнение материального баланса:

$$\beta_d \rho_d F_K \tau \Delta \bar{y}_{\text{CP}} = V_K \rho_d (\bar{y}_2 - \bar{y}_3). \quad (12)$$

Определяя время контакта τ , как отношение высоты слоя H к скорости движения капли w , и, используя соотношения для чисел единиц переноса (10) и (11), можно из (12) выразить коэффициент массоотдачи в дисперсной фазе:

$$\beta_d = \frac{n_1 w V_K}{F_K}. \quad (13)$$

Поверхность деформированной капли F_K рассчитывалась по уравнению (7), а объем V_K определялся исходя из диаметра d равновеликой сферы. Коэффициенты массоотдачи, вычисленные исходя из чисел единиц переноса n_1 с учетом размера капель и скорости их движения, приведены в табл. 2. Видно, что коэффициенты массоотдачи в период установившегося движения капель при разных высотах слоя имеют близкие значения.

В работе [7] исследовалось извлечение уксусной кислоты из смеси ее с бензолом чистой

водой. Условия эксперимента были близки к нашим, а физические свойства системы существенно отличались. Так критерий Pr_d в наших исследованиях принимал значение ~ 70 . Свойства системы, используемой в работе [7], характеризовались величиной Pr_d более высокого порядка ($Pr_d \approx 400$).

В табл. 3 приведены данные измерений и результаты расчетов для одной из серий опытов.

Таблица 3

Экстракция уксусной кислоты водой из смеси ее с бензолом при температуре 20°C [7] ($\bar{y}_1 = 0,22$ масс.дол.; $d \approx 6,5$ мм; $w \approx 0,1$ м/с)

Table 3. Acetic acid extraction with water from its mixture with benzene at 20°C [6] ($\bar{y}_1 = 0.22$ mass.frac.; $d \approx 6.5$ mm; $w \approx 0.1$ m/s)

H , м	$\bar{y}_4$, масс. дол.	n	$n_{пр}$, м ⁻¹	$\beta_d \cdot 10^4$, м/с
0,06	0,0415	1,67	27,8	1,78
0,45	0,0210	2,35	5,22	1,83
0,64	0,0145	2,72	4,25	1,83
1,06	0,0070	3,45	3,25	1,74

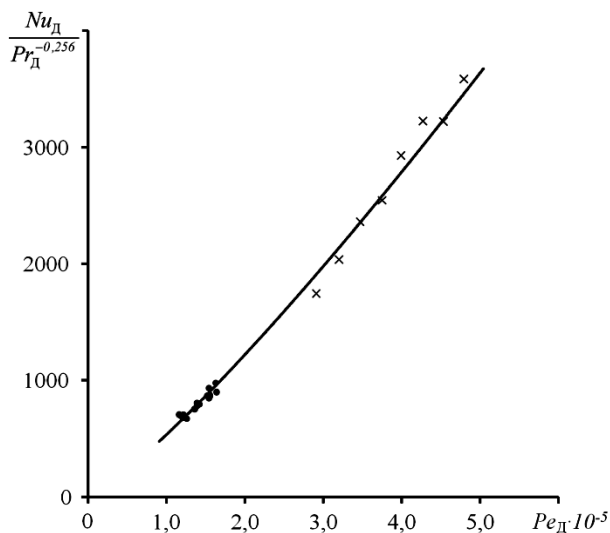


Рис. 2. Зависимость величины $Nu_d / Pr_d^{-0.256}$ от критерия Pe_d (● – система метанол–вода–*n*-гексан; × – система уксусная к-та–вода–бензол [7])

Fig. 2. Dependence of $Nu_d / Pr_d^{-0.256}$ value on the criterium Pe_d (● – methanol–water–*n*-hexane system; × – acetic acid–water–benzene system [7])

Попарное решение (11) для разных высот слоя воды позволило определить числа единиц переноса, приходящиеся на концевые эффекты n_3 и стадию равномерного движения капель n_1 . Для рассматриваемой серии опытов величина n_1 изменялась от 1,72 до 1,95 и в среднем составляла $n_1 = 1,8$ м⁻¹. Значения коэффициентов массоотдачи в период равномерного движения капель, вычис-

ленные по ур. (13), оказались независимыми от высоты слоя воды в колонке (табл. 3).

Числа единиц переноса, приходящиеся на концевые эффекты n_3 , для смеси бензол – уксусная кислота – вода оказались значительно выше тех, которые были установлены для смеси *n*-гексан – метанол – вода и колебались в пределах от 1,47 до 1,62. Различие эффективности стадий образования капель и их коалесценций для этих систем объяснить не удастся.

Статистическая обработка данных для обеих систем позволила установить зависимость между диффузионными критериями Нуссельта, Пекле и Прандтля, которая выражается следующим уравнением:

$$Nu_d = 5,77 \cdot 10^{-4} Pe_d^{1,19} Pr_d^{-0,256}. \quad (14)$$

На рис. 2 представлено сравнение опытных и рассчитанных значений, которое показывает хорошую сходимость этих величин.

Полученная корреляция характеризуется высоким значением коэффициента детерминации ($R^2 = 0,99$) и небольшой стандартной ошибкой ($S = 19$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия. 1971. 784 с.; Kasatkin A.G. Basic processes and devices of chemical technology. M.: Khimiya. 1971. 784 p. (in Russian).
2. Семёнов И.А., Ситников Д.Н., Романовский А.А., Ульянов Б.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 39-42; Semenov I.A., Sitnikov D.N., Romanovskiy A.A., Ulyanov B.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 39-42 (in Russian).
3. Семёнов И.А., Ситников Д.Н., Ульянов Б.А., Дубровский Д.А. // Нефтеперераб. и нефтехим. 2012. № 1. С. 20-24; Semenov I.A., Sitnikov D.N., Ulyanov B.A., Dubrovskiy D.A. // Neftepererab. i neftekhim. 2012. N 1. P. 20-24 (in Russian).
4. Wellek R.M., Agrawal A.K., Skelland A.H.P. // A.I.Ch.E.J. 1966. V. 12. N 5. P. 854-862.
5. Броунштейн Б.И., Железняк А.С. Физико-химические основы жидкостной экстракции. М-Л.: Химия. 1966. 315 с.; Brounshtein B.I., Zheleznyak A.S. Physical-chemical foundations of liquid extraction. M-L.: Khimiya. 1966. 315 p. (in Russian).
6. Крылов А.М., Воротилин В.П., Левич В.Г. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. С. 648-651; Krylov A.M., Vorotilin V.P., Levich V.G. // Dokl. AN SSSR. 1965. V. 161. P. 648-651 (in Russian).
7. Беззубова А.И. Исследование гидродинамики и массо-передачи в одиночных каплях при свободном и стесненном движении. Дис. ... к.х.н. М.: НИИХИММАШ. 1969; Bezzubova A.I. Study of hydrodynamics and mass-transfer in single drops at free and straitened movement.. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: NIIMKhIMMASH. 1969 (in Russian).

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ЭЖЕКЦИОННОГО АППАРАТА С ПОДВИЖНОЙ НАСАДКОЙ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: leontievvk@ystu.ru; barashevama@ystu.ru

Экспериментально исследована работа газожидкостного эжекционного аппарата с подвижной насадкой. Установлено влияние расхода газовой фазы, размера и объема насадки на эффективность проведения процесса.

Ключевые слова: газожидкостной эжекционный аппарат с подвижной насадкой, удельный свободный объем насадки, удельная поверхность насадки, относительный объем подвижной насадки

Газожидкостные реакторы нашли широкое применение не только в химической промышленности, но и во многих других отраслях промышленного производства. Дисперсные системы газа в жидкости широко используются для контакта между фазами и обеспечения эффективной передачи количества массы, движения и энергии.

Газожидкостные эжекционные аппараты используются для проведения процессов смешения жидкости с газом, а также их химического взаимодействия. Они могут применяться в нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической, пищевой, фармацевтической промышленности. Столь широкое распространение газожидкостных эжекционных аппаратов в технике обусловлено их конструктивной простотой, отсутствием подвижных частей, возможностью размещения в труднодоступных местах.

С целью интенсификации процесса массообмена между фазами используют попеременное изменение формы потока, удар потока о твердые преграды – отбойники, закручивание, взаимную эжекцию отдельных фаз, наложение пульсаций. Ранее были проведены экспериментальные исследования по оценке влияния магнитного поля на эффективность работы газожидкостного реактора с использованием сульфитной методики, которые показали, что скорость процесса окисления сульфита натрия кислородом воздуха («сульфитное число») возрастает в 3...7 раз [1].

Ранее было показано, что по критерию эффективности газожидкостные эжекционные аппараты имеют значительные преимущества по сравнению с традиционными газожидкостными аппаратами [2].

Особый интерес представляют газожидкостные аппараты, в рабочий объем которых помещена подвижная насадка. Целью настоящей работы является экспериментальное исследование эффективности работы газожидкостного эжекционного аппарата с подвижной насадкой.

Конструкция газожидкостного эжекционного аппарата представлена на рис. 1.

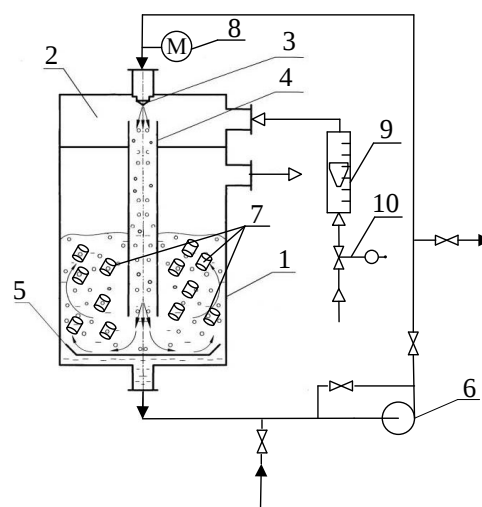


Рис. 1. Схема газожидкостного эжекционного аппарата с подвижной насадкой: 1 – корпус аппарата; 2 – эжекционная камера; 3 – распылитель жидкости; 4 – смеситель; 5 – диспергатор; 6 – центробежный насос; 7 – подвижная насадка; 8 – манометр; 9 – ротаметр; 10 – регулятор расхода воздуха
Fig. 1. Scheme of gas-liquid ejection device with mobile nozzle: 1 – device body; 2 – ejection chamber; 3 – liquid sprayer; 4 – mixer; 5 – dispersant; 6 – centrifugal pump; 7 – movable nozzle; 8 – manometer; 9 – rotameter; 10 – air flow regulator

Жидкость насосом 6 под давлением подается в распылитель жидкости 3, распыляется и засасывает газ, поступающий в эжекционную камеру 2. Образовавшаяся газожидкостная смесь проходит через смеситель 4 и с большой скоростью ударяется в диспергатор 5. При ударе газожидкостного потока о диспергатор газовые пузырьки дробятся, и затем смесь распределяется по реакционному объему аппарата, куда помещена подвижная насадка 7. Плотность материала насадки должна быть на 10-30 % больше плотности жидкости. При меньших значениях плотности насадка, в основном, всплывает на поверхность реакционного объема, при больших – находится

внизу реакционного объема, т. к. кинетической энергии вытекающей газожидкостной смеси недостаточно для подъема насадки. В ходе работы в качестве насадки были использованы пористые тонкостенные кольца Рашига.

Помещенная в рабочий объем насадка значительно интенсифицирует процесс массопереноса, увеличивая поверхность контакта фаз за счет обновления межфазной поверхности в результате соударения насадки с газовыми пузырьками.

Свойства насадки представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства насадки, используемой в процессе исследования эффективности работы газожидкостного аппарата с подвижной насадкой

Table 1. The properties of the nozzle used in the study of the operating efficiency of the gas-liquid apparatus with a movable nozzle

Размер насадки $d \times h \times \delta$, мм	Плотность насадки ρ_n , кг/м ³	Удельный свободный объем $V_{св}$, м ³ /м ³	Удельная поверхность a , м ² /м ³	Объем 1 штуки, см ³
8×8×1	1220	0,66	583	0,176
12×12×2	1240	0,68	410	0,754
16×16×2	1250	0,71	300	1,407

Оценка эффективности газожидкостного эжекционного аппарата с подвижной насадкой проводилась экспериментальным способом с использованием сульфитной методики. Порядок проведения экспериментов был следующий: готовился водный раствор Na₂SO₃ с концентрацией 0,4 кмоль/м³ объемом 7 л, затем раствор заливался в аппарат. Перед началом экспериментов в раствор добавлялся водный раствор катализатора – раствор CuSO₄.

Все экспериментальные исследования проводились при давлении на форсунке $p_\phi = 0,4$ МПа. Диаметр сопла форсунки $d_\phi = 3$ мм. Расход жидкости через форсунку определяется по формуле:

$$Q_{\text{ж}} = \mu_p \frac{\pi d_\phi^2}{4} \sqrt{\frac{2p_\phi}{\rho_{\text{ж}}}},$$

где μ_p – коэффициент расхода через форсунку, $\mu_p = 0,73$; d_ϕ – диаметр форсунки, м; p_ϕ – давление на форсунке, Па.

Таким образом, расход жидкости через форсунку при проведении эксперимента составлял:

$$Q_{\text{ж}} = 0,73 \frac{3,14 \cdot 0,003^2}{4} \sqrt{\frac{2 \cdot 4 \cdot 10^5}{1000}} = 0,00015 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Абсорбированный кислород реагирует с сульфитом согласно стехиометрическому соотношению:



После пуска насоса и выхода на заданный режим, за время которого жидкость тщательно перемешивалась и выравнивались концентрационные поля в объеме дисперсии, с помощью шприца отбирались пробы раствора в стеклянные герметично закрывающиеся колбы емкостью 100 мл. Отбор проб производился через различные промежутки времени, величина которых колебалась от 1 до 12 минут в зависимости от ожидаемой скорости протекания реакции. В течение всего времени проведения эксперимента поддерживался неизменный расход газа. По окончании опыта емкость промывалась горячей водой, затем проводились последующие эксперименты с запланированными значениями режимных параметров.

Таблица 2

Результаты эксперимента по изучению влияния размера насадки на скорость процесса абсорбции

Table 2. The experimental results on the influence of nozzle size on the absorption rate

Размер насадки $d \times h \times \delta$, мм	Относительный объем подвижной насадки	Время отбора проб t , мин	Концентрация Na ₂ SO ₃ в пробе, кмоль/м ³	Сульфитное число K_c , кмоль/м ³ ·ч
8×8×1	0,06	0	0,400	0,6270
		1	0,390	
		3	0,365	
		5	0,350	
		9	0,295	
		12	0,280	
12×12×2	0,06	0	0,400	1,8000
		1	0,360	
		3	0,310	
		5	0,240	
		9	0,120	
		12	0,040	
16×16×2	0,06	0	0,400	1,4784
		1	0,380	
		3	0,340	
		5	0,270	
		9	0,180	
		12	0,110	
Без насадки	–	0	0,400	0,3410
		1	0,395	
		3	0,385	
		5	0,370	
		9	0,325	
		12	0,310	

Концентрация C [кмоль/м³] каждой пробы раствора определялась йодометрическим методом (обратным титрованием) и вычислялась по формуле [3]:

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{[N(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2)^{\text{общ}} - N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]}{V(\text{Na}_2\text{SO}_3)},$$

где $N(I_2)$, $N(Na_2S_2O_3)$, – соответственно нормальности приготовленных стандартных растворов йода и тиосульфата натрия, моль/дм³; $V(I_2)^{общ}$ – объем избытка йода, см³; $V(Na_2S_2O_3)$ – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование остатка йода, см³; $V(Na_2SO_3)$ – объем взятой на анализ пробы сульфита натрия, см³; $C(Na_2SO_3)$ – искомая концентрация сульфита натрия, моль/дм³.

Значения концентраций наносились на график в координатах концентрация – время, затем определялась скорость окисления в виде «сульфитного числа» K_C :

$$K_C = \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \frac{dc}{d\tau} \quad [\text{кмоль } Na_2SO_3 / (\text{м}^3 \cdot \text{час})].$$

Экспериментальная зависимость изменения концентрации сульфитного раствора имеет вид прямой, расположенной под углом α к оси абсцисс, и является геометрическим местом точек, отвечающих определенному соотношению режимных параметров.

При найденном оптимальном относительном объеме насадки (0,06) проводились экспериментальные исследования по изучению влияния размера насадки на скорость процесса абсорбции. Результаты приведены в табл. 2. График этой зависимости представлен на рис. 2.

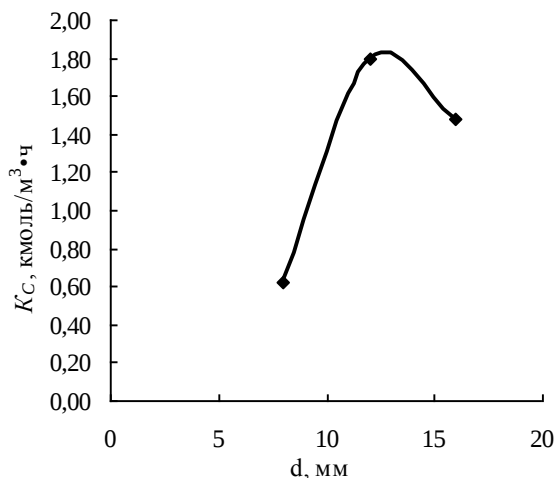


Рис. 2. Зависимость скорости процесса абсорбции от размера насадки

Fig. 2. The dependence of absorption process rate on the size of nozzle

Аналогичным образом с использованием сульфитной методики было проведено экспериментальное исследование по изучению влияния расхода воздуха на скорость процесса. Результаты, полученные в ходе эксперимента, представлены в табл. 3, а график зависимости скорости процесса от расхода газа – на рис. 3.

Таким образом, экспериментально установлено, что присутствие подвижной насадки в реакционном объеме значительно интенсифици-

рует процесс окисления сульфита натрия кислородом воздуха. «Сульфитное число» возрастает в 2–5 раз.

Таблица 3

Результаты эксперимента по изучению влияния расхода газа на скорость процесса абсорбции
Table 3. The experimental results on the influence of air flow on the absorption rate

Относительный объем подвижной насадки	Расход газа Q_r , л/с	Время отбора проб t , мин	Концентрация Na_2SO_3 в пробе, кмоль/м ³	Сульфитное число, K_C , кмоль/м ³ ·ч
0,06	0,20	0	0,400	1,5384
		1	0,380	
		3	0,340	
		5	0,270	
		9	0,170	
		12	0,100	
0,06	0,37	0	0,400	1,8000
		1	0,360	
		3	0,310	
		5	0,240	
		9	0,120	
		12	0,040	
0,06	0,55	0	0,40	1,8054
		1	0,360	
		3	0,305	
		5	0,230	
		9	0,115	
		12	0,040	
0,06	0,76	0	0,400	1,8270
		1	0,355	
		3	0,305	
		5	0,230	
		9	0,100	
		12	0,040	

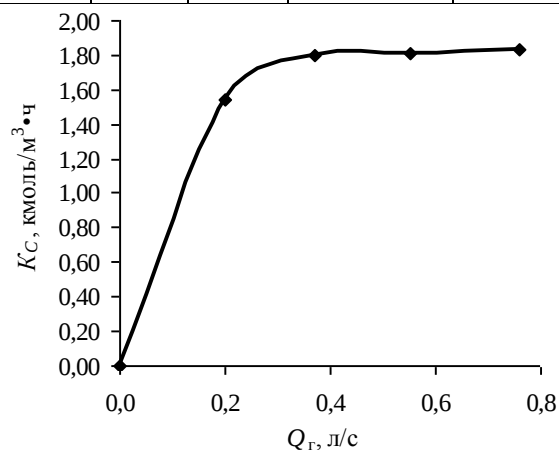


Рис. 3. Зависимость скорости процесса абсорбции от расхода газа
Fig. 3. The dependence of absorption process rate on air flow

Показано, что существуют предельные максимальные значения расхода газа, размера и оптимального объема насадки. Эти значения составляют:

- расход газа от 0,37 до 0,40 л/с, то есть относительный расход газа – объемный коэффициент инжекции – составляет 2,5...2,7;
- размер насадки – 12×12×2 мм;
- относительный объем насадки – 0,06 (6%).

Проведение процесса при величинах, превышающих указанные значения, не приводит к значительной интенсификации процесса.

К преимуществу использования подвижной насадки (по сравнению с применением магнитного поля) можно отнести:

- незначительный нагрев реакционного объема (для магнитного поля температура повышается на 15–20°C);
- очень низкие значения удельной потребляемой мощности 0,5–1 кВт/м³ (для магнитного поля 100–300 кВт/м³).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

ЛИТЕРАТУРА

1. Леонтьев В.К., Сугак А.В., Москвичев Ю.А., Шалыгин Е.В., Никифоров П.А. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2008. Вып. 11. С. 14-16;
Leontyev V.K., Sugak A.V., Moskvichyov Yu.A., Shalygin E.V., Nikiforov P.A. // Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie. 2008. N 11. P. 14-16 (in Russian).
2. Леонтьев В.К., Гирба Е.А., Леонтьев А.В., Рябков И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 9. С. 123-125;
Leontyev V.K., Girba E.A., Leontyev A.V., Ryabkova I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 9. P. 123-125 (in Russian).
3. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Методы химического анализа. Изд. третье. М.: Высшая школа. 1999. 494 с.;
Zolotov Yu.A., Dorokhov E.N., Fadeeva V.I. Basics of analytical chemistry. Methods of chemical analysis. M.: Vyssh. Shkola. 1999. 494 p. (in Russian).

УДК 532.529

А.П. Семерня, Г.И. Лепехин, П.В. Мишта, Е.А. Беднарская

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ПРИ ИСПАРЕНИИ ТОПЛИВНОЙ ПЛЕНКИ С ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

(Волгоградский государственный технический университет)
e-mail: mapt@vstu.ru

Получены критериальные уравнения при экспериментальном изучении темпа испарения пленок чистых углеводородных жидкостей с постоянной поверхности в зависимости от скорости и температуры воздушного потока, температуры поверхности испарения и теплофизических свойств жидкости.

Ключевые слова: топливная пленка, испарение, массообмен, пленочный аппарат

Исследование испарения жидкости сложномолекулярного состава, каким является нефтяное топливо, требует строгого математического решения уравнений переноса импульса, энергии и массы при анализе проблем тепломассопереноса в турбулентном пограничном слое. При решении такой системы уравнений возникает ряд трудностей, которые можно преодолеть методами подобия [1-4], исходя из критериев подобия, пользуясь которыми можно описать процесс.

Для исследования процессов тепло- и массообмена часто применяется экспериментальный метод моделирования, позволяющий получить

достоверные данные об изучаемом явлении при равенстве определяющих критериев для объекта и модели.

Количественная оценка процессов испарения в быстродействующих тепловых машинах в настоящее время встречает ряд трудностей, которые преодолеваются изучением испарения топливной пленки в идеализированных условиях на чистых углеводородных жидкостях.

Экспериментальное исследование процессов тепло- и массообмена при испарении пленки жидкости проводилось на экспериментальной установке [5] и заключалось в следующем.

Исследуемые углеводородные жидкости, тщательно очищенные, проходили через испарительную камеру экспериментальной установки, позволяющей измерять температуры поверхности испарения T_w и воздушного потока T_∞ , массу m испарившейся жидкости с постоянной кольцевой поверхности F пленки за время τ в зависимости от скорости воздушного потока w , а также теплофизических свойств жидкости.

Значение коэффициента массообмена определялось из соотношения

$$\beta = \frac{m}{\Delta c F \tau}, \quad (1)$$

где Δc – разность концентраций.

Концентрация паров жидкости на поверхности определялась по уравнению состояния в предположении, что при испарении жидкость находится в термодинамическом равновесии со своим паром

$$c_w = \frac{P_w}{RT_w}.$$

Концентрацией паров жидкости в набегающем потоке воздуха пренебрегали.

Коэффициент конвективного теплообмена α подсчитывался на основании приравнивания конвективной доли теплового потока к теплу фазового перехода с учетом тепловых потерь

$$\alpha = \frac{(r \cdot m) + \sum g}{F \tau (T_\infty - T_w)}, \quad (2)$$

где $r \cdot m$ – количество тепла, затраченного на испарение; $\sum g$ – сумма тепловых потерь через стенки камеры.

Для обработки экспериментальных данных необходимо знать температуру поверхности пленки со стороны воздушного потока, так как она определяет значение давления насыщенных паров P_w .

Экспериментальное определение температуры поверхности пленки со стороны газа вследствие ее микроскопического размера (прилипания) затруднено. Поэтому значение T_w для данной экспериментальной установки находили расчетным путем, на основании решения дифференциального уравнения теплопереноса, решение которого имеет вид:

$$\frac{T_{(x,0)} - T_w}{T_\infty - T_w} = \exp \left(H^2 \frac{ax}{\langle w_x \rangle} \right) \operatorname{erf} \frac{t_\infty \langle w_x \rangle}{a} \left(H \sqrt{\frac{ax}{\langle w_x \rangle}} \right), \quad (3)$$

где a – коэффициент температуропроводности пленки, $H = \frac{\lambda_w}{\lambda_\infty \delta}$ – коэффициент, зависящий от

теплопроводности жидкости λ_w и воздуха λ_∞ , а также толщины пленки δ .

Анализ решения (3) показывает, что тем-

пература поверхности стенки в испарительной камере определяет и температуру всей толщины топливной пленки толщиной $\delta = (10 - 20) \cdot 10^{-6}$ м, создаваемой при скорости воздушного потока $w \leq 100$ м/с без появления процесса брызгоуноса.

В качестве модельных жидкостей выбраны жидкие углеводороды, теплофизические свойства которых хорошо изучены: *n*-декан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$; $M = 142,27 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $T_{\text{кип}} = 174^\circ\text{C}$; α -метилнафталин, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$; $M = 142 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $T_{\text{кип}} = 244,7^\circ\text{C}$; *n*-гексадекан, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$; $M = 198 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $T_{\text{кип}} = 281^\circ\text{C}$.

Обработка полученных экспериментальных результатов проведена в критериальном виде для критериев Нуссельта как для явления теплообмена, так и для явления массообмена при испарении топливных пленок.

В качестве линейного размера для их расчетов принимался диаметр испарительной камеры, а за определяющую температуру – температуру T_∞ воздушного потока.

В результате обработки результатов эксперимента по теплообмену получено критериальное уравнение вида

$$\text{Nu}_d = 10^{-2} \text{Re}^{0.8} K^{0.3}, \quad (4)$$

где $K = \frac{r}{c_T (T_\infty - T_w)}$ – критерий фазового перехода

да; $\text{Re} = \frac{wd\rho}{\mu}$ – критерий Рейнольдса.

В результате исследований процесса массообмена получено критериальное уравнение

$$\text{Nu}_m = 2 \cdot 10^{-2} \text{Re}^{0.8} K^{-0.6} \left(\frac{P_\infty}{P_w} \right)^{0.6}. \quad (5)$$

Относительные максимальные погрешности при определении чисел Нуссельта как по теплообмену, так и массообмену не превышают $\pm 15\%$. На рис. 1, 2 приведены опытные данные при сравнении их с критериальными уравнениями (4) и (5) в шкале десятичных логарифмов.

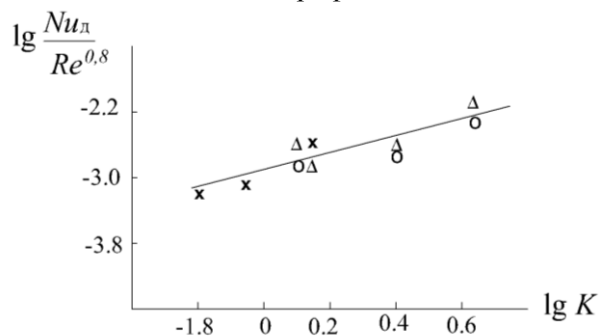


Рис. 1. Зависимость теплообмена от критерия K . $\times$ – *n*-декан; Δ – α -метилнафталин; o – *n*-гексадекан

Fig. 1. Dependence of heat transfer on the criterion K . $\times$ – *n*-decane; Δ – α -methylnaphthalene; o – *n*-hexadecane

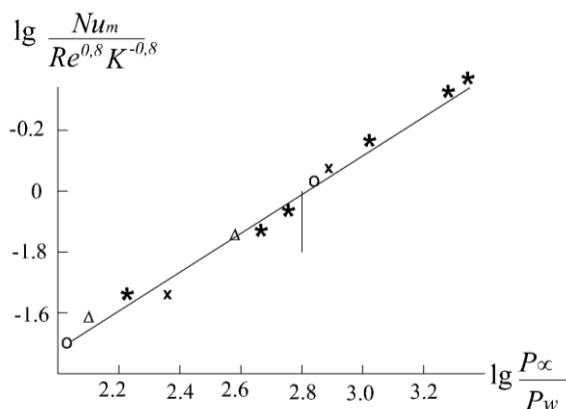


Рис. 2. Зависимость теплообмена от P_∞/P_w для различных жидкостей. x - n-декан; Δ - α-метилнафталин; o - n-гексакан; * - 20°-фракции дизельного топлива
Fig. 2. The dependence of the heat transfer on P_∞/P_w for different liquids. x - n-decane; Δ - methyl-naphthalene; o - n-hexadecane; * - 20°, the fraction of diesel fuel

Исследования позволили установить, что процесс массообмена при испарении углеводородов различных молекулярных масс M и химического строения можно рассчитывать по зависимости (5).

Результаты исследования испаряемости дизельного топлива с малыми относительными погрешностями также укладываются в эту зависимость несмотря на то, что испарение 20°-ой фракции топлива заключалось в сравнении двух кривых фракционных разгонок топлива: одна получена для дизельного топлива, а другая после фракционной разгонки неиспарившейся части дизельного топлива, которое прошло через испарительную камеру экспериментальной установки.

В основу зависимости массы m испарившейся жидкости во времени τ с постоянной поверхности F , позволяющее использовать полученные результаты эксперимента по массообмену, положено уравнение Фика

$$\frac{dm}{d\tau} = -\beta F \Delta c, \quad (6)$$

которое после подстановки коэффициента массообмена β и разности концентраций Δc , учитывает граничные условия в явном виде и позволяет детально проанализировать процессы испарения в реальных условиях.

Окончательная запись уравнения Фика после указанных преобразований имеет вид

$$\frac{dm}{d\tau} = 2 \cdot 10^{-2} \left(\frac{wd\rho}{\mu} \right)^{0.8} \left[\frac{r}{c_T(T_\infty - T_w)} \right]^{-0.6} \left(\frac{P_\infty}{P_w} \right)^{0.6} \frac{D}{d} \frac{P_w}{RT_w} F \quad (7)$$

Зависимость (7), включающая технологические параметры и теплофизические свойства топливных пленок, а именно, коэффициент диффузии D , давление насыщенных паров P_w , удельную теплоту парообразования r , теплоемкость c_T , плотность ρ и вязкость μ воздушного потока позволяет предложить инженерный метод расчета интенсивности процессов испарения топливных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гухман А.А. Введение в теорию подобия. М.: Высшая школа. 1973. 295 с.;
Gukhman A.A. Introduction to the theory of similarity. M.: Vysshaya Shkola. 1973. 295 p. (in Russian).
2. Гухман А.А. Применение теории подобия к исследованию процессов тепло- и массообмена. М.: Высшая школа. 1974. 328 с.;
Gukhman A.A. Application of similarity theory to the study of heat and mass transfer. M.: Vysshaya Shkola. 1974. 328 p. (in Russian).
3. Мишта П.В., Осокин В.А., Рябчук Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 9. С. 117;
Mishta P.V., Osokin V.A., Ryabchuk G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 9. P. 117 (in Russian).
4. Ковалев Н.С., Мишта П.В., Беднарская Е.А., Лепехин Г.И., Рябчук Г.В. // Изв. Волгоград. гос. тех. ун.-та. 2010. Т. 1. № 3. С. 99-101;
Kovalev N.S., Mishta P.V., Bednarskaya E.A., Lepikhin G.I., Ryabchuk G.V. // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2010. V. 1. N 3. P. 99-101 (in Russian).
5. Семерня А.П. Межвузовский сборник научных трудов. Волгоград. 1979. С. 113-116;
Semernya A.P. Inter University Collection of Scientific Transactions. Volgograd. 1979. P. 113-116 (in Russian).

УДК 577.4 + 546.224.335

И.В. Федосеев, М.Ш. Баркан, Ю.М. Прохоцкий, Н.Е. Ласкина, А.Ю. Логинова

ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

(Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал)
e-mail: fn6-kf@bmstu-kaluga.ru, barkan-msh@spmi.ru, yum@mail.ru, MyrashkaLI@yandex.ru

Одним из видов многотоннажных экологически опасных отходов являются отработанные резинотехнические изделия – автомобильные шины, транспортные ленты, шланги и др., а известные способы их утилизации экологически вредны. Предлагается технология утилизации резины путем ее деструкции под действием концентрированной серной кислоты. Рассмотрен механизм процесса, его технологические параметры, предложен вариант технологической схемы. Продукт деструкции – углеродный материал может быть использован как сорбент нефтепродуктов и ионов тяжелых цветных металлов, а также как компонент строительных материалов.

Ключевые слова: отработанные резинотехнические изделия, утилизация, сернокислотная деструкция

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных экологически опасных техногенных отходов особое место занимают использованные резинотехнические изделия – отработанные автомобильные шины (АШ), транспортные ленты, шланги и др., накопленные количества которых в мире колоссальны. Так, только в США сейчас депонировано несколько сотен млн. штук отработанных АШ [1]. Учитывая быстро растущий автопарк в России, эти цифры должны быть также значительны.

Этот вид отходов не подвергается достаточно быстрому самопроизвольному разложению и сохраняется в малоизмененном виде десятки лет, в течение которых он наносит вред окружающей среде, т.е. является долговременным экологически опасным отходом. Так, в частности, были обнаружены [2] при вымывании следующие вещества: 1-(3-метилфенил)-этанол; N-(2,2-диметилпропил)-N-метилбензамин; 2-метилбензотиозол; дифениламин; дибутилфталат; фенантрен; бутилированный гидрокситолуол.

Нагромождения шин могут по тем или иным причинам загораться, а затушить их весьма трудно – известны случаи, когда депонированные шины горели в течение нескольких месяцев. Это приводит к образованию плотного дыма, содержащего частицы сажи и многочисленные вредные продукты горения. В том числе такие чрезвычай-

но опасные, как полихлорированные дибензодиксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [3].

В настоящее время существует три технологических направления утилизации отработанных автомобильных шин: использование материала шин как такового; термохимическая модификация материала шин; сжигание АШ.

Во всех случаях необходима предварительная операция измельчения шин, которая в значительной мере определяет экономические показатели конкретных технологий утилизации АШ [4].

В МГТУ им. Н.Э. Баумана был разработан принципиально новый взрывной способ измельчения шин, который снижает энергетические затраты на измельчение до 50 % что значительно улучшает экономические показатели процесса измельчения [5].

По данным [2] применение резиновой крошки для дорожного строительства сдерживается значительным повышением стоимости асфальта. При этом резиновый компонент не теряет своей экологической опасности. Другое направление использования резиновой крошки АШ – термохимическая обработка с целью получения регенерата для шинной промышленности до недавнего времени оставалось основным. Однако сейчас получение регенерата в развитых странах сокра-

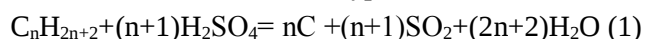
щается в связи с появлением на рынке достаточного количества дешевых каучуков, а также из-за повышения требований к экологии производства и качеству производимых автопокрышек.

Наименее затратной технологией утилизации АШ является их сжигание и использование тепловой энергии. Следует отметить, что резина АШ разных марок может значительно отличаться по зольности. Так, АШ марки БЛИ-5, по нашим измерениям, имеет зольность 2,41%, а марки ВЛ-85 – 10,33%. Основными потребителями шин как топлива является цементное производство и целлюлозно-бумажные предприятия. Несмотря на экономическую целесообразность использования шин как топлива в цементных печах, ограничение на их применение связано с изменением состава выбрасываемых газов и загрязнением окружающей среды. Действительно, как было показано в [2], при добавлении разрезанных шин (50-100 мм) к каменному углю, используемому в котельных, в количестве 2-6% наблюдалось увеличение суммарного содержания ПАУ в дымовых газах в 1,5 – 2 раза.

Таким образом, прямое использование отработанных автошин как топлива с экологической точки зрения недопустимо, и очевидна необходимость разработки альтернативных технологий утилизации этого вида многотоннажных отходов.

Наши исследования позволили теоретически обосновать и подтвердить в лабораторных экспериментах новую технологию утилизации отработанных резинотехнических изделий, основанную на процессе деструкции резины под действием концентрированной серной кислоты.

Ранее проведенные нами термодинамические расчеты показали, что под действием концентрированной серной кислоты возможен разрыв связей С-С, С-Н и С-S-С в молекулах углеводородов, в том числе и в вулканизированных каучуках, что можно описать общим уравнением:



Аналогичным образом идет деструкция и других соединений – ароматических углеводородов, в том числе конденсированных, а также различных азот- и хлорпроизводных. В итоге это должно приводить к превращению резины в углеродистый материал. При сжигании такого материала возможность образования полициклических углеводородов (ПАУ), полихлорированных дибензодиоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ), что имеет место при сжигании отработанных АШ, значительно уменьшается.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах по исследованию процесса деструкции резины концентрированной серной кислотой использовалась резиновая крошка автопокрышки марки ВЛИ-5 определенного гранулометрического состава и концентрированная серная кислота марки «ч.». Заметное выделение SO_2 , которым сопровождается процесс деструкции резины, наблюдалось при температуре около $100^\circ C$ и значительно усиливалось с ростом температуры. В табл.1 приведены результаты наших исследований по кинетике процесса деструкции, основанные на измерении количества выделяющегося сернистого газа. Энергия активации процесса деструкции, рассчитанная из этих экспериментальных данных, составила около 105 кДж/моль.

Таблица 1

Скорость выделения SO_2 при деструкции резины концентрированной серной кислотой;

$m_{H_2SO_4}:m_{рез}=2,62$

Table 1. The SO_2 evolution rate at rubber destruction with the concentrated sulfuric acid; $m_{H_2SO_4}:m_{рез}=2.62$

t, °C	Время, мин	Объем CO , л
115	15	0,231
	30	0,262
125	15	0,524
	30	0,596
135	15	1,150
	30	1,312

Рассчитанная из данных табл. 1 средняя удельная скорость образования SO_2 за первые 15 мин процесса деструкции резины при $t=115, 125$ и $135^\circ C$ составляет, соответственно, 1,60, 3,64 и 8,10 л/мин·кг.

Подбирая соответствующую скорость подачи воздуха (газа-носителя) можно на выходе из аппарата деструкции получать такую концентрацию сернистого газа, которая обеспечит нормальную работу контактного аппарата окисления его в серный ангидрид. Следует подчеркнуть, что сернистый газ от деструкции резины не содержит твердых частиц и не требует очистки на электрофильтрах.

Для определения механизма деструкции резины под действием концентрированной серной кислоты (основных стадий процесса) нами был проведен ряд экспериментов, в которых контролировались: изменение массы образцов, изменение химического состава образцов, ИК спектры образцов и расход серной кислоты. Ниже приведены результаты проведенных экспериментов.

Полная деструкция образца резины, согласно уравнению (1), должна приводить к обра-

зованию углерода и значительному снижению веса образца. Однако, проведенные эксперименты показали, что первоначально имеет место увеличение массы образца (табл. 2), что связано с образованием промежуточных продуктов.

Таблица 2

Влияние температуры на деструкцию резины серной кислотой (крошка 1,5-2,5 мм)
Table 2. The temperature action on rubber destruction with the concentrated sulfuric acid (crumb is 1.5-2.5 mm)

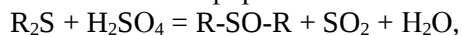
Условия обработки		Изменение массы образца, %	Расход H ₂ SO ₄ , % от массы образца
t, °C	Время, час		
140	1	+7,06	97,6
160	1	+2,13	53,4
170	1	-	66,4
170*	2,5	-27,0	-

Примечание: крошка < 1 мм

Note: crumb < 1 mm

Известно, что углеводороды при взаимодействии с концентрированной серной кислотой могут образовывать следующие производные: сульфокислоты R-SO₃-H, эфиры R-O-SO₂-O-R, сульфоны R-SO₂-R, сульфоксиды R-SO-R.

Сульфоны и сульфоксиды могут образовываться также из тиоэфиров:



Образование указанных веществ подтверждают ИК спектры образцов. Поэтому начальная стадия деструкции резины сопровождается увеличением массы образцов. Еще одним подтверждением образования указанных промежуточных продуктов является изменение химического состава резины, приведенное в табл. 3.

Таблица 3

Изменение состава резины при действии концентрированной серной кислоты
Table 3. The change of rubber composition under the action of concentrated sulfuric acid.

№ образца		1*	2**	3	4
Условия обработки	t, °C	-	140	160	170
	τ, час	0	1	1	1
Содержание элементов, %	C	84,93	65,70	68,95	67,94
	H	7,74	4,50	3,55	0,10
	S	2,72	8,33	8,60	3,03
Атомное соотношение	C:H	0,91	1,22	1,62	56,60
	C:S	83,29	21,04	21,45	59,58

Примечание: * образец исходной резины, ** образцы 2,3 и 4 получены в результате последовательной обработки исходного образца в указанных условиях

Note: * sample of initial rubber, ** samples 2,3 and 4 were obtained as result of consecutive treatment of initial sample at specified conditions

Из табл. 3 видно, что идет разрыв связи C-H (дегидрирование), что приводит к уменьшению содержания водорода от 7,74 % в исходной резине до 0,1%.

Дальнейший процесс десульфуризации приводит к уменьшению массы образца по отношению к массе исходной резины на 25-27%.

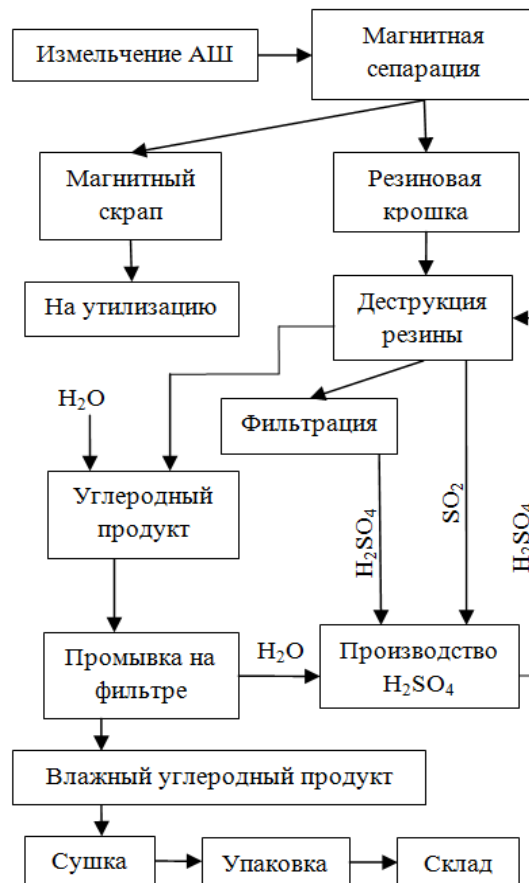


Рис. Принципиальная технологическая схема безотходной утилизации отработанных АШ путем сернокислотной деструкции

Fig. The process flowsheet of wasteless utilization of used tires by means of sulfuric acid destruction

Для образцов 1-4 элементный состав которых представлен в табл. 3, были сняты ИК спектры (в КВг) в интервале 500-4000 см⁻¹. Их анализ позволяет заключить, что по мере увеличения длительности обработки резины серной кислотой наблюдается уменьшение числа полос поглощения, что говорит об изменении вещественного состава образцов, а именно:

- в образце 4 отсутствует широкая полоса поглощения ν_{C-H}= 3299 см⁻¹, что говорит о практически полном дегидрировании материала;

- интенсивные полосы поглощения, отвечающие структурам R-S-R (675-700 см⁻¹, 1108 см⁻¹) и R-S-S-R (400-520 см⁻¹) исчезают в спектре образца 4, что говорит о полном окислении сульфидной серы;

- полосы поглощения в области 3500-3616 см⁻¹ отвечают структуре R-SO₃H, то есть подтверждается, что начальная стадия деструкции резины сопровождается образованием сульфокислот, однако в дальнейшем происходит их разрушение, в образцах 3 и 4 сульфокислоты отсутствуют;

- наряду с образованием сульфокислот, начальный период деструкции резины сопровождается также образованием сульфоксидов R-SO-R (1037 и 1150 см⁻¹) и сульфонов R-O-SO₂-O-R (1384 см⁻¹). Эти сульфопроизводные более устойчивы, чем сульфокислоты и сохраняются даже в образце 4, что подтверждается содержанием в нем серы (табл. 3).

Исходя из результатов исследований процесса деструкции резины при действии концентрированной серной кислоты может быть предложен вариант принципиальной технологической схемы утилизации резинотехнических изделий (рисунок). Необходимая для процесса деструкции резиновая крошка (фракция 3-5 мм) может быть получена по известным технологиям, в частности, на установке, разработанной в МГТУ им. Н.Э. Баумана [5].

Предлагаемая технологическая схема позволяет не только полностью регенерировать серную кислоту, израсходованную на процесс деструкции резины и являющуюся оборотным продуктом, но и получить ее как товарный продукт за счет окисления серы, входящей в состав резины. Так, при содержании серы в резине в количестве 5% переработка 1 т резины дает 0,15 т товарной серной кислоты.

Другим товарным продуктом предлагаемой технологии является углеродный материал,

который может быть использован:

- как твердое топливо, в том числе для технологических процессов;
- как сорбент при очистке промышленных и дренажных вод полигонов ТБО от ионов тяжелых цветных металлов;
- как сорбент для сбора нефтепродуктов с поверхности природных вод при экологических катастрофах;
- как компонент строительных материалов.

Следует подчеркнуть, что в процессе деструкции можно получать ряд конечных продуктов, модифицированных теми или иными функциональными группами, что позволяет расширить области их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brown K.M., Commings P.** // Natur Resour D. 2001. V. 4. N 1.
2. **Волынкина Е.Н., Кудашкина С.А., Незамаев А.В., Журавлёва Н.В.** // Экология и промышленность России. 2001. Январь. С. 40-44;
Volynkina E.N., Kudashkina S.A., Nezamaev A.V., Zhuravlyova N.V. // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2001. Yanvar. P. 40-44 (in Russian).
3. **Паёнк Т.** // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. № 1. С. 24-26;
Payonk T. // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika. 2001. N 1. P. 24-26 (in Russian).
4. **Леонов Д.И., Леонов И.В.** // Экология и промышленность России. 2001. Апрель. С. 39-41;
Leonov D.I., Leonov I.V. // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2001. Aprel. P. 39-41 (in Russian).
5. **Леонов Д.И.** // Технология машиностроения. 2000. № 1. С. 16-18;
Leonov D.I. // Tekhnologiya mashinostroeniya. 2001. N 1. P. 16-18 (in Russian).

Кафедра химии

УДК 687.174:654,91:006.354.

О.В. Козлова, Е.В. Меленчук

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ СОЗДАНИИ
СВЕТОВОЗВРАЩАЮЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ovk-56@mail.ru

Описаны возможные пути получения световозвращающих покрытий на текстильных материалах, предназначенных для пошива изделий с сигнальными свойствами, при использовании препаратов отечественной полимерной химии. Показана эффективность разработанной технологии с точки зрения получения качественных и устойчивых к физико-механическим воздействиям световозвращающих эффектов на ткани.

Ключевые слова: световозвращающий текстиль, полимеры, стеклошарики, алюминиевый пигмент, плазменная обработка

Существует целый ряд специальностей, работники которых должны быть визуально заметными (особенно в темное время суток). К ним относятся дорожно-строительные рабочие, представители ГИБДД, врачи «Скорой помощи», работники МЧС и др. Поэтому при пошиве такой спецодежды обычно используются особые световозвращающие материалы (СВМ).

СВМ представляет собой технологически сложное соединение тканевой основы и отражающего алюминиевого слоя, микроскопические линзы которого призваны возвращать световой луч. В настоящее время существуют два основных типа микролинз – мельчайшие стеклянные шарики и микропризмы. В обоих случаях свет, падая на их поверхность, преломляется и, отражаясь, возвращается к источнику. Таким образом, человек в одежде с отражающим эффектом становится заметным в свете автомобильных фар на расстоянии до 150 м.

Несмотря на простой принцип работы световозвращателей требования к их конструкции и технологии изготовления чрезвычайно высоки. В связи с этим, до настоящего времени только страны Юго-Восточной Азии и несколько зарубежных фирм, таких как «3M Business Groups», освоили выпуск данных материалов [1]. Текстильной основой для медицинских изделий чаще всего являются трикотажные полотна из полиэфирных и целлюлозных волокон. В России ткани с такими свойствами при использовании отечественных материалов и сырья не производятся.

Работа направлена на разработку технологии получения световозвращающих текстильных материалов, предназначенных для использования их при пошиве детской, рабочей одежды с сигнальными свойствами, тканей для рекламной и декоративной продукции и предусматривающей для их производства использование отечественного химического сырья.

Для создания СВМ высокого качества (свойства световозвращения, долговечность эффекта, хороший дизайн др.) необходимо правильно выстроить технологический процесс нанесения необходимых составляющих на материал, создать оптимальные условия для фиксации полимеров и прочного закрепления СВ элементов на ткани.

В работе использованы микроэмульсии полиуретанов и акрилатов российских производителей (ЗАО «Макромер», ООО «Сван») [2]. Технология нанесения многослойного покрытия строилась следующим образом: на полиэфирную или хлопкополиэфирную ткань наносился световозвращающий слой, сформированный в виде полимерного зеркального слоя (созданного посредством прямой печати, либо плазменным напылением) и полимерной матрицы, включающей стеклошарики.

Одним из необходимых требований, предъявляемых к СВМ, является то, что его поверхность должна быть ровной и однородной, без трещин и царапин, гибкой и мягкой на ощупь.

В исследованиях авторов показано, что при использовании микроэмульсий полиуретанов

и акрилатов для формирования световозвращающих покрытий создаются геометрически более выгодные условия и для равномерного закрепления стеклосферы на текстильном объекте, и для получения более прочных к условиям эксплуатации СВ текстильных материалов. Для того, чтобы СВ покрытие не ухудшало эластичных и колористических свойств текстильного материала, необходимо подобрать полимер, обеспечивающий получение этих свойств. Известно, что некоторые полимеры, особенно это относится к водно-дисперсионным полимерным системам, образуют непрозрачные пленки, склонные к пожелтению.

По показателям мягкости грифа и белизны оценены обработанные различными полимерами полиэфирные ткани. По данным рис. 1 видно, что наиболее подходящим полимером, способным образовывать на поверхности текстильного материала прозрачную, эластичную пленку, из всех исследованных является только Рузин-14и, представляющий собой стиролметакриловый сополимер. Полимеры, которые хотя и образуют совершенно белые и прозрачные пленки – Аквапол 21, с-391, а также реппеланы HYN и KFC – являются очень жесткими и поэтому не представляют практического интереса для создания СВ покрытий на текстильной основе.

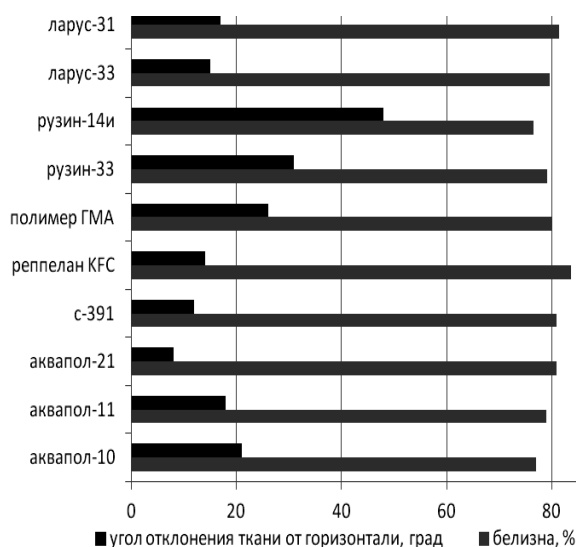


Рис. 1. Показатели жесткости модифицированной полимерами ткани (по углу отклонения) и желтизны (по показателю белизны)

Fig. 1. Rigidity parameters of fabric modified with polymers (on the angle of deviation) and yellowness (on parameter of whiteness)

Плотность света, отраженного шариками, зависит от их количества на единицу площади. Во многих европейских странах дозировка СВ элементов различна. Показано, что несмотря на то, что отражение света увеличивается с увеличением

количества шариков, существует предел: если расход больше оптимального, микрошарики уменьшают световозвращение, поглощая световой поток за счет взаимного экранирования. Это отмечено и у авторов [3, 4].

Исследования качества распределения микросфер на текстильном материале (глубина погружения стеклошариков в полимер, ровнота и удельное их количество на единицу площади) проводили на микроскопе МБИ-3. В качестве объекта сравнения по качеству нанесения стеклошариков был выбран импортный образец фирмы Scotchlaite.

На рис. 2 представлены фото материалов с различной концентрацией стеклосфер. Показано, что оптимальным расходом стеклосфер на единицу площади материала является такое, которое обеспечивает 80-90%-ное укрытие поверхности.

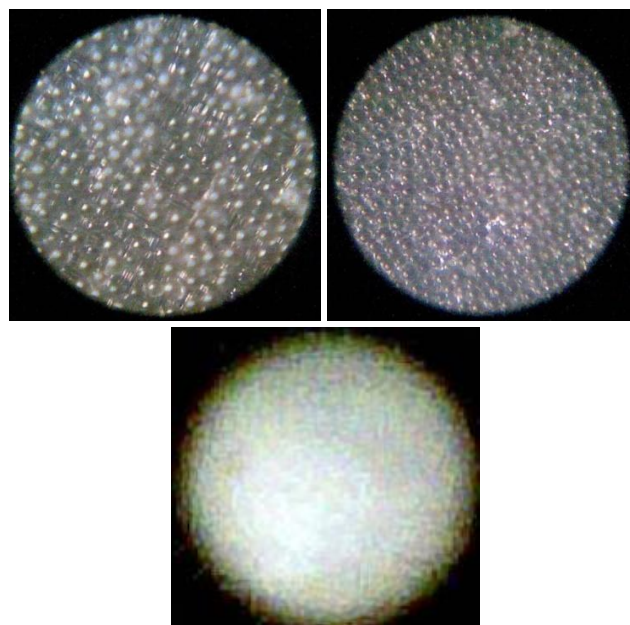


Рис. 2. Фото материалов с различной концентрацией стеклосферы

Fig. 2. Photo of materials with various concentrations of glass spheres

Известно также [5-7], что для получения максимального световозвращения очень важно, чтобы полимер достаточно покрывал поверхность шарика. В идеальном случае шарики должны быть погружены в слой полимера примерно на 60%. При недостаточном или слишком глубоком погружении микрошарика в полимер световозвращение значительно уменьшается. В первом случае (рис.3, вар.1) при слишком глубоком погружении шарика в полимер уменьшается поверхность для попадания лучей в шарик и их выхода из шарика. Такое явление может наблюдаться при нанесении стеклошариков на поверхность с большой толщи-

ной полимерного слоя, в котором шарики тонут и световозвращение уменьшается.

Во втором и третьем случае (рис. 3, вар. 2 и 3) причиной уменьшения световозвращения является уменьшение поверхности для зеркального отражения света. При правильном погружении шарика (рис. 3, вар. 4) обеспечивается максимальная доступность поверхности микрошарика для вхождения света и для его зеркального отражения, а, следовательно, и более полного световозвращения.

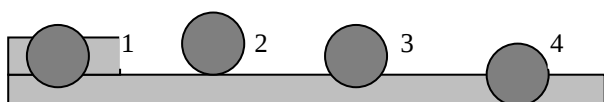
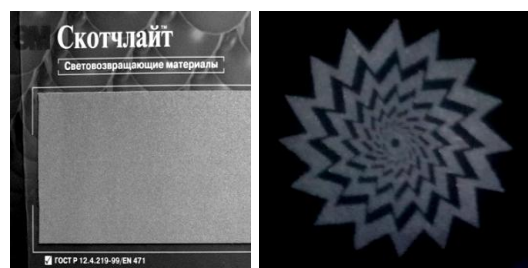
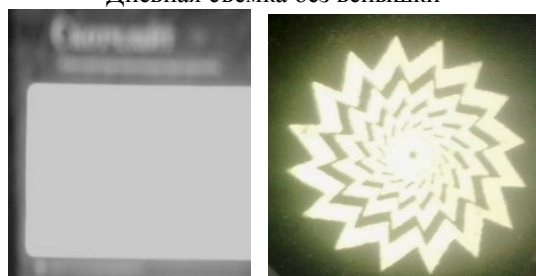


Рис. 3. Варианты погружения сферы в полимер
Fig. 3. Variants of immersing glass sphere into polymer



Дневная съемка без вспышки



Ночная съемка со вспышкой

а б

Рис. 4. Фото образцов СВ материалов: а – материал фирмы «Скотчлайт»; б – образец, полученный по отечественной технологии

Fig. 4. Samples photos of materials: а- material of “Scotchlight” firm; б – sample obtained on domestic technology

Глубину погружения шариков в полимер можно изменять путем варьирования концентрации полимера или загустителя, путем изменения самого метода нанесения полимерной композиции

(ракельное, импрегнирование, печать через сетчатый шаблон и др.), а также условиями термообработки, при которых формируется пленка на ткани.

Анализ сгибов полученных материалов позволил определить глубину погружения сферы в полимер и установить оптимальные концентрационные и технологические параметры при создании качественного СВ покрытия.

Экспресс-методом оценки световозвращающих свойств полученных материалов является их фотографическая съемка в ночное время при режиме со вспышкой. Визуальное сравнение полученных образцов с зарубежным аналогом фирмы «Скотчлайт» представлено на рис. 4.

Устойчивость полученных эффектов световозвращения после многократных стирок аналогична соответствующим показателям для зарубежных аналогов, что подтверждает эффективность разработанной технологии. Экономическая целесообразность заключается в использовании отечественных полимеров взамен зарубежных.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Азра Ж.** Материалы для разметки дорог. Технологии. Технические требования. Контроль качества. М.: 2005. С. 91-103;
Azra J. Materials for road marking. Technology. Specifications. Check out the quality. M.: 2005. P. 91-103 (in Russian).
2. **Алешина А.А., Козлова О.В., Меленчук Е.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 13-20;
Aleshina A.A., Kozlova O.V., Melenchuk E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. T. 54. V. 1. P. 13-20 (in Russian).
3. **Свежинский В.Н.** // Строит. техника и технология. 2003. № 3. С. 96-97;
Svezhinskiy V.N. // Stroit. Tekhnika I Tekhnologiya. 2003. N 3. P. 96-97 (in Russian).
4. **Борачев С.** // Строит. техника и технология. 2003. № 3. С. 98;
Bogachev S. // Stroit. Tekhnika I Tekhnologiya. 2003. N 3. P. 98 (in Russian).
5. **Arshady R.** // J. Vitro encapsulation. 1988. N. 5. P. 101-114;
6. **Madison R., Maklins J.D.** // Brain. RES. 1990. V. 7. N 3. P. 187-192
7. **Kronic P.L.** // Magnetic Microsheres in Cell Separation. 1997. V. 3. P. 115-139.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра химической технологии волокнистых материалов

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Петров О.А., Осипова Г.В.

Кислотные свойства β -замещенных тетраазапорфиринов 3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

**Майзлиш В.Е., Абрамов И.Г., Шалина А.В., Родионов А.В., Борисов А.В., Кузмина Е.Л.,
Александровский В.В., Петров О.А., Шапошников Г.П.**

4-Трет-бутил-5-нитрофталонитрил 11

Чапуркин В.В., Литинский А.О., Перминов В.Н., Чапуркин С.В.

Особенности взаимодействия диметилового эфира перфтордодекандикарбоновой кислоты
с алкилкетонами 18

Левенец Т.В., Козьминых В.О., Козьминых Е.Н.

Синтез и структура 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканоев 22

Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Великородов А.В., Титова О.Л., Тихонов Д.А.

Синтез на основе метил-N-(4-ацетилфенил)карбамата новых азатетрагидроциклических соединений с
фенилкарбаматным фрагментом 26

Хабарова О.В., Данилова М.С., Елина В.В., Кушегалеева Р.Р., Великородов А.В., Тырков А.Г.

Определение тетрациклина реакцией с молибденом и люмогаллием 29

Голубев В.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Ходов И.А.

Возможности модели ASL и полуэмпирических моделей для расчета фазовых равновесий
в бинарных и тройных системах 32

Ноговицын Е.А., Колесников А.Л., Будков Ю.А.

Термодинамические и структурные свойства водных растворов гликозаминогликанов
в приближении самосогласованного поля 36

Носков А.В., Алексеева О.В., Краев А.С., Агафонов А.В.

Диэлектрическая спектроскопия полистирольных пленок, модифицированных фуллеренами 40

Афинецкий А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В.

Влияние добавок метанола на термодинамические характеристики процесса адсорбции водорода
на частично дезактивированном скелетном никеле из раствора гидроксида натрия – вода 45

Барбов А.В., Прозоров Д.А., Меркин А.А., Улитин М.В.

Теплоты сорбции водорода на нанесенных палладиевых катализаторах 49

Федоров М.С., Гиричева Н.И., Иванов С.Н., Гиричев Г.В.

Масс-спектрометрическое изучение процессов испарения метиловых эфиров и гидразидов
бензол- и нитробензолсульфокислот 54

Лыткин А.И., Литвиненко В.Э., Крутова О.Н.

Образование координационных соединений ионов кадмия, цинка, никеля и кобальта
с диэтиленetriамин – N, N, N', N''- пентауксусной кислотой в водном растворе 58

Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю., Хизриева П.А.

Топология и фазовый комплекс системы K,Ca,Ba//F,WO₄. Термический анализ системы
K₂WO₄-BaF₂-CaF₂ 63

Румянцев Е.В., Алёшин С.Н.

Гидролиз и деструкция борфторидного комплекса дипирролилметена в щелочных растворах 67

Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш.

Размеры мицелл в водных растворах додецилсульфата натрия в присутствии 2-пропанола и распределение молекул воды и 2-пропанола между мицеллярной и водной фазами70

Румянцева Ю.В., Кузнецов Р.Е., Мудров А.Н., Койфман О.И.

Радикальная сополимеризация *N*-винилпирролидона с метилметакрилатом в толуоле в условиях МВИ75

Петров А.Е., Титов В.А., Смирнов С.А.

Концентрация атомов кислорода в тлеющем разряде атмосферного давления в воздухе80

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А., Ромаденкина С.Б.

Изучение зависимостей предела прочности при сжатии от температуры термообработки, концентрации химических добавок и условий прессования композитов на основе фосфогипса85

Александровский В.В., Кувшинова С.А., Новиков И.В., Бурмистров В.А.

Влияние 4-(ω)-гидроксипалкокси-4-цианобифенилов на мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства жидкокристаллической смеси ЖК-80788

Окулов К.В., Панов Ю.Т., Вдовина А.И., Тарасов А.В.

Влияние свойств различных марок полиамида-6 на порометрические характеристики микрофльтрационных мембран91

Yan-Hua Cai, Filimonov D.A., Yan-Hua Zhang

Synthesis of *N,N'*-bis(benzoyl) dodecanedioic acid dihydrazide and effect on nucleation and mechanical properties of poly(l-lactic acid)95

Румянцева Ю.В., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Иванова А.А.

Синтез и окислительные превращения *мета*- и *пара*-изомеров изопропилтолуола99

Шаблакова А.С., Чупахин О.Н., Петров А.Ю., Чарушин В.Н., Русинов В.Л., Главатских С.А., Уломский Е.Н.

Разработка твердых лекарственных форм противовирусного средства102

Сафиуллин Р.Г.

Пористые вращающиеся распылители для тепломассообменных аппаратов104

Семёнов И.А., Ульянов Б.А., Ситников Д.Н., Фереферов М.Ю., Свиридов Д.П.

Массоотдача в крупных каплях при экстракции метанола водой из смеси его с *n*-гексаном107

Леонтьев В.К., Барашева М.А.

Оценка эффективности работы газожидкостного эжекционного аппарата с подвижной насадкой111

Семерня А.П., Лепехин Г.И., Мишта П.В., Беднарская Е.А.

Экспериментальные исследования процессов тепло- и массообмена при испарении топливной пленки с твердой поверхности114

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Федосеев И.В., Баркан М.Ш., Прохоцкий Ю.М., Ласкина Н.Е., Логинова А.Ю.

Технология утилизации отработанных резинотехнических изделий117

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Козлова О.В., Меленчук Е.В.

Использование отечественных полимеров при создании световозвращающих текстильных материалов121

CONTENTS

REVIEWS

Petrov O.A., Osipova G.V.

Acidic properties of β -substituted tetraazaporphyrins 3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

**Maiyzlish V.E., Abramov I.G., Shalina A.V., Rodionov A.V., Borisov A.B., Kuzmina E.L.,
Aleksandriyskiy V.V., Petrov O.A., Shaposhnikov G.P.**

4-*Tert*-butyl-5-nitrophthalonitrile11

Chapurkin V.V., Litinskiy A.O., Perminov V.N., Chapurkin S.V.

Peculiarities of interaction of dimethyl ester of perfluorododecanedicarboxylic acid and alkylketones18

Levenets T.V., Kozminykh V.O., Kozminykh E.N.

Synthesis and structure of 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates22

Ionova V.A., Temirbulatova S.I., Velikorodov A.V., Titova O.L., Tikhonov D.A.

Synthesis of new azaheterocyclic compounds with phenylcarbamate fragment on base of methyl-*N*-(4-ace-
tylphenyl) carbamate26

Khabarova O.V., Danilova M.S., Elina V.V., Kushegalieva R.R., Velikorodov A.V., Tyrkov A.G.

Tetracycline determination by reaction with molybdenum and lumogallione29

Golubev V.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A., Khodov I.A.

Possibilities of ASL model and semi empirical models for calculation of phase equilibria in binary and
ternary systems32

Nogovitsyn E.A., Kolesnikov A.L., Budkov Yu.A.

Thermodynamic and structural properties of aqueous solutions of glycosaminoglycans in self-consistent
field approximation.....36

Noskov A.V., Alekseeva O.V., Kraev A.S., Agafonov A.V.

Dielectric spectroscopy of polystyrene films modified by fullerenes.....40

Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V.

Effect of methanol additives on thermochemical characteristics of hydrogen adsorption on partially
deactivated skeletal nickel from sodium hydroxide - water solution.....45

Barbov A.V., Prozorov D.A., Merkin A.A., Ulitin M.V.

Heat of hydrogen sorption on deposited palladium catalysts49

Fedorov M.S., Giricheva N.I., Ivanov S.N., Girichev G.V.

Mass spectrometric study of vaporization processes of methyl esters and hydrazides of benzene and
nitrobenzenesulphonic acids54

Lytkin A.I., Litvinenko V.E., Krutova O.N.

Formation of coordination compounds of ions cadmium, zinc, nickel and cobalt with diethylenetriamine-
N, N, N', N'', N'''-pentaacetic acid in aqueous solution58

Gasanaliev A.M., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu., Khizrieva P.A.

Topology and phase complex of system K, Ca, Ba/F, WO₄. Thermal analysis of K₂WO₄-BaF₂-CaF₂ system63

Rumyantsev E.V., Alyoshin S.N.

Hydrolysis and destruction of boron- fluoride complex of dipyrrolylmethene in alkaline solutions67

Arkhipov V.P., Idiyatullin Z.Sh.

Sizes of micelles in sodium dodecylsulfate aqueous solutions in presence of 2-propanol and distribution
of water and 2-propanol molecules between micellar and aqueous phases70

Rumyantseva Yu.V., Kuznetsov R.E., Mudrov A.N., Koifman O.I. Radical copolymerization of vinylpyrrolidone and methylmethacrylate in toluene under microwave radiation	75
Petrov A.E., Titov V.A., Smirnov S.A. Concentration of oxygen atoms in atmospheric pressure air glow discharge	80

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Iglenkova M.G., Rodina A.A., Reshetov V.A., Romadenkina S.B. Dependence study of compressive strength on heat-treatment temperature, concentration of chemical additives and conditions of composite molding on base of phosphogypsum.....	85
Alexandriyskiy V.V., Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Burmistrov V.A. Influence of 4-(ω)-hydroxyalkoxy-4-cyanobiphenils on mesomorphic, dielectric and optical properties of liquid crystalline mixture LC-807	88
Okulov K.V., Panov Yu.T., Vdovina A.I., Tarasov A.V. Influence of properties of different brands of polyamide-6 on porometric characteristics of microfiltration membranes	91
Yan-Hua Kai, Filimonov D.A., Yan-Hua Zhang Synthesis of <i>N,N'</i> -bis(benzoyl) dodecanedionic acid dihydrazide and effect on nucleation and mechanical properties of poly(l-lactic acid)	95
Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshel G.N., Nesterova T.N., Ivanova A.A. Synthesis and oxidative transformations of <i>meta</i> - and <i>para</i> - isomers of isopropyltoluene	99
Shablakova A.S., Chupakhin O.N., Petrov A.Yu., Charushin V.N., Rusinov V.L., Glavatskikh S.A., Ulomskiy E.N. Development of solid dosage forms of antiviral agent	102
Safiullin R.G. Porous rotating sprayers for heat and mass exchangers	104
Semenov I.A., Ulianov B.A., Sitnikov D.N., Fereferov M.Yu., Sviridov D.P. Mass transfer in large drops at methanol extraction with water from its <i>n</i> -hexane mixture	107
Leontyev V.K., Barasheva M.A. Evaluating operating efficiency of gas-liquid ejection device with mobile nozzle	111
Semernya A.P., Lepyokhin G.I., Mishta P.V., Bednarskaya E.A. Experimental researches of processes of heat and mass exchange at evaporation of fuel film from solid surface.....	114

ECOLOGICAL PROBLEMS OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Fedoseev I.V., Barkan M.Sh., Prokhotzkiy Yu.M., Laskina N.E., Loginova A.Yu. Utilization technology of used mechanical rubber goods	117
---	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Kozlova O.V., Melenchuk E.V. Use of domestic polymers at creating retro-reflecting textile materials	121
--	-----

А Б С Т Р А К Т С

O.A. PETROV, G.V. OSIPOVA

ACIDIC PROPERTIES OF β -SUBSTITUTED TETRAAZAPORPHYRINS

In given review the analysis of change of the acidic properties of β -substituted tetraazaporphyrins at their interaction with cyclic as well as primary, secondary and tertiary acyclic nitrogen containing bases in benzene and dimethylsulfoxide was carried out. The influence of dielectric permeability of the solvent as well as the nature of the base and substituents in tetraazaporphyrin macrocycle on the rate and activation parameters of the acid-basic interaction was established. Questions of a structure and stability of complexes with the proton transfer of tetraazaporphyrins were discussed.

Key words: tetraazaporphyrins, acidic properties, acid-basic interaction, kinetics, reactivity, proton transfer, nitrogen containing bases

V.E. MAIYZLISH, I.G. ABRAMOV, A.V. SHALINA, A.V. RODIONOV, A.B. BORISOV, E.L. KUZMINA, V.V. ALEKSANDRIYSKIY, O.A. PETROV, G.P. SHAPOSHNIKOV

4-*TERT*-BUTYL-5-NITROPHthalONITRILE

The 4-*tert*-butyl-5-nitrophthalonitrile were synthesised by nitrating mixture of 4-*tert*-butylphthalimide the amidization of which with the concentrated water solution of ammonia in the presence of ammonium chloride followed by dehydration of appropriate diamide by phosphorus oxychloride in DMF the 4-*tert*-butyl-5-nitrophthalonitrile was isolated. The identification of the target compound was carried out using the data of the elemental analysis, combined chromatography and mass spectrometry equipment, as well as the liquid chromatography, ^1H and ^{13}C NMR, IR-spectroscopy.

Key words: nitration, *tert*-butylphthalimide, 4-*tert*-butyl-5-nitrophthalonitrile, NMR spectra, quantum-chemical calculation, combined chromatography and mass spectrometry

V.V. CHAPURKIN, A.O. LITINSKIY, V.N. PERMINOV, S.V. CHAPURKIN

PECULIARITIES OF INTERACTION OF DIMETHYL ESTER OF PERFLUORODODECANEDICARBOXYLIC ACID AND ALKYLKETONES

Peculiarities of the polyfluorinated tetraketones synthesis by reaction between dimethyl ester of perfluorododecanedicarboxylic acid and alkylketones were studied. Based on the results of ab initio MP2/6-31G*calculations of process steps the details of the reaction mechanism were discussed

Key words: fluorine-containing tetraketones, perfluorodicarboxylic acids, non-empirical quantum-chemical calculation schemes

T.V. LEVENETS, V.O. KOZMINYKH, E.N. KOZMINYKH

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 3-ARYLHYDRAZONO-2,4-DIOXOALKANOATES

Ethyl 3-arylhydrazono-2,4-dioxopentanoates were obtained by condensation of alkyl methyl ketones with diethyl oxalate in the presence of sodium hydride followed by the action of aryl diazonium salts. Structure peculiarities of the synthesized compounds were established with the help of spectral methods of analysis (IR, NMR spectroscopy, chromat-mass-spectrometry and X-Ray diffraction).

Key words: «one-pot» three-component condensation, azo coupling, 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates, IR, NMR spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry, X-ray diffraction

V.A. IONOVA, S.I. TEMIRBULATOVA, A.V. VELIKORODOV, O.L. TITOVA, D.A. TIKHONOV
SYNTHESIS OF NEW AZAHETEROCYCLIC COMPOUNDS WITH PHENYLCARBAMATE
FRAGMENT ON BASE OF METHYL-N-(4-ACETYLPHENYL) CARBAMATE

By condensation of methyl-N-(4-acetylphenyl)carbamate, anhydrous AcONH_4 , 2(4)-hydroxybenzaldehydes with ethylcyanoacetate and malononitrile in 1-butanol the methyl N-[[5-cyano-4-(2(4)-

hydroxyphenyl)-6-oxo-1,6-dihydro-2-pyridinyl]phenyl}carbamates and methyl N-{{[5-cyano-4-(2-hydroxyphenyl)-6-imino-1,6-dihydro-2-pyridinyl]phenyl}carbamate were obtained. By boiling the methyl-N-(4-acetylphenyl)carbamate with tosylhydrazide in ethanol the methylN-[4-(1-{2-[(4-methylphenyl)sulfonyl]hydrazono}ethyl)phenyl]carbamate was obtained the condensation of which with 2-mercaptoacetic acid in dioxane in the presence of ZnCl_2 results in formation of methyl{4-[2-methyl-3-(4-methylphenylsulfonamido)-4-oxo-thiazolidin-2-yl]phenyl}carbamate. The structure of new compounds was confirmed by IR, ^1H NMR spectra.

Key words: methyl-N-(4-acetylphenyl) carbamate, condensation reactions, dihydropyridine, 4-oxo-thiazolidine derivatives

**O.V. KHABAROVA, M.S. DANILOVA, V.V. ELINA, R.R. KUSHEGALIEVA,
A.V. VELIKORODOV, A.G. TYRKOV**

TETRACYCLINE DETERMINATION BY REACTION WITH MOLYBDENUM AND LUMOGALLIONE

An optimal medium for the formation of molybdenum - lumogallione - tetracycline complex was established to be slightly acid solutions ($\text{pH}=5$). The maximum yield of the complex in system is observed at 1:2:2 molar ratios. The equation for the calibrating dependence for tetracycline determination is $y_i = [(0,213 \pm 0,006) + (0,017 \pm 0,003)x_i]$.

Key words: tetracycline, molybdenum, lumogallione, complexation, antibiotics, pharmaceutical analysis

V.A. GOLUBEV, M.Yu. NIKIFOROV, G.A. ALPER, I.A. KHODOV

POSSIBILITIES OF ASL MODEL AND SEMI EMPIRICAL MODELS FOR CALCULATION OF PHASE EQUILIBRIA IN BINARY AND TERNARY SYSTEMS

A comparative analysis of possibilities of models of associated solutions ASL (Associated Solution + Lattice) and UNIQUAC (associated solution models) as well as semi empirical Wilson model, NRTL, UNIQUAC ones was carried out as regards their capabilities to describe phase equilibria in binary and ternary systems. The models taking into account the molecular association was shown to give significantly better results under calculating vapour pressure for associated solutions as compared to the UNIQUAC model. For ternary systems the use of the ASL model gives approximately the same results as in the case of semi empirical Wilson model and the UNIQUAC model, whereas for the NRTL model the agreement with experiment is far worse.

Key words: phase equilibria, molecular association, semi-empirical model of non-electrolytes solutions, binary and ternary systems

E.A. NOGOVITSYN, A.L. KOLESNIKOV, Yu.A. BUDKOV

THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF GLYCOSAMINOGLYCANS IN SELF-CONSISTENT FIELD APPROXIMATION

In this paper the behavior of the polymer chains of chondroitin sulfate and hyaluronic acid in aqueous solutions with NaCl and CaCl_2 salt additions was compared. The analytical expression for the equation of state was obtained in the self-consistent field approximation. This equation approximates well the experimental data on the osmotic pressure. Based on the criterion of Manning the conclusion was made that there is the effect of counterion condensation in solutions of chondroitin sulfate and its lack in solutions of hyaluronic acid.

Key words: chondroitin sulfate, hyaluronic acid, aqueous solution, self-consistent field, osmotic pressure

A.V. NOSKOV, O.V. ALEKSEEVA, A.S. KRAEV, A.V. AGAFONOV

DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF POLYSTYRENE FILMS MODIFIED BY FULLERENES

Modification of polystyrene was carried out by small additions of fullerenes (up to 1 wt. % of C_{60}), and the electrical properties of the composite films were studied. Based on the results of measurements of capacitance and dielectric loss tangent it can be concluded that the fullerene-polystyrene composites studied are non-polar. We revealed that dependence of the dielectric constant on the film composition is nonmonotonic with a minimum if there is 0.035 wt. % of C_{60} . The doping polystyrene with small amounts of fullerenes was found to result in neither an appreciable increase in the static conductivity or occurrence of the dielectric relaxation processes.

Key words: polystyrene, fullerenes, dielectric permittivity, dielectric loss, conductivity

A.V. AFINEEVSKIY, D.A. PROZOROV, M.V. LUKIN, M.V. ULITIN

**EFFECT OF METHANOL ADDITIVES ON THERMOCHEMICAL CHARACTERISTICS
OF HYDROGEN ADSORPTION ON PARTIALLY DEACTIVATED SKELETAL NICKEL
FROM SODIUM HYDROXIDE - WATER SOLUTION**

The heat of adsorption and the maximum amount of adsorbed hydrogen on a partially deactivated Raney nickel catalyst from a solution of sodium hydroxide-water with the addition of methanol was determined by adsorption-calorimetric method. The introduction into solution of methyl alcohol additive was shown can significantly shift the adsorption equilibrium on the surface of the deactivated catalyst towards individual forms of weakly bounded hydrogen.

Key words: catalytic activity, catalyst poisons, adsorption, hydrogen adsorption heat

A.V. BARBOV, D.A. PROZOROV, A.A. MERKIN, M.V. ULITIN

HEAT OF HYDROGEN SORPTION ON DEPOSITED PALLADIUM CATALYSTS

With the adsorption-calorimetric method the heats of hydrogen sorption and the maximum amount of sorbed hydrogen were determined for the palladium catalyst with a carbon substrate from a 0.01 N aqueous sodium hydroxide at a temperature of 303K. Heats of hydrogen sorption on the active surface of the catalyst depending on the degree of filling the catalyst were calculated.

Key words: palladium catalyst on a carbon substrate, hydrogen sorption, heats and values of hydrogen sorption, liquid-phase hydrogenation

M.S. FEDOROV, N.I. GIRICHEVA, S.N. IVANOV, G.V. GIRICHEV

**MASS SPECTROMETRIC STUDY OF VAPORIZATION PROCESSES OF METHYL ESTERS
AND HYDRAZIDES OF BENZENE AND NITROBENZENESULPHONIC ACIDS**

The saturated vapors of 2- and 4-nitrobenzenesulphonic acid methyl esters were established by means of mass spectrometry to consist of corresponding monomeric molecular species. These compounds are thermally stable at heating in vacuum, at least, up to the temperatures of 380 and 376 K, respectively. The schemes of processes of fragmentation of molecules under electronic ionization action were offered. Benzenesulphonic acid hydrazide and 4-nitrobenzenesulphonic acid hydrazide decompose at heating. Introducing the electron-acceptor substitute NO_2 results in the decrease of thermal stability of hydrazide.

Key words: mass spectrum, 2-nitrobenzenesulphonic acid methyl ester, 4-nitrobenzenesulphonic acid methyl ester, benzenesulphonic acid hydrazide, 4-nitrobenzenesulphonic acid hydrazide

A.I. LYTKIN, V.E. LITVINENKO, O.N. KRUTOVA

**FORMATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF IONS CADMIUM, ZINC, NICKEL
AND COBALT WITH DIETHYLENTRIAMINE-N, N, N', N'', N'''-PENTAACETIC ACID
IN AQUEOUS SOLUTION**

By potentiometric titration method at 298.15K and ionic strength of 0.2; 0.5; 1.0 (KNO_3) the composition and stability of coordination compounds of zinc, nickel and cobalt with diethylenetriamine-N, N, N', N'', N'''-pentaacetic acid in aqueous solution was determined. The results were compared with literature data. The Ni^{2+} ions were found to form with diethylenetriamine-N, N, N', N'', N'''-pentaacetic acid complexes more stable than the ions Zn^{2+} which corresponds to the conventional Irving-Williams series

Key words: diethylenetriaminepentaacetic acid, stability constants, coordination compounds, complexon, solutions

A.M. GASANALIEV, P.A. AKHMEDOVA, B.Yu. GAMATAEVA, P.A. KHIZRIEVA

**TOPOLOGY AND PHASE COMPLEX OF SYSTEM K, CA, BA/F, WO_4 . THERMAL ANALYSIS
OF K_2WO_4 - BaF_2 - CaF_2 SYSTEM**

With use of a program complex «Differentiation of multicomponent systems on the COMPUTER» taking into account the revealed internal secant the differentiation was carried out for fourfold mutual system K, Ca, Ba/F, WO_4 in the course of which its stable phase complexes were revealed. For the first time, with the complex of methods of the physical and chemical analysis: differential-thermal (DTA), visually-polothermal (VPA), X-ray (RFA) and projectively-thermographic ones the three-component system K_2WO_4 - BaF_2 - CaF_2 which is stable secant complex of given fourfold mutual system was studied. Temperatures and coordinates of non-variant points were determined.

Key words: differentiation, stable and metastable complex, phase single block, stable secant complex, a priori forecast, thermal analysis

E.V. RUMYANTSEV, S.N. ALYOSHIN
HYDROLYSIS AND DESTRUCTION OF BORON- FLUORIDE COMPLEX
OF DIPYRROLYLMETHENE IN ALKALINE SOLUTIONS

The Bodipy kinetic stability in alkaline aqueous solutions was investigated. Bodipy destruction rate is increased with rising pH of solution. The first step of destructive decay is the alkaline hydrolysis of complex coordination center. The next step is the decay of the anion ligand to monopyrrolic products.

Key words: boron- fluoride complex, alkaline solutions, dipyrrolylmethene, kinetics, hydrolysis, destruction

V.P. ARKHIPOV, Z.Sh. IDIYATULLIN
SIZES OF MICELLES IN SODIUM DODECYLSULFATE AQUEOUS SOLUTIONS IN PRESENCE
OF 2-PROPANOL AND DISTRIBUTION OF WATER AND 2-PROPANOL MOLECULES
BETWEEN MICELLAR AND AQUEOUS PHASES

On results of the self-diffusion coefficients measurements in the water-2-propanol sodium dodecylsulfate solutions in the frame the two state model the distribution of water and 2-propanol molecules between free (inter-micellar) and bounded (intra-micellar) states was estimated. The sizes of micelles were calculated.

Key words: diffusion, micelles, sodium dodecyl sulfate, 2-propanol

Yu.V. RUMYANTSEVA, R.E. KUZNETSOV, A.N. MUDROV, O.I. KOIFMAN
RADICAL COPOLYMERIZATION OF VINYLPIRROLIDONE AND METHYLMETHACRYLATE
IN TOLUENE UNDER MICROWAVE RADIATION

For the first time, the results obtained on the copolymerization of vinylpyrrolidone with methylmethacrylate in toluene under microwave radiation (MWI) at the initiation with dinitrile of azoizobutyric acid is presented. A comparative analysis of vinylpyrrolidone copolymers obtaining with methylmethacrylate in MWI and convection heating was carried out. It was established that there is a tendency to reducing the rate of growth of polymer chain and conversion with the increasing MMA monomer content in the initial monomer mixture at MWI and at convection heating. The values of relative activities in process under study were the follows: in MWI $r(VP) = 0.04$; $r(MMA) = 1.58$, the thermal heating $r(VP) = 0.05$; $r(MMA) = 1.37$.

Key words: polymers, vinylpyrrolidone, methylmethacrylate, synthesis, microwave irradiation, molecular mass, kinetics, radical polymerization, copolymerization constants

A.E. PETROV, V.A. TITOV, S.A. SMIRNOV
CONCENTRATION OF OXYGEN ATOMS IN ATMOSPHERIC PRESSURE AIR GLOW DISCHARGE

Concentration of $O(^3P)$ atoms was estimated in atmospheric pressure air glow discharge at discharge current of 9-35 mA using intensities of emission line for $O(3p^3P \rightarrow 3s^3S)$ transition and band for $N_2(C^3\Pi_u, v'=0 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=2)$ transition.

Key words: plasma, gas discharge, air, atomic oxygen, kinetics

M.G. IGLENKOVA, A.A. RODINA, V.A. RESHETOV, S.B. ROMADENKINA
DEPENDENCE STUDY OF COMPRESSIVE STRENGTH ON HEAT-TREATMENT
TEMPERATURE, CONCENTRATION OF CHEMICAL ADDITIVES AND CONDITIONS
OF COMPOSITE MOLDING ON BASE OF PHOSPHOGYPSUM

The dependences of compressive strength on heat-treatment temperature (60, 110, 180, 230, 340, 700 and 1000 °C), chemical additives (MgO, CaO, SrO, BaO) and conditions of molding (35-70 MPa) of objects were studied. The conditions for production of composites on the base of phosphogypsum with highest operating abilities were found.

Key words: phosphogypsum, composite materials, heat treatment, pressing, conditioning

V.V. ALEXANDRIYSKIY, S.A. KUVSHINOVA, I.V. NOVIKOV, V.A. BURMISTROV
INFLUENCE OF 4-(ω)-HYDROXYALKOXY-4-CYANOBIPHENILS ON MESOMORPHIC,
DIELECTRIC AND OPTICAL PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALLINE MIXTURE LC-807

The temperature and concentration dependences of birefringence and dielectric permeability for liquid crystalline solutions of 4-(ω)-hydroxyalkoxy-4-cyanobiphenils ($n=3,4$) in the mixture LC-807 were obtained. The addition of hydroxysubstituted compounds was shown to be accompanied by the increase in mesophase

thermal stability and dielectric anisotropy. Two zones for nematic phase of HO-4OCB+LC-807 system were revealed. It was connected with the change in associative state.

Key words: liquid crystal, mesogen, dielectric properties, birefringence, anizotropy

K.V. OKULOV, Yu.T. PANOV, A.I. VDOVINA, A.V. TARASOV

INFLUENCE OF PROPERTIES OF DIFFERENT BRANDS OF POLYAMIDE-6 ON POROMETRIC CHARACTERISTICS OF MICROFILTRATION MEMBRANES

Microfiltration polyamide membranes on the base of raw materials from different manufacturers were obtained. The influence of composition and structure of initial polyamide on the porometric and mechanical properties was established. Recommendations on polyamide selection for production of microfiltration membranes were given.

Key words: polyamide, membranes, microfiltration, additives

Yu.B. RUMYANTSEVA, E.A. KURGANOVA, G.N. KOSHEL, T.N. NESTEROVA, A.A. IVANOVA SYNTHESIS AND OXIDATIVE TRANSFORMATIONS OF META- AND PARA- ISOMERS OF ISOPROPYLTOLUENE

It was established that o-izopropyltoluene in mixture of its isomers inhibits the reaction of liquid-phase oxidation. Transalkylation o-, m-, p- izopropyltoluene mixture gives the fraction containing about 60 % - 40 % of m and n- izopropyltoluenes. The efficiency of this fraction for obtaining hydroperoxides of izopropyltoluene and phthalic acids was shown.

Key words: alkylation, cymene, transalkylation, cresol, m-, p-, o- isomers of isopropyltoluene, hydroperoxide of isopropyltoluene, N-hydroxyphthalimid

**A.S. SHABLAKOVA, O.N. CHUPAKHIN, A.Yu. PETROV, V.N. CHARUSHIN, V.L. RUSINOV,
S.A. GLAVATSKIKH, E.N. ULOMSKIY**

DEVELOPMENT OF SOLID DOSAGE FORMS OF ANTIVIRAL AGENT

Triazavirin is Russian original antiviral agent. It was developed by Institute of Organic Synthesis of Ural division of RAS and Research Institute of Influenza. Every medicine should be in convient form for usage. Solid dosage forms were taken as models for Triazavirin production. Triazavirin powder technical characteristics were investigated for the purpose of getting qualitative forms. Wet granulation was chosen as preparation method. Obtained tablets and capsules are satisfied the requirements of Russian pharmacopeia.

Key words: antiviral agent, solid dosage forms, wet granulation, pills, capsules

R.G. SAFIULLIN

POROUS ROTATING SPRAYERS FOR HEAT AND MASS EXCHANGERS

The results of experimental study of dispersion characteristics of porous rotating sprayer (PRS) on the base of porous filtering ceramic are presented. The schemes of the use of PRS in the heat and mass transfer apparatus are presented.

Key words: porous rotating sprayer, porous filtering ceramics, monodisperse spraying, dispersion

I.A. SEMENOV, B.A. ULIANOV, D.N. SITNIKOV, M.Yu. FEREFEROV, D.P. SVIRIDOV MASS TRANSFER IN LARGE DROPS AT METHANOL EXTRACTION WITH WATER FROM ITS N-HEXANE MIXTURE

The methanol extraction from n-hexane mixture at drops outflow into water layers of various heights was studied. Steady-state of mass transfer in dispersed phase was established. Experimental results were presented in form of dependencies between diffusion Nusselt, Peclet and Prandtl criteria.

Key words: extraction, mass transfer, disperse phase

V.K. LEONTYEV, M.A. BARASHEVA

EVALUATING OPERATING EFFICIENCY OF GAS-LIQUID EJECTION DEVICE WITH MOBILE NOZZLE

The operation of gas-liquid ejection device with mobile nozzle was studied experimentally. The influence of gas phase flow, the size and volume of the nozzle on the efficiency of the process was established.

Key words: gas-liquid ejection device with mobile nozzle, specific free volume of nozzle, specific surface of nozzle, relative volume of mobile nozzle

A.P. SEMERNYA, G.I. LEPYOKHIN, P.V. MISHTA, E.A. BEDNARSKAYA
EXPERIMENTAL RESEARCHES OF PROCESSES OF HEAT AND MASS EXCHANGE
AT EVAPORATION OF FUEL FILM FROM SOLID SURFACE

Criterial equations were obtained at experimental studying the evaporation rate of films of pure hydro carbonic liquids from a constant surface depending on speed and temperature of air flow, on temperature of evaporation surface and on thermal and physical properties of liquid.

Key words: fuel film, evaporation, mass exchange, film device

I.V. FEDOSEEV, M.Sh. BARKAN, Yu.M. PROKHOTZKIY, N.E. LASKINA, A.Yu. LOGINOVA
UTILIZATION TECHNOLOGY OF USED MECHANICAL RUBBER GOODS

The utilization technology of rubber by means of destruction under the action of concentrated sulfuric acid was proposed. The process mechanism and its technological parameters were considered. The version of process flowsheet was proposed. The destruction product – carbon material- can be used as a sorbent of oil products and ions of heavy metals as well as component of building materials.

Key words: used mechanical rubber goods, utilization, sulfuric acid destruction

O.V. KOZLOVA, E.V. MELENCHUK
USE OF DOMESTIC POLYMERS AT CREATING RETRO-REFLECTING TEXTILE MATERIALS

Possible ways of obtaining retro-reflecting coverings on the textile materials intended for sewing goods with alarm properties were described at use of preparations of domestic polymeric chemistry. Efficiency of the developed technology from the point of view of obtaining qualitative and stable against physical-mechanical actions retro-reflecting effects on a fabric was shown.

Key words: retro-reflecting textile, polymers, glass beads, aluminum pigment, plasma treatment

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ, ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).
(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подписной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**

