

УДК 541.127

**Б.Д. Березин\***, **О.В. Мальцева\***, **Д.Б. Березин\*\***

**ЭЛЕКТРОННЫЕ И СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ. Транс- И цис-ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ\*\*\***

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

*Публикация отражает экспериментальное обоснование и теоретическое развитие некоторых важных идей теории взаимного влияния атомов и атомных группировок в сложных молекулах неорганического и органического происхождения. Координационная теория Вернера, как результат развития классической структурной теории А. М. Бутлерова (1861 год), легла в основу стереохимии транс-влияния И.И. Черняева в комплексных соединениях металлов платиновой группы и Co(III). Авторы предлагаемой публикации в течение ряда лет исследуют транс-влияние в координационной сфере сольваток комплексов солей 3d-металлов в реакциях со сложными макроциклическими лигандами ароматической природы и его влияние на кинетику и механизм образования макроциклических комплексов порфиринов. Полученные результаты в совокупности с литературными данными обсуждаются в обзоре.*



**Березин Борис Дмитриевич –**

д.х.н., профессор, действительный член Российской академии естественных наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат государственной премии СССР и премии правительства РФ.  
Область научных интересов: координационная химия металлокомплексов с макроциклическими лигандами, физико-химия фталоцианинов и родственных соединений, хромофорные системы макрогетероциклов, макроциклический эффект



**Мальцева Ольга Валентиновна –**

к.х.н., научный сотрудник ИХР РАН.  
Область научных интересов: химия координационных соединений макроциклов, материалы на основе порфиринов  
Тел.: +7(4932)33-69-90;  
e-mail: ovt@isc-ras.ru



**Березин Дмитрий Борисович –**

д.х.н., профессор кафедры органической химии ИГХТУ, зав. лабораторией НИИ макроциклических соединений, действительный член РАЕН.  
Область научных интересов: физическая химия порфириноидов, структурные и электронные эффекты в химии жестких и неплоских макрогетероциклов, модифицированные природные пигменты на основе порфиринов.  
Тел.: +7(4932)30-73-46, доб. 2-96;  
e-mail: berezin@isuct.ru

**Ключевые слова:** порфирины, транс-влияние, индикаторные реакции, комплексообразование

Химия координационных соединений (в том числе комплексных соединений) вступила в новую фазу развития. Исследование синтеза и фи-

зико-химических свойств координационных соединений металлов первой половины Периодической системы Д. И. Менделеева (II-IV периодов, а

\*\*\* Обзорная статья

также I, II групп) с простыми лигандами практически закончилось к концу XX столетия.

Интенсивно развиваются синтез и исследование комплексов с полифункциональными лигандами очень сложной структуры, например, многоядерных металлофталоцианинов и порфиринов сэндвичевого типа, так называемых двух- и «многопалубных», линейных и циклофановых, супрамолекулярных, в том числе полигомо- и полигетеромолекулярных и многих других [1-10].

Полиядерные лиганды и комплексы нередко теряют связь с научной классификацией и обозначаются как «стопки», «цепочки», «этажерки», «лестницы», «трубки», «спирали», «щели», «пучки», «букеты», «стержневые полимеры» [11] и так далее.

Чрезмерное усложнение лигандов и их комплексов с целью синтеза соединений с новыми свойствами ограничивает возможность изучить главное в химии молекул [12-24]: взаимное влияние атомов и их группировок, их электронных и стерических эффектов. Особенно наглядно это проявляется в химии порфиринов и сольваток комплексов *d*-металлов, у которых координационная сфера является гетеролигандной, а лиганды имеют сложную структуру. Впервые явление сильного взаимного влияния лигандов в плоскости *xy* было обнаружено у комплексов платиновых металлов. Оно было открыто академиком И. И. Черняевым и получило наименование «*транс*-влияния» [11-13].

Позднее [14] явление *транс*-влияния было обнаружено у комплексов Co(III) и было детально изучено кишиневской школой координационных химиков. Явление или эффект *транс*-влияния, как было принято называть тип взаимного влияния атомов, ионов и атомных группировок в комплексах различной сложности, наиболее широко изучалось в ИОНХе АН СССР [16], в Ленинградском университете под руководством А.А. Гринберга и Ю.Н. Кукушкина [12, 13]. Явление *транс*-влияния пытались объяснить с самых разнообразных позиций, итог которым, по нашему мнению, наиболее удачно подведен И.Б. Берсукером [15]. Не являясь автором работ по экспериментальному исследованию *транс*-влияния, автор [15] в своей теории *транс*-влияния реализовал подход статический, то есть в отсутствие химического взаимодействия, и динамический, проявляющийся непосредственно в акте химического взаимодействия входящего ( $L_P$ ) лиганда с *транс*-активным комплексом (рисунок).

В статическом состоянии *транс*-влияющий лиганд (Т) взаимодействует своей  $\pi$ -орбиталью ( $p_z$ ) с  $d_{yz}$ -орбиталью центрального атома металла Pt(II), Pd(II), Ru(II) и так далее, поляризуя

ее электронное облако в сторону лиганда Т и ослабляя химическую связь в  $L_T$ , тем самым способствуя ее разрыву и замещению на другой лиганд.

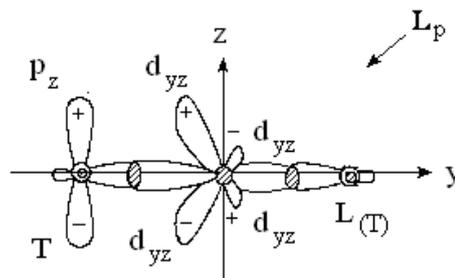


Рис. Статическое расположение орбиталей  $d_{yz}$ ,  $p_y$  и  $p_z$  в комплексе  $sp^d^2$ -конфигурации при наличии уходящего лиганда ( $L_T$ ) и *транс*-активного лиганда (Т) в плоскоквадратном комплексе

Fig. Static arrangement of  $d_{yz}$ ,  $p_y$  and  $p_z$ -orbitals in complex of  $sp^d^2$ -configuration in the presence of leaving ligand ( $L_T$ ) and *trans*-active ligand (Т) in square-planar complex

И.Б. Берсукер подверг теоретическому анализу подходы многочисленных авторов, опубликовавших свои работы до 1962 г, то есть до выхода в свет монографии [15].

Не ослабевающая дискуссия проводилась по одному из основных вопросов химии обратимости или необратимости реакции *транс*-замещения лиганда  $L_T$ . В зависимости от типа и прочности связи уходящего лиганда с атомом металла процесс замещения уходящего лиганда  $L_T$  на входящий  $L_P$  может быть химически обратим или необратим (рисунок). В обратимых процессах равновесные характеристики определяются кинетическими параметрами прямой и обратной реакций:



Очевидно, что эффект *транс*-влияния проявляется и в скорости замещения лиганда  $L_T$  на  $L_P$ , и в глубине протекания процесса, то есть в константе равновесия.

Явление *транс*-влияния из-за многообразия воздействующих на него химических, физических и стерических факторов настолько сложно [1], что завершённой теории *транс*-влияния еще не создано. Имеются только отдельные элементы теории. Необходимы экспериментальные и теоретические исследования стехиометрических и активационных механизмов реакций в зависимости от электронной и стерической природы лигандов Т,  $L_T$  и  $L_P$ , от сопутствующих *цис*-лигандов, от природы растворителя, который изменяет прочность химических связей металл – лиганд и создает пространственные помехи реагенту  $L_P$  (рисунок). До сих пор исследования проводились, преимущественно, в водных растворах.

Практически отсутствуют данные о температурных зависимостях реакций этого типа, то есть сведения об активационных параметрах, о характере переходных состояний  $[(T)ML_{n-2}(L_T...L_P)]^\ddagger$ .

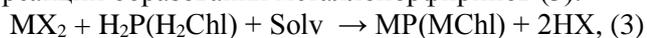
Не развиты электронные представления общей теории, выявляющие роль  $\sigma$ -,  $\delta$ -,  $\pi$ -молекулярных орбиталей. Практически отсутствуют работы с вступающими лигандами очень сложной структуры (полидентатные, олигомерные, макроциклические лиганды).

В последние десятилетия химия вступила в стадию изучения частично или полностью закрытых реакционных центров. Комплексные соединения со сложной и очень сложной структурой лигандов представляют собой привлекательные объекты для решения этих проблем. Порфирины ( $H_2P$ ), о которых идет речь в настоящем обзоре, вероятно, являются наиболее сложными вступающими лигандами ( $L_P$ ) в реакциях сольватов 3d-металлов.

Особенности структуры молекул порфиринов следует учитывать при анализе *транс*-влияния координированных молекул растворителей на индикаторные реакции (2) и их активационные параметры.



Уже в ранних работах [26-32] неожиданное влияние природы растворителя на кинетику реакций образования металлопорфиринов (3):

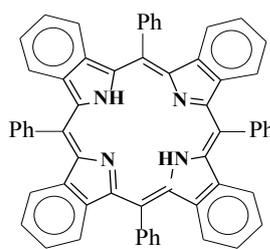


где  $MX_2$  – соль d-металла, X- =  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OAc^-$ ,  $H_2P$  – порфирин,  $H_2Chl$  – хлорофилл-лиганд,  $Solv (S)$  – смешанный бинарный растворитель или растворитель с добавками аскорбиновой кислоты, салициловой кислоты ( $H_2Sal$ ), имидазола ( $Im$ ), тиомочевины ( $Thio$ ), ДМСО,  $Pu$ , AN, этилацетата или этаноламина привело авторов [26-31] к выводу о наличии в координационной сфере сольватосолей  $[MX_2(S)_m(S_2)_{4-m}]$  *транс*-влияния, сильно ускоряющего реакцию (3).

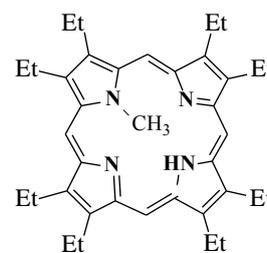
Оказалось [26-27], что в реакции (3) в этаноле у  $Co(NO_3)_2$  с хлорофилл-лигандом ( $H_2Chl$ ) наблюдается ускорение при добавлении  $H_2Sal$  в 5 раз, с  $Im$  – в 9 раз, с аскорбиновой кислотой – в 3 раза и тиомочевинной – в 20 раз.

В этаноле  $Co(NO_3)_2$  с протопорфирином ( $H_2PP$ ) добавка  $10^{-2} - 10^{-1} Thio$  ускоряет реакцию (3) в 4 раза. При этом энергия активации уменьшается с 84 до 46 кДж·моль<sup>-1</sup>. Имидазол ускоряет эту реакцию в 4 раза [28].

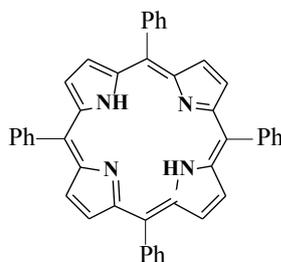
Каталитическое влияние ДМСО и  $Pu$  на реакцию (3)  $Co(OAc)_2$  в растворе ледяной  $HOAc$  с тетрафенилпорфином ( $H_2TPP$ , III) было изучено в [29]. Отмечено наличие *транс*-влияния ДМСО и  $Pu$ . Наличие *транс*-влияния у AN (слабое) и у метилпропионата (сильное) обнаружено в [29].



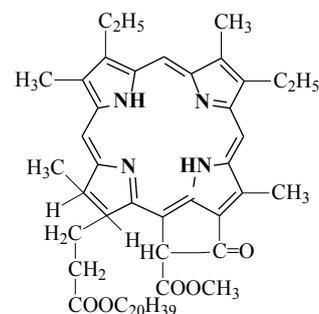
$H_2TPTVP$  (I)



$H(N-Me)(\beta-Et)_8P$  (II)



$H_2TPP$  (III)



$H_2Chl(a)$  (IV)

Неожиданное явление *транс*-ускорения было найдено у сольватов ацетата  $Mn(II)$  в реакции (3) с тетрафенилпорфином (III) в среде  $HOAc - DMFA$ . *Транс*-эффект у  $Cu(II)$  и  $Ni(II)$  не был обнаружен, так как их ацетаты в ледяной  $HOAc$  димеризованы. У сольвата  $[Mn(HOAc)_3(DMFA)(OAc)_2]$  реакция образования  $MnTPP$  ускоряется в 3 раза [29, 31]. В работе [30] показано, что у смешанных сольватов ацетатов 3d-металлов в среде  $HOAc - DMFA$  *транс*-эффект изменяется в ряду:

$Mn^{2+} < Co^{2+} > Ni^{2+}, Cu^{2+} > Zn^{2+}$  (у цинка он равен нулю).

Сделан обоснованный вывод о том, что в переходном состоянии реакции (3) высокоспиновые ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  находятся в низкоспиновом состоянии [30]. Минуя потенциальный барьер реакции (3), они вновь переходят в высокоспиновое состояние. В результате этого стало понятным до сих пор необъяснимое явление понижения на 1-2 порядка скоростей образования металлопорфиринов с  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  по сравнению с  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Ag^{2+}$ .

О сложности и многообразии эффектов *транс*-влияния у солей  $Co(III)$  свидетельствовали и термодимические исследования [33]. Вытеснение  $NO_2^-$  из иона кроцесоли  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$  аммиаком, водой и  $Cl^-$  сопровождается значительно большим тепловым эффектом, чем их вытеснение из иона ксантосоли  $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ . Установлено, что тепловой эффект снижается в ряду:  $NO_2^- > NH_3 > Cl^-$ , которые находятся в *транс*-положении к  $NO_2$  группе, то есть по мере снижения ковалентности связи с  $Co(III)$ .

Этот вывод [33] особенно важен для смешанных сольватосолей двухзарядных катионов

3d-металлов, которым посвящен этот обзор. Он позволяет понять каталитическое действие добавок, о которых шла речь выше [26-28].

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ВЕРОЯТНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ТРАНС-ВЛИЯНИЯ В РЕАКЦИЯХ СОЛЬВАТОСОЛЕЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПОРФИРИНАМИ

В этом разделе приводятся кинетические параметры реакции (3) взаимодействия порфиринов различной структуры с солями 3d-элементов в чистых и смешанных растворителях ДМСО, ДМФА и Ру, полученные в Институте химии растворов РАН [2-10]. В табл. 1 представлены данные для реакции (2) ацетатов Cu(II), Co(II) и Zn(II) с тетрафенилтетрабензопорфином (H<sub>2</sub>TPBP, I).

Таблица 1

Кинетические параметры реакции (2) Cu(OAc)<sub>2</sub> и Zn(OAc)<sub>2</sub> с тетрафенилтетрабензопорфином (I) в органических растворителях при 298 К

(C<sub>соли</sub> = 2.6 · 10<sup>-4</sup> моль/л, C<sub>Н<sub>2</sub>Р</sub> = 2.6 · 10<sup>-5</sup> моль/л)

Table 1. Kinetic parameters of reaction (2) of Cu(OAc)<sub>2</sub> and Zn(OAc)<sub>2</sub> with the tetraphenyltetraenzoporphyrin (I) in organic solvents at 298 K (C<sub>s</sub> = 2.6 · 10<sup>-4</sup> mol/l, C<sub>H<sub>2</sub>P</sub> = 2.6 · 10<sup>-5</sup> mol/l)

Растворитель	k <sub>v</sub> , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , кДж/моль	ΔS <sub>a</sub> <sup>‡</sup> , Дж/(моль·К)
Cu(OAc) <sub>2</sub>			
ДМСО	2.84±0.19	70±1	-16±3
ДМФА	11.43±1.03	50±6	-65±19
ДМСО ÷ ДМФА *	21.01±2.80	66±10	-10±5
ДМСО ÷ Ру	22.94±2.41	69±9	-16±6
Ру	2.66±0.20	55±9	-67±21
Ру ÷ ДМФА	12.91±1.34	61±5	-29±12
Zn(OAc) <sub>2</sub>			
ДМСО	0.15±0.02**	64±5	-53±16
ДМФА	0.35±0.04**	59±3	-66±10
ДМСО ÷ ДМФА	0.16±0.02**	63±3	-57±8

Примечание: \* здесь и ниже растворители взяты в мольном соотношении 1÷1; \*\* рассчитано по уравнению Аррениуса

Note: \* here and later solvents are taken in molar ratio 1÷1; \*\* calculated according to Arrhenius equation

Результаты с бинарными сольватосолями Cu(II), Co(II) и Zn(II) оказались неожиданными и необъяснимыми с позиций хорошо разработанной общей теории реакционной способности порфиринов в реакциях с солями металлов в органических растворителях [20, 25, 34, 35]. H<sub>2</sub>TPBP (I) по сравнению с плоскими сильно ароматичными порфиринами (H<sub>2</sub>TPP III) реагирует с сольватосолями Cu(II) на несколько порядков быстрее (табл. 1). В однородных сольватосолях [Cu(OAc)<sub>2</sub>(S)<sub>n-2</sub>] ско-

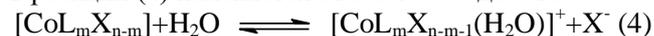
рость реакции (3) уменьшается от слабокоординирующего ДМФА к более прочным сольватам с ДМСО и Ру в 3-4 раза. Похожая картина наблюдается у [Zn(OAc)<sub>2</sub>(S)<sub>n-2</sub>].

Скорость реакции (2) возрастает у смешанных, бинарных сольваток комплексов [Cu(OAc)<sub>2</sub>(S<sub>1</sub>)<sub>m</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>4-m</sub>] и [Co(OAc)<sub>2</sub>(S<sub>1</sub>)<sub>m</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>4-m</sub>] и не изменяется у [Zn(OAc)<sub>2</sub>(S<sub>1</sub>)<sub>m</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>4-m</sub>].

В монографии, посвященной координационной химии сольваток комплексов солей переходных металлов [20], детально обсуждены структура и свойства координирующих растворителей, условия образования, кинетические и термодинамические свойства сольваток комплексов 3d-металлов.

Отмечены самые главные особенности сольваток комплексов – максимальное заполнение координационной сферы молекулами растворителей и более низкая устойчивость по сравнению с комплексами большинства молекулярных ацидолигандов. Отмечено также сильное взаимное влияние лигандов в координационной сфере сольватосолей вплоть до возможности транс-влияния на координатных осях x, y [20].

Полезные сведения по замещению ацидолигандов в сольваток комплексах Co(III) молекулой H<sub>2</sub>O приводятся в [36-38]. Рассмотрены комплексы [CoL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, цис- и транс- [CoL<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [CoL<sub>5</sub>X]<sup>2+</sup> и другие, у которых в качестве сопутствующего лиганда (L) выступают NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, этилендиамин и другие, а в качестве уходящего лиганда (X) галогениды и другие анионы (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Скорость замещения анионов (X) в реакции (4) изменяется от 3.3 · 10<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> до 5 · 10<sup>-10</sup> с<sup>-1</sup>.



Было показано на этих соединениях Co(III), что если L = NH<sub>3</sub> или диамин, то существенно проявляются эффекты как транс-, так и цис-влияния. В транс-положении к Cl<sup>-</sup>, анионы NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup> ускоряют диссоциацию связи Co – Cl в 4-8 раз. Замещение NH<sub>3</sub> на Br<sup>-</sup> в транс- [CoEn<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)Br]<sup>2+</sup> ускоряет реакцию на 2 порядка.

В комплексах Co(III) неожиданно большим оказался цис-эффект, который в ряде случаев был более сильным при замещении Cl<sup>-</sup>, чем транс-эффект. Предполагается [20], что очень большую роль играет сольватация, в том числе со стабилизацией частиц [CoL<sub>4</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> за счет внутримолекулярной стабилизации водородной

связью по типу:  $\text{Cl} \cdots \text{H} \begin{matrix} | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Co} \end{matrix} \cdots \text{N}$ . Поэтому константы устойчивости комплексов, полученные в реакции [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>3+</sup> + X<sup>-</sup> ⇌ [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>X]<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O в ряду: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> имеют слишком отличающиеся по

величинам значения при 298 К от 0.018; 0.37; 1.25; 7.4; 12.4; 25; 470 до  $2 \cdot 10^8$ ;  $10^{10}$ .

В монографии [20] подробно рассмотрен метод индикаторных реакций порфиринов при изучении свойств сольваток комплексов 3d-металлов в реакции координации с хлорофилловым лигандом ( $H_2Chl$ , IV). Метод обладает полным преимуществом по сравнению с использованием любых других хелатных или макроциклических лигандов для зондирования сольватных координационных сфер комплексов 3d-металлов. Показано наличие *транс*-эффекта у ацидосольватных комплексов Cu(II), Co(II) и их отсутствие у Zn(II) [20].

Из приведенных выше данных еще нельзя сделать определенных выводов о влиянии структуры входящего лиганда, в том числе макроцикла порфиринов, как наиболее сложного лиганда, на интимный механизм реакции (2), в которой проявляются эффекты *транс*- и *цис*-влияния в ацидосольватах 3d-металлов. Сведения для обсуждения этих вопросов были получены в [3] с порфиринами (I-III).

Некоторые результаты приведены в табл. 2. Из нее следует, что скорость замещения молекул растворителя (ДМСО, Ру и ДМФА) в координационной сфере моносолюватов соли Cu(II) максимальна у ДМСО, значительно меньше у ДМФА и минимальна у Ру, если входящим лигандом является однокислотный порфирин (II) с реакционным центром  $HN_4(CH_3)$ , блокированным с одной стороны плоскости  $CH_3$ -группой.

Когда входящим лигандом является порфирин (I) с реакционным центром  $H_2N_4$ , открытым с обеих сторон плоскости ароматического макроцикла, наиболее кинетически активным является в моносолюватах Cu(II) диметилформамид, образующий менее прочные сольваты, чем ДМСО и Ру, которые реагируют с (I) в 4 раза медленнее (табл. 1). В бинарных сольватах ацетата Cu(II) сильнее проявляется *транс*-влияние, безусловно, с наложением блокирующего или деблокирующего *цис*-влияния лигандов – растворителей. В системах ДМСО-ДМФА оно существенно возрастает, когда доля ДМСО достигает 75%. В этой системе скорость в 2-3 раза выше, чем в чистом ДМСО и в 10-15 раз выше, чем в чистом ДМФА.

Т.о., в  $[Cu(OAc)_2(ДМФА)_m(ДМСО)_{6-m-2}]$  наблюдается максимальное ускорение реакции координации (2) на координате ДМСО-Cu(II)-ДМСО. Еще выше *транс*-активность ДМСО на координате ДМСО-Cu(II)-Ру. Ускорение возрастает от 2.5 раз в системе ДМСО(25%)-Ру(75%) до 30 раз в растворе, где 75% ДМСО и только 25% Ру. Резкое падение скорости происходит в системе ДМФА-Ру, когда смешанный растворитель содержит 10% Ру и 90% ДМФА и изменяется до 75% Ру и 25%

ДМФА (табл. 2). Скорость реакции (2) с порфирином (II) снижается в 6 раз.

Таблица 2

**Кинетические параметры реакции (2)  $Cu(OAc)_2$  с  $H(N-Me)(\beta-Et)_8P$  (II) в органических растворителях при 298 К ( $C_{H_2P} = 2.6 \cdot 10^{-5}$ ;  $C_{соли} = 2.6 \cdot 10^{-4}$  моль/л)**

**Table 2. Kinetic parameters of reaction (2) of  $Cu(OAc)_2$  with  $H(N-Me)(\beta-Et)_8P$  in organic solvents at 298 K ( $C_s = 2.6 \cdot 10^{-4}$  mol/L,  $C_{H_2P} = 2.6 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $C_s = 2.6 \cdot 10^{-4}$  моль/л)**

Растворитель	$k_v^{**}$ , $с^{-1} \cdot л \cdot моль^{-1}$	$E_a$ , $кДж \cdot моль^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ , $Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$
ДМСО	11.81	63.7±3	-19±10
ДМФА	2.48	52.4±10	-69±35
Ру	1.40*	70.5±8	-14±28
ДМФА – Ру (90% – 10%)	15.66	51.0±3	-60±9
ДМФА – Ру (75% – 25%)	11.23	63.9±2	-19±8
ДМФА – Ру (50% – 50%)	7.32	68.9±7	-5±25
ДМФА – Ру (25% – 75%)	2.62	57.2±4	-53±12
ДМСО – Ру (25% – 75%)	3.74	58.4±9	-46±31
ДМСО – Ру (50% – 50%)	2.96	62.3±7	-35±26
ДМСО – Ру (75% – 25%)	42.05	57.6±1	-29±3
ДМФА – ДМСО (75% – 25%)	24.12	56.0±4	-39±15
ДМФА – ДМСО (50% – 50%)	20.30	61.5±4	-22±11
ДМФА – ДМСО (25% – 75%)	33.0	49.8±13	-57±43

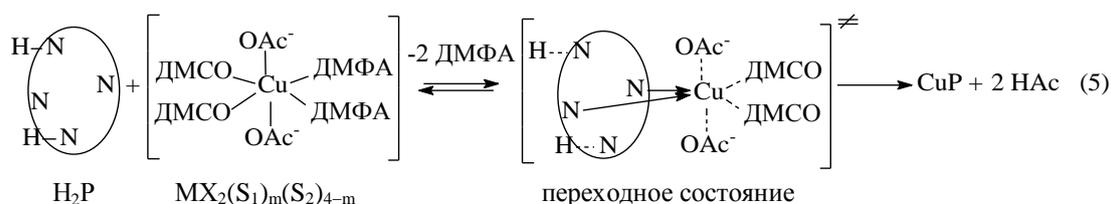
Примечание: \* рассчитано по уравнению Аррениуса; \*\* погрешность в  $k_v$  не превышает 10%

Note: \* calculated according to Arrhenius equation; \*\* error in  $k_v$  value does not exceed 10 %

Из этих результатов следует, что на координатах  $x$  в плоскости  $xу$  макроциклов (I и II) максимальное ускорение за счет *транс*-влияния в комплексах со смешанной координационной сферой  $Cu(OAc)_2$  наблюдается у ДМСО-Cu(II)-ДМСО, меньше на координатах ДМСО-Cu(II)-ДМФА и ДМСО-Cu(II)-Ру, еще меньше на координатах ДМФА-Cu(II)-Ру и отсутствует на Ру-Cu(II)-Ру.

В работе [3] приводится схема реакции (2) и ее переходного состояния для порфиринов (I, III, IV) с реакционным центром  $H_2N_4$  и близкой к плоской ароматической структурой макроцикла, в котором действует жесткий макроциклический эффект [22]. В качестве реагента – бинарный сольват ацетата Cu(II) (5).

В индивидуальных растворителях реакция образования металлопорфиринов и ее механизм подробно обсуждались во многих публикациях, например [16, 25, 34, 39-42].



В этих условиях энергозатратными при формировании переходного состояния являются жесткий макроциклический эффект, создающий стерические препятствия сближению порфирина и соли реагента, энергозатраты на отрыв и удаление в раствор двух молекул растворителя, энергозатрат на ионизацию N-H связей и удаление протонов, а также на растяжение химических связей сопутствующих лигандов (в реакции (5) – ДМСО и ОАс<sup>-</sup>) за счет сольватации. По этой причине порфирин – реагент может быть атакован с одинаковой вероятностью со всех четырех сторон плоскости  $xy$ , а, следовательно, с одинаковыми энергозатратами с потерей 2S.

В реакции порфиринов с бинарными сольватами (5) порфирин  $\text{H}_2\text{P}$  также может быть атакован сольватом  $[\text{MX}_2(\text{S}_1)_m(\text{S}_2)_{4-m}]$  четырьмя позициями в плоскости  $xy$ , однако эти позиции будут по энергозатратам неэквивалентны. В случае  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMCO})_m(\text{DMФА})_{4-m}]$  будут легче и быстрее отрываться при образовании переходного состояния ДМФА-ДМФА, затем ДМФА-ДМСО и труднее всего ДМСО-ДМСО. Суммарная скорость реакции типа (5) будет результатом сложения этих четырех потоков. В результате складывается сложная зависимость кинетических параметров и эффекта *транс*-влияния у Cu(II) и Co(II) в их бисольватах по мере изменения  $\sigma$ -,  $\pi$ -донорно-акцепторных растворителей на координатных осях в плоскости  $xy$  (табл. 1 и 2). Несмотря на то, что сольватоконплекс  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMCO})_4]$  значительно прочнее  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMФА})_4]$ , смешанный сольват на их основе реагирует с тетрафенилпорфином (III), создающим минимальные пространственные помехи в 2 раза быстрее, чем среднестатистический, и в 13 раз быстрее, чем диметилсульфоксидный. В работе [3] сделан обоснованный вывод, что в реакции с (III) реакционная способность будет убывать в порядке  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMCO})_2(\text{DMФА})_2] > [\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMCO})_3(\text{DMФА})] \approx [\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMCO})(\text{DMФА})_3] > [\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMФА})_4] > [\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMCO})_4]$ .

Очень сложное влияние структуры порфирина в индикаторной реакции (2) с сольватосолями 3d-металлов определяется не только прочностью и числом N-H связей в макроцикле. В реакции  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{Py})_4]$  с  $\text{H}(\text{N-Me})(\beta\text{-Et})_8\text{P}$  (II) скорость в 2 раза выше, чем с  $\text{H}_2\text{TRTPVP}$  (I), тогда как

$[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMФА})_4]$  реагирует с  $\text{H}(\text{N-Me})(\beta\text{-Et})_8\text{P}$  в 5 раз медленнее, чем  $\text{H}_2\text{TRTPVP}$  при одинаковых  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$ .

При количественной оценке *транс*-влияния в сольватах солей оказалось [3], что конплекс  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{Py})_4]$  *транс*-активностью не обладает. Молекула Py в переходном состоянии реакции, подобной (5), усиливает взаимодействие с  $d_{xz}^2$ - и  $d_{yz}^2$ -орбиталями, поляризуя их к Py, если ее *транс*-партнером являются ДМФА и ДМСО. Если *транс*-партнером является Py, то этого не происходит. Не происходит *транс*-поляризации в переходном состоянии реакции (5) и на координате ДМФА-Cu(II)-ДМФА.

Влияние прочности связи  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  с ДМФА и ДМСО на *транс*-активность выявлено в реакции с  $\text{H}_2\text{TRP}$  (III). При изменении концентрации ДМФА от 25% до 75% *транс*-активность координаты ДМФА-Cu(II)-ДМСО в 2.5 раза выше, чем ДМСО-Cu(II)-ДМСО и в 10-15 раз выше, чем ДМФА-Cu(II)-ДМФА.

Реакция образования металлопорфиринов с  $\text{H}_2\text{TRP}$  и  $\text{H}(\text{N-Me})(\beta\text{-Et})_8\text{P}$  (I, II) является медленной, несмотря на чрезвычайно высокую устойчивость этих конплексов [25] вследствие громоздкости и малой подвижности порфиринов лигандов, которые выступают в качестве мишени для беспорядочно атакующих молекул сольватоконплексов. Можно полагать, что механизм реакций (1) и (2) и при наличии *транс*-влияния ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) и при его отсутствии ( $\text{Zn}^{2+}$ ) остается тем же самым, который установлен в многочисленных публикациях [25, 34, 35, 39, 40-42].

#### ПРОЯВЛЕНИЕ ТРАНС-ВЛИЯНИЯ У ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Исследование явления *транс*-влияния на протяжении нескольких десятилетий ушедшего столетия ограничивалось элементами 8 группы Периодической системы – преимущественно 5 периода. В 4 периоде изучался только Pd(II), в третьем периоде – только Co(III). Именно на основе этих элементов создавались различные концепции эффекта *транс*-влияния [11-15, 43-52].

При рассмотрении всех предложенных концепций физической природы *транс*-влияния, итог которым подвел И.Б. Берсукер [15], стало очевидным, что взаимное влияние лигандов в ко-

ординационной сфере катионов *d*-металлов выражается в самых разнообразных физико-химических формах. Очевидно, что *транс*-влияние у платиновых металлов определяется способностью *d*-орбиталей ( $d^2_{xy}$ ,  $d^2_{xz}$ ,  $d^2_{yz}$ ) подвергаться поляризации в сторону *транс*-влияющего лиганда, содержащего низколежащие вакантные орбитали  $\pi$ -симметрии, в том числе вакантные *3d*-орбитали. Такие орбитали имеют Ru, ДМФА, ДМСО, использованные нами в бисольватах солей *3d*-металлов. Естественно ожидать, что эффект *транс*-влияния зависит от степени экранирования  $d_{\pi}$ -орбиталей катионов металлов глубинными электронными оболочками ядра, и будет возрастать по мере движения по периодам 8 группы элементов от *3d* к *5d*, то есть Fe→Ru→Os, Co→Rd→Ir, Ni→Pd→Pt. Не случайно, впервые он обнаружен и изучен у комплексов платины, проявляющей максимальное *транс*-влияние.

В пределах *3d*-, *4d*- и *5d*-периодов *транс*-эффект должен возрастать у солей  $M^{2+}$  с появлением и ростом числа  $d_{\epsilon}$ -электронов (их должно быть не менее двух). Следовательно, его не следует ожидать у  $Ti^{3+}$ ,  $V^{4+}$ . Он может быть очень слабым у  $Ti^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ . У  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . *Транс*-эффект отсутствует у элементов  $d^{10}$  ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ). У *d*-элементов 4 и 5 периодов, имеющих сродство к  $O^{2-}$  *транс*-эффект в очень сложной форме может появиться у  $MoO^{2+}$ ,  $TcO^{2+}$ ,  $WO^{2-}$  и  $ReO^{2+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-97542-р\_центр\_a)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Б.Д. // Коорд. химия. 1993. Т. 19. № 5. С. 358; Berezin B.D. // Koord. Khimiya. 1993. V. 19. N 5. P. 358 (in Russian).
2. Березин Д.Б., Толдина О.В. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 8. С. 610; Berezin B.D., Toldina O.V. // Koord. Khimiya. 2004. V. 30. N 8. P. 610 (in Russian).
3. Березин Д.Б., Толдина О.В., Березин Б.Д. // Журн. неорг. химии. 2006. Т. 51. № 11. С. 1837; Berezin B.D., Toldina O.V., Berezin B.D. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2006. V. 51. N 11. P. 1837 (in Russian).
4. Березин Д.Б., Толдина О.В., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 7. С. 557; Berezin B.D., Toldina O.V., Berezin B.D. // Koord. Khimiya. 2006. V. 32. N 7. P. 557 (in Russian).
5. Toldina O.V., Berezin B.D., Berezin B.D. // J. Porphyrins and Phtalocyanines. 2006. V. 10. N 4-6. P. 561.
6. Толдина О.В., Березин Д.Б., Березин Б.Д. // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 7. С. 1090; Toldina O.V., Berezin B.D., Berezin B.D. // Zhurn. Neorg. Khimii. V. 54. N 7. P. 1090 (in Russian).
7. Березин Д.Б., Толдина О.В., Березин Б.Д. Тез. докл. XXVI Российский семинар по химии порфиринов и их аналогов. Иваново. 2004. С. 58; Berezin B.D., Toldina O.V., Berezin B.D. Abstr. of XXVI seminar on porph. chemistry. Ivanovo. 2004. P. 58 (in Russian).
8. Березин Д.Б., Толдина О.В., Березин Б.Д. Тез. докл. XXVI Российский семинар по химии порфиринов и их аналогов. Иваново. 2004. С. 28-29; Berezin B.D., Toldina O.V., Berezin B.D. Abstr. of XXVI seminar on porph. chemistry. Ivanovo. 2004. P. 28 (in Russian).
9. Березин Д.Б., Толдина О.В., Березин Б.Д. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 10. С. 1740; Berezin B.D., Toldina O.V., Berezin B.D. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 2006. V. 76. N 10. P. 1740 (in Russian).
10. Березин Д.Б., Толдина О.В., Березин Б.Д. Тез. докл. XXVI Российский семинар по химии порфиринов и их аналогов. Иваново. 2006. С. 49; Berezin B.D., Toldina O.V., Berezin B.D. Abstr. of XXVI seminar on porph. chemistry. Ivanovo. 2006. P. 49 (in Russian).
11. Черняев И.И. Комплексные соединения платины. М.: Наука. 1973. С. 121; Chernyaev I.I. Coordination compounds of platinum. M.: Nauka. 1973. P. 121 (in Russian).
12. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. М.-Л.: ГОНТИ. 1951. 465 с.; Grinberg A.A. Introduction to the chemistry of coordination compounds. M.-L.: GONTI. 1951. 465 p. (in Russian).
13. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа. 1985. 455 с.; Kukushkin Yu.N. Chemistry of coordination compounds. M.: Vysshaya shkola. 1985. 455 p. (in Russian).
14. Березин Б.Д. Тезисы XXII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. Кишинев. 2005. С. 91; Berezin B.D. Abstr. of XXII Intern. Chugaev conf. on coord. chemistry. Kishinev. 2005. P. 91 (in Russian).
15. Берсукер И.Б., Аблов А.В. Химическая связь в комплексных соединениях. Кишинев: Штиинца. 1962. 208 с.; Bersuker I.B., Ablov A.V. Chemical bond in coordination compounds. Kishinev: Shtiintsa. 1962. 208 p. (in Russian).
16. Березин Б.Д. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 9. С. 1946; Berezin B.D. // Uspekhi Khimii. 1991. V. 60. N 9. P. 1946 (in Russian).
17. Березин Б.Д., Клопова Л.В. // Журн. физич. химии. 1971. Т. 45. С. 1979; Berezin B.D., Klopova L.V. // Zhurn. Phys. Khimii. 1971. V. 45. P. 1979 (in Russian).
18. Голубчиков О.А., Березин Б.Д. // Успехи химии. 1986. Т. 55. Вып. 8. С. 1361; Golubchikov O.A., Berezin B.D. // Uspekhi Khimii. 1986. V. 55. N 8. P. 1361 (in Russian).
19. Березин Б.Д., Голубчиков О.А. // ЖФХ. 1986. Т. 60. Вып. 9. С. 2113; Berezin B.D., Golubchikov O.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 1986. V. 60. N 9. P. 2113 (in Russian).
20. Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М.: Наука. 1991. 234 с.; Berezin B.D., Golubchikov O.A. Coordination chemistry of solvatocomplexes of transition metal salts. M.: Nauka. 1991. 234 p. (in Russian).
21. Березин Б.Д. // Российский химический журнал. 1999. Т. 43. В. 2. С. 56; Berezin B.D. // Rossiyskiy Khimicheskii Zhurnal. 1999. V. 43. N 2. P. 56 (in Russian).
22. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: КРАСАНД. 2010. 424 с.;

- Berezin D.B.** Macrocyclic effect and structural chemistry of porphyrins. M.: Krasand. 2010. 424 p. (in Russian).
23. **Cheng R., Chen Y., Wang S.** // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 1353.
  24. **Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.** Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника. 1968. 517 с.;  
**Gurinovich G.P., Sevchenko A.N., Solov'ev K.N.** Spectroscopy of chlorophyll and related compounds. Minsk: Nauka i tekhnika. 1968. 517 p. (in Russian).
  25. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 260 с.;  
**Berezin B.D.** Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. M.: Nauka. 1978. 260 p. (in Russian).
  26. **Волкова Н.И., Березин Б.Д.** // Журн. неорганич. химии. 1977. Т. 22. № 12. С. 3080;  
**Volkova N.I., Berezin B.D.** // Zhurn. Neorganich. Khimii. 1977. V. 22. N 12. P. 3080 (in Russian).
  27. **Березин Б.Д., Волкова Н.И., Караваяева Е.Б.** // Журн. неорганич. химии. 1977. Т. 22. № 2. С. 405;  
**Berezin B.D., Volkova N.I., Karavaeva E.B.** // Zhurn. Neorg. Khimii. 1977. V. 22. N 2. P. 405 (in Russian).
  28. **Березин Б.Д., Волкова Н.И.** // Журн. неорганич. химии. 1982. Т. 27. № 10. С. 2753;  
**Berezin B.D., Volkova N.I.** // Zhurn. Neorg. Khimii. 1982. V. 27. N 10. P. 2753 (in Russian).
  29. **Голубчиков О.А., Клопова Л.В., Свиридов А.В., Березин Б.Д.** // ЖФХ. 1983. Т. 53. № 3. С. 603;  
**Golubchikov O.A., Klopova L.V., Sviridov A.V., Berezin B.D.** // Zhurn. Phys. Khimii. 1983. V. 53. N 3. P. 603 (in Russian).
  30. **Голубчиков О.А., Березин Б.Д., Агеева Т.А., Липатова И.М., Кадыкова Е.А.** // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 1. С. 26;  
**Golubchikov O.A., Berezin B.D., Ageeva T.A., Lipatova I.M., Kadykova E.A.** // Koord. Khimiya. 1989. V. 15. N 1. P. 26 (in Russian).
  31. **Клопова Л.В., Голубчиков О.А., Казакова И.М., Березин Б.Д.** // ЖФХ. 1984. Т. 58. № 10. С. 2489;  
**Klopova L.V., Golubchikov O.A., Kazakova I.M., Berezin B.D.** // Zhurn. Phys. Khimii. 1984. V. 58. N 10. P. 2489 (in Russian).
  32. **Голубчиков О.А., Агеева Т.А., Пономарева Е.Л., Березин Б.Д.** // Коорд. химия. 1987. Т. 13. № 1. С. 37;  
**Golubchikov O.A., Ageeva T.A., Ponomareva E.L., Berezin B.D.** // Koord. Khimiya. 1987. V. 13. N 1. P. 37 (in Russian).
  33. **Яцмирский К.В.** Термохимия комплексных соединений. М.: Изд. АН СССР. 1951. 250 с.;  
**Yatsimirskiy K.V.** Thermochemistry of coordination compounds. M.: AN USSR. 1951. 250 p. (in Russian).
  34. **Березин Б.Д., Ениколопян Н.С.** Металлопорфирины. М.: Наука. 1988. 159 с.;  
**Berezin B.D., Enikolopyan N.S.** Metalloporphyrins. M.: Nauka. 1988. 159 p. (in Russian).
  35. **Березин Б.Д., Ениколопян Н.С.** Порфирины. Структура, свойства, синтез. М.: Наука. 1985. 336 с.;  
**Berezin B.D., Enikolopyan N.S.** Porphyrins: structure, properties, synthesis. M.: Nauka. 1985. 336 p. (in Russian).
  36. **Басоло Ф., Пирсон Р.** Механизмы неорганических реакций. М.: Мир. 1971. 592 с.;  
**Basolo F., Pirson P.** Mechanism of inorganic reactions. M.: Mir. 1971. 592 p. (in Russian).
  37. **Таубе М.** Механизмы неорганических реакций. М.: Мир. 1975. 275 с.;  
**Taube M.** Mechanisms of inorganic reactions. M.: Mir. 1975. 275 p. (in Russian).
  38. **Лэнгфорд К., Грей Г.** Процессы замещения лигандов. М.: Мир. 1969. 157 с.;  
**Langford K., Grey G.** The processes of ligand substitution. M.: Mir. 1969. 157 p. (in Russian).
  39. **Березин Б.Д., Березин М.Б.** // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 12. С. 3166;  
**Berezin B.D., Berezin M.B.** // Zhurn. Phys. Khimii. 1989. V. 63. N 12. P. 3166 (in Russian).
  40. **Березин Б.Д.** // Журн. неорганич. химии. 1992. Т. 37. Вып. 6. С. 1260;  
**Berezin B.D.** // Zhurn. Neorg. Khimii. 1992. V. 37. N 6. P. 1260 (in Russian).
  41. **Березин Б.Д., Березин М.Б., Березин Д.Б.** // РХЖ. 1997. Т. 41. Вып. 3. С. 105;  
**Berezin B.D., Berezin M.B., Berezin D.B.** // Ross. Khim. Zhurn. 1997. V. 41. N 3. P. 105 (in Russian).
  42. **Березин Б.Д.** // РХЖ. 1999. Т. 43. Вып. 2. С. 56;  
**Berezin B.D.** // Ross. Khim. Zhurn. 1999. V. 43. N 2. P. 56 (in Russian).
  43. **Звягинцев О.Е., Карандашева Е.Ф.** // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. С. 93;  
**Zvyagintsev O.E., Karandasheva E.F.** // Doklady AN URSS. 1955. V. 101. P. 93 (in Russian).
  44. **Chatt J., Duncanson L., Venanzi L.** // J. Chem. Soc. 1995. P. 4461.
  45. **Grinberg A.A.** // Acta physicochimica. URSS. 1935. V. 3. P. 573.
  46. **Черняев И.И., Гельман А.Д.** // Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР. 1938. Вып. 15. С. 5;  
**Chernyaev I.I., Gel'man A.D.** // Bull. platinum sector IGIC URSS acad. sci. 1938. V. 15. P. 5 (in Russian).
  47. **Гельман А.Д., Рябчиков Д.И.** // ДАН СССР. 1941. Т. 33. С. 464;  
**Gel'man A.D., Ryabchikov D.I.** // Doklady AN URSS. 1941. V. 33. P. 464 (in Russian).
  48. **Гринберг А.А.** // Известия АН СССР ОХН. 1943. С. 350;  
**Grinberg A.A.** // Izvetiya AN USSR. 1943. P. 350 (in Russian).
  49. **Сыркин Я.К.** // Известия АН СССР ОХН. 1948. С. 69;  
**Syrkin Ya.K.** // Izvestiya AN USSR. 1948. P. 69 (in Russian).
  50. **Orgel L.E.** // J. Inorg. Nucl. Chem. 1956. T. 2. P. 137.
  51. **Голубчиков О.А., Клопова Л.В., Деева И.А., Березин Б.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 5. С. 15;  
**Golubchikov O.A., Klopova L.V., Deeva I.A., Berezin B.D.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1988. V. 31. N 5. P. 15 (in Russian).
  52. **Аблов А.В., Яблоков Ю.В., Жеру И.И.** // ДАН СССР. 1961. Т. 141. С. 343;  
**Ablov A.V., Yablokov Yu.V., Zheru I.I.** // Doklady AN URSS. 1961. V. 141. P. 343 (in Russian).

НИИ Макрогетероциклических соединений,  
кафедра органической химии

УДК 547.729

Э.К. Аминова\*, А.Н. Казакова\*, М.В. Проскурнина\*\*, С.С. Злотский\*

**СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ *гем*-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ**

(\*Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)  
e-mail: a-kazakova@inbox.ru

*Изучены возможные пути синтеза замещенных 4-(гем-дихлорциклопропил)-1,3-диоксоланов из промышленно доступных реагентов – 1,3-бутадиена и изопрена.*

**Ключевые слова:** эпексидирование, *гем*-дихлорциклопропаны, 1,3-диоксоланы, оксираны, дихлоркарбены, межфазный катализ

Замещенные *гем*-дихлорциклопропаны представляют значительный интерес как промежуточные продукты тонкого органического синтеза, растворители, компоненты лакокрасочных материалов и др. [1,2]. Подобными свойствами также обладают различные полифункциональные циклические ацетали [3,4]. Представляло интерес рассмотреть пути синтеза 1,3-диоксоланов, содержащих циклопропановый фрагмент.

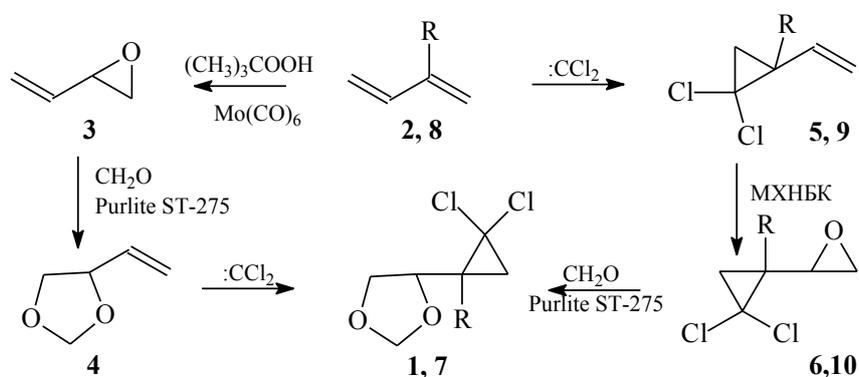
Мы изучили два возможных пути получения 4-(гем-дихлорциклопропил)-1,3-диоксолана **1**, исходя из дешевого и доступного 1,3-бутадиена **2** (схема 1).

Первое направление включает селективное эпексидирование **2** с образованием винилоксирана **3**, перевод последнего в 4-винил-1,3-диоксолан **4**, который дихлоркарбенируется в целевое соединение **1**.

Альтернативный способ включает на первой стадии монокарбенирование диена **2** до соответствующего винилпроизводного **5**. Последний переводится в соответствующий эпексид **6**, который в результате конденсации с формальдегидом дает целевой продукт **1**.

По первой схеме винилоксиран **3**, в соответствии с данными [5], получается с выходом 60-70% при моноэпексидировании диена **2** трет-бутилгидропероксидом в присутствии Mo(CO)<sub>6</sub>.

Дигалогенкарбенирование винилпроизводного **3** протекает крайне неселективно [6], поэтому мы перевели его с количественным выходом в 4-винил-1,3-диоксолан **4** конденсацией с формальдегидом. Дихлоркарбенирование полученного соединения **4** осуществили в условиях межфазного катализа [7] с выходом целевого соединения **1** 88-92%.



R = H (1, 2, 5, 6), CH<sub>3</sub> (7, 8, 9, 10).

Схема  
Scheme

В целом, по этой схеме выход целевого реагента **1** на взятый диен **2** составляет 78%.

По альтернативному варианту монокарбенирование диена **1**, как было установлено ранее [8], приводит к моно-*гем*-дихлорциклопропану **5** с выходом 92%. Последний нами был селективно окислен *мета*-хлорнадбензойной кислотой до 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксирана **6** с практически количественным выходом. Конденсация эпоксида **6** с формальдегидом позволила получить целевое соединение **1** с выходом не менее 95%.

Общий выход соединения **1** на диен **2** по второму методу составил 93%.

Дополнительным преимуществом второго способа является возможность получения из изопрена **8** 4-(*гем*-дихлор-1-метилциклопропил)-1,3-диоксолана **7** (схема 1). Образование целевого соединения **7** через эпоксидирование диена **8** крайне затруднительно, поскольку эта стадия протекает неселективно, и разделение образующихся по замещенной и незамещенной двойной связи изомерных эпоксидов достаточно сложно [5]. По выбранному нами способу выход соединения **7** на взятый изопрен **8** составил 90%.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (режим JMOD) регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (500.13 и 75.47 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт –  $\text{Me}_4\text{Si}$ . Хроматомаксспектры записывали на приборе «Focus» с масс-спектрометрическим детектором Finigan DSQ II (температура ионного источника 200°C, температура прямого ввода 50-270°C, скорость нагрева 10°C/мин, колонка Thermo TR-5MS 50 × 2,5·10<sup>-4</sup> м, расход гелия 0.7 мл/мин). ГЖХ-анализ выполняли на хроматографе Кристалл-2000М с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий, расход 1.5 л/ч, колонка длиной 2 м, с 5% SE-30 на носителе Chromaton N-AW.

Соединения 2-винил-*гем*-дихлорциклопропан **5** и 2-метил-2-винил-*гем*-дихлорциклопропан **9** синтезированы по известной методике [8].

**Методика получения 4-винил-1,3-диоксолана 4.** Смесь 0.125 моль винилоксирана **3**, 0.125 моль параформа, 22.5 мл воды, 1.9 г катализатора Purolite ST-275 интенсивно перемешивали при 80-85°C в течение 8 ч. Затем реакционную массу нейтрализовали 10%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , экстрагировали хлороформом, сушили над свежeproкаленным  $\text{MgSO}_4$  и подвергали атмосферной перегонке.

**4-Винил-1,3-диоксолан 4:** выход 98%,  $T_{\text{кип}}$  124°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.72-3.76 (м., 1H,  $\text{C}^5\text{H}_a$ ), 3.82-3.86 (м., 1H,  $\text{C}^5\text{H}_b$ ),

4.44-4.50 (м., 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 4.87 (д.д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}_a$ ,  $^4J$  2.8), 4.95 (д.д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}_b$ ,  $^4J$  5.8), 5.23 (д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}_a$ ,  $^3J$  10.4), 5.34 (д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}_b$ ,  $^3J$  17.1), 5.79-5.85 (д.д.д., 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ,  $^3J$  7.0,  $^3J$  10.4,  $^3J$  17.1). Масс-спектр  $m/e$ , ( $I_{\text{отн}}$ , %): 99  $\text{M}^+$  (100), 83 (38), 71 (54), 54 (25).

**Методика дихлоркарбенирования 4-винил-1,3-диоксолана 4.** К смеси 0.0025 моль 4-винил-1,3-диоксолана **4**, 7.5 мл хлороформа и 0.005 г межфазного катализатора Катамина АБ при нагревании до 40°C и интенсивном перемешивании прикапывали 8 г 50%-го раствора NaOH в течение 2 часов. Дополнительно реакционную массу перемешивали еще 20 часов. Затем реакционную смесь промывали водой, органический слой сушили над свежeproкаленным  $\text{CaCl}_2$ , растворитель упаривали, остаток перегоняли в вакууме.

**Смесь (4R)-4-[(1S)-2,2-дихлорциклопропил]-1,3-диоксолан 1a и (4R)-4-[(1R)-2,2-дихлорциклопропил]-1,3-диоксолан 1b:** выход 68% (соотношение **1a:1b** = 1:1),  $T_{\text{кип}}$  93°C (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.75-1.79 (м., 2H,  $\text{C}^3\text{H}_a$  (**1a**),  $\text{C}^3\text{H}_a$  (**1b**)), 1.82-1.87 (м., 2H,  $\text{C}^3\text{H}_b$  (**1a**),  $\text{C}^3\text{H}_b$  (**1b**)), 1.98-2.06 (д.д.д., 1H,  $\text{C}^1\text{H}$  (**1b**),  $^3J$  7.0), 2.45-2.54 (д.д.д., 1H,  $\text{C}^1\text{H}$  (**1a**),  $^3J$  5.8), 3.71-3.75 (м., 2H,  $\text{C}^5\text{H}_a$  (**1a**),  $\text{C}^5\text{H}_a$  (**1b**)), 3.81-3.87 (м., 2H,  $\text{C}^5\text{H}_b$  (**1a**),  $\text{C}^5\text{H}_b$  (**1b**)), 4.12 (д.д., 1H,  $\text{C}^4\text{H}$  (**1b**),  $^3J$  7.0), 4.35 (д.д., 1H,  $\text{C}^4\text{H}$  (**1a**),  $^3J$  5.8), 4.80 (д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}_a$  (**1b**),  $^2J$  2.7), 4.81 (д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}_a$  (**1a**),  $^2J$  2.7), 4.95 (д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}_b$  (**1b**),  $^2J$  2.7), 4.96 (д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}_b$  (**1b**),  $^2J$  2.7). Масс-спектр  $m/e$ , ( $I_{\text{отн}}$ , %) **1a**: 181/183/185  $\text{M}^+$  (15/9/1), 137 (64), 135 (100), 117 (27), 109 (34), 99 (60), 89 (76), 87 (28), 83 (26), 69 (43), 65(42), 53 (65). Масс-спектр  $m/e$ , ( $I_{\text{отн}}$ , %) **1b**: 181/183/185  $\text{M}^+$  (7/11/4), 137 (80), 135 (93), 117 (28), 109 (54), 99 (82), 89 (100), 87 (28), 83 (26), 69 (47), 65(67), 53 (78)

**Методика эпоксидирования замещенных гем-дихлорциклопропанов 5, 9.** Смесь 0.0022 моль 2-винил-*гем*-дихлорциклопропана **5** или 2-метил-2-винил-*гем*-дихлорциклопропана **9**, 0.0043 моль *мета*-хлорнадбензойной кислоты в 5 мл хлористого метилена интенсивно перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 24 ч. Дополнительно добавляли еще 0.0023 моль *мета*-хлорнадбензойной кислоты и перемешивали в течение 24 ч. По окончании реакции к смеси прибавляли хлористый метилен, промывали 10%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 10%-ным раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и водой. Экстракт сушили над свежeproкаленным  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , растворитель отгоняли на роторном испарителе, остаток перегоняли в вакууме.

**2-(2,2-Дихлорциклопропил)оксиран 6:** выход 98%,  $T_{\text{кип}}$  64°C (5 мм рт. ст.). Физико-хи-

мические константы, ЯМР- и масс-спектры соединения **6** соответствуют литературным данным [6].

**[2,2-Дихлор-1-метилциклопропил]оксиран 10**: выход 94%,  $T_{\text{кип}}$  63°C (5 мм рт.ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.29 (д., 1H,  $\text{C}^3\text{H}_a$ ,  $^2J$  7.6), 1.37 (с., 1H,  $\text{CH}_3$ ), 1.47 (д., 1H,  $\text{C}^3\text{H}_b$ ,  $^2J$  7.6), 2.52 (д.д., 1H,  $\text{C}^3\text{H}_a$ ,  $^2J$  2.4,  $^3J$  4.8), 2.67 (д.д., 1H,  $\text{C}^3\text{H}_b$ ,  $^2J$  2.4,  $^3J$  4.4), 2.85 (д.д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J$  4.4,  $^3J$  4.8). Масс-спектр  $m/e$ , ( $I_{\text{отн}}$ , %): 166/168/170  $\text{M}^{++}$  (0), 151 (1), 123/125/127 (19/13/3), 103 (46), 96 (62), 89 (53), 87 (38), 69 (17), 67 (99), 65 (100).

**Методика конденсации замещенных 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксиранов 6, 10 с формальдегидом.** Смесь 0.003 моль 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксирана **6**, или 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксирана **10**, 0.7 мл 1,4-диоксана, 0.003 моль параформа, 0.002 мл серной кислоты интенсивно перемешивали при 90–100°C течение 2 ч. Затем реакцию нейтрализовали 10%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , экстрагировали хлороформом, органический слой сушили над свежепрокаленным  $\text{MgSO}_4$ , растворитель упаривали. Остаток перегоняли в вакууме.

**4-(2,2-Дихлорциклопропил)-1,3-диоксолан 1**: выход 95%.

**4-(2,2-Дихлор-1-метилциклопропил)-1,3-диоксолан 7**: выход 90%,  $T_{\text{кип}}$  93°C (5 мм рт.ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.19 (д., 1H,  $\text{C}^3\text{H}_a$ ,  $^2J$  7.0), 1.23 (д., 1H,  $\text{C}^3\text{H}_b$ ,  $^2J$  7.0), 1.30 (с., 1H,  $\text{CH}_3$ ), 3.60 (д.д., 1H,  $\text{C}^5\text{H}_a$ ,  $^2J$  10.0,  $^3J$  5.2), 3.98 (д.д., 1H,  $\text{C}^5\text{H}_b$ ,  $^2J$  10.0,  $^3J$  5.9), 4.05 (м., 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 4.50 (д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}_a$ ,  $^2J$  3.5), 4.60 (д., 1H,  $\text{C}^2\text{H}_b$ ,  $^2J$  3.5).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fedoryński M. // Chem. Rev. 2003. V. 103. N 4. P. 1099–1132.
2. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Успехи химии *гем*-дихлорциклопропанов. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. 89 с.;  
Bogomazova A.A., Mikhaylova N.N., Zlotskiy S.S. Progress of chemistry of gem-dichlorocyclopropanes. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. 89 p.
3. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. М.: ВИНТИ. 1979. Т. 5. 280 с.;  
Rakhmankulov D.L., Karakhanov R.A., Zlotskiy S.S., Kantor E.A., Imashev U.B., Syrkin A.M. Results of science and technology. Technology of organic substances. M.: VINITI. 1979. V. 5. 280 p. (in Russian).
4. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Современная химия циклических ацеталей. Получение, реакции, свойства. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. 87 с.;  
Bogomazova A.A., Mikhaylova N.N., Zlotskiy S.S. Modern chemistry of cyclic acetals. Preparation, reactions, properties. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. 87 p.
5. Толстикова Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука. 1976. 200 с.;  
Tolstikova G.A. Hydroperoxide oxidation reaction. M.: Nauka. 1976. 200 p. (in Russian).
6. Маннафов Т.Г., Бердников Е.А., Самуилов Я.Д. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. № 3. С. 367–372;  
Mannafov T.G., Berdnikov E.A., Samuilov Ya.D. // Zhur. Org. Khimii. 2001. V. 37. N 3. P. 367–372 (in Russian).
7. Зефилов Н.С., Казимирчик И.В., Лукин К.Л. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука. 1985. 152 с.;  
Zefirov N.S., Kazimirchik I.V., Lukin K.L. Cycloaddition of dichlorocarbene to olefines. M.: Nauka. 1985. 152 p. (in Russian).
8. Брусенцова Е.А., Злотский С.С., Хамидуллина А.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 9. С. 106–107;  
Brusentsova E.A., Zlotskiy S.S., Khamidullina A.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 9. P. 106–107 (in Russian).

Кафедра общей и аналитической химии

П.А. Агатьев, А.В. Тарасов, Ю.А. Москвичев

СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ 3-МЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ  
И ЕЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА(Ярославский государственный технический университет)  
e-mail: pavelagatyev@yandex.ru

*При сульфохлорировании 3-метоксибензойной кислоты обнаружен факт селективного вступления сульфогруппы в орто-положение по отношению к карбоксильной группе. Последующим сульфохлорированием метилового эфира 3-метоксибензойной кислоты получен орто-сульфонилхлорид метилового эфира 3-метоксибензойной кислоты, который является удобным исходным продуктом для синтеза 5-метокси-1,2-бензизотиазол-3(2H)-он-1,1-диоксида.*

**Ключевые слова:** сульфохлорирование, производные 2-сульфобензойных кислот, ангидрид, сульфоамид, производные сахараина

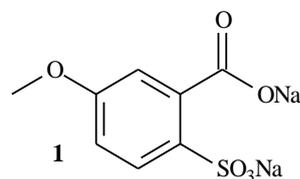
Сульфопроизводные 2-, 3-, и 4- бензойных кислот находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов, заменителей сахара, вспомогательных добавок при гальванопластике, гербицидных препаратов.

Значительный интерес представляют сульфопроизводные замещенных бензойных кислот, среди которых наиболее важны хлор- и метоксипроизводные. На их основе получают ряд лекарственных препаратов, обладающих широким спектром действия: препараты диуретического действия – фуросемид, буфенокс; препараты нейрорепитического действия, которые находят применение при лечении психотических расстройств – сульпирид, тиаприд, сультоприд [1].

Первой стадией получения большинства подобных соединений является реакция сульфохлорирования соответствующих исходных бензойных кислот. В случае замещенных бензойных кислот важную роль играет согласованность ориентирующего влияния карбоксильной группы и заместителей на место вступления сульфогруппы в ароматическое ядро. При сульфировании замещенных бензойных кислот, содержащих заместители первого рода в 2- и 4- положении, образуются ожидаемые 3-сульфонилхлориды с хорошим выходом [2].

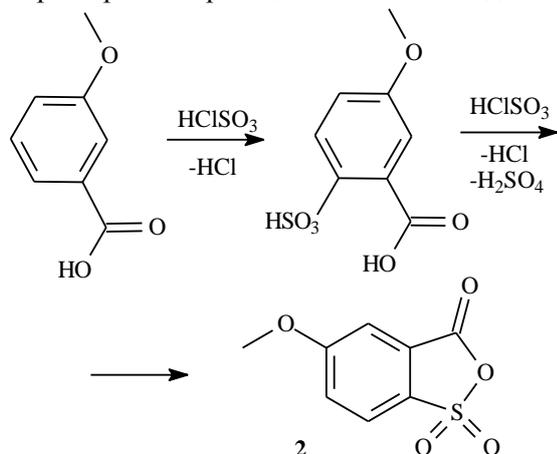
Нами было изучено сульфохлорирование ряда бензойных кислот, содержащих ориентант первого рода в 3-положении. В случае сульфохлорирования 3-метил и 3-галоген бензойных кислот образуется, как и следовало ожидать, смесь изомеров (что соответствует литературным данным) [2-4]. Неожиданные результаты были получены при сульфохлорировании 3-метокси- и 3,4-диметоксибензойных кислот. В продуктах реакции указанных соединений с хлорсульфоново́й кислотой сульфонилхлоридов обнаружено не было.

Выделение продуктов сульфохлорирования 3-метокси и 3,4-диметоксибензойных кислот, как и остальных сульфонилхлоридов, происходило по известной методике [2] выливанием реакционной смеси на лед для разложения избытка хлорсульфоново́й кислоты и предотвращения разогрева реакционной массы и гидролиза образующихся сульфонилхлоридов [2]. При сульфохлорировании 3-метоксибензойной кислоты после разложения реакционной массы и таяния льда вообще не было получено каких-либо водонерастворимых продуктов, а в случае 3,4-диметоксибензойной кислоты удавалось выделить лишь небольшое количество смолообразных веществ (от 5 до 10 % от массы исходной кислоты), извлечь из которых индивидуальные соединения не удалось. Образование только водорастворимых продуктов не укладывается в общую схему получения сульфонилхлоридов, поскольку последние практически нерастворимы в холодной воде. Анализ ЯМР  $^1\text{H}$  спектра нейтральной и упаренной водной фазы показал наличие в образующихся солях набора протонов, соответствующих соединению следующей структуры:



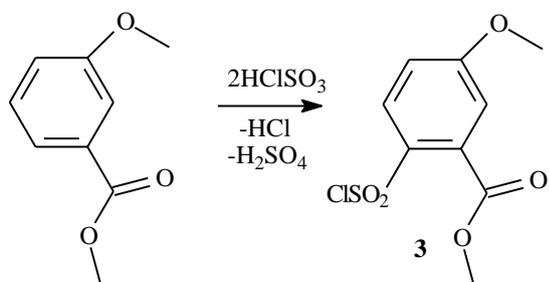
Таким образом, влияние сильной параориентирующей метоксильной группы приводит к селективному вступлению сульфогруппы в положение 2- к карбоксильной, что, вообще говоря, нехарактерно для производных бензойных кислот, особенно при наличии свободного 3- положения. Из образовавшейся на первой стадии сульфокислоты не образуется сульфонилхлорид, поскольку,

возможно, строение образующейся сульфокислоты способствует образованию не сульфонилхлорида, а смешанного циклического ангидрида, разлагающегося при обработке реакционной массы водой:



Известно, что аналогичный ангидрид незамещенной 2-сульфобензойной кислоты существует и достаточно устойчив [2]. В целях выделения ангидрида **2** до его разложения были изменены условия обработки реакционной массы (быстрое разложение холодной водой с последующим непрерывным фильтрованием). В этих условиях удалось выделить ангидрид **2** с выходом до 60 %.

В случае сульфохлорирования эфира 3-метоксибензойной кислоты происходит блокировка гидроксильного фрагмента карбоксильной группы, предотвращающая замыкание цикла и позволяющая получить целевой сульфонилхлорид **3** с выходом более 60 %:



Полученный сульфонилхлорид **3** является удобным исходным продуктом для получения производных 5-метоксизамещенного сахарина (1,2-бензизотиазол-3(2H)-он-1,1-диоксида), минуя обязательную в классическом методе стадию окисления [2]. Получение одного из возможных продуктов приведено на схеме.

Найденный метод введения сульфонилхлоридной группы в *орто*-положение к карбоксильной является весьма удобным и экологичным, так как позволяет уменьшить число стадий и количество кислых и минеральных стоков в сравнении с ранее известными методами, например, через диазотирование соответствующих аминов [2-4].

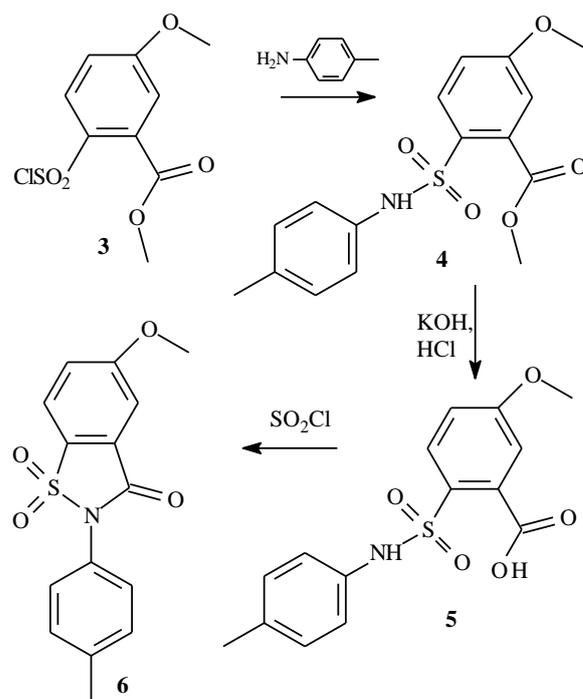


Схема  
Scheme

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировались на приборе «Bruker MSL-300» в 10 % растворе ДМСО- $d_6$  относительно внешнего стандарта гексадиметилдисилоксана.

**Общая методика сульфохлорирования (соединения **2** и **3**).** Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником. К 0,4 моль свежеперегнанной хлорсульфоновой кислоты постепенно прибавляли 0,1 моль исходного ароматического соединения при охлаждении. После полного растворения реагентов смесь нагревали до 55 °С в течение 1,5 ч. По истечении указанного времени выливали реакционную массу на лед. Выпавший осадок быстро отфильтровывали и промывали на фильтре до нейтральной среды.

**Натриевая соль 5-метокси-2-сульфобензойной кислоты **1**.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.74 д (1H), 7.21 с (1H), 7.05 д (1H), 3.83 с (3H).

**5-метокси-2,1-бензокситиол-3-он-1,1-диоксид **2**.** Выход 60 %. Т. пл. 68-71 °С.

**Метилловый эфир 2-хлорсульфонил-5-метоксibenзойной кислоты **3**.** Выход 74 %. Т. пл. 50-52 °С.

**Методика получения метилового эфира 5-метокси-2-[(4-метилфенил)сульфамоил] бензойной кислоты **4**.** 0,01 моль **3** нагревали с 0,025 моль амина в растворе ацетонитрила с последующим выделением полученных продуктов выливанием в воду и кристаллизацией из уксусной ки-

слоты. Выход 69 %. Т. пл. 80-82.5 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.д.): 9.60 с (1Н, NH), 7.69 д (1Н), 7.11 с + д (2Н), 6.95 м (4Н, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>), 3.78 с (6Н, СН<sub>3</sub>О), 2.23 с (3Н, СН<sub>3</sub>).

**Методика получения 5-метокси-2-[(4-метилфенил)сульфамойл] бензойной кислоты 5.** Смесь 0,01 моль 4 и 0,03 моль гидроксида калия, растворенную в воде, нагревали до 90 °С в течение одного часа. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и высаживали продукт соляной кислотой, затем подвергали кристаллизации из уксусной кислоты. Выход 89 %. Т. пл. 169-171 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.д.): 9.18 с (1Н, NH), 7.61 д (1Н), 7.15 с (1Н), 6.95 с + м (1Н + 4Н, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>), 3.81 с (3Н, СН<sub>3</sub>О), 2.22 с (3Н, СН<sub>3</sub>)

**Методика получения 5-метокси-2-(4-метилфенил)-1,2-бензотиазол-3(2Н)-она-1,1-диоксида 6.** К 0,01 моль 5 прибавляли 0,04 моль хлористого тионила. Температура процесса 70 °С, реакцию вели в течение часа. По истечении указанного времени реакционную массу упаривали от

избытка тионила. Продукт подвергали кристаллизации из уксусной кислоты. Выход 75 %. Т. пл. 218.5-219.5 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.д.): 8.20 д (1Н), 7.56 с + д (2Н), 7,25 м (4Н, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>), 3.98 с (3Н, СН<sub>3</sub>О), 2.41 с (3Н, СН<sub>3</sub>).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Машковский М.Д.** Лекарственные средства. Т. 2. М.: Изд-во «Новая волна». 2002. 608 с.;  
**Mashkovskiy M.D.** Medicines. V. 2. M.: Izd. «Nnovaya volna». 2002. 608 p. (in Russian).
2. **Сьютер Ч.** Химия органических соединений серы. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1951. Т. 3. 234 с.;  
**Suter C.** The organic chemistry of sulfur. M.: Izd. Inostr. Lit. 1951. 234 p. (in Russian).
3. **Бартон Д.** Общая органическая химия. Т. 5. Соединения фосфора и серы. М.: Химия. 1983. 720 с.;  
**Barton D.** General organic chemistry. V. 5. Phosphorus and sulphur compounds. M.: Khimiya. 1983. 720 p. (in Russian).
4. **Джилберт Э.Е.** Сульфирование органических соединений. М.: Химия. 1969. 416 с.;  
**Gilbert E.E.** Sulfonation of organic compounds. M.: Khimiya. 1969. 416 p. (in Russian).

Кафедра химической технологии органических веществ

УДК 543. 426:546:66

Л.А. Алакаева, А.К. Тхамоков

### ЭФИРЫ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ КАК НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ТЕРБИЙ

(Кабардино-Балкарский государственный университет)  
e-mail: Alakaeva\_L@mail.ru

*Путем синтеза получены эфиры производных сульфосалициловой кислоты, которые дают яркие люминесцентные реакции с ионами тербия. Подобраны оптимальные условия комплексообразования и предложены высокочувствительные методы определения тербия в различных объектах.*

**Ключевые слова:** производные сульфосалициловой кислоты, реагент, состав, люминесценция, тербий

Для люминесцентного определения тербия, европия, диспрозия и самария предложен ряд методов, основанных на образовании комплексных соединений с некоторыми органическими лигандами, в которых возбуждение РЗЭ происходит в результате внутримолекулярного переноса энергии от возбужденного триплетного состояния органической части молекулы к ионам лантанидов [1, 2]. Люминесцентные свойства комплексов тербия с сульфопроизводными фенолов и их использование в анализе были изучены ранее [3-5]. Как было установлено, при наличии сульфогруппы –

SO<sub>3</sub>H в молекуле фенола наблюдалось улучшение аналитических форм комплексов РЗЭ, т.е. увеличение растворимости, устойчивости комплексов и снижение предела обнаружения ионов РЗЭ.

Нами были синтезированы и предложены S-амиды сульфосалициловой кислоты (ССК) как новые люминесцентные реагенты на тербий [6-8]. Поэтому представляло интерес исследовать люминесцентные свойства РЗЭ с эфирами производных сульфосалициловой кислоты (ССК).

Для этого синтезированы производные сульфосалициловой кислоты (ССК): метилэтило-

вый эфир ССК (МЭЭССК), метилциклогексильный эфир ССК (МЦЭСК) и бутилметилловый эфир ССК (БМЭСК), с которыми тербий дает яркие люминесцентные реакции зеленого цвета. По результатам исследования было установлено, что наибольший интерес в анализе представляет тербий с МЭЭСК

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты и аппаратура.** Растворы хлоридов РЗЭ готовили из соответствующих химически чистых оксидов растворением в хлороводородной кислоте и удалением ее избытка путем выпаривания. Предварительно оксиды РЗЭ прокаливали в течение одного часа в муфельной печи при температуре 650-700°C и охлаждали в эксикаторе. Влажный остаток после удаления HCl растворяли в дистиллированной воде и разбавляли до необходимого объема, подкислив его до pH 3-4 для предупреждения гидролиза. Концентрация РЗЭ в исходных растворах была равной 1 мг/мл и  $1 \cdot 10^{-2}$  М. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных растворов. Концентрацию растворов хлоридов РЗЭ контролировали комплексонометрическим методом [9]. Растворы эфиров производных ССК ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) готовили растворением точной навески в этиловом спирте. Растворы с меньшей концентрацией готовили соответствующим разбавлением в этаноле. Для создания различных значений кислотности использовали растворы аммиака, хлороводородной кислоты, уротропина, гидроксидов калия и натрия квалификации «х.ч.» [10]. Регистрацию спектров люминесценции ионов РЗЭ проводили на спектрометре ДФС-24 с самописцем КСП-4. Исследуемые растворы в кварцевых кюветах 10×10 мм помещали в камеру с двумя отверстиями для прохождения возбуждающего и люминесцентного излучения. Люминесценцию возбуждали УФ-светом ртутной лампы СВД-120А, находящейся в осветителе ОИ-18, снабженном кварцевым конденсором и светофильтром УФС-1 или УФС-2. Приемником излучения служил фотоумножитель ФЭУ-79.

Спектры поглощения растворов реагентов и комплексов РЗЭ в интервале длин волн 220-800 нм регистрировали с помощью спектрофотометров СФ-26 и «Спекорд М-40».

Измерение pH растворов хлоридов РЗЭ, реагентов, комплексов проводили с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянными электродами, прокалброванными по стандартным буферным растворам.

**Методика работы.** В пробирки вместимостью 20 мл помещали раствор хлорида РЗЭ, необходимые количества реагентов, создавали необхо-

димые значения pH растворов, объем доводили до 10 мл и измеряли оптическую плотность ( $A$ ) в кювете с  $l = 10$  мм относительно раствора холостого опыта. Для измерения интенсивности люминесценции  $I_{\text{люм}}$  растворы комплексов готовили таким же образом. Для измерения интенсивности полос спектра люминесценции ионов РЗЭ в комплексах шкалу барабана длин волн устанавливали на 20-30 нм до положения максимума полосы люминесценции, открывали затвор перед осветителем и одновременно включали развертку длин волн и лентопротяжный механизм самописца. По окончании записи барабан шкалы длин волн возвращали в исходное положение и, таким образом, записывали спектры люминесценции растворов. Относительная интенсивность полос измерялась линейкой с миллиметровыми делениями. Основание начала и конца полосы люминесценции соединяли линией и из вершины пика опускали перпендикуляр до пересечения с этой линией.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении к раствору солей тербия растворов эфиров производных сульфосалициловой кислоты, установлении требуемого значения pH раствора и облучении УФ-светом наблюдается интенсивная люминесценция зеленого цвета, характерная для ионов тербия. На рис. 1 представлена запись наиболее интенсивной полосы спектра люминесценции комплекса с МЭЭСК тербия в интервале длин волн 480-570 нм. В полосе люминесценции раствора комплекса тербия с МЭЭСК наблюдаются два максимума: при  $\lambda = 546$  нм, соответствующий «сверхчувствительному переходу» (СЧП)  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , и при  $\lambda = 490$  нм, соответствующий магнитно-дипольному переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ . Величина соотношения интенсивностей полос ( $\eta$ ), соответствующих СЧП и магнитно-дипольному переходу, равна

$$\eta = \frac{I({}^5D_4 - {}^5F_5)}{I({}^5D_4 - {}^5F_4)} = 3,94.$$

Из литературы [2] величина соотношения ( $\eta$ ) для раствора хлорида тербия равна 3,02. Отсюда влияние поля лиганда на люминесцентные свойства тербия незначительно. Очевидно, увеличение интенсивности люминесценции тербия в комплексе с метилэтиловым эфиром сульфосалициловой кислоты обусловлено внутримолекулярной передачей энергии триплетного состояния лиганда на резонансный уровень иона лантанида.

Спектр поглощения комплекса тербия с МЭЭСК характеризуется интенсивной полосой в области 230-300 нм с максимумом при  $\lambda = 278$  нм и молярным коэффициентом поглощения  $\epsilon = 1,75 \cdot 10^5$ .

Раствор комплексобразующего вещества имеет сходную кривую поглощения, однако максимум светопоглощения раствором реагента – при  $\lambda = 263$  нм – смещен на 15 нм в сторону коротких волн и поглощение света меньше:  $\epsilon = 9,5 \cdot 10^4$  (рис. 2). Исходя из этого, можно предположить, что возбуждение люминесценции осуществляется, главным образом, группой линий спектра ртути с  $\lambda = 289,4$  нм и  $\lambda = 296,7$  нм. Поэтому для возбуждения люминесценции тербия в комплексе пригоден светофильтр УФС-1, пропускающий коротковолновые участки спектра.

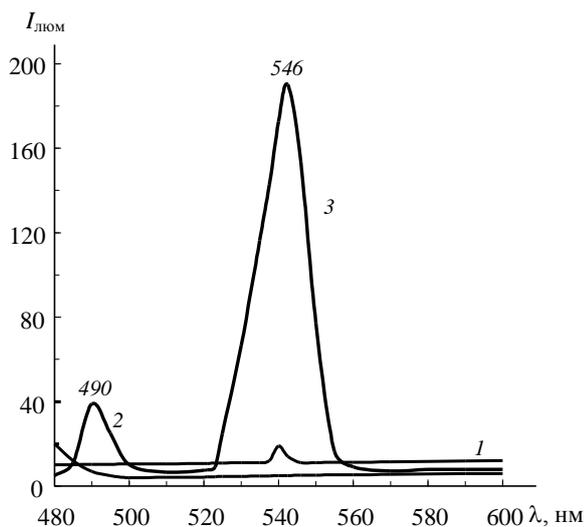


Рис. 1. Спектры люминесценции растворов тербия (1), МЭЭСК (2) и комплекса тербия с метиловым эфиром сульфосалициловой кислоты (3).  $C_{Tb} = C_{MЭЭСК} = 1 \cdot 10^{-3}$  М; pH 7,0;  $V = 10$  мл

Fig. 1. Luminescence spectra of terbium chloride solutions (1), methyl ester of sulfosalicylic acid (MESSA) (2) and a complex of Tb with MESSA (3).  $C_{Tb} = C_{MESSA} = 1 \cdot 10^{-3}$  M; pH 7.0;  $V = 10$  ml

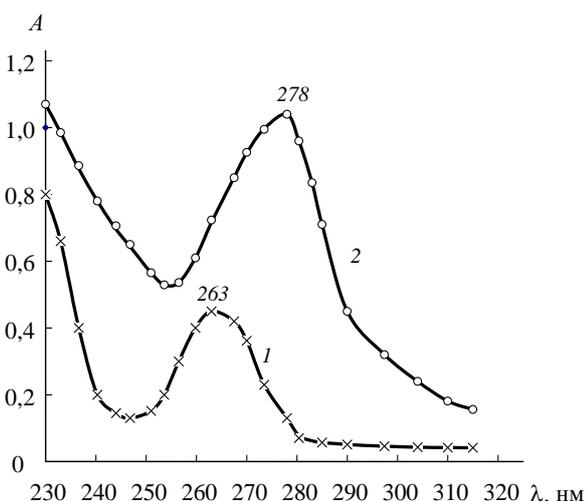


Рис. 2. Спектры поглощения растворов МЭЭСК (1) и комплекса тербия с МЭЭСК (2).  $C_{Tb} = C_{MЭЭСК} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; pH 7,0;  $l = 10$  мм

Fig. 2. Adsorption spectra of solutions of MESSA (1) and complexes of Tb with MESSA (2).  $C_{Tb} = C_{MESSA} = 1 \cdot 10^{-4}$  M, pH = 7.0;  $l = 10$  mm

Комплексы тербия с МЭЭСК максимально образуются в достаточно узком интервале pH 6,5-7,5 с максимумом при pH 7,0. Увеличение pH приводит к снижению  $I_{люм}$ , что, очевидно, связано с разрушением комплекса в щелочной среде или с процессами гашения, вызванными присутствием ионов гидроксила. Для 10 мл раствора, содержащего 1 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М Tb, оптимальным является добавление 1,5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора реагента.

Исследована зависимость интенсивности люминесценции растворов комплекса от времени стояния и облучения УФ-светом. В условиях эксперимента интенсивность свечения достигает максимума через 5 мин, затем остается постоянной в течение часа и дальше незначительно снижается в течение суток.

При облучении УФ-светом раствора комплекса Tb с МЭЭСК в первые 3 минуты незначительно снижается интенсивность свечения, затем она остается постоянной до 90 мин. В этом промежутке времени запись спектра люминесценции исследуемого раствора можно производить несколько раз.

Соотношение компонентов в комплексе изучено методами молярных отношений, изомолярных серий, ограниченно-логарифмическим и равно Tb: МЭЭСК = 1:1.

Линейная зависимость между  $I_{люм}$  и содержанием тербия наблюдается в интервале концентраций от 0,04 до 0,5 мкг Tb в 10 мл раствора.

Влияние других редкоземельных элементов на интенсивность люминесценции раствора комплекса тербия с МЭЭСК изучали при одинаковом количестве тербия  $1 \cdot 10^{-4}$  М и  $1 \cdot 10^{-3}$  М другого РЗЭ, взятого в виде хлорида. График зависимости  $I_{люм}$  от присутствия другого редкоземельного элемента имеет характерный вид линий с подъемами в начале и в конце, с резким пиком посередине (рис. 3).

Как видно из рис. 3, гадолиний снижает интенсивность люминесценции раствора тербия в комплексе с МЭЭСК на 20 %, лантан – на 40 %, иттрий – на 60 %, а остальные редкоземельные элементы, в том числе и лютеций, гасят люминесценцию тербия в комплексе с МЭЭСК в интервале 0-15% в разной степени.

Процесс тушения люминесценции тербия различными ионами РЗЭ можно объяснить следующим образом. При наличии ионов посторонних РЗЭ в общей молекуле смешанного комплекса часть энергии ионов тербия может передаваться им, а последние могут возвращать молекулу в основное состояние в результате безызлучательных переходов.

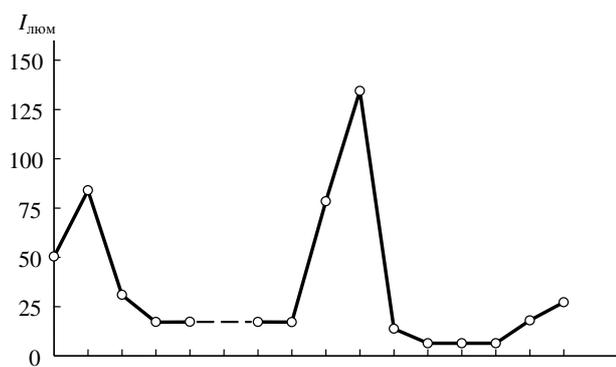


Рис. 3. Зависимость люминесценции комплекса Tb – МЭЭСК от присутствия других лантаноидов.  $C_{Tb} = 0,5 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $C_{\text{МЭЭСК}} = 3 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ;  $C_{PЗЭ} = 0,5 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ; pH 7,0;  $\lambda = 546 \text{ нм}$ ;  $t_{\text{ст}} = 10 \text{ мин}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$

Fig. 3. The dependence of Tb – MESSA complex luminescent on prence of other rare earth elements.  $C_{Tb} = 0.5 \text{ ml } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{MESSA}} = 0.5 \text{ ml } 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $C_{\text{MESSA}} = 3 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\lambda = 546 \text{ nm}$ ; pH 7.0;  $V = 10 \text{ ml}$

**Методика определения.** Для определения тербия в комплексе с МЭЭСК в оксидах лантана и гадолиния, значительно снижающих интенсивность люминесценции, готовят растворы, содержащие оксиды этих элементов и различные добавки тербия, прибавляют раствор реагента, создают оптимальное значение pH 7,0 и через 10-15 мин записывают спектр люминесценции на участке 530-560 нм с максимумом при  $\lambda=546 \text{ нм}$ . По величине пиков рассчитывают содержание тербия в оксидах РЗЭ. Определение тербия проводили также и в элементах тушителях при разбавлении их гадолинием.

#### Таблица

**Результаты определения тербия в комплексе с МЭЭСК в оксидах лантанидов (n = 5, P = 0,95)**  
**Table. Results of determining the terbium in complex with MESSA in lanthanide oxides (n = 5, P = 0.95)**

Оксиды	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , мкг		S <sub>r</sub>
	введено	найдено	
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	1,00	0,02
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	1,97	0,03
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	2,80	0,03
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	4,32	0,02

Для эксперимента брали соотношение РЗЭ:Gd = 1:1 в виде хлоридов, добавляли различные добавки соли тербия и далее поступали как описано выше. Содержание тербия находили по калибровочному графику и по методу добавок. В таблице представлены результаты определения тербия в смеси оксидов лантанидов. Предел обнаружения Tb в комплексе с МЭЭСК составляет  $n \cdot 10^{-10}$  -  $n \cdot 10^{-11}$  г/мл.

Кафедра неорганической и физической химии

Таким образом, новые синтезированные реагенты – эфиры производных сульфосалициловой кислоты дают высокочувствительные люминесцентные реакции на тербий.

Нижний предел обнаружения  $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-12}$  г/мл Tb в комплексах с эфирами производных сульфосалициловой кислоты

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полужков Н.С., Кононенко Л.И. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка. 1968. 170 с.; Poluektov N.S., Kononenko L.I. Spectrophotometric methods of determination of individual rare-earth elements. Kiev: Naukova dumka. 1968. 170 p. (in Russian).
2. Полужков Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.Л., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка. 1989. 255 с.; Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efyushina N.P., Belyukova S.V. Spectrophotometric and luminescent methods of determination of lanthanides. Kiev: Naukova dumka. 1989. 255 p. (in Russian).
3. Полужков Н.С., Алакаева Л.А., Тищенко М.А. // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 12. С. 2351; Poluektov N.S., Alakaeva L.A., Tishchenko M.A. // Zhurn. Analyt. Khimii. 1970. V. 25. N 12. P. 2351 (in Russian).
4. Полужков Н.С., Алакаева Л.А., Тищенко М.А. // Укр. хим. журн. 1972. Т. 38. № 2. С. 175; Poluektov N.S., Alakaeva L.A., Tishchenko M.A. // Ukr. Khim. Zhurnal. 1972. V. 38. N 2. P. 175 (in Russian).
5. Алакаева Л.А., Мешкова С.В., Калажкокова И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 11. С. 121; Alakaeva L.A., Meshkova S.V., Kalazhokova I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1987. V. 30. N 11. P. 121 (in Russian).
6. Алакаева Л.А., Калажкокова И.А., Науржанова Ф.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 2. С. 118-119; Alakaeva L.A., Kalazhokova I.A., Naurzhanova F.Kh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1991. V. 34. N 2. P. 118-119 (in Russian).
7. Алакаева Л.А., Науржанова Ф.Х., Гурдалиев Х.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. Вып. 10-12. С. 132; Alakaeva L.A., Naurzhanova F.Kh., Gurdaliev Kh.Kh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1994. V. 37. N 10-12. P. 132 (in Russian).
8. Алакаева Л.А., Науржанова Ф.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 141-145; Alakaeva L.A., Naurzhanova F.Kh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 141-145 (in Russian).
9. Лаур Р.С., Полужков Н.С. // Заводская лаборатория. 1959. Т. 25. № 4. С. 391; Lauer R.S., Poluektov N.S. // Zavodskaya Laboratoriya. 1959. V. 25. N 4. P. 391 (in Russian).
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1965. 390 с.; Lurie Yu.Yu. Handbook on analytical chemistry. M.: Khimiya. 1965. 390 p. (in Russian).

Е.Г. Хомутова, Е.В. Копылова

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ТЕСТ-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИРИДИЯ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФАРСАЗЕНА ПЕРИОДАТОМ КАЛИЯ**(Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)  
email: kopylova76@yandex.ru

*Предложен тест-метод определения иридия, основанный на проведении каталитической индикаторной реакции окисления сульфарсазена периодатом калия на бумажном носителе. Определение возможно в широком диапазоне концентраций иридия: от 0,2 до 2,0 мкг/мл. Предел обнаружения составляет 0,02 мкг/мл, погрешность не превышает  $S_r = 0,20$ . Правильность результатов методики подтверждена методом «введено-найдено».*

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

Каталитические методы анализа представляют большой интерес для определения малых концентраций иридия, так как они характеризуются высокой чувствительностью [1, 2]. Некоторые примеры каталитических реакций, проводимых на носителях в варианте тест-методов, приведены в книге Золотова Ю.А., Иванова В.М., Амелина В.Г. [3]. Примеры, относящиеся к платиновым металлам, среди них отсутствуют. В литературе известны тест-методы определения платиновых металлов, основанные на проведении некаталитических цветных реакций на твердых носителях [4, 5].

Исследовали проведение ряда индикаторных реакций, катализируемых редкими платиновыми металлами на твердых носителях, в основном, бумажных [6, 7]. В статье Тихоновой Л.П. [8] для селективного обнаружения до  $8 \cdot 10^{-5}$  мкг иридия тест-методом предложена реакция окисления ртути (I) церием (IV) в присутствии дифениламинсульфоната бария, катализируемая соединениями иридия (III, IV). Существенным недостатком этого тест-метода является то, что обнаружению и определению иридия мешает рутений в соотношении большем, чем 1:1.

Пределы обнаружения на уровне нанogramмовых количеств достигаются некаталитическими тест-методами только при концентрировании платиновых металлов. Тогда как тест-методы, основанные на каталитических реакциях, имеют возможность определения таких количеств аналита без концентрирования, что делает актуальной разработку тест-методов на основе каталитических реакций для предварительного внелабораторного скрининга различных объектов при решении вопроса о необходимости дальнейшего применения более точных методов анализа, например, экспресс-контроль технологических процессов и др.

В настоящей работе исследовано проведение индикаторной реакции окисления сульфарсазена периодатом калия на твердом носителе и предложен тест-метод на ее основе для определения иридия. Ранее эта индикаторная реакция применена для определения иридия в проточной системе в диапазоне концентраций 0,02-0,14 мкг/мл [9]; она обладает следующими преимуществами: селективностью; высокой чувствительностью и высокой каталитической активностью хлоридных комплексов иридия.

Последнее обстоятельство особенно важно, т.к. сокращает стадии подготовки проб к определению. При вскрытии природных и промышленных объектов, содержащих платиновые металлы, чаще всего получают растворы, содержащие комплексные хлориды иридия.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Реагенты, растворы и аппаратура.** Исходные  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворы иридия готовили по точной навеске из препарата гексохлороиридата(III) калия растворением в 2 М HCl. Рабочие растворы с концентрацией  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  М иридия получали последовательным разбавлением исходного универсальной буферной смесью pH 5,5 [10]. Использовали  $1,6 \cdot 10^{-2}$  М раствор  $KIO_4$  ("ч.д.а."),  $8,4 \cdot 10^{-4}$  М сульфарсазена ("ч.д.а."), воду дистиллированную. Аналитическим сигналом по методу фиксированного времени служило значение зонального коэффициента отражения после 3 мин выдержки с момента нанесения последнего реагента на тест-полоску. Измерения зонального коэффициента отражения проводили рефлектометром «Экотест-2040» по полосе поглощения сульфарсазена  $\lambda=440$  нм.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Индикаторная реакция окисления сульфарсазена периодатом, как показали наши исследова-

дования [9], вполне отвечает требованиям, предъявляемым к индикаторным реакциям, используемым в основе тест-методов:

- скорость реакции должна находиться в определенных пределах, удобных для аналитических целей. Скорость должна быть такой, чтобы видимые изменения тест-полоски можно было фиксировать за несколько минут;

- концентрация индикаторного вещества должна измеряться быстрым и простым способом, например оптическим, по отражению в видимой области спектра;

- изменения окраски должны быть контрастными;

- концентрация определяемого вещества во время проведения определения не должна существенно изменяться.

Разнообразие способов изготовления тест-устройств и определения концентрации с их помощью определяет необходимость их изучения для решения поставленной задачи определения иридия. Прежде всего, исследовали природу носителя и способ подготовки носителя к определению. В отношении природы носителей в литературе найден ряд предложений: фильтровальные и хроматографические целлюлозные бумаги, а также хроматографические пластины с различными сорбентами.

Авторы статьи [11] каталитическую реакцию при определении ванадия проводили на фильтровальной бумаге «Белая лента». В статьях [12, 13] при определении кобальта и меди использовали фильтровальную бумагу плотностью 75 г/м<sup>2</sup>. Авторы [14,15] использовали бумажный сорбент с привитыми диэтилентриаминтетраацетатными группами при определении марганца (II) для его концентрирования на сорбенте. В тех же работах использовали кремнезем Сорбтон-8 при определении марганца (II). При определении палладия сорбционно-каталитическим методом по реакции окисления хлорид-иона марганцем (III) в статье [16] использовали активные угли: азотсодержащий уголь СКН и его окисленные формы СКНО, антрациты для концентрирования палладия.

Л.П. Тихоновой с соотр. показано, что взаимодействие компонентов каталитических реакций с поверхностью зависит от материала твердого носителя, а именно: отсутствие взаимодействия (гидрофобные полимеры), необратимая сорбция (гели оксидов металлов), активное взаимодействие с функциональными группами поверхности (различные виды бумаг) [6].

С точки зрения возможности определения и достигаемых метрологических характеристик,

важное значение имеет способ подготовки носителя к определению. Были применены следующие способы: иммобилизация носителя, капельное нанесение реагентов [14, 15], пропитка погружением в раствор [11-13] с последующим высушиванием.

В перечисленных выше работах было установлено, что скорость реакции и равномерность окраски сильно зависит от порядка нанесения реагентов на бумагу. Изложенные в литературе способы нанесения определяемого элемента можно разделить на предварительное нанесение сорбцией, часто с концентрированием и нанесение на предварительно приготовленную тест-полосу капельным способом или погружением [11-15].

В данной работе в качестве носителей исследовали ряд материалов носителя: бумага «Белая лента», «Синяя лента», пластины для тонкослойной хроматографии «Сорбфил» (ПТСХ-П-А) и др. Сравнение проводили по значению погрешности (доверительного интервала) зонального коэффициента отражения, что отражает равномерность распределения растворов на носителе при определении иридия каталитическим тест-методом (табл. 1).

**Таблица 1**

**Погрешности значений зонального коэффициента отражения, получаемого на различных носителях при C(Ir)=1,04 мкг/мл, n=5, P=0,95**

**Table 1. Errors of values of zonal reflection coefficient obtained on different carriers at C (Ir) = 1.04 µg/ml, n = 5, P = 0.95**

Носитель	Способ нанесения реагентов			
	Капельный		Погружением в раствор	
	$R_{cp}$	$\delta$	$R_{cp}$	$\delta$
Белая лента	58,06	0,28	39,41	1,18
Синяя лента	76,91	0,17	77,06	0,27
ПТСХ-П-А	49,42	0,60	55,89	0,90

Из табл. 1 видно, что доверительный интервал результатов меньше с носителем «Синяя лента» при капельном нанесении реагентов. Кроме того, выбор оптимального варианта носителя проводили также по следующим характеристикам: устойчивость к реагентам индикаторной реакции, особенно к окислителю, стабильность градуировочной зависимости. По совокупности названных характеристик лучшим оказался носитель «Синяя лента». Установлено, что тест-полоски, на которых нанесены компоненты некаталитической реакции, хорошо хранятся и могут быть использованы через несколько месяцев.

Для проведения реакции на бумажных носителях условия проведения индикаторной реакции в растворе оказались непригодны, так как изменение окраски пятна выражено неявно. Важны-

ми критериями, по которым исследовали проведение реакции на носителе, были следующие: концентрации, объемы растворов реагентов и катализатора, а также последовательность их нанесения на бумагу. Исследования проведения индикаторной реакции на бумажных носителях позволили найти условия, в которых уменьшение интенсивности окраски сульфарсазена может быть зафиксировано фотометром отражения и использовано для определения концентрации катализатора.

Изменения окраски измеряли в сравнении с фоновым образцом, имеющим постоянную интенсивность окраски, которая дает наиболее контрастные изменения на исследуемых образцах. Нашли, что названным требованиям удовлетворяет фоновый образец, полученный нанесением на тест-полоску 0,1 мл  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствора сульфарсазена.

Для улучшения повторяемости аналитического сигнала перед нанесением последнего компонента тест-полоску сушили. После добавления последнего компонента (момент старта) интенсивность первоначальной окраски тест-полоски постепенно уменьшалась, и через 3 мин от момента старта ее фиксировали фотометром отражения.

При проведении каталитических реакций всегда имеет существенное значение последовательность взаимодействия реагентов, которая связана с порядком их смешения. Оптимальный порядок нанесения растворов на тест-полоску экспериментально установлен следующим: 1) буферный раствор, pH 5,5; 2) периодат калия; 3) сульфарсазен; 4) проба, содержащая иридий. Оптимальные концентрации растворов при объеме наносимого дозатором раствора 0,1 мл составили: буферный раствор, pH 5,5;  $1,6 \cdot 10^{-2}$  М периодата калия;  $8 \cdot 10^{-5}$  М сульфарсазена.

Градуировочная характеристика для определения иридия по каталитическому тест-методу, построенная в координатах: зональный коэффициент отражения – концентрация иридия, линейна в диапазоне концентраций: от 0,2 до 2,0 мкг/мл. Уравнение градуировочной зависимости  $y=6.35x + 72.6$  при коэффициенте корреляции  $R^2=0.998$ . Предел обнаружения составляет 0,02 мкг/мл, а предел определения – 0,2 мкг/мл. Во всем диапазоне определяемых содержаний погрешность не превышает  $S_r = 0,20$ .

Влияние элементов, обычно сопутствующих иридию в природных и промышленных материалах, оценивали по  $3s$ -критерию. Определению не мешают платиновые и цветные металлы, в избытках, приведенных в табл. 2. По сравнению с той же реакцией в растворах [9] селективность тест-метода меньше.

Правильность результатов подтверждена методом «введено-найдено» на модельных рас-

творах содержащих платиновые и цветные металлы в допустимых избытках (табл. 3).

Таблица 2

**Допустимые избытки сопутствующих элементов при определении иридия**

Table 2. Permissible excesses of accompanying elements at the iridium determination

Элемент	Допустимый избыток, М	Элемент	Допустимый избыток, М
Ru(III,IV)	10	Fe(III)	15
Rh(III)	10	Cu(II)	10
Os(IV, VIII)	10	Ni(II)	12
Pt(II)	10	Co(II)	10
Pd (II)	10		

Таблица 3

**Подтверждение правильности результатов определения иридия (мкг/мл) методом «введено-найдено» на модельных растворах, содержащих платиновые и цветные металлы (n = 5, P = 0.95)**

Table 3. Validation of results of iridium determination ( $\mu\text{g/ml}$ ) by the «introduced-found» method for the model solutions containing platinum and non-ferrous metals (n = 5, P = 0.95)

	Введено	Найдено
1	0,192	$0,202 \pm 0,011$
2	0,961	$0,962 \pm 0,003$
3	1,920	$1,930 \pm 0,009$

Экспресс-тесты пригодны для обнаружения и предварительной оценки содержания иридия в технологических растворах.

**Методика определения иридия.** Для изготовления тест-полос использовали фильтровальную бумагу «Синяя лента», предварительно обработанную 1 М HCl, промытую дистиллированной водой и высушенную. Бумагу нарезали в виде полос размером  $10,0 \times 250$  мм. Наносили растворы реагентов в объеме 0,1 мл дозатором в следующей последовательности: 1) буферный раствор, pH 5,5; 2) периодат калия; 3) сульфарсазен; 4) проба, содержащая иридий. В момент нанесения последнего раствора включали секундомер и через 3 мин регистрировали аналитический сигнал рефлектометром. Зональный коэффициент отражения измеряли по сравнению с фоновой тест-полоской. По градуировочной зависимости определяли концентрацию иридия в исследуемом растворе.

**ВЫВОДЫ**

Разработан тест-метод на бумажном носителе для определения микроколичеств иридия по индикаторной каталитической реакции окисления сульфарсазена периодатом калия на бумажном носителе, сопровождающейся изменением окраски. Показана эффективность каталитического

тест-определения в диапазоне от 0,2 до 2,0 мкг/мл иридия по зональному коэффициенту отражения. Использовали метод фиксированного времени. Предел обнаружения составляет 0,02 мкг/мл, погрешность не превышает  $S_r = 0,20$ . Тест-метод селективен: не мешают более, чем 10-кратные избытки других платиновых, цветных металлов и железа. Правильность результатов подтверждена методом «введено-найдено». Экспресс-тесты пригодны для обнаружения и предварительной оценки содержания иридия в хлоридных технологических растворах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Хомутова Е.Г., Останина О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 50-53;  
**Khomutova E.G., Ostanina O.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 50-53 (in Russian).
2. **Тихонова Л.П.** Каталитические кинетические методы. В кн. «Аналитическая химия металлов платиновой группы». / Под ред. Ю.А.Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. М.: Едиториал УРСС. 2003. 592 с.;  
**Tikhonova L.P.** Catalytic kinetic methods. The book of «Analytical chemistry of platinum group metals». / Ed.Yu.A. Zolotov, Yu.A. Zolotova, G.M. Varshal, V.M. Ivanov. M.: Editorial URSS. 2003. 592 p. (in Russian).
3. **Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.** Химические тест-методы. М.: Едиториал УРСС. 2002. 304 с.;  
**Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G.** Chemical Test-Methods. M.: Editorial URSS. 2002. 304 p. (in Russian).
4. **Чмиленко Ф. А., Худякова С. Н.** // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. Вып. 9. С. 928-923;  
**Chmilenko F.A., Khudyakova S.N.** // Zhurn. Analit. Khimii. 2010. V. 65. N 9. P. 928-923 (in Russian).
5. **Савин С.Б., Гурьева Р.Ф., Михайлова А.В.** // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. Вып. 3. С. 280-285;  
**Savin S.B., Gureva R.F., Mikhailova A.V.** // Zhurn. Analit. Khimii. 2000. V. 55. N 3. P. 280-285 (in Russian).
6. **Тихонова Л.П., Псарева Т.С., Сварковская И.П., Закутевский О.И., Шапошникова Т.А., Гоба В.Е., Кобулей О.П., Лысенко А.А.** // Химия, физика и технология поверхности. 2011. Т. 2(3). С. 300-307;  
**Tikhonova L.P., Psaryova T.S., Svarkovskaya I.P., Zakutevskiy O.I., Shaposhnikova T.A., Goba V.E., Kobuleiy O.P., Lysenko A.A.** // Khimiya, Physika, I Tekhnologiya poverkhnosti. 2011. V. 2(3). P. 300-307 (in Russian).
7. **Хомутова Е.Г., Рысев А.П., Федорина Л.И.** Экспресс-тесты для определения родия и рутения на основании каталитических реакций. // Сб. Тест-методы химического анализа. М. 2001. С. 26.;  
**Khomutova E.G., Rysev A.P., Fedorina L.I.** Rapid tests for the determination of rhodium and ruthenium based on catalytic reactions. // Coll. Test methods for chemical analysis. M. 2001. P. 26 (in Russian).
8. **Тихонова Л.Н., Прохоренко Е.В., Росоха С.В., Бакай Э.А.** // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. Вып. 2. С. 171-173;  
**Tikhonova L.N., Prokhorenko E.V., Rosokha S.V., Bakaiy E.A.** // Zhurn. Analit. Khimii. 1999. V. 54. N 2. P. 171-173 (in Russian).
9. **Хомутова Е. Г., Федорина Л. И., Рысев А. П.** // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. Вып. 12. С. 1291-1293;  
**Khomutova E.G., Fedorina L.I., Rysev A.P.** // Zhurn. Analit. Khimii. 2003. V. 58. N 12. P. 1291-1293 (in Russian).
10. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.;  
**Lurie Yu.Yu.** Handbook on Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
11. **Тихонова Л.П., Сварковская И.П., Хаврюченко В.Д., Лысенко А.А.** // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. Вып. 1. С. 23-31;  
**Tikhonova L.N., Svarkovskaya I.P., Khavryuchenko V.D., Lysenko A.A.** // Zhurn. Analit. Khimii. 2009. V. 64. N 1. P. 23-31 (in Russian).
12. **Темердашев З.А., Починок Т.Б., Сильченко О.В.** // Завод. лаборатория. 2006. Т. 72. Вып. 12. С. 5-8;  
**Temerdashev Z.A., Pochinok T.B., Silchenko O.B.** // Zavodskaya Laboratoriya. 2006. V. 72. N 12. P. 5-8 (in Russian).
13. **Починок Т.Б., Сынкova Т.В., Шеховцева Т.Н., Темердашев З.А.** // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. Вып. 2. С. 204-206;  
**Pochinok T.B., Synkova T.V., Shekhovtseva T.N., Temerdashev Z.A.** // Zhurn. Analit. Khimii. 2007. V. 62. N 2. P. 204-206 (in Russian).
14. **Кирющенко Е.Н.** Каталитические и сорбционно-каталитические методы определения металлов с использованием реакции окисления 3,3'.5.5'-тетраметилбензидина периодатом. Автореф. дис. ... к.х.н. М.: МГУ им. М.В.Ломоносова. 2005. 161 с.;  
**Kiryushchenko E.N.** Catalytic and sorption-catalytic methods for the determination of metals using oxidation of 3,3'.5.5'-tetramethylbenzidine with periodate. Extended abstract of candidate dissertation for degree on chemical sciences. M.: Moscow State University. University. 2005. 161 p. (in Russian).
15. **Стоян Т.А.** Сорбционно-каталитический метод определения ионов металлов. Автореф. дис. ... к.х.н. М.: МГУ им. М.В.Ломоносова. 2001. 183 с.;  
**Stoyan T.A.** Sorption-catalytic method for the determination of metal ions. Extended abstract of candidate dissertation for degree on chemical sciences. M.: Moscow State University. University.. 2001. 183 p. (in Russian).
16. **Тихонова Л.П., Сварковская И.П., Тарасенко Ю.А., Любчик С.Б., Фонсека И.** // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. Вып. 1. С. 61-66;  
**Tikhonova L.P., Svarkovskaya I.P., Tarasenko Yu.A., Lyubchik S.B., Fonseca I.** // Metody i obekty khimicheskogo analiza. 2006. V. 1. P. 61-66 (in Russian).

Кафедра стандартизации и менеджмента качества

О.С. Кундий, А.М. Зайчиков

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АПРОТОННЫХ АМИДОВ

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

*Рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов апротонных амидов, из которых установлены закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода – амид с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов третичных амидов, включая гексаметилфосфортриамид. Экстремальный вид концентрационных зависимостей энтальпий сольватации благородных газов в смесях воды с апротонными амидами обусловлен разрушением сетки Н-связей воды с образованием в этой области составов наиболее плотно упакованных растворов.*

**Ключевые слова:** внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, термодинамические и структурные характеристики водных растворов, вода, апротонные амиды

Третичные амиды алифатических карбоновых кислот и гексаметилфосфортриамид (ГМФТА) по целому ряду свойств занимают исключительное положение среди апротонных растворителей и находят широкое применение в органической химии и промышленности. Однако физико-химическая изученность их водных смесей остается достаточно низкой, а выявление и использование термодинамических характеристик, которые эффективно отражают параметры межмолекулярных взаимодействий и структурные изменения в таких растворах, до сих пор представляет важную задачу химии растворов. В этой связи представляется актуальным на основе внутреннего давления рассчитать термодинамические свойства исследуемых смесей во всей области их составов для выявления особенностей их структурной организации. В этой статье продолжен анализ термодинамических характеристик исследуемых растворов апротонных амидов, рассчитанных с привлечением объемных свойств из ранее полученных нами экспериментальных данных по их плотности [1].

Внутреннее давление редко используется для анализа структурных свойств растворов. Величина  $p_{int}$  характеризует изменение внутренней энергии раствора в процессе небольшого изотермического расширения [2, 3] и может быть рассчитана из соотношения (1):

$$p_{int} = -(\partial U/\partial V)_T = p - T(\partial p/\partial T)_V \approx -T\alpha/\beta_T, \quad (1)$$

где  $V$  – объем,  $\alpha$  и  $\beta_T$  – коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной  $p$

(атмосферное давление) в соотношении (1) представляется допустимым, поскольку дает погрешность в расчет  $p_{int}$  менее 0,1% [4]. Коэффициенты термического расширения и изотермической сжимаемости при наличии данных по физико-химическим свойствам растворов можно вычислить из уравнений (2) и (3):

$$\alpha = 1/V \cdot (\partial V/\partial T)_p, \quad (2)$$

$$\beta_T = 1/(u^2 \cdot \rho) + \alpha^2 \cdot V \cdot T/C_p, \quad (3)$$

где  $u$  – скорость ультразвука,  $\rho$  – плотность и  $C_p$  – теплоемкость бинарных систем.

В [5] показано, что внутреннее давление  $p_{int}$  и его температурный коэффициент оказались весьма чувствительными к структурной организации водных растворов. Однако отмечено, что, хотя температурный коэффициент внутреннего давления позволяет различать жидкости с разной молекулярной ассоциацией (с участием Н-связей и без их участия), его использование для изучения надмолекулярной организации жидких систем затруднено из-за неоднозначной связи этого параметра со структурой жидкости и ее состоянием. Проведенный в работе [6] подробный анализ модели [3] указывает на правомерность ее применения для получения достоверной информации о природе межмолекулярных взаимодействий и структурных изменениях в растворителях различного химического строения.

Полученные нами концентрационные зависимости внутреннего давления водных растворов диметилформамида (ДМФА) [7], диметилацетамида (ДМАА) [8] и ГМФТА [9] имеют однотипный характер, причем с ростом молярного

объема амидов экстремумы функций  $p_{int}(X)$  сдвигаются в сторону чистой воды (рис. 1). При этом расширяется область составов, для которой характерна амидоподобная структурная организация растворов. На то же указывает изменение энтропии растворов в процессе изотермического расширения [4], которое рассчитывалось из соотношения (4):

$$(\partial S/\partial V)_T = \alpha / \beta_T \quad (4)$$

В водных растворах амидов эти энтропийные характеристики имеют экстремумы, соответствующие минимуму свободного объема или максимальной упаковке растворов. Говоря иначе, эти составы отражают концентрации растворов, при которых энтропия и, следовательно, упорядоченность водных систем наиболее чувствительна к изотермическому расширению. С другой стороны, установлено, что, например, в системе вода – ДМФА координаты экстремума этой функции соответствуют концентрации, при которой разрушается сетка водородных связей воды [10]. В этой связи представляет интерес выявить термодинамические характеристики, которые указывали бы на структурные изменения в исследуемых смесях.

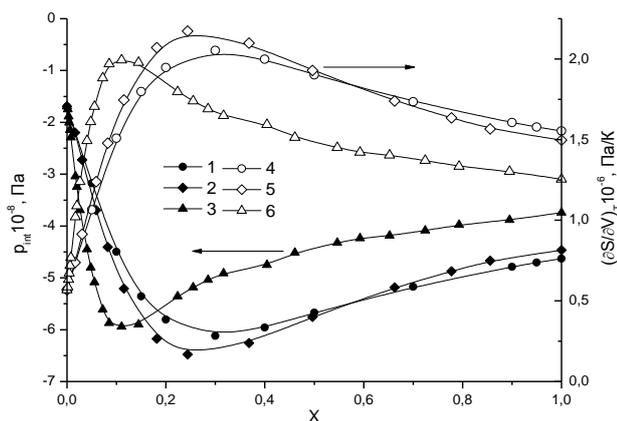


Рис. 1. Концентрационные зависимости внутреннего давления (1-3) и производной энтропии по объему (4-6) в смесях воды с ДМФА (1, 4), диметилацетамидом (2, 5) и гексаметилфосфортриамидом (3, 6) при 298,15 К (X - здесь и далее мольная доля амида)

Fig. 1. Concentration dependence of the internal pressure (1-3) and derivative of entropy on volume (4-6) in aqueous mixtures with dimethylformamide (1, 4), dimethylacetamide (2, 5) and hexamethylphosphoric triamide (3, 6) at 298,15 K (X - molar fraction of amides)

Очевидно, что более корректно для анализа свойств растворов, также как и в случае индивидуальных растворителей, использовать не внутреннее давление, являющееся удельной величиной, а его мольное значение, отражающее изменение неспецифических взаимодействий с ростом концентрации одного из компонентов. В рамках модели [3] неспецифическая составляющая  $U_{nsp}$

полной энергии межмолекулярного взаимодействия  $U_{tot}$  в одном моле раствора оценивается из (5):

$$U_{nsp} = p_{int} V_m, \quad (5)$$

а соответствующая специфическая составляющая рассчитывается из (6):

$$U_{sp} = U_{tot} - U_{nsp} = -\Delta_v H + RT + TV_m \delta/V_T \quad (6)$$

Энтальпия испарения растворов вычисляется из соотношения (7):

$$\Delta H_v = [(1-X)\Delta_v H^1 + X\Delta_v H^2] - H^E, \quad (7)$$

где  $\Delta_v H^1$  и  $\Delta_v H^2$  – энтальпии испарения компонентов растворов, а  $H^E$  – их энтальпии смешения.

В водных растворах апротонных амидов при повышении их концентрации абсолютная величина специфической составляющей существенно уменьшается, поскольку добавки этих амидов интенсивно разрушают структуру воды [10]. При этом в водных растворах ГМФТА этот эффект выражен сильнее (рис. 2). Разрушение водородных связей в воде сопровождается значительным ростом величин  $|U_{nsp}|$  в водных смесях апротонных амидов. Обращает на себя внимание то, что в области растворов с высоким содержанием амидов зависимости  $U_{nsp}(X)$  в водных смесях изменяются аддитивно. В ДМАА и ДМФА ( $X = 1.0$ ) водородные связи отсутствуют, однако имеются сильные диполь-дипольные взаимодействия. Вклад взаимодействий этого типа, оцененный в рамках модели [3], отлично согласуется с данными компьютерного моделирования при 298,15 К [11] и составляет в этих растворителях  $\sim -10$  кДж/моль (рис. 2).

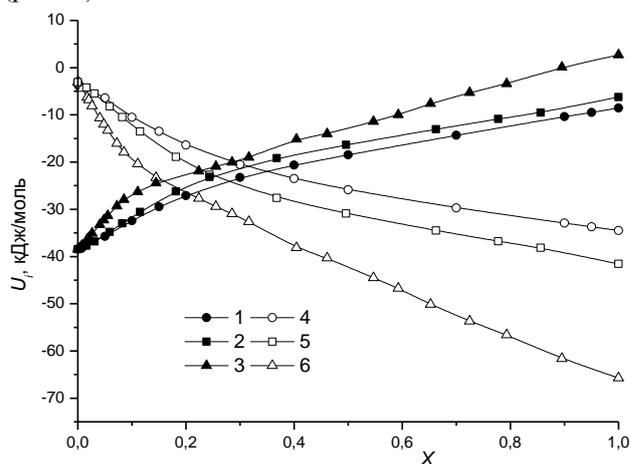


Рис. 2. Вклады  $U_{sp}$  (1-3) и  $U_{nsp}$  (4-6) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий в системе вода – ДМФА (1, 4), вода – диметилацетамид (2, 5), вода – гексаметилфосфортриамид (3, 6) при 298,15 К

Fig. 2. Contributions of  $U_{sp}$  (1-3) and  $U_{nsp}$  (4-6) to total energy of intermolecular interactions in water – dimethylformamide (1, 4), water – dimethylacetamide (2, 5), water – hexamethylphosphoric triamide (3, 6) system at 298,15 K

Нами из данных по  $U_{nsp}(X)$  и  $U_{sp}(X)$  определены соответствующие количественные вклады

в  $H^E$ , обусловленные неспецифическими взаимодействиями, в исследуемых системах [12]. Оказалось, что во всех водных смесях экзотермичность смешения обусловлена неспецифическими взаимодействиями, а эндозффект от разрыва водородных связей в воде и распада диполь-дипольных димеров амидов не компенсируется экзотермическим эффектом от специфических гетерокомпонентных взаимодействий. В этой связи представляется важным провести сравнение данных по вкладам  $H_{nsp}^E$  в водных и неводных смесях, представленных выше, с избыточными коэффициентами упаковки ( $y^E$ ), предложенными в работе [13] в качестве характеристики структурных изменений в растворах, не связанными с образованием гетерокомпонентных ассоциатов.

В соответствии с определением, коэффициент упаковки  $y$  рассчитывается из соотношения физического объема одного моля молекул растворителя ( $V_0$ ) к его мольному объему ( $V_m$ ):

$$y = V_0/V_m = pN_A u^3/6V_m \quad (8)$$

Здесь  $u$  – диаметр молекулы растворителя, а  $N_A$  – число Авогадро. Известно несколько методов расчета коэффициента  $y$ . Например, для апротонных дипольных растворителей он рассчитывался в рамках теории масштабных частиц из данных по коэффициентам изотермической сжимаемости. Идеальный коэффициент упаковки в бинарной системе в работе [13] предложено рассчитывать из объемных долей ( $\phi$ ) и коэффициентов упаковки компонентов смесей:

$$y^{id} = \phi_1 y_1 + \phi_2 y_2, \quad (9)$$

а отклонение коэффициента  $y$  от вычисленного из аддитивной зависимости можно рассчитать из данных по избыточным объемным свойствам смесей:

$$y^E = y - y^{id} = -y^{id} V_m^E/V_m \quad (10)$$

Как видно из этого соотношения, полученного в работе [13], объемные свойства смесей определяются геометрическим упаковочным эффектом.

На рис. 3 представлены избыточные коэффициенты упаковки в водно-амидных системах, а также взятые с обратным знаком вклады  $H_{nsp}^E$ . Отличная корреляция этих параметров во всей области составов указывает на то, что избыточный коэффициент упаковки является доминирующим фактором, который определяет величину вкладов  $H_{nsp}^E$ . Величины избыточных коэффициентов упаковки также как и абсолютные значения неспецифических вкладов возрастают от чистой воды до концентрации амидов, при которой разрушается сетка Н-связей воды [10]. Одним из последствий разрушения сетки является увеличение компактности системы (рост  $y^E$ ), что определяется малыми размерами молекулы воды. Корреляция

энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода – амид с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов вторичных и третичных амидов, включая гексаметилфосфортриамид.

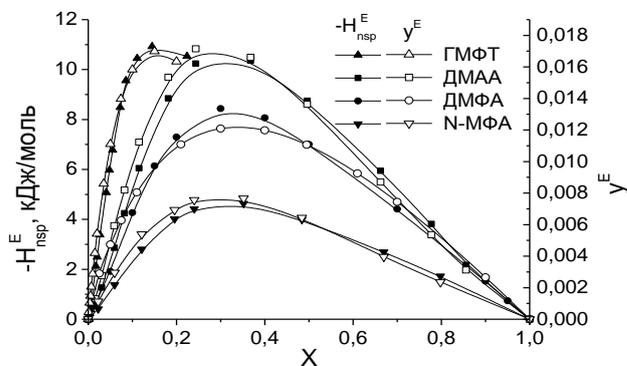


Рис. 3. Зависимости избыточных коэффициентов упаковки и вкладов ( $-H_{nsp}^E$ ) от состава водно-амидных систем при 298,15 К (N-МФА – N-метилформамид)

Fig. 3. Dependence of excess coefficients of pack and contribution ( $-H_{nsp}^E$ ) on composition of water amide systems at 298.15 K (N-MFA-N-methylformamide)

Проверка установленных закономерностей изменения термодинамических и структурных свойств исследуемых растворов проведена путем расчета термодинамических характеристик сольватации аргона в системе вода – ДМФА. Для этого использовались экспериментальные данные по растворимости аргона из работы [13]. Как известно [14], энтальпия сольватации ( $\Delta H_{sol}^0$ ) целиком определяется суммой вкладов от взаимодействия растворенных частиц с молекулами окружающего растворителя ( $\Delta E_{int}$ ) и вклада от реорганизации растворителя ( $\Delta E_r$ ), вызванного растворенным веществом:

$$\Delta H_{sol}^0 = \Delta E_{int} + \Delta E_r \quad (11)$$

Способ оценки реорганизационного вклада показан в работе [14]:

$$\Delta E_r = T \cdot \Delta V_s^* \alpha/\beta_T, \quad (12)$$

где  $\Delta V_s^*$  – парциальный молярный объем растворенного газа. Величины  $\Delta V_s^*$  для аргона в водных и ацетонитрильных растворах ДМФА оценивались с помощью теории масштабных частиц [15]. Показано, что энтальпийный и энтропийный реорганизационные вклады точно компенсируют друг друга [15].

На рис. 4 представлены термодинамические функции сольватации аргона в системе вода – ДМФА. Экзотермичность энтальпии сольватации аргона в растворах с низким содержанием ДМФА в воде обусловлена соотношением:  $|\Delta E_{reorg}| < |\Delta E_{int}|$ . Это указывает на то, что экзотермичность

сольватации неполярных неэлектролитов в воде при комнатных температурах обусловлена ван-дер-ваальсовым взаимодействием растворенное вещество – вода, а не усилением взаимодействия молекул воды друг с другом. При  $X > 0,17$  в растворах ДМФА сольватация аргона протекает уже эндотермично, вследствие  $|\Delta E_{\text{reorg}}| > |\Delta E_{\text{int}}|$ . Легко заметить, что вид функций  $\Delta H_{\text{sol}}^0(X)$  определяется видом зависимостей  $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$ . В свою очередь, ход зависимостей  $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$  определяется, главным образом, видом функций  $T\alpha/\beta_T(X)$  или  $-p_{\text{int}}(X)$ , поскольку, как показали расчеты,  $V_s$  с ростом  $X$  изменяется незначительно. Поэтому представляется достаточно очевидным, что экстремальный вид функции  $\Delta H_{\text{sol}}^0(X)$  в системе вода – ДМФА, обусловлен наличием максимума на концентрационной зависимости  $-p_{\text{int}}$  при  $X = 0,3$ . Причина этого видится в том, что с добавлением ДМФА к воде начинается разрушение ее сетки Н-связей, которое завершается при содержании ДМФА в растворе  $X \sim 0.3$ . Наименьшая величина  $\Delta E_{\text{reorg}}$  в воде по сравнению с другими неэлектролитами обусловлена исключительной лабильностью сетки Н-связей воды. Разрушение сетки Н-связей воды при добавлении к ней ДМФА или других апротонных амидов, как показано выше, приводит к тому, что параметры  $y^E$  и  $H_{\text{nsr}}^E$  достигают своих максимальных значений при концентрации неэлектролита, соответствующей разрушению единой водной сетки Н-связей.

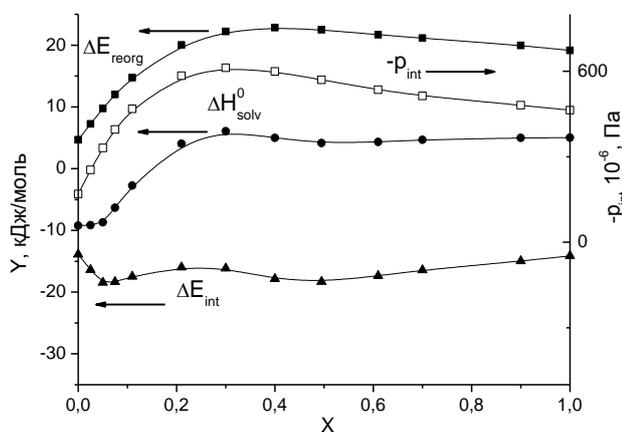


Рис. 4. Концентрационные зависимости вкладов реорганизации и взаимодействия в энтальпии сольватации аргона ( $\Delta H_{\text{sol}}^0$ ) в водных растворах ДМФА при 298, 15 К (темные символы; светлые символы – функция  $-p_{\text{int}}(X)$ )  
 Fig. 4. Concentration dependence of contributions of reorganization (1) and interaction (2) to argon solvation enthalpy  $\Delta H_{\text{sol}}^0$  (3) and  $p_{\text{int}}$  (4) in the dimethylformamide aqueous solutions at 298, 15 K.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, в представленной работе рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов апротонных амидов, которые

позволили выявить закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. С увеличением мольного объема амиды действуют разрушающе на сетку Н-связей воды при меньших концентрациях. Одним из последствий разрушения сетки Н-связей воды при добавлении к ней амидов является увеличение компактности (рост  $y^E$ ) систем вода – апротонный амид в области растворов с их низким содержанием, что во многом определяется малыми размерами ее молекулы. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода – амид с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов вторичных и третичных амидов, включая гексаметилфосфортриамид. Малая величина реорганизационных вкладов в воде компенсирует более слабое взаимодействие с ней амидов, что в итоге приводит к наиболее экзотермичным энтальпиям гидратации. Экстремальный вид концентрационных зависимостей энтальпий сольватации в смесях воды с апротонными амидами обусловлен разрушением сетки Н-связей воды с образованием в этой области составов наиболее плотно упакованных растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кундий О.С., Железняк Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 70-73;  
 Kyndiy O.S., Zheleznyak N.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 12. P. 70-73 (in Russian).
2. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 6. С. 1016-1018;  
 Kartsev V.N., Rodnikova M.N., Barthel Y., Shtykov S.N. // Zhurn. Phys. Khimii. 2002. V. 76. N 6. P. 1016-1018 (in Russian).
3. Dack M.R.J. // Chem. Soc. Rev. 1975. V. 4. N 1. P. 211-229.
4. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия. 1989. 324 с.;  
 Kessler Yu.M., Zaiyev A.L. Solvophobic effects. L.: Khimiya. 1989. 324 p. (in Russian).
5. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структурн. химии. 2004. Т. 45. № 1. С. 99-105;  
 Kartsev V.N., Rodnikova M.N., Shtykov S.N. // Zhurn. Strukturn. Khimii. 2004. V. 45. N 1. P. 99-105 (in Russian).
6. Колкер А.М., Королев В.П., Батов Д.В. // Журн. структурн. химии. 2005. Т. 46. № 5. С. 959-962;  
 Kolker A.M., Korolev V.P., Batov D.V. // Zhurn. Strukturn. Khimii. 2005. V. 46. N 5. P. 959-962 (in Russian).
7. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структурн. химии. 2008. Т. 49. № 2. С. 298-308;  
 Zaiyichikov A.M., Krest'yaninov M.A. // Zhurn. Strukturn. Khimii. 2008. V. 49. N 2. P. 298-30 (in Russian).
8. Зайчиков А.М. // Журн. структурн. химии. 2006. Т. 47. Прилож. С. 77-84;  
 Zaiyichikov A. M. // Zhurn. Strukturn. Khimii. 2006. T. 47. Supplement. P. 77-84 (in Russian).

9. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структурн. химии. 2009. Т. 50. № 4. С. 676-684;  
Zaiychikov A.M., Krest'yaninov M.A. // Zhurn. Strukturn. Khimii. 2009. V. 50. N 4. P. 676-684 (in Russian).
10. Бушуев Ю.Г., Королев В.П. Концентрированные и насыщенные растворы. / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука. 2003. С. 255–313;  
Bushuev Yu.G., Korolev V.P. The concentrated and saturated solutions. / Ed. A.M. Kutepov. M: Nauka. 2003. P. 255 – 313 (in Russian).
11. Xie W., Pu J., MacKerell A.D., Gao J. // J. Chem. Theory Comput. 2007. V. 3. N 6. P. 1878-1889.
12. Зайчиков А.М. // Журн. структурн. химии. 2012. Т. 53. № 5. С. 904-911;  
Zaiychikov A.M. // Zhurn. Strukturn. Khimii. 2012. V. 53. N 5. P. 904-911 (in Russian).
13. Савельев В.И. Особенности гетерофункциональных межмолекулярных взаимодействий в водных растворах гексаметилфосфотриамида (ГМФТ), диметилформамида (ДМФА), 1,4-диоксана (1,4-Д) и формамида (ФА). Автореф. дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2000. 18 с.;  
Savel'ev V.I. Extended abstract of candidate dissertation for chemical science. Ivanovo: ISUCT. 2000. P. 18 (in Russian).
14. Ben-Amotz D., Raineri F.O., Stell G. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. N 14. P. 6866-6878.
15. Lee B. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. N 1. P. 112-118.

Кафедра неорганической химии

УДК 544.41:544.344

Ю.Е. Романенко, А.А. Комаров, М.А. Буданов, О.В. Лефедова

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОГРУППЫ

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

*Изучена кинетика жидкофазной гидрогенизации продуктов неполного восстановления нитрогруппы в водных растворах 2-пропанола различного состава на скелетном никеле. Предложено кинетическое описание процесса жидкофазной гидрогенизации фенолгидроксиламина, азобензола и азоксибензола, проведены модельные расчеты и показано соответствие рассчитанных значений концентраций участников реакции экспериментально полученным значениям.*

**Ключевые слова:** жидкофазная гидрогенизация, скелетный никель, водные растворы 2-пропанола, азобензол, азоксибензол, фенолгидроксиламин, анилин, кинетическая модель

### ВВЕДЕНИЕ

В технологиях тонкого органического синтеза ощущается постоянно растущий спрос на ароматические амины различного строения [1]. В связи с этим, изучение кинетических закономерностей, стадийности реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов и продуктов неполного восстановления нитрогруппы, а также кинетическое описание и выбор условий, обеспечивающих увеличение селективности реакций по отношению к аминам, представляется важной и актуальной задачей. К сожалению, вопросам, связанным с разработкой кинетических моделей процессов жидкофазной гидрогенизации, уделяется неоправданно мало внимания. Имеется ряд примеров кинетического описания реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов на благородных металлах, в частности, платине [2, 3], в значительно

меньшей степени это касается скелетного никеля [4, 5]. Элементы кинетического описания реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы отражены в работах [4–6]. К сожалению, за исключением последней работы, расчеты по предлагаемым моделям авторами не проводились.

При разработке кинетических моделей гидрогенизационных процессов, чаще всего, принимается положение об энергетической однородности поверхности катализатора как по отношению к водороду, так и к исходным соединениям, что дает возможность описания стадий адсорбции в рамках изотермы Лангмюра – Хиншельвуда.

Цель работы заключалась в обосновании и разработке кинетической модели реакций жидкофазной гидрогенизации промежуточных продуктов превращений нитрогруппы: фенолгидрокси-

ламида (ФГА), азобензола (АБ) и азоксибензола (АЗОБ) на скелетном никеле и проверке соответствия расчетных значений концентраций реагирующих веществ экспериментальным данным.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментально установлено, что ФГА, АБ [9, 10] и АЗОБ [9] взаимодействуют с водородом в стехиометрических соотношениях и промежуточных продуктов реакции в ходе процесса не зафиксировано. В то же время, концентрации анилина (А) для всех изученных реакций существенно отличались от таковых, рассчитанных из объема поглощенного водорода. Большие расхождения наблюдались в начальной фазе реакции, что может быть связано с участием водорода, связанного активными центрами поверхности катализатора [10]. Положение об участии адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации экспериментально и теоретически обосновано и часто используется при интерпретации данных кинетических экспериментов [11, 12].

На рисунке, в качестве примеров, приведены кинетические кривые реакций гидрогенизации ФГА и АБ на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола [7, 8]. Экспериментальные значения изменений концентраций исходных соединений, продуктов реакции, а также количества водорода, фиксируемого волюмометрическим методом в ходе реакции, обозначены, соответственно, R, RH и H.

Зависимости концентраций исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов реакции, а также количества водорода от времени в серии кинетических опытов обрабатывали сглаживающей сплайн-функцией в коридоре погрешностей эксперимента с доверительным интервалом 0,95, а затем проводили сплайн-интерполяцию сглаженных зависимостей в узких интервалах времени, не превышающих 0,2 секунды. Погрешности в вычислении скоростей не превышали 5÷8 % от измеряемой величины. Всю обработку экспериментальных данных проводили на IBM с использованием специальных расчетных программ.

Проведенные исследования показали, что для всех изученных веществ и используемых растворителей зависимости концентраций продукта реакции – А от времени процесса имеют экстремумы в области, отвечающей практически полной конверсии гидрируемого соединения. Одной из причин подобного вида зависимости может быть конкурирующий характер адсорбции между исходным веществом и образующимся амином. Аналогичный вид зависимости изменений концентраций А в реакции жидкофазной гидрогени-

зации нитробензола (НБ) на нанесенном платиновом катализаторе приведен в [2]. Однако причина экстремального характера изменения концентрации А в области высоких степеней превращения НБ авторами работы [2] не обсуждалось.

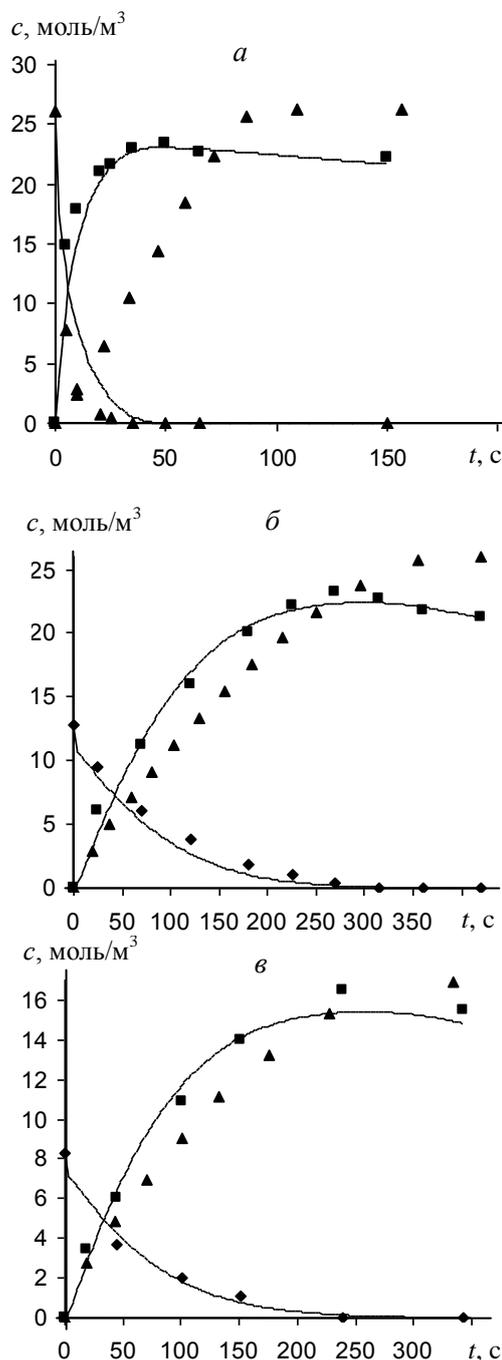


Рис. Зависимости концентрации от времени реакции для 2-пропанол-вода ( $X_i=0.68$ ), а – ФГА, б – АБ; в – АЗОБ;  $\blacklozenge$  – гидрируемое соединение,  $\blacksquare$  – образующийся анилин,  $\blacktriangle$  – расход водорода из газовой фазы в пересчете на концентрацию

Fig. Concentration vs reaction time for hydrogenation of aromatic compounds in the media of isopropanol aqueous solution ( $X_i=0.68$ ): а – phenylhydroxylamine, б – azobenzene, в – azoxybenzene.  $\blacklozenge$  – hydrogenated compound,  $\blacksquare$  – forming aniline,  $\blacktriangle$  – hydrogen consumption from the gas phase in terms of concentration

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основой для разработки кинетической модели для процессов гидрогенизации фенилгидроксиламина (ФГА), азобензола (АБ) и азоксибензола (АЗОБ) послужило математическое описание, изложенное в работах [4,5]. Предлагаемая кинетическая модель базировалась на следующих положениях:

- адсорбция водорода, гидрируемого соединения и продукта реакции протекает обратимо;
- стадии химического взаимодействия исходных соединений с водородом, связанным активными центрами поверхности катализатора, протекают необратимо;
- накопление промежуточных продуктов реакции в объеме фазы не происходит;
- принято положение о неконкурирующем характере адсорбции водорода и органических соединений, активированная адсорбция гидрируемых соединений происходит на центрах Z, а водорода – на центрах Y;
- адсорбция исходного и конечного соединений может идти как по конкурентному, так и неконкурентному механизмам адсорбции;
- взаимодействие исходного соединения с активными центрами может сопровождаться окислением поверхности катализатора.

Были приняты следующие обозначения:

- Z и Y – активные центры поверхности катализатора в свободном состоянии;
- H<sub>2</sub>, YH – водород в объемной фазе и в адсорбированном состоянии;
- ZO – окисленные центры поверхности катализатора;
- C1 – исходные соединения: ФГА, АБ, АЗОБ, C4 – продукт реакции – А;
- Z1-Z4 – адсорбционные состояния исходных соединений, промежуточных и конечного продуктов, соответствующих их стадийности превращений [13].

Основные стадии изученных реакций гидрогенизации, составляющие основу предложенной кинетической модели, приведены в табл. 1.

Начальные приближения характеристик адсорбционных состояний водорода из водных растворов 2-пропанола, оценивали из результатов уже опубликованных исследований [14, 15]. Согласно [15], поверхность никелевого катализатора содержит несколько индивидуальных форм адсорбированного водорода, характеризующихся различной активностью при взаимодействии с различными реакционноспособными группами [6]. Реакционная способность форм при проведении модельных расчетов учитывалась путем варьирования значений констант стадий k7–k9.

Таблица 1

Стадии реакций жидкофазной гидрогенизации ФГА и АЗОБ и соответствующие им уравнения

Table 1. Reaction steps of liquid-phase hydrogenation of phenylhydroxylamine and azoxybenzene and the corresponding equations

ФГА	АЗОБ
1. Адсорбция водорода на поверхности катализатора	
$H_2 + Y \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} YH$	$H_2 + Y \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} YH$
2. Адсорбция органических соединений на поверхности катализатора	
$C1 + Z \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} Z1$	$C1 + 2Z \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} Z1$
$C4 + Z \xrightleftharpoons[k_6]{k_5} Z4$	$C4 + Z \xrightleftharpoons[k_6]{k_5} Z4$
3. Химические реакция на поверхности катализатора	
$Z1 + YH \xrightarrow{k_7} Z4 + Y$	$Z1 + YH \xrightarrow{k_7} Z2 + Y$ $Z2 + YH \xrightarrow{k_8} Z3 + Y$ $Z3 + YH \xrightarrow{k_9} 2Z4 + Y$
4. Конкурирующая адсорбция исходных веществ и продуктов реакции	
$Z4 + C1 \xrightleftharpoons[k_{11}]{k_{10}} Z1 + C4$	$2Z4 + C1 \xrightleftharpoons[k_{11}]{k_{10}} Z1 + 2C4$
5. Окисление поверхности катализатора	
$Z1 + Z \xrightarrow{k_{12}} Z4 + ZO$ $ZO + H_2 \xrightarrow{k_{13}} Z$	$Z1 + Z \xrightarrow{k_{12}} Z2 + ZO$ $ZO + H_2 \xrightarrow{k_{13}} Z$

Расчет текущих концентраций анилина в водных растворах 2-пропанола проводили с использованием специально разработанной программы, составленной на языке Borland C++ 4.0 для Windows, позволяющей решать прямую кинетическую задачу.

При проведении модельных расчетов соотношения констант обратимых стадий были взаимозависимыми и отвечали строго фиксированным значениям, в частности, отношения констант k1/k2, k3/k4, k5/k6 и k10/k11, константы скоростей стадий (k1–k6, k11) рассчитывали по экспериментальным данным [4, 9, 12], некоторые значения констант варьировались. Значения констант k7–k9, k12, k13 подобраны в ходе проведения модельных расчетов с учетом коридора погрешности.

Принято, что лимитирующей стадией процесса являлось присоединение первой молекулы водорода к реакционноспособной группе, так как промежуточных продуктов гидрогенизации исследуемых соединений в объеме фазы не было зафиксировано, что хорошо согласуется с представлениями автора [16, 17]. Значения констант лимитирующей стадии процесса отвечают k7.

В табл. 2 приведены средние значения кон-

стант скоростей отдельных стадий процесса жидкофазной гидрогенизации ФГА, АБ, АЗОБ, используемых при проведении модельных расчетов.

Таблица 2

Средние значения констант скоростей отдельных стадий, используемые при расчетах

Table 2. The rate constants average values of the individual steps used at the calculations

Константы	Гидрируемые соединения		
	ФГА	АБ	АЗОБ
k1*	50	50	50
k2*	12	12	12
k3*	0,5	0,1	0,1
k4*	0,05	1	2,5
k5*	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
k6*	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
k7	3	0,16	0,24
k8	-	2	2
k9	-	-	2
k10	0,03	2	2
k11*	$3 \cdot 10^{-5}$	0,01	$2 \cdot 10^{-3}$
k12	0,4	-	-
k13	$8 \cdot 10^{-3}$	-	-

Примечание: \* значения констант рассчитаны по экспериментальным данным

Note: \* rate constants were calculated on the experimental data

Проверка соответствия предлагаемой модели экспериментальным данным проводилась по трем независимым параметрам: изменениям концентраций гидрируемого соединения и продукта реакции, а также наблюдаемой скорости поглощения водорода. Проведение процедуры минимизации с фиксированными и варьируемыми значениями констант позволило получить расчетные зависимости концентраций участников реакции во времени, которые отвечают сплошным линиям на рисунке.

## ВЫВОДЫ

Расчеты показали, что лучшее соответствие концентраций исходных соединений и продуктов реакции с экспериментальными значениями наблюдались при следующих допущениях:

- адсорбция водорода отвечает одноцентровой модели;
- адсорбция водорода и органических соединений отвечает неконкурирующему характеру адсорбции;
- исходные соединения и конечный продукт реакции конкурируют за активный центр поверхности катализатора Z, что подтверждает экстремальный характер зависимости изменения концентрации продукта реакции – анилина от времени;
- взаимодействие исходных соединений с активными центрами не сопровождается окислением

поверхности катализатора;

– варьирование констант, отражающих реакционную способность водорода [18], показало, что при гидрировании АЗОБ наиболее предпочтительны ионизированные формы адсорбированного водорода, для АБ – молекулярные, а для ФГА – водород, характеризующийся средней энергией связи с поверхностью катализатора.

Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что наиболее чувствительными к изменению численных значений констант были зависимости количества водорода, поглощенного в ходе реакции.

Учет конкурирующего характера адсорбции водорода и органических соединений на активных центрах поверхности Z приводил к большим расхождениям экспериментальных и расчетных значений для всех исследуемых реакций, аналогично, как и учет стадий окисления поверхности катализатора. Эти факты указывают на то, что неконкурирующий характер адсорбции водорода и органических соединений наиболее вероятен, а вклад процессов окисления активных центров поверхности катализатора при гидрогенизации ФГА, АБ и АЗОБ не существен.

Таким образом, можно констатировать, что предлагаемая кинетическая модель удовлетворительно описывает всю совокупность полученных экспериментальных данных и может быть использована в дальнейшем как элемент общей кинетической схемы реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Разработка кинетических моделей гидрогенизационных процессов имеет и прикладной аспект, так как позволяет наиболее обоснованно подходить к выбору условий проведения реакций жидкофазной гидрогенизации соединений с различными реакционноспособными группами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 9. С. 1841-1874;  
Krylov O.V. // Uspekhi Khimii. 1991. V. 60. N 9. P. 1841-1874 (in Russian).
2. Lamy-Pitara E., N'Zemba B., Barbier J., Barbot F., Miginiac L. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1999. V. 142. P. 39-50.
3. Manisha J. Vaidya, Shrikant M. Kulkarni, Raghunath V. Chaudhari // Organic Process Research & Development. 2003. V. 7. N 2. P. 202-208.
4. Буданов М.А. Кинетика реакций жидкофазной гидрогенизации продуктов неполного восстановления нитробензола. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2012. 126 с.  
Budanov M.A. Liquid-phase hydrogenation reaction kinetics of nitrobenzene incomplete recovery products. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2012. 126 p. (in Russian).
5. Киперман С.Л. // Успехи химии. 1978. Т. XLVII. Вып. 1. С. 3-38;

- Kiperman S.L.** // Uspekhi Khimii. 1978. V. XLVII. N 1. P. 3-38 (in Russian).
6. **Романенко Ю.Е., Лопаткин Е.В., Комаров А.А., Лефедова О.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 33-38;  
**Romanenko Yu.E., Lopatkin E.V., Komarov A.A., Lefedova O.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 33-38 (in Russian).
  7. **Лефёдова О.В., Нгуен Тхи Тху Ха, Комаров А.А., Буданов М.А.** // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 1. С. 37-41;  
**Lefyodova O.V., Nguyen Thi Thu Ha, Komarov A.A., Budanov M.A.** // Zhurn. Phys. Khimii. 2012. V. 86. N 1. P. 37-41. (in Russian).
  8. **Лефёдова О.В., Буданов М.А., Нгуен Тхи Тху Ха, Улитин М.В.** // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 11. С. 2085-2088;  
**Lefyodova O.V., Budanov M.A., Nguyen Thi Thu Ha, Ulitin M.V.** // Zhurn. Phys. Khimii. 2010. V. 84. N 11. P. 2085-2088 (in Russian).
  9. **Нгуен Тхи Тху Ха, Лефёдова О.В., Меркин А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 79-81;  
**Nguyen Thi Thu Ha, Lefyodova O.V., Merkin A.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 79-81 (in Russian).
  10. **Поповский В.В.** Сб.: Теоретические проблемы катализа. Новосибирск. 1977. С. 81-99;  
**Popovskiy V.V.** Coll.: Theoretical problems of catalysis. Novosibirsk. 1977. P. 81-99 (in Russian).
  11. **Киперман С.Л.** Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1979. 352 с.;  
**Kiperman S.L.** Bases of chemical kinetics in heterogeneous catalysis. M.: Khimiya. 1979. 352 p.
  12. **Улитин М.В., Романенко Ю.Е., Лефедова О.В.** // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 6. С. 1060-1065;  
**Ulitin M.V., Romanenko Yu.E., Lefyodova O.V.** // Zhurn. Phys. Khimii. 2012. V. 86. N 6. P. 1060-1065 (in Russian).
  13. **Elaine A. Gelder, S. David Jackson, C. Martin Lok.** // Chem. Ind. (Boca Raton, NY) 2007. V. 115. P. 167-176.
  14. **Филиппов Д.В., Улитин М.В., Барбов А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 28-32;  
**Filippov D.V., Ulitin M.V., Barbov A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 9. С. 28-32 (in Russian).
  15. **Улитин М.В., Барбов А.В., Лукин М.В.** Сб.: Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново: Изд-во ИГХТУ. 2005. С. 147-172;  
**Ulitin M.V., Barbov A.V., Lukin M.V.** Coll.: Problems of thermodynamics of surface phenomena and adsorption. Ivanovo. ISUCT. 2005. P. 147-172 (in Russian).
  16. **Конюхов В.Ю., Зыскин А.Г., Кулькова Н.В., Темкин М.И.** // Кинетика и катализ. 1985. Т. 94. Вып. 1. С. 319-321;  
**Konyukhov V.Yu., Zyskin A.G., Kul'kova N.V., Temkin M.I.** // Kinetika i Kataliz. 1985. V. 94. N 1. P. 319-321 (in Russian).
  17. **Конюхов В.Ю., Долгих Г.А., Маркелова Е.Г., Мурзин Д.Ю.** // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 6. С. 1515.  
**Konyukhov V.Yu., Dolgikh G.A., Markelova E.G., Murzin D.Yu.** // Kinetika i kataliz. 1989. V. 30. N 6. P. 1515.
  18. **Барбов А.В., Шепелев М.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В.** // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1757-1763;  
**Barbov A.V., Shepelev M.V., Filippov D.V., Ulitin M.V.** // Zhurn. Phys. Khimii. 2010. V. 84. N 9. P. 1757-1763 (in Russian).

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

УДК 544.362:544.353.2

**Д.С. Косяков, М.В. Панфилова, Н.С. Горбова, К.Г. Боголицын**

## **КИСЛОТНОСТЬ ФЕНОЛОВ СИРИНГИЛЬНОГО РЯДА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ВОДЫ С 1,4-ДИОКСАНОМ И АЦЕТОНИТРИЛОМ**

(Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова)  
e-mail: d.kosyakov@narfu.ru

*С использованием методов спектрофотометрического и потенциометрического титрования определены константы кислотности синрингильных фенолов в системах вода-1,4-диоксан и вода-ацетонитрил. Рассмотрено влияние растворителя и структуры фенола на кислотно-основные свойства n-производных 2,6-диметоксифенола*

**Ключевые слова:** 1,4-диоксан, ацетонитрил, смешанные растворители, фенолы, константы кислотности

### **ВВЕДЕНИЕ**

Сирингильные фенолы, или *пара*-производные сирингола (2,6-диметоксифенола), известны своей антиоксидантной активностью [1,2], широко распространены в природе и играют важную роль в жизнедеятельности растений [3], участвуют в биосинтезе лигнанов и лигнина, составляя осно-

ву значительной части структурных фрагментов макромолекул этого природного полимера [4].

В связи с этим исследования, направленные на изучение физико-химических свойств и реакционной способности таких соединений, являются несомненно актуальными. Процессы кислотной ионизации фенолов в значительной сте-

пени определяют возможность протекания различных химических и биохимических реакций с их участием, при этом важнейшим фактором, влияющим на протолитические равновесия фенольных гидроксильных групп, и, соответственно, направленного изменения реакционных свойств природных фенолов, является изменение состава растворителя, и, прежде всего, использование систем вода-апротонный растворитель [5]. Так, для гваяцильных фенолов ранее нами показано, что переход от воды к диметилсульфоксиду или N,N-диметилформамиду приводит к увеличению констант кислотности на 5-8 порядков [6] за счет изменения сольватационного состояния фенолят-аниона [7]. Особый интерес представляют процессы диссоциации фенолов в бинарных смесях воды с 1,4-диоксаном и ацетонитрилом. Это связано с очень низкой диэлектрической проницаемостью 1,4-диоксана, что может увеличивать роль преимущественной сольватации [8], а так же неспецифических взаимодействий с растворенным веществом. Ацетонитрил широко применяется в химии растительного сырья как достаточно хороший растворитель лигнина и родственных ему фенолов, а также как основной компонент подвижных фаз для хроматографических разделений данных соединений. К настоящему времени в таких средах определены значения констант кислотности гваяцильных фенолов [6], в то время как данные по величинам  $pK_a$  пара-производных 2,6-диметоксифенола доступны только для водных растворов [9, 10].

Целью настоящего исследования является определение констант кислотности фенолов синрингильного ряда в бинарных смесях воды с 1,4-диоксаном и ацетонитрилом, а так же изучение влияния *n*-заместителя и растворителя на протолитические свойства фенолов в растворах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны 2,6-диметоксифенол (сирингол, I) и пять его *n*-производных: 4-метил-2,6-диметоксифенол (II), 4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид (сиреневый альдегид, VI), 4-гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон (ацетосирингон, V), 4-гидрокси-3,5-диметоксибензойная кислота (сиреневая кислота, III), 3-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)-проп-2-еновая кислота (синаповая кислота, IV). Все фенольные соединения использовались без дополнительной очистки в виде препаратов производства «Sigma-Aldrich» и «Fluka» чистотой 98 – 99 %.

Для определения величин  $pK_a$  использовались методы потенциометрического и спектрофото-

метрического титрования растворов исследуемых соединений с концентрацией от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  моль/л в соответствующем растворителе гидроксидом тетраэтиламмония [4, 11]. Определение проводили в стеклянной термостатированной при  $25 \pm 0,1$  °C ячейке объемом 50 мл, при постоянном барботировании аргоном, насыщенным парами соответствующего растворителя. Запись УФ-спектров осуществлялась на спектрофотометре Specord-200 PC (Analytik Jena, Германия) в кварцевых односантиметровых кюветах. Спектр записывался в диапазоне длин волн от 250 нм до 350 нм, с интервалом между точками 0,1 нм. Для измерения pH использовался прецизионный иономер “Эксперт-001-1.-0.1” (ООО Эконикс-Эксперт, г. Москва) с комбинированным стеклянным электродом ЭСК 10301/7, электролитический мостик которого заполнен 3 М раствором KCl. Потенциометрическое титрование осуществлялось при помощи автоматического титратора АТП-02 (ЗАО «Аквилон», г. Москва). Добавление титранта проводилось порциями по 50 мкл, вблизи точки эквивалентности по 10 мкл, с получением 20-40 точек на кривой титрования. Электродная пара калибровалась по водным стандартам, правильность градуировки контролировалась ежедневно.

Для расчета величин констант кислотности использовалась вся кривая титрования. В случае потенциометрического титрования использовалось уравнение:

$$pK_a = pa_{H^+} + \lg \frac{V_э - V}{V},$$

где  $pa_{H^+}$  – значение показателя активности протонов в данной среде;  $V_э$  – объем титранта в точке эквивалентности, мл;  $V$  – объем добавленного титранта.

Потенциометрическое титрование применялось для исследования соединений с относительно невысокими величинами  $pK_a$ , дающих выраженные скачки на кривой титрования в точке эквивалентности (III, IV), а также для кислот (V, VI), спектрофотометрическое изучение протолитических свойств которых затруднено вследствие наличия двух ступеней диссоциации (карбоксовой и фенольной гидроксильной групп).

Для соединений I и II использован метод спектрофотометрического титрования. Результаты спектрофотометрического титрования обсчитывались по следующей формуле:

$$pK_a = pa_{H^+} + \lg \frac{D_{ui} - D}{D - D_k},$$

где  $D$  – оптическая плотность раствора при дан-

ной величине  $pK_{H^+}$ ;  $D_{щ}$  – оптическая плотность раствора при  $pK_{H^+}$ , соответствующем полной ионизации фенольного гидроксила (измерялась по завершению титрования при концентрации щелочи 0,02 моль/л);  $D_k$  – оптическая плотность раствора при  $pK_{H^+}$ , соответствующем неионизированной форме фенола (до начала титрования).

Измерение оптической плотности проводилось при аналитической длине волны, соответствующей максимуму поглощения фенолят-аниона.

Величину показателя активности протонов  $pK_{H^+}$  рассчитывали путем введения к полученному инструментальному значению рН (показания иономера, откалиброванного по водным стандартам) поправки  $\delta$ , учитывающей межфазный потенциал на границе водного и неводного растворов, а так же энергию переноса протона из воды в данный растворитель [12-14]:

$$pK_{H^+} = pH - \delta$$

Вследствие нестабильной работы стеклянного электрода в чистых апротонных растворителях, вызванной высоким омическим сопротивлением раствора и дегидратирующим действием на стеклянную мембрану [12, 13], исследования проводились в диапазоне содержаний органического компонента в бинарном растворителе от 0 до 90% (масс.).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные величины показателей констант кислотности синрингильных фенолов в системах вода – диоксан и вода – ацетонитрил приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Статистическая обработка экспериментальных данных показывает, что погрешность определения констант кислотности не превышала 0,05 и, как правило, составляла 0,01 – 0,02 единицы  $pK_a$ .

Результаты эксперимента свидетельствуют о значительном снижении кислотности исследуемых соединений с увеличением содержания органического растворителя, при этом зависимости  $pK_a$  от мольной доли 1,4-диоксана или ацетонитрила близки к линейным и могут быть описаны уравнением вида

$$pK_a = pK_a^w + kx, \quad (1)$$

где  $pK_a^w$  – значение  $pK_a$  в водной среде;  $x$  – мольная доля апротонного растворителя в бинарной смеси.

Полученные константы уравнения (1) представлены в табл. 3.

При анализе величин угловых коэффициентов линейных зависимостей  $k$  (табл. 3) обращает

Таблица 1

Значения констант кислотности синрингильных фенолов в смесях воды с 1,4-диоксаном при 25 °С

Table 1. The values of acidity constants of syringylic phenols in mixtures of water with 1,4-dioxane at 25 °С

Содержание 1,4-диоксана, масс. %	Номер соединения					
	I	II	III	IV	V	VI
0	10,15	10,48	9,34	9,34	7,90	7,32
10	10,62	10,96	9,84	9,77	8,16	7,62
20	11,01	11,35	10,15	10,13	8,47	7,91
30	11,44	11,76	10,61	10,57	8,80	8,24
40	12,02	12,30	11,14	11,03	9,24	8,65
50	12,55	12,89	11,64	11,54	9,75	9,14
60	13,46	13,67	12,38	12,34	10,56	9,90
70	14,17	14,62	13,15	13,21	11,37	10,74
80	15,51	15,90	14,26	14,34	12,62	12,00
90	16,89	17,60	15,59	15,62	14,30	13,56

Таблица 2

Значения констант кислотности синрингильных фенолов в смесях воды с ацетонитрилом при 25 °С

Table 2. The values of acidity constants of syringylic phenols in mixtures of water with acetonitrile at 25 °С

Содержание ацетонитрила, масс. %	Номер соединения					
	I	II	III	IV	V	VI
0	10,15	10,48	9,34	9,34	7,90	7,32
10	10,40	10,97	9,77	9,70	8,12	7,65
20	10,90	11,42	10,23	10,17	8,50	7,91
30	11,34	11,84	10,66	10,53	8,87	8,53
40	11,81	12,20	10,99	10,92	9,32	8,61
50	12,20	12,62	11,27	11,22	9,53	8,91
60	12,67	12,99	11,70	11,73	10,01	9,43
70	13,19	13,62	12,26	12,19	10,47	9,97
80	13,89	14,43	13,39	13,20	11,43	10,78
90	14,96	16,24	14,74	14,67	13,04	12,36

Таблица 3

Эмпирические константы уравнения (1) зависимости  $pK_a$  синрингильных фенолов в водно-органических смесях от мольной доли апротонного растворителя

Table 3. The empirical constants of the equation (1) of dependence of  $pK_a$  of syringylic phenols in water-organic mixtures on the mole fraction of an aprotic solvent

Номер соединения	вода – 1,4-диоксан			вода – ацетонитрил		
	$pK_a^w$	$k$	$r^2$	$pK_a^w$	$k$	$r^{2*}$
I	10,86	10,94	0,990	10,38	6,23	0,981
II	10,48	11,96	0,997	10,71	6,95	0,996
III	9,82	9,26	0,979	9,45	6,20	0,983
IV	9,76	9,45	0,981	9,42	6,10	0,984
V	8,02	9,70	0,995	7,84	5,90	0,977
VI	7,46	9,42	0,996	7,31	5,73	0,980

Примечание: \* коэффициент корреляции

Note: \* correlation coefficients

на себя внимание заметное различие в чувствительности исследованных фенолов к эффекту среды, причем наибольшими величинами  $k$  характеризуются соединения с высокими значениями показателей констант кислотности – сирингол и 4-метил-2,6-диметоксифенол, что свидетельствует о проявлении дифференцирующего действия апротонного растворителя на силу изучаемых кислот. Наиболее наглядно данный эффект может быть продемонстрирован путем анализа зависимостей показателей констант кислотности в смешанных растворителях  $pK_a^s$  от соответствующих величин в водной среде [15], которые для выбранных шести сирингильных фенолов хорошо описываются уравнением прямой вида

$$pK_a^s = a \cdot pK_a^w - b \quad (2)$$

Значения коэффициентов  $a$ , представленные в табл. 4, являются количественной мерой дифференцирующего действия данной среды и для всех составов смешанных растворителей превышают единицу.

Таблица 4

Константы уравнения (2) зависимости  $pK_a$  сирингильных фенолов в водно-органических смесях от  $pK_a$  в воде

Table 4. Constants of the equation (2) of dependences of the  $pK_a$  of syringylic phenols in water-organic mixtures on the  $pK_a$  in water

Содержание растворителя, масс. %	1,4-диоксан			ацетонитрил		
	$a$	$b$	$r^{2*}$	$a$	$b$	$r^{2*}$
10	1,06	0,12	0,999	1,05	0,15	0,994
20	1,09	0,06	1,000	1,10	0,19	0,993
30	1,13	0,01	0,999	1,09	0,28	0,992
40	1,17	0,08	0,998	1,12	0,44	0,995
50	1,19	1,41	0,993	1,15	0,42	0,998
60	1,21	1,06	0,998	1,18	0,74	1,000
70	1,22	1,84	1,000	1,22	0,86	0,998
80	1,22	3,00	0,995	1,27	1,38	0,996
90	1,19	4,82	0,971	1,03	4,88	0,925

Примечание: \* коэффициент корреляции  
Note: \* correlation coefficients

В случае водно-диоксановых растворов значительный интерес представляет достижение практически постоянного значения  $a$  при высоких содержаниях органического растворителя (более 50 мол. %), что можно объяснить проявлением эффектов преимущественной сольватации, т.е. преобладанием в сольватной оболочке молекулы фенола эквимолекулярного комплекса вода – диоксан, обладающего наиболее высокой сольватирующей способностью по отношению к лигнину и родственными ему соединениям [8].

Механизм дифференцирующего действия заключается в стабилизации за счет ион-диполь-

ных взаимодействий в системе вода – апротонный растворитель анионов с наибольшей степенью делокализации заряда [15] вследствие неспособности 1,4-диоксана и ацетонитрила выступать в роли акцепторов электронной пары. Степень делокализации заряда фенолят-аниона, в свою очередь, определяется наличием в структуре электроотрицательных групп, способных принимать электронную плотность с ароматического ядра, к которым, прежде всего, относятся  $\alpha$ -карбонильные группы.

Очевидно, что кислотность производных сирингола в значительной мере зависит от природы *para*-заместителя по отношению к фенольной гидроксильной группе. Линейные зависимости величин  $pK_a$  от  $\sigma$ -констант заместителей, характеризующих их способность выступать донорами (акцепторами) электронной плотности, примеры которых представлены на рис. 1, свидетельствуют о строгом соблюдении уравнения Гаммета [16] для всех исследованных составов смешанных растворителей, которое для сирингильных фенолов может быть представлено в следующей форме:

$$pK_a = pK_a^0 - \rho\sigma, \quad (3)$$

где  $pK_a^0$  – показатель константы диссоциации сирингола в данном растворителе.

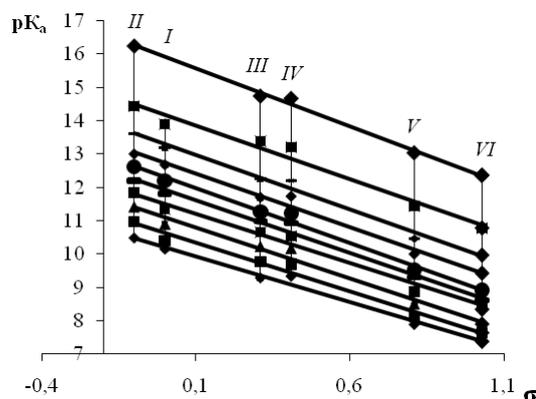


Рис. 1. Зависимости констант кислотной ионизации сирингильных фенолов в смесях воды с ацетонитрилом от  $\sigma$ -констант *para*-заместителей. Графики расположены в порядке возрастания содержания ацетонитрила от 0 до 90 % через 10% снизу вверх. Римские цифры соответствуют номерам исследуемых соединений

Fig. 1. The dependences of the acidity constants of syringylic phenols in mixtures of water with acetonitrile on the  $\sigma$ -constants of the *para*-substituents. The graphs are ordered of increasing acetonitrile content from 0 to 90% every other 10% from bottom to top. Roman numerals appropriate to numbers of compounds under study

Рассчитанные значения реакционных констант депротонирования  $\rho$  производных 2,6-диметоксифенола, характеризующих чувствительность процесса кислотной диссоциации к свойствам *para*-заместителя, приведены на рис. 2.

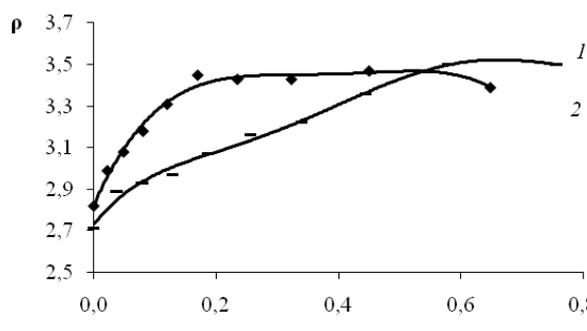


Рис. 2. Зависимости реакционной константы депротонирования от мольной доли органического растворителя: 1 – ацетонитрил, 2 – 1,4-диоксан

Fig. 2. Dependences of deprotonation reaction constant on the mole fraction of the organic solvent: 1 - acetonitrile, 2 - 1,4-dioxane

Сравнение поведения соединений сирингильного ряда в кислотно-основных равновесиях с соответствующими производными гваякола [5, 8, 10] позволяет говорить о незначительном влиянии *орто*-метоксильной группы на кислотность фенолов в водных растворах вследствие разнонаправленного действия эффекта заместителя и пространственного экранирования реакционного центра метоксильной группой. В то же время при переходе от водного раствора к средам с высоким содержанием апротонного растворителя, влияние *орто*-метоксильной группы проявляется в заметной степени за счет дифференцирующего действия среды.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nousiainen P., Maijala P., Hatakka A., Martínez A., Sipilä J. // *Holzforschung*. V. 63. N 6. P. 699–704.
2. Ивлева Т.Н., Николаевский А.Н., Палагужкина Л.А., Филиппенко Т.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 57–61; Ivleva T.N., Nikolaevskiy A.N., Palagushkina L.A., Filippenko T.A. // *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 3. P. 57–61 (in Russian).

3. Daayf F., Lattanzio V. // Chichester: Blackwell publishing Ltd. 2008. V. 1. P. 393.
4. Heitner C., Dimmel D., Smidt J.A. // Boca Raton: CRC Press. 2010. P. 629.
5. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига. 2010. 492 с.; Bogolitsyn K.G., Lunin V.V., Kosyakov D.S. Physical chemistry of lignin. M.: Akademkniga. 2010. 492 p. (in Russian).
6. Боголицын К.Г., Горбова Н.С., Косяков Д.С. // *ЖФХ*. 2003. Т. 77. N 4. С. 667–671; Bogolitsyn K.G., Gorbova N.S., Kosyakov D.S. // *Zhurn. Phys. Khimii*. 2003. V. 77. N 4. P. 667–671 (in Russian).
7. Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С. // *ЖФХ*. 2003. Т. 77. N 11. С. 1937–1939; Bogolitsyn K.G., Kosyakov D.S., Gorbova N.S. // *Zhurn. Phys. Khimii*. 2003. V. 77. N 11. P. 1937–1939 (in Russian).
8. Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Айзенштадт А.М., Шорина Н.В. // *ЖФХ*. 2008. Т. 82. N 2. С. 303–308; Bogolitsyn K.G., Kosyakov D.S., Gorbova N.S., Aizenshtadt A.M., Shorina N.V. // *Zhurn. Phys. Khimii*. 2008. V. 82. N 2. P. 303–308 (in Russian).
9. Nordstrom C.G., Lindberg J.J., Karumaa L.J. // *Suomen. Kem.* 1963. V. 36. N 5–6. P. 105–109.
10. Ragnar M., Lindgren C. T., Nilvebrant N.-O. // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2000. V. 20. N 3. P. 277–305.
11. Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Косяков Д.С. // *Изв. вузов. Лесн. журнал*. 2000. N 4. С. 111–116; Gorbova N.S., Bogolitsyn K.G., Kosyakov D.S. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Lesn. Zurn.* 2000. N 4. P. 111–116 (in Russian).
12. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Высшая школа. 1981. 152 с.; Aleksandrov V.V. Acidity of non-aqueous solutions. Kharkov: Visshaya Shkola. 1981. 152 p.
13. Бейтс Р. Определение pH: теория и практика. Л.: Химия. 1968. 400 с.; Beits R. Determination of pH: theory and practice. L.: Khimiya. 1968. 400 p. (in Russian).
14. Gagliardi L.G., Castells C.B., Rafols C., Roses M., Bosch E. // *Analytical Chemistry*. 2007. V. 79. N 8. P. 3180–3187.
15. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд-во Харьк. национ. ун-та. 2004. 326 с.; Mchedlov-Petrosyan N.O. Differentiation of strength of organic acids in true and organized solutions. Kharkov: Izd. Khark. Nats. Univer. 2004. 326 p. (in Russian).
16. Williams A. Free energy relationships in organic and bio-organic chemistry. Cambridge: Royal society of chemistry. 2003. 297 p.

Кафедра теоретической  
и прикладной химии

Н.М. Березина, Д.Р. Каримов, М.И. Базанов, Д.Б. Березин

**ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ  
МЕЗО-ТРИФЕНИЛКОРРОЛА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Cu (III) И Mn (III)**

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: sky\_berezina@rambler.ru

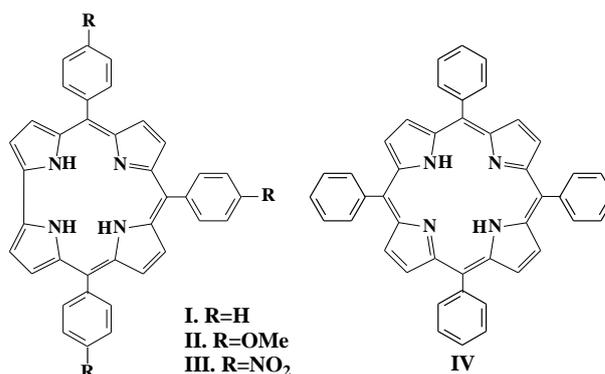
*Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проведено сравнительное исследование электрохимических и электрокаталитических свойств мезо-трифенилкоррола и его пара-замещенных  $[H_3(ms-p-R-Ph)_3Cor]$ , содержащих электронодонорные ( $R = OMe$ ) и электроноакцепторные ( $R = NO_2$ ) заместители в фенильных кольцах, а также их комплексов с  $Cu^{III}$  и  $Mn^{III}$  в 0,1M водном растворе гидроксида калия. На I, E-кривых нитро-производного коррола и его комплексов обнаружен переход, соответствующий электровосстановлению нитро-группы. Электрокаталитическая активность рассматриваемых соединений в реакции восстановления молекулярного кислорода возрастает в ряду: лиганд < комплекс меди(III) < комплекс марганца(III), а также с ростом электронодонорности заместителей в фенильных кольцах макроциклов.*

**Ключевые слова:** мезо-замещенные корролы, вольтамперометрия, электровосстановление молекулярного кислорода, комплексы меди(III) и марганца(III)

Структурные аналоги порфиринов, к которым, как один из классов, принадлежат и корролы ( $H_3Cor$ ), например, соединения I-III [1], по сравнению с собственно порфиринами ( $H_2P$ , например, IV), обладают широким разнообразием макроциклических структур, типов центров координации металлов и лигандов, высокой реакционной способностью. Эти соединения перспективны в качестве активных компонент каталитических систем для осуществления различных редокс-процессов, реакций переноса групп, процессов молекулярного распознавания малых молекул [2].

Характерной чертой коррольного лиганда, например, мезо-трифенилкоррола  $[H_3(ms-Ph)_3Cor]$ , соед. I], по сравнению с порфириновым, в частности, мезо-тетрафенилпорфином  $[H_2(ms-Ph)_4P]$ , соед. IV], является его менее выраженная способность к восстановлению, которая проявляется в повышении первого потенциала восстановления этого макроцикла относительно  $H_2P$  (табл. 1). Уменьшение устойчивости корролов к окислению обусловлено общим понижением ароматичности этих соединений по сравнению с порфиринами [3].

Другая особенность корролов состоит в малом размере координационной полости и в трианионности лигандов  $H_3Cor$ , из чего следует их способность стабилизировать в составе металлокорролов ( $MCor$ ) ионы металлов в необычных для металлокомплексов порфиринов (MP) высоких степенях окисления, таких как  $Fe^{IV}$ ,  $Ni^{III}$ ,  $Cu^{III}$ ,  $Ag^{III}$  и других [4, 5].



Указанные свойства соединений привлекают к ним широкий интерес, как к объектам электрохимических исследований [6–8]. При этом практически все выполненные ранее измерения [4, 6, 7] осуществлялись в среде органических растворителей. В настоящей работе в продолжение уже проведенных исследований по влиянию природы металла на электрохимию металло-мезо-трифенилкорролов  $\{M(ms-Ph)_3Cor, M = Cu^{III}, Zn^{II}, Co^{III}, Mn^{III}\}$  [9] получены и обсуждаются электрохимические характеристики редокс-превращений соединений II – III и их комплексов с  $Cu^{III}$  и  $Mn^{III}$  в гетерофазной системе «водно-щелочной раствор – поверхность электрода с катализаторами».

Введение в порфириновый макроцикл заместителей различной донорно-акцепторной природы оказывает существенное влияние на физико-химические свойства и реакционную способность соединений [10 - 11]. Это относится и к функциональным группам, входящим в мезо-фенильные

кольца молекул H<sub>2</sub>P, несмотря на то, что последние на 45-60 градусов развернуты относительно основного макроцикла и поэтому практически не участвуют в  $\pi$ -сопряжении с ним [10, 11]. Аналогичную ситуацию можно предположить и для мезо-фенилзамещенных корролов. По данным работы [6] введение заместителей различной элект-

ронной природы может изменять значение окислительно-восстановительного потенциала MCoг, измеренного в среде органического растворителя на 0,13-0,24 В. Насколько нам известно, влияние природы заместителей на электрокаталитические характеристики H<sub>3</sub>Coг и MCoг ранее не изучалось.

Таблица 1

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для электродов с нанесением корролов I-III и их металлокомплексов при скорости сканирования  $V = 0.020 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$

Table 1. Electrochemical parameters of redox transformation for the electrode with corrols I-III and their metallo-complexes at scan velocity of potential of  $0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Соединение	Процесс I $M^{3+} \leftrightarrow M^{2+}$			Процесс II $\text{NO}_2$			Процесс III $L^+ \leftrightarrow L$	Процесс IV $L \leftrightarrow L^-$		
	$E^I_{\text{кат}}$ , В	$E^I_{\text{ан}}$ , В	$E^I_{\text{ред/ок}}$ , В	$E^{II}_{\text{кат}}$ , В	$E^{II}_{\text{ан}}$ , В	$E^{II}_{\text{ред/ок}}$ , В	$E^{III}_{\text{кат}}$ , В	$E^{IV}_{\text{кат}}$ , В	$E^{IV}_{\text{ан}}$ , В	$E^{IV}_{\text{ред/ок}}$ , В
H <sub>3</sub> ( <i>ms</i> -Ph) <sub>4</sub> P (IV) [9]	-	-	-	-	-	-	-	-0,666	-0,569	-0,617
H <sub>3</sub> ( <i>ms</i> -Ph) <sub>3</sub> Cor (I) [9]	-	-	-	-	-	-	-	-1,088	-0,606	-0,847
H <sub>3</sub> ( <i>ms</i> -4-MeOPh) <sub>3</sub> Cor (II)	-	-	-	-	-	-	-0,825	-1,107	-	-
H <sub>3</sub> ( <i>ms</i> -4-NO <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> Cor (III)	-	-	-	-0,655	-0,555	-0,605	-	-1,127	-	-
Cu <sup>III</sup> ( <i>ms</i> -Ph) <sub>3</sub> Cor [9]	-0,468	-0,309	-0,389	-	-	-	-	-1,106	-	-
Cu <sup>III</sup> ( <i>ms</i> -4-MeOPh) <sub>3</sub> Cor	-0,426	-0,294	-0,360	-	-	-	-0,842	-1,131	-	-
Cu <sup>III</sup> ( <i>ms</i> -4-NO <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> Cor	-0,461	-0,226	-0,343	-0,751	-0,482	-0,617	-	-1,122	-	-
(DMF)Mn <sup>III</sup> ( <i>ms</i> -Ph) <sub>3</sub> Cor [9]	-0,333**	0,118**	-0,108**	-	-	-	-	-1,095	-0,969	-1,033
(DMF)Mn <sup>III</sup> ( <i>ms</i> -4-MeOPh) <sub>3</sub> Cor	-0,290**	0,083**	-0,187**	-	-	-	-0,858	-1,122	-	-
(DMF)Mn <sup>III</sup> ( <i>ms</i> -4-NO <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> Cor	-0,260**	-0,159**	-0,210**	-0,690	-0,529	-0,610	-	-1,128	-	-

Примечание: \* переход  $L^- \leftrightarrow L^2$ , \*\* переход Mn (III  $\leftrightarrow$  IV)  
Note: \* transition  $L^- \leftrightarrow L^2$ , \*\* transition Mn (III  $\leftrightarrow$  IV)

На циклических вольтамперных кривых для электродов с безметалльными корролами I-III, полученных в атмосфере аргона, аналогично лигандам порфиринов могут наблюдаться два перехода, связанные с двухступенчатым электровосстановлением  $\pi$ -макроцикла. Аналогичная ситуация предполагается и для комплексов Mn<sup>III</sup> и Cu<sup>III</sup> с соед. I-III, при этом комплексообразование приводит к небольшому смещению редокс-потенциалов в область отрицательных значений (табл. 1). Однако, в исследуемом интервале потенциалов у корролов на вольтамперных кривых проявляются только первые потенциалы восстановления по лиганду, которые на 230 мВ ниже, чем у H<sub>2</sub>P близко-го строения (соед. IV).

На I,E-кривых для электродов с макроциклом II и его металлокомплексами, содержащими оксиметильные группы в фенильных кольцах (табл. 1, рис. 1) наблюдается дополнительный переход в области потенциалов -0,825  $\div$  -0,858 В, предположительно, соответствующий электровосстановлению катион-радикальной формы соед. II, в которой он частично существует в силу своей высокой электроноизбыточности. Переходы макроциклов по лиганду электрохимически необратимы во всех изученных случаях, кроме незамещенного соединения I и его комплекса с марган-

цем (III) [9] (табл. 1), что свидетельствует о низкой устойчивости  $\pi$ -макроциклических систем корролов в электрохимических процессах. При этом явной корреляции величин окислительно-восстановительного потенциала  $E_{\text{ред/ок}}$  с электронной природой заместителей в фенильных кольцах корролов не прослеживается.

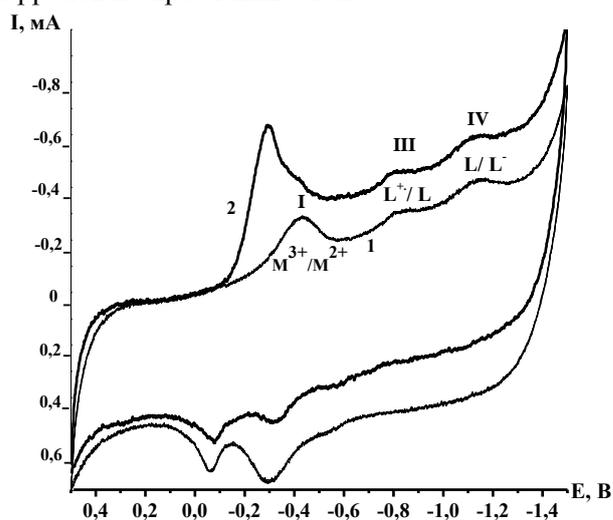


Рис. 1. I,E кривые для электрода с Cu<sup>III</sup>(*ms*-4-MeOPh)<sub>3</sub>Cor. Скорость сканирования  $0.020 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ . 1– Ar, 2– полное насыщение электролита молекулярным кислородом  
Fig. 1. I,E-curves for the electrode with c Cu<sup>III</sup>(*ms*-4-MeOPh)<sub>3</sub>Cor. The scan velocity is  $0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . 1– Ar, 2– total saturation of electrolyte with molecular oxygen

На всех вольтамперных кривых нитрозамещенного соед. III и его комплексов наблюдается обратимый переход (табл. 1, рис. 2), связанный, как мы полагаем, с процессом электровосстановления нитро-групп. Значение потенциала для этого процесса находится в хорошем соответствии с данными, полученными ранее для нитрозамещенных фталоцианинов [12]. Величина  $E_{red/ox}$  понижается в ряду  $H_3Coг (-0,605) > MnCoг (-0,610) > CuCoг (-0,617)$ , из чего следует, что металлы, способные к образованию обратной дативной  $\pi$ -связи, ухудшают условия электровосстановления нитро-группы в составе макроцикла III.

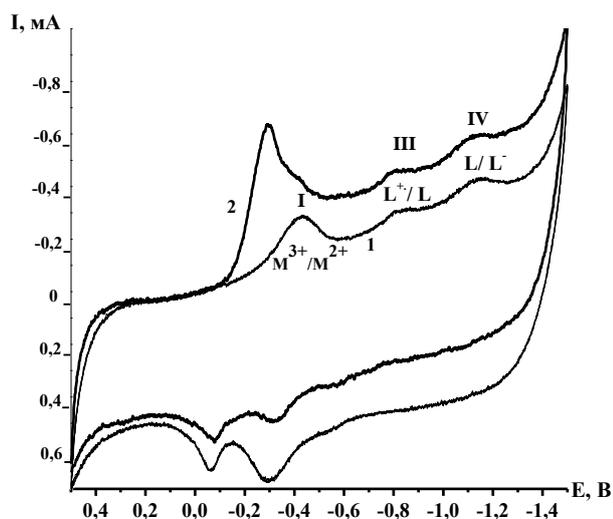


Рис. 2.  $I, E$ -кривая для  $Mn^{III}(ms-4-NO_2Ph)_3Coг$  в атмосфере аргона. Скорость сканирования  $0.020 V \cdot s^{-1}$

Fig. 2.  $I, E$ -curve for  $Mn^{III}(ms-4-NO_2Ph)_3Coг$  at argon atmosphere. The scan velocity is  $0.020 V \cdot s^{-1}$

С позиций металлокомплексного электрокатализа значительно больший интерес представляют металл-локализованные переходы в молекулах металлокорролов. Степень окисления металла в комплексах королюров с высокозарядными катионами металлов, которые стабилизирует лиганд  $Coг^{3+}$ , в значительной степени формальна из-за важной роли перенос-зарядовых  $L \rightarrow M$  взаимодействий в образовании связей «металл – азот». Лиганд в  $MCoг$  частично окислен и находится в  $\pi$ -катион-радикальной форме, что следует как из спектральных свойств соединений [6, 13], так и из существенного усложнения механизма реакции диссоциации  $MCoг$  в кислых средах по сравнению с  $MP$  [5, 14]. Выделение из  $MCoг$  свободного иона металла часто сопровождается его восстановлением до более стабильного валентного состояния (например,  $Cu [III \rightarrow II]$ ) и частичным окислением лиганда  $H_3Coг$  до соответствующего оксифлорина (или *изо*-коррола) [14].

В зависимости от природы мезо-фениль-

ного заместителя в молекуле  $Cu^{III}Coг$  переход по металлу ( $III \leftrightarrow II$ ) обнаруживается на вольтамперных кривых в диапазоне  $-0,335 \div -0,389 V$  (табл. 1, рис. 1). Аналогичные редокс-переходы меди ( $III \rightarrow II$ ) в составе других комплексных соединений встречаются крайне редко.

В случае комплексов  $(DMF)Mn^{III}Coг$  на вольтамперных кривых могут наблюдаться два процесса электровосстановления по металлу –  $Mn$  ( $III \leftrightarrow II$ ) в области  $-0,6 V$  и  $Mn$  ( $III \leftrightarrow IV$ ) при  $-0,1 \div -0,2 V$  (табл. 1, рис. 2). Как следует из данных таблицы 1, последний довольно существенно зависит от характера замещения макроцикла, однако, явной зависимости его положения от природы заместителей не отмечается. Переход  $Mn$  ( $III \leftrightarrow II$ ) на вольтамперных кривых замещенных комплексов королюров не обнаружен. Вероятно, это связано с его перекрыванием с переходами, соответствующими первой ступени электровосстановления у  $(DMF)Mn^{III}(ms-4-MeOPh)_3Coг$  по лиганду и восстановления нитро-группы у  $(DMF)Mn^{III}(ms-4-NO_2Ph)_3Coг$ , соответственно (табл. 1). У комплексов меди ( $III$ ) введение в фенильные кольца заместителей любой электронной природы приводит к слабому снижению потенциала перехода  $Cu$  ( $III \leftrightarrow II$ ), который изменяется в ряду  $Cu^{III}(ms-Ph)_3Coг > Cu^{III}(ms-4-MeOPh)_3Coг > Cu^{III}(ms-4-NO_2Ph)_3Coг$ ; в случае комплексов марганца (переход  $III \leftrightarrow IV$ ) порядок соединений обратный (табл. 1). Более существенная зависимость потенциала перехода  $Mn^{III} \leftrightarrow Mn^{IV}$  от природы заместителя может объясняться различной степенью связывания дополнительного лиганда  $DMF$  в них [5] и даже изменением валентного состояния металла при отщеплении  $DMF$  или его замене на ацидолиганд ( $Cl, OH$ ) [15]. Такая ситуация наиболее вероятна в случае  $(DMF)Mn^{III}(ms-4-MeOPh)_3Coг$ , у которого прочность экстралиганда минимальна [5], что также может приводить к отсутствию перехода  $Mn^{III} \leftrightarrow Mn^{II}$  в ожидаемой области потенциалов.

Характерной особенностью  $I, E$ -кривых при насыщении водно-щелочного раствора молекулярным кислородом является значительное увеличение тока в области потенциалов  $-0,1 \div -0,4 V$ , что обусловлено протеканием процесса электровосстановления  $O_2$  на поверхности модифицированного катализатором электрода (рис. 1). Рост электрокаталитической активности приводит к существенному эффекту деполяризации, проявляющемуся в смещении волны электровосстановления молекулярного кислорода в область более положительных значений. Одной из характеристик электрокаталитического действия соединений может служить потенциал полуволны процесса электровосстановления молекулярного кисло-

рода -  $E_{1/2}(\text{O}_2)$  [9, 16]. Изменение значений  $E_{1/2}(\text{O}_2)$  у исследованных соед. I-III и их металлокомплексов происходит в той же последовательности, что и плотности тока ( $i_p$ ) в области малых поляриза-ций (например, при -0,200 В) (рис. 3, табл. 2).

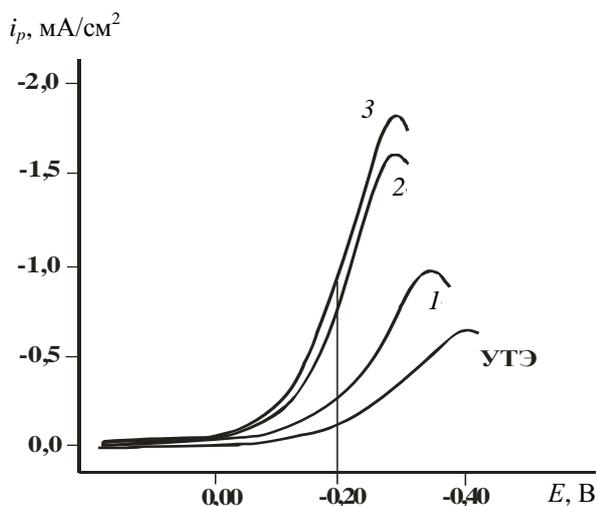


Рис. 3. Фрагмент катодной части  $I, E$ -кривой для процесса электровосстановления молекулярного кислорода на электродах, содержащих металлокомплексы мезо-трифенилкоррола. УТЭ - без катализатора, 1-  $\text{H}_3(\text{ms-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor}$ , 2 -  $\text{CuIII}(\text{ms-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor}$ , 3 -  $\text{MnIII}(\text{ms-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor}$ . Предельное насыщение. Скорость сканирования -  $0.020 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$

Fig. 3. Fragment of cathodic part of  $I, E$ -curve for process of electroreduction of molecular oxygen on electrode containing metal-complexes of meso-triphenylcorrole. УТЭ - without the catalyst, 1-  $\text{H}_3(\text{ms-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor}$ , 2 -  $\text{CuIII}(\text{ms-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor}$ , 3 -  $\text{MnIII}(\text{ms-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor}$ . Total saturation. The scan velocity is  $V=0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Как следует из табл. 2, рассчитанные нами с использованием уравнения Рэндлса – Шевчика значения эффективного числа электронов  $n$ , участвующих в реакции электровосстановления молекулярного кислорода, в зависимости от приро-

ды катализатора изменяются от 2,0 до 4,0. Так, в случае соед. II и III и их комплексов с  $\text{Cu(III)}$  и  $\text{Mn(III)}$  величина  $n$  находится в пределах 2,5-4,0, что указывает на возможность протекания процесса как по двух-, так и по четырехэлектронному механизму. Значения эффективного числа электронов, близкие к четырем, характерны для электровосстановления кислорода в присутствии комплексов II и III с  $\text{Mn(III)}$ , для которых плотности тока при фиксированном значении потенциала (рис. 3) максимальны.

Величины потенциала полуволны электровосстановления молекулярного кислорода  $E_{1/2}(\text{O}_2)$  и другие параметры процесса (табл. 2) свидетельствуют о том, что электрокаталитическая активность корролов возрастает при переходе от лиганда к комплексам с медью (III) и, особенно, марганцем (III). Если для комплексов соед. I-III с медью (III) в пределах погрешности  $E_{1/2}(\text{O}_2)$  равны, то в случае марганец-корролов электрокаталитическая активность соединений существенно (на 50 мВ) возрастает (табл. 2) при замене электроноакцепторных заместителей в фенильных группах на электронодонорные. Это может быть связано со снижением экстраординирующей способности металла по отношению к связанному DMF, что благоприятствует дополнительной координации молекулярного кислорода атомом металла. Спектральные исследования экстраординации соед. I-III с  $\text{Mn(III)}$  показали [5], что наиболее прочно в процесс связывания экстралиганда (DMF) вступает соединение, обладающее электроноакцепторными заместителями в фенильных кольцах. Можно предположить, что макроцикл  $\text{Mn}(\text{ms-4-OMePh})_3\text{Cor}$ , напротив, находится в условиях эксперимента в некоординированной форме, что повышает его сродство к молекуле кислорода и электрокаталитическую активность комплекса.

Таблица 2

Значение потенциалов полуволны ( $E_{1/2}(\text{O}_2)$ , В) и эффективного числа электронов ( $n$ ) для процесса электровосстановления молекулярного кислорода при  $V=0.020 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$

Table 2. The value of half-wave potentials ( $E_{1/2}(\text{O}_2)$ , В) effective number of electrons ( $n$ ) in process of electroreduction of molecular oxygen at  $V=0.020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Соединение	$E_{1/2}(\text{O}_2)$ , В	$i_p$ , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ при -0.200 В	$n$
УТЭ	-0,300	-0,067	2,0±0,1
$\text{H}_3(\text{ms-Ph})_4\text{P}$ (IV) [9]	-0,275	-0,293	2,4±0,1
$\text{H}_3(\text{ms-Ph})_3\text{Cor}$ (I) [9]	-0,230	-0,100	2,6±0,1
$\text{Cu}^{\text{III}}(\text{ms-Ph})_3\text{Cor}$ [9]	-0,250	-0,200	2,7±0,1
(DMF) $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{ms-Ph})_3\text{Cor}$ [9]	-0,160	-1,508	4,0±0,1
$\text{H}_3(\text{ms-4-MeOPh})_3\text{Cor}$ (II)	-0,263	-0,305	2,6±0,1
$\text{Cu}^{\text{III}}(\text{ms-4-MeOPh})_3\text{Cor}$	-0,205	-0,808	3,3±0,1
(DMF) $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{ms-4-MeOPh})_3\text{Cor}$	-0,150	-1,598	4,0±0,1
$\text{H}_3(\text{ms-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor}$ (III)	-0,274	-0,287	2,4±0,1
$\text{Cu}^{\text{III}}(\text{ms-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor}$	-0,211	-0,803	3,3±0,1
(DMF) $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{ms-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor}$	-0,200	-0,979	3,5±0,1

Проведенные ранее, а также настоящие исследования электрокаталитической активности тетрапиррольных соединений в водно-щелочной среде позволяют сделать заключение о положительном влиянии электронодонорных заместителей на процесс электровосстановления молекулярного кислорода. Вместе с тем, следует отметить, что существенную роль играет структура самого макроцикла. Так, наиболее эффективными из изученных к настоящему времени электрокатализаторами оказались, напротив, наиболее электронодефицитные молекулы, в частности, металлофталоцианины [16] и металлотетра-*мезо*-пиридилпорфирины [17], благоприятствующие стабилизации низших степеней окисления металлов в комплексах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и очистка *мезо*-фенилзамещенных корролов I-III и их металлокомплексов с Mn(III) и Cu(III) осуществлялся по методикам [7, 13, 18, 19]. Чистоту и индивидуальность соединений контролировали по данным тонкослойной хроматографии (Silufol C60, элюент – CHCl<sub>3</sub>), а также ЭСП (спектрофотометр Shimadzu 2000) и <sup>1</sup>H ЯМР (Bruker Avance 500).

Электрохимические и электрокаталитические исследования выполнены методом ЦВА в водном растворе едкого кали (0.1M) квалификации «х.ч.». Измерения проводили в стеклянной электрохимической ячейке, снабженной поляризующим платиновым, рабочим углеродистым с фторопластовой оболочкой и хлоридсеребряным электродами сравнения. На торцевую часть рабочего электрода наносили слой каталитической активной массы, приготовленной по методике [9, 17]. *I*,*E*-кривые регистрировались в интервале потенциалов 0,5 ÷ -1,5 В последовательно в атмосфере аргона и кислорода. Относительная погрешность в определении редокс-потенциалов ( $E_{\text{red/ox}} = \frac{E_{\text{кат}} + E_{\text{ан}}}{2}$ ) не превышала 3%. Подробное описание методик измерения окислительно-восстановительных потенциалов и оценки электрокаталитической активности соединений приведено в [9, 17].

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 12-03-97542-р\_центр\_а), компании «ОПТЭК» за финансовую поддержку исследований.

НИИ Макрогетероциклических соединений,  
кафедра аналитической и органической химии

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Paollesse R.** // In: The porphyrin handbook. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Academic Press: New York. 2000. V. 2. P. 201-232.
2. **Aviv I., Gross Z.** // Chem. Commun. 2007. N 20. P. 1987-1999.
3. **Баранников В.П., Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Кумеев Р.С., Мальцева О.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 26-29;  
**Barannikov V.P., Berezin D.B., Karimov D.R., Kumeev R.S., Maltseva O. V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P. 26-29 (in Russian).
4. **Erben Ch., Will S., Kadish K.M.** In: The porphyrin handbook. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Academic Press: New York. 2000. V. 2. P. 235-300.
5. **Каримов Д. Р.** Синтез, спектральные характеристики и реакционная способность корролов с различным типом функционального замещения. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2011. 180 с.;  
**Karimov D. R.** Synthesis, spectral characteristics and reactivity ability of korrols with various type of functional replacement. Candidate dissertation on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2011. 180 p. (in Russian).
6. **Steene E., Dey A., Ghosh A.** // JACS. 2003. V. 125. N 52. P. 6300.
7. **Shen J., Ojaimi M. El., Chkounda M., Gros C.P., Barbe J.-M., Shao J., Guillard R., Kadish K.M.** // Inorg. Chem. 2008. V. 47. N 17. P. 7717-7727.
8. **Schechter A., Stanevsky M., Mahammed A.** // Inorg. Chem. 2012. V. 51. N 1. P. 22-24.
9. **Базанов М. И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б.** // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 9. С. 992-998;  
**Bazanov M. I., Berezina N. M., Karimov D. R., Berezin D.B.** // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. N 9. P. 905-908.
10. **Meot-Ner M., Adler A.D.** // JACS. 1975. V. 97. N 18. P. 5107.
11. **Березин Д.Б.** Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Крассанд. 2010. 424 с.;  
**Berezin D.B.** Macrocyclic effect and structural chemistry of porphyrins. M.: Krasand. 2010. 424 p. (in Russian).
12. **Базанов М.И., Осипов Ю.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 8. С. 53-57;  
**Bazanov M.I., Osipov Yu. M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1989. V. 32. N 8. P. 53-57 (in Russian).
13. **Wasbotten I. H., Wondimagegn T., Ghosh A.** // J. Amer. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 27. P. 8104.
14. **Mandoj F., Nardis S., Pomarico G., Paollesse R.** // J. Porph. Phthaloc. 2008. V. 12. N 1. P. 19-26.
15. **Steene E., Wondimagegn T., Ghosh A.** // J. Inorg. Biochem. 2002. V. 88. N 1. P. 113.
16. **Базанов М.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 31-40;  
**Bazanov M.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 31-40. (in Russian).
17. **Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 32-36;  
**Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeiykin A.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 32-36 (in Russian).
18. **Paollesse R., Nardis S., Sagone F., Khoury R.G.** // J. Org. Chem. 2001. V. 66. N 2. P. 550-556.
19. **Koszarna B., Gryko D. T.** // J. Org. Chem. 2006. V. 71. N 10. P. 3707.

В.Г. Пряжникова, О.В. Козлова, Ф.Ю. Телегин

## ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ СТРУКТУРЫ ПАВ И ИХ ТЕХНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: ovk-56@mail.ru

*С использованием программного обеспечения молекулярных расчетов показана взаимосвязь между структурными параметрами оксиэтилированных ПАВ, отвечающими за их поведение в водных растворах и техническими результатами сольватационной очистки текстильных материалов на стадии отварки.*

**Ключевые слова:** структура, поверхностно-активные вещества, гидрофобно-липофильный баланс

При создании новых препаратов, таких как композиционные ПАВ, подбор компонентов необходимо проводить целенаправленно с учетом, как индивидуальных физико-химических свойств ПАВ, так и технических свойств полученных систем.

Изучена взаимосвязь между свойствами ряда неионогенных оксиэтилированных ПАВ и их химической структурой. Детально описать такую связь позволил расчет физико-химических параметров молекул органических соединений с использованием программного обеспечения молекулярных расчетов [1]. Это дает возможность оценить целый ряд параметров, отражающих поведение исследуемых соединений в водных растворах, а также априори предсказать преимущественное взаимодействие анализируемых ПАВ с полярными и неполярными примесями целлюлозы и поверхностными загрязнениями ткани.

Наибольший интерес среди таких параметров представляют: молекулярный объем, энергия гидратации и коэффициент распределения  $\text{Log } P_{o/w}$  органического вещества между двумя несмешивающимися фракциями *n*-октанола и воды. Последний параметр является мерой гидрофобности ПАВ и используется в физико-химических исследованиях наряду с расчетным параметром гидрофобно-липофильного баланса (ГЛБ). Практическое применение параметра  $\text{Log } P_{o/w}$  оправдано тем, что его можно определить экспериментально.

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице и показывают, что при возрастании оксиэтиленовой цепи в ряду неолонов АФ 9/4, 9/5, 9/6, 9/10 возрастает объем молекул ПАВ и величина энергии гидратации. Вместе с тем, величина коэффициента распределения  $\text{Log } P_{o/w}$  изменяется в различных направлениях в зависимости от варианта расчета. Здесь, по-видимому, проявляются противоречия в различных подходах к оценке гидрофобности органических соединений.

С одной стороны, увеличение объема молекулы приводит к возрастанию ее гидрофобности, с другой – наращивание полярной цепи оксиэтиленовых групп приводит к увеличению гидрофильности соединения, о чем говорит увеличение энергии гидратации. В целом, можно полагать, что в рассматриваемом ряду параметр гидрофобности ПАВ не изменяется, поэтому при дальнейшем анализе можно принимать во внимание объем молекул и их энергию гидратации.

Проведенный анализ выявил корреляцию поверхностно-активных свойств исследуемого ряда ПАВ с расчетными молекулярными параметрами.

Наибольшая эффективность неолонов АФ-9/4, АФ-9/5, АФ-9/6, имеющих наименьший молекулярный объем и содержащих небольшое количество оксиэтильных групп, обуславливает преобладание в структуре молекул этих ПАВ гидрофобной составляющей, которая обеспечивает наибольшую растворимость масляной фазы в мицеллах и высокую стабильность полученной эмульсии (рис. 1). В дальнейшем, устойчивость эмульсий ПАВ уменьшается в строгом соответствии с увеличением объема молекулы и повышением энергии гидратации.

Увеличение объема молекулы и энергии гидратации в ряду исследуемых ПАВ обуславливает возрастание их поверхностного натяжения в диапазоне концентраций 0,2-0,9 г/л [2, 3]. Наименьшими значениями поверхностного натяжения характеризуется неолол АФ 9/4, имеющий наименьший объем молекулы, наибольшими – неолол АФ 9/10 (рис. 2).

Исключение составляет феноксол БВ-9/10. Расчет молекулярных характеристик феноксолов БВ-9/10 показывает, что он обладает одновременно наибольшим объемом молекулы и не самой большой энергией гидратации, на уровне неолола АФ 9/5. Специфичность феноксолов БВ-9/10 определяется, очевидно, присутствием в его молекуле

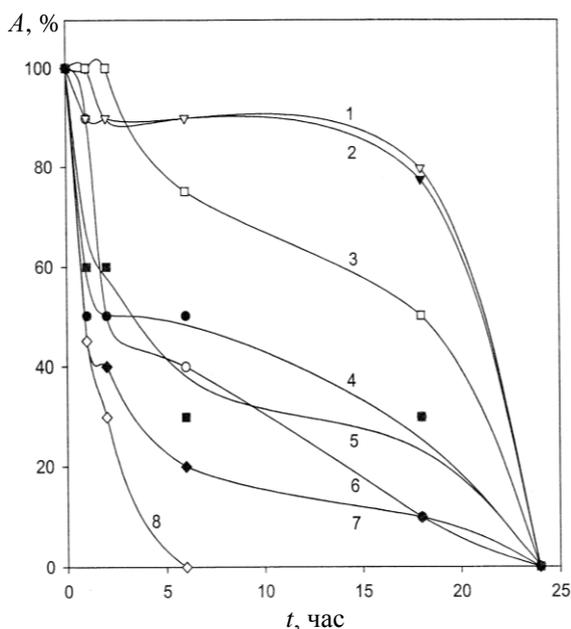


Рис. 1. Зависимость времени существования эмульсии от химической природы эмульгатора: 1 – неонол-АФ-9/4, 2 – неонол-АФ-9/5, 3 – неонол-АФ-9/6, 4 – феноксол-АФ-9/10, 5 – сульфосид 61, 6 – неонол-АФ-9/10, 7 – синтанол АЛМ-10, 8 – синтанол БВ-10

Fig. 1. The dependence of emulsion life time on the chemical nature of the emulsifier: 1 – neonol-AF-9/4, 2 – neonol-AF-9/5, 3 – neonol-AF-9/6, 4 – fenoksol-AF-9/10, 5 – sulfosid 61, 6 – neonol-AF-9/10, 7 – Synthanol ALM-10, 8 – Synthanol WD-10

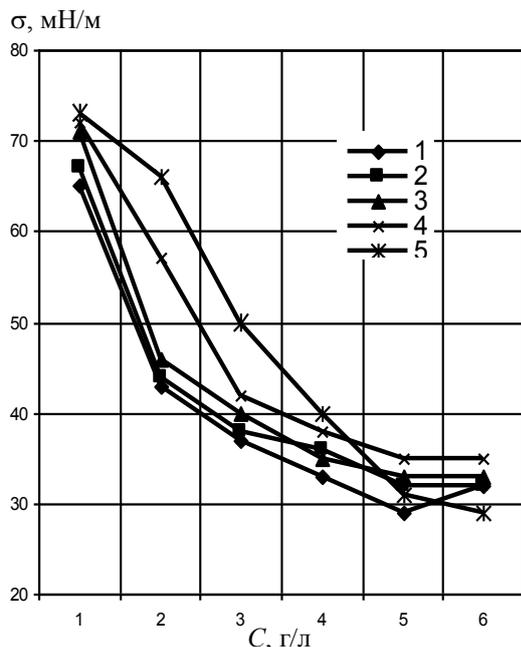


Рис. 2. Поверхностное натяжение водных растворов НПВАВ различной концентрации: 1 – неонол АФ-9/4; 2- неонол АФ-9/5; 3- неонол АФ-9/6; 4- феноксол БВ-9/10; 5- неонол АФ-9/10

Fig. 2. Surface tension of aqueous solutions of various concentrations of nonionic surfactant: 1 – neonol AF-9/4, 2 – neonol AF-9/5, 3 – neonol AF-9/6, 4 – fenoksol BV-9/10, 5 – neonol AF-9/10

дополнительного гидрофобного фрагмента – объемного бутильного радикала, с одной стороны, и длинной оксиэтилированной цепочки – с другой.

Такое сочетание в его структуре полярных и неполярных частей, обуславливает две противоположные тенденции – усиление склонности к гидрофобным взаимодействиям и стремление к растворению препарата в полярной фазе и частичному экранированию гидрофобных взаимодействий.

Помимо этого, длинная оксиэтилированная цепочка в сочетании с объемной гидрофобной частью молекулы определяет образование развитого водно-углеводородного слоя периферической части мицелл [4].

Таблица

Расчетные параметры молекул ПАВ

Table. Estimated parameters of the surfactant molecules

ПАВ	Неонол АФ-9/4	Неонол АФ-9/5	Неонол АФ-9/6	Неонол АФ-9/10	Феноксол БФ-9/10
Структурная формула					
Молекулярная масса	396,57	440,62	484,67	660,89	761,05
Молекулярный объем, Å <sup>3</sup>	1378,78	1519,14	1659,64	2255,04	2612,11
Содержание этиленоксида, E, %	38,5	50,0	54,5	60,9	51,5
ГЛБ=E/5	7,7	10,0	10,9	12,2	10,3
Log P <sub>o/w</sub> (ChemDraw Ultra)	6,112	6,177	6,241	6,499	8,771
Log P <sub>o/w</sub> (HyperChem)	4,49	4,33	4,16	3,51	5,21
Энергия гидратации, ккал/моль (HyperChem)	-8,34	-9,59	-10,84	-15,68	-9,39

Преобладание в разных экспериментальных условиях роли той или другой из описанных

тенденций из всех рассматриваемых ПАВ проявляется у феноксила БВ-9/10. Такая высокая растворимость феноксила БВ-9/10 в воде снижает его эмульгирующую способность в сравнении с неоналами АФ-9/4, 9/5, 9/6. В то же время большая эмульгирующая способность феноксила БВ-9/10, в сравнении с синтанолами, очевидно, обусловлена его способностью образовывать гидратные слои на поверхности эмульгированных капель за счет связывания оксиэтильными группами молекул воды. Это способствует повышению энергетического барьера между каплями эмульсии и препятствует их коалесценции.

Таким образом, показано, что, используя данные расчета физико-химических параметров молекул органических соединений (в данном случае это показано на примере НПАВ), можно прогнозировать их свойства и поведение в различных системах химико-технологического процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.cambridgesoft.com>.
2. **Пряжникова В.Г., Козлова О.В., Мельников Б.Н.** // Изв. вузов. Технология текст. пром-ти. 2002. Т. 265. № 1. С. 55-58;  
**Pryazhnikova V.G., Kozlova O.V., Melnikov B.N.** // Izv. vuzov. Technol. Textile Promyshlennosti 2002. T. 265. N 1. P. 55-58 (in Russian).
3. **Козлова О.В., Пряжникова В.Г., Мельников Б.Н.** Патент РФ № 2233923. 2004;  
**Kozlova O.V., Pryazhnikova V.G., Melnikov B.N.** RF patent № 2233923. 2004 (in Russian).
4. **Чешкова А.В., Панкова М.В., Козлов В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 5. С. 158-162.  
**Cheshkova A.V., Pankova M.V., Kozlov V.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 5. P. 158-162 (in Russian).

УДК 66.084.2;546.723

Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ПУТЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ С ВОДОЙ**

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: ilyin@isuct.ru

*Проведены исследования окисления металлических порошков железа и чугуна в процессе их механохимического взаимодействия с водой. Методами дифференцирующего растворения и Мессбауэровской спектроскопии установлен состав образовавшихся фаз оксидов, определены основные кинетические закономерности изменения валентного состояния железа на различных стадиях механической активации. Установлены основные параметры кинетики диспергирования.*

**Ключевые слова:** механическая активация, окисление, оксиды железа, металлические порошки

Оксиды железа в ряде случаев используются как катализаторы, а в основном, в качестве компонентов для приготовления сложных катализаторов [1].

В настоящее время большой интерес у исследователей для получения оксидов железа вызывает метод механохимического синтеза (МХС), так как он имеет значительные преимущества перед традиционными керамическими и осадительными способами получения [2-6]. Так авторами работы [2] предлагается синтезировать нанокристаллический метастабильный вюстит ( $Fe_{1-x}O$ ) путем механической обработки реакционной смеси  $\alpha-Fe_2O_3$  и Fe в активаторах повышенной мощности. Исследовано изменение состава вюстита в зависимости от продолжения механической обработки. В статье [3] изучен процесс взаимодействия пентакарбонильного железа с водой в процессе механической активации (МА). Авторами работы установлено, что на начальных стадиях МА происходит формирование гидроксидов железа на поверхности частиц, конечным результатом процесса является образование нанокристаллического магнетита  $Fe_3O_4$  со средним размером частиц 0,6 нм и оксидной фазы малых кластеров железокислород. В публикации [4] исследован процесс механохимического окисления порошка металлического железа в избытке кислорода. Выявлено, что продуктами реакции в данном случае являются: FeO,  $Fe_3O_4$ ,  $\gamma-Fe_2O_3$  и аморфная фаза, состоящая из кластеров оксидов железа нестехиометрического состава. Установлено, что степень окис-

ления металлического железа зависит от его дисперсности, температуры и продолжительности процесса МА. В статье [5] предлагается проводить процесс механохимического окисления (МХО) порошка железа в парокислородной среде. Авторами показано, что при насыщении кислорода водяным паром до соотношения пар:газ=0,45 эффективность использования интенсивных механических воздействий максимальна. Оксид, полученный данным способом, имеет высокую удельную поверхность  $24 \text{ м}^2/\text{г}$ , а преимущественный размер частиц равен 8 – 10 мкм. Анализ литературных источников показывает, что метод МХС является перспективным для получения оксидов железа. Однако, имеющиеся в литературе данные посвящены окислению мелкодисперсных порошков либо в мельницах высокой энергонапряженности, требующих больших затрат энергии, либо с использованием газовых и газожидкостных окислителей, что усложняет аппаратное оформление процесса. Поэтому целью данной работы является исследование физико-химических процессов, протекающих при МХО крупнодисперсных порошков железа марки ПЖР и чугуна марки СЧ 12-28 в ролико-кольцевой вибрационной мельнице средней энергонапряженности с использованием в качестве окислителя воды.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для исследования использован порошок металлического железа (ПЖ) марки ПЖР-3 с размером частиц до 630 мкм и чугуна (ПЧ) марки

СЧ 12-28 с размером частиц до 1250 мкм, что подтверждается ситовым анализом. Механохимическую активацию порошка металлического железа проводили в ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 с частотой колебаний 930 мин<sup>-1</sup> и достигаемом ускорении 3g. В качестве окислителя использовалась дистиллированная вода. Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Состав образовавшихся оксидов и содержание металлического железа определяли методом дифференцирующего растворения, основанном на селективном растворении железа из смеси оксидов [7] и методом мессбауэровской спектроскопии, выполненном на спектрометре ЯГРС-4М, работающем в режиме постоянных ускорений с использованием  $\gamma$ -излучения  $^{57}\text{Co}$  в матрице Сг при комнатной температуре. Содержание ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  определяли перманганатометрическим титрованием по методике, описанной в [7]. Исследование поверхности образцов проводилось методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, выполненном на приборе ЭС-2403 с использованием 5-и канального анализатора энергий РНОIBOS-100. Термогравиметрический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449C Jupiter, совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Bruker Optics. Параметры субструктуры рассчитывали методом гармонического анализа формы рентгеновской линии. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В обычном состоянии поверхности твердых тел малоактивны вследствие того, что они покрыты слоями адсорбированных веществ или продуктами их взаимодействия с окружающей средой (воздухом, парами воды и т. д.). Наличие такой пленки затрудняет химическое взаимодействие с газами, для устранения пассивации и удаления продуктов реакции с поверхности применяется МА. При этом пленки разрушаются, обнажается свежая поверхность с содержащимися на ней активными центрами, что облегчает протекание химических реакций. Таким образом, можно проводить широкий круг химических реакций тел с газами: окисление, хлорирование, получение карбониллов и т. д. [8].

В качестве объекта исследования использовался чугун марки СЧ 12-28 и металлическое железо марки ПЖР. Проведенный ситовой анализ (табл. 1) показал, что ПЧ состоит преимущественно из крупных частиц до 1250 мкм, причем доля частиц менее 50 мкм составляет около 0.1%, ПЖ

состоит из частиц с размером до 630 мкм. Доля частиц менее 50 мкм составляет 0,25%.

Таблица 1

Дисперсный состав порошков железа и чугуна  
Table 1. The dispersive composition of iron and cast iron vices

Объект исследования	Содержание фракции, %							
	<50 мкм	50-71 мкм	71-100 мкм	100-140 мкм	140-250 мкм	250-315 мкм	315-630 мкм	630-1250 мкм
ПЧ	0.1	0.2	0.1	0.2	0.9	0.5	19	79
ПЖ	0,3	0,2	0,5	0,8	3,2	20	75,0	-

Анализ дифрактограмм крупнодисперсных ПЧ и ПЖ активированных в присутствии воды в течение 5, 15, 45 и 60 мин показывает, что до термической обработки во всех образцах присутствуют уширенные рефлексы  $\alpha$ -Fe и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Методом дифференцирующего растворения установлено, что ПЧ в присутствии воды в ролико-кольцевой вибрационной мельнице за 60 мин МА окисляется на 77,6 %, а ПЖ окисляется на 88 %. Методом химического анализа установлено, что с увеличением времени МА происходит увеличение содержания ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Методом рентгеновской дифракции нельзя разделить фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , поскольку обе фазы имеют структуру шпинели и близкие параметры решетки (8.35 и 8.39 Å для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  соответственно), химический анализ также не дает однозначного ответа о составе образовавшихся фаз оксидов. Только с использованием метода мессбауэровской спектроскопии, который хорошо зарекомендовал себя для исследования продуктов коррозии железа, удается идентифицировать фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [9-11]. На рис. 1 представлены мессбауэровские спектры образцов 1 и 2 с соответствующими функциями распределения сверхтонких магнитных полей  $P(H)$  исходных (рис. 1, а) и отожженных (рис. 1, б) продуктов МХО чугуна в воде. Вид функций для обоих спектров практически одинаков. Положения пиков однозначно указывают на присутствие в образцах чистого железа (330 кЭ), твердорастворной компоненты (Fe – легирующий элемент) с 1 атомом примеси в ближайшем окружении атома железа (~319 кЭ), оксида железа с полями на ядрах ~ 484 кЭ – для образца 1 и 507 кЭ для образца 2. В первом образце (рис. 1, а) (с дискретной обработкой) форма составляющей «остальное» близка к дублету, что свидетельствует о присутствии кластеров железа в парамагнитном состоянии, по типу строения кластеры близки к гидроксидам. Количество атомов железа в этой фазе 4%. После прокаливания сохраняется количество

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  (около 40%), и появляется около 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (табл. 2). Учитывая ошибку определения количества фазы, можно сказать, что кислород, находящийся в составе кластеров гидроксидов перешел в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

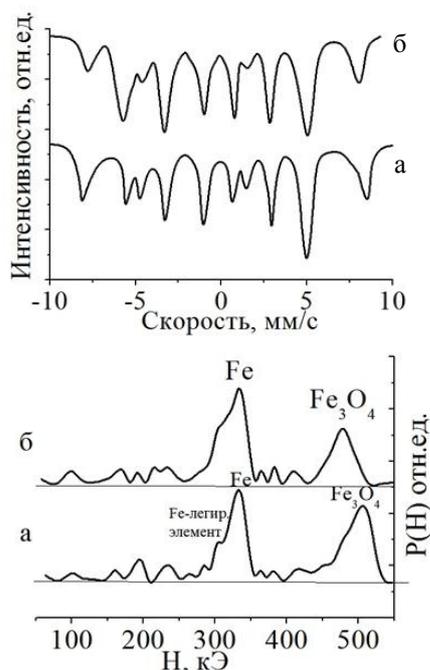


Рис. 1. Мессбауэровские спектры продуктов механохимического окисления порошка чугуна в присутствии воды (а) и подвергнутого термообработке в течение 6 часов при 450°C (б)  
 Fig. 1. Mössbauer spectra of products of mechanochemical oxidation of cast iron powder in the presence of water (a) and heat-treated during 6 hours at 450°C (b)

Согласно исследованиям химического состава поверхности образца ПЧ активированного в воде в течение 60 мин, выполненного методом рентгенофотозлектронной спектроскопии (рис. 2), установлено, что железо на поверхности находится в форме  $\alpha\text{-FeOOH}$ , что соответствует энергии связи 711,5 эВ и согласуется со справочными дан-

ными [12]. Как следует из моделей, кислород имеет не менее 3-х компонентов (рис. 2). Состояния, характеризующиеся O1s пиками, с энергиями связи 530,06 и 530,9 эВ относятся к  $\text{O}^{2-}$  и OH входящих в состав  $\text{FeOOH}$ . Форма кислорода с энергией связи 532,46 эВ достаточно надежно может быть отнесена к связанной на поверхности воде [13].

Исходя из данных рентгеноструктурного анализа, рассчитаны параметры кристаллической решетки  $\alpha\text{-Fe}$  ( $a = 2,87 \text{ \AA}$ ), что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными. Величина параметра  $a$  не изменяется с увеличением времени МА. Поэтому можно сделать вывод, что в отличие от результатов работы [14] в данном случае не происходит внедрения значительных количеств атомов кислорода и водорода в решетку железа. Полученные данные согласуются с работой [3]. Расчет параметров тонкой кристаллической структуры железа показал, что в процессе МА происходит снижение размеров областей когерентного рассеяния для образцов, приготовленных из ПЧ, с 280  $\text{ \AA}$  после 5 мин до 238  $\text{ \AA}$  – после 60 мин и увеличение величины микродеформаций с 0,22 до 0,27% за то же время МА. Для образцов, приготовленных из ПЖ, размер кристаллитов после 60 мин МА составил 240  $\text{ \AA}$ , а величина микродеформаций – 0,32%. Размер кристаллитов магнетита на конечной стадии МА составил 220 и 190  $\text{ \AA}$  для образцов, приготовленных из чугуна и железа соответственно.

Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что прокаливание образцов, приготовленных из чугуна при температуре 450 °C в течение 6 часов приводит к образованию фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и кристаллизации фаз магнетита и железа. При термической обработке образцов, приготовленных из ПЖ, наблюдается полное исчезновение рефлексов фазы металлического железа и кристаллизация

Таблица 2

**Фазовый состав продуктов механохимического окисления порошка чугуна в присутствии воды до и после прокаливания**

**Table 2. The phase composition of products of mechanochemical oxidation of cast iron powder in the presence of water before and after calcination**

Фаза	Доля атомов Fe в фазе (%)	Среднее магнитное поле на ядре, H (кЭ)	Изомерный сдвиг, d (мм/с)	Квадрупольное расщепление, Δ (мм/с)
После МХА				
$\alpha\text{-Fe}$	27	333	0.0	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	62	451 и 486	0.66 и 0.30	-
тв. раствор	7	307	0.03	0.05
остальное	4	-	-	-
После прокаливания при 450°C в течение 6 часов				
$\alpha\text{-Fe}$	15	333	0.0	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	68	456 и 489	0.66 и 0.33	-
тв. раствор	7	311	0.03	0.05
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10	517	0.37	0.10

фазы магнетита и гематита. Неполное окисление образцов, приготовленных из чугуна, в данных условиях обусловлено присутствием в нем легирующих элементов, которые замедляют процесс окисления. Для полного окисления чугуна необходимо увеличить время термической обработки при 450°C до 14 часов.

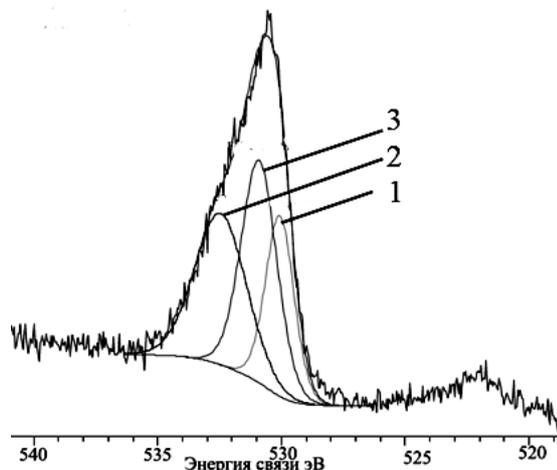


Рис. 2. Рентгенофотоэлектронный 1Oс спектр продуктов механохимического окисления порошка чугуна в присутствии воды. Энергии связи, эВ: 1- FeOOH-O – 530,06, 2 - O – 532,46, 3 - FeOOH-OH – 530, 90

Fig. 2. XPS of 1Os of products of mechanochemical oxidation of cast iron powder in the presence of water. The binding energies, eV: 1- FeOOH-O – 530.06, 2 - O – 532.46, 3 - FeOOH-OH – 530, 90

Процесс прокаливания сопровождается как потерей массы на начальном этапе, так и ее увеличением (рис. 3). Показано, что масса прокаленного образца уменьшается в интервале температур 20 – 150°C на 1,2%, что вызвано удалением адсорбированной влаги и CO<sub>2</sub> адсорбированного из воздуха, дальнейшее увеличение температуры приводит к возрастанию массы образцов. Так при прокаливании от 450 до 1000 °C масса образца увеличивается на 24%, что обусловлено окисле-

нием ионов Fe<sup>2+</sup>, находящихся в магнетите и его переходом в гематит, а также окислением металлического железа. Процесс прокаливания сопровождается двумя тепловыми эффектами, одним эндо- и одним экзотермическим эффектом. Эффект I, лежащий в области температур 20 – 150°C, обусловлен удалением адсорбированной влаги, которая находится в окружающей среде. В температурном интервале 500 – 1000°C наблюдается экзотермический эффект II, связанный с доокислением соединений железа. Анализ газообразных продуктов разложения методом ИК-спектроскопии показывает, что в газовой фазе при температурах 20-250°C находится вода и углекислый газ, в температурном интервале 250-310°C преимущественно CO<sub>2</sub>, количество которого резко снижается при дальнейшем росте температуры.

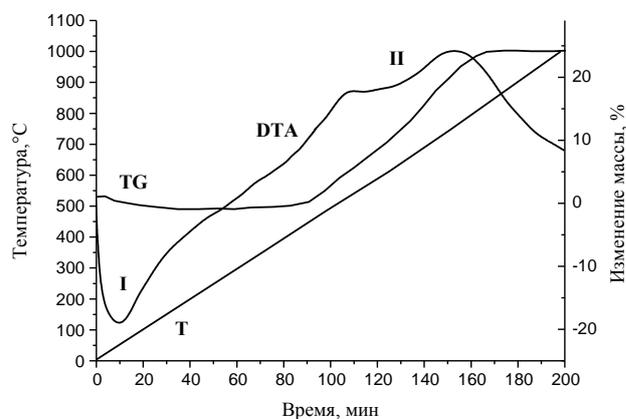


Рис. 3. Термограмма продуктов окисления чугуна, полученных по МХ технологии

Fig. 3. Thermogram of products of cast iron oxidation obtained on MC technology

Таким образом, выявлено, что на начальных стадиях МА железосодержащих порошков в воде происходит измельчение с образованием аморфной фазы и накопление дефектов в структуре железа, наряду с этим протекают параллельные

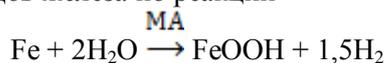
Таблица 3

Характеристики оксидов, полученных механохимическим окислением порошка чугуна и порошка железа в присутствии воды

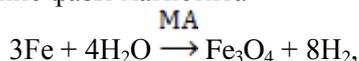
Table 3. Characteristics of oxides obtained by mechanochemical oxidation of cast iron powder and iron powder in the presence of water

Показатели	Окисление ПЧ		Окисление ПЖ	
	После МХА и сушки	После прокаливания (450°C, 6 часов)	После МХА и сушки	После прокаливания (450°C, 14 часов)
Степень превращения Fe, %	73	100	88	100
Остаточное содержание фазы Fe <sub>мет</sub> , %	27	0	12	0
Фазовый состав	Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeOOH, тв.раствор Fe-легирующий элемент	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , тв.раствор Fe-легирующий элемент	Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeOOH,	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
S <sub>уд</sub>	34	-	30	-

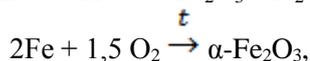
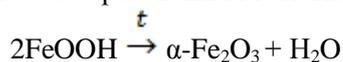
процессы формирования на поверхности частиц гидроксидов железа по реакции



и образование фазы магнетита



о чем свидетельствуют данные рентгенофотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопии. Термическая обработка образцов приводит к дегидратации гидроксидов и доокислению фазы металлического железа с образованием гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .



Характеристики полученных оксидов приведены в табл. 3.

Следует отметить, что удельная поверхность полученных оксидов составляет 30-34 м<sup>2</sup>/г, что в 2-3 раза превышает поверхность оксидов, полученных традиционными методами осаждения и термического разложения солей. Полученные с применением данного метода оксиды, могут успешно использоваться для приготовления высокоактивных железооксидных катализаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983, 263 с.;  
**Dzisko V.A.** Fundamentals of catalysts preparation. Novosibirsk: Nauka. 1983. 264 p. (in Russian).
2. Емельянов Д.А., Королев К.Г., Михайленко М.А., Киот'ко А.В., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д., Болдырев В. В. // Неорганические материалы. 2004. Т. 50. № 3. С. 84-93;  
**Emelyanov D.A., Korolev K.G., Mikhaylenko M.A. Kiot'ko A.V., Oleynikov N.N., Tretiyakov Yu.D., Boldyrev V.V.** // Neorganich. Materialy. 2004. V. 50. N 3. P. 84-93 (in Russian).
3. Ломаева С.Ф., Маратканова А.Н., Немцова О.М., Чулкина А.А., Елсуков Е.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. С. 103-109;  
**Lomaeva S.F., Maratkanova A.N., Nemtsova A.M. Chulkina A.A., Elsuikov E.P.** // Khimiya v interesakh ustoyichivogo razvitiya. 2007. N 5. P. 103-109 (in Russian).
4. Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. Вып. 9. С. 1435-1439;  
**Ilyin A.A., Ilyin A.P., Smirnov N.N.** // Journal of Applied Chemistry. 2010. N 83. V. 9. P. 93-96.
5. Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А. П., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 103-107;  
**Ilyin A.A., Rumyantsev R.N., Ilyin A.P. Smirnov N.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. N 54. V. 1. P. 103-107 (in Russian).
6. Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Панкратова С.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 50-53;  
**Rumyantsev R.N., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Pankratova S. P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. N 54. V. 1. P. 50-53 (in Russian).
7. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия. 1976. Т. 2. 262 с.;  
**Kreshkov A.P.** Fundamentals of Analytical Chemistry. M: Khimiya. 1976. N 2. 262 p. (in Russian).
8. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е изд. перераб. и доп. Новосибирск: Наука. 1986. 306 с.;  
**Avvakumov E.G** Mechanical methods of activation of chemical processes. 2-e edit. Rev. and enl. Novosibirsk: Nauka. 1986. 306 p. (in Russian).
9. Oh Sei J., Cook D.C., Townsend H.E. // Hyperfine Interactions. 1998. V. 112. P. 59-65.
10. Химическое применение Мессбауэровской спектроскопии. / Под ред. Гольданского В.И. М.: Мир. 1970. 502 с.;  
**Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy.** / Ed. Gol'danskiy V.I. M.: Mir. 1970. 502 p. (in Russian).
11. Шабашов В.А., Литвинов А.В., Мукосеев А.Г., Сагардзе В.В., Вильданова Н.Ф. // ФММ. 2004. Т. 98. № 6. С. 38-53;  
**Shabashov V.A., Litvinov A.V., Mukoseev A.G., Sagardze V.V., Vil'danova N.F.** // FMM. 2004. T. 98. N 6. P. 38-53 (in Russian).
12. Grosvenor A.P., Kobe V.A., Biesinger M.C. // Surf. Interface Anal. 2004. N 36. P. 1564-1574.
13. Анализ поверхности методами Оже- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. / Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. М.: Мир. 1987. 600 с.  
**Surface Analysis by Auger spectroscopy and XPS.** / Ed. D. Briggs and M Shiha. M.: Mir. 1987. 600 p. (in Russian).
14. Чердынцев В.В., Калашкин С.Д., Томили И.А. // ФММ. 1998. Т. 86. Вып. 6. С. 84-89;  
**Cherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D, Tomilin I.A.** // FMM. 1998. N 86. V. 6. P. 84-89 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,  
кафедра технологии неорганических веществ

А.Л. Смирнов\*, С.Ю. Скрипченко\*, В.Н. Рычков\*, М.Г. Штуца\*\*, Л.А. Плотников\*\*,  
А.И. Полянский\*\*, А.М. Пастухов\*

## СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА И РАСХОДА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

(\*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

\*\*ОАО «Чепецкий механический завод»)

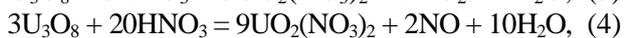
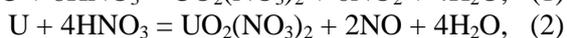
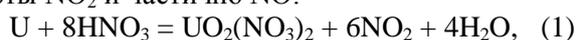
e-mail: uran233@mail.ru, sal@dpt.ustu.ru

*Исследованы процессы выщелачивания оксида урана(VI)-диурана(V) и металлического урана азотной кислотой с добавлением и без добавления нитрата аммония. Показано влияние концентрации нитрата аммония, температуры, концентрации азотной кислоты и массового соотношения урановых концентратов на степень восстановления нитрозных газов и расход кислоты.*

**Ключевые слова:** выщелачивание, оксид урана(VI)-диурана(V), металлический уран, полиуранат аммония, нитрат аммония, оксиды азота, азотная кислота

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из основных операций гидрометаллургического цикла производства урана и технологических схем переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является выщелачивание азотной кислотой различных урановых химконцентратов и материалов. Анализ данной стадии показал, что наибольшее количество газовых выбросов в процессе выщелачивания образуется при переработке металлического урана и его оксидов. Согласно уравнениям реакций, в основном, это продукты восстановления азотной кислоты  $\text{NO}_2$  и частично  $\text{NO}$ :



Опасность газовых выбросов кроется в том, что все оксиды азота ядовиты и особенно опасен  $\text{NO}_2$ . Наряду с озоном, он является основной составляющей смога.

Решение проблемы выбросов оксидов азота в атмосферу обычно достигается за счет использования различных методов очистки отходящих газов [1, 2]. Однако данные схемы сложны, не всегда эффективны и требуют высоких капитальных затрат. Поэтому на сегодняшний день наиболее перспективными считаются методы подавления выбросов оксидов азота непосредственно в технологическом процессе. К их числу относится метод восстановления нитрозных газов до элементарного азота за счет добавления в раствор нитрата аммония, применяемый в ряде технологий растворения различ-

ных металлов азотной кислотой [3]. Данный метод позволяет не только предотвратить выбросы оксидов азота в атмосферу, но и получить раствор азотной кислоты с возвратом ее в технологический процесс [3]. Преимущество данного способа применительно к урановому производству заключается также в том, что источником нитрата аммония может служить полиуранат аммония (ПУА), входящий в ряде схем аффинажа в состав перерабатываемых концентратов урана.

Приведенные положения легли в основу исследований процессов выщелачивания металлического урана и его оксидов растворами азотной кислоты с добавлением и без добавления нитрата аммония, а также процесса совместного выщелачивания азотной кислотой оксида урана(VI)-диурана(V) и полиураната аммония.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе лабораторных исследований выщелачивание урановых концентратов проводили растворами азотной кислоты с концентрацией 2,5–14,36 моль/дм<sup>3</sup> с добавлением и без добавления нитрата аммония при температуре 75–95°C, механическом перемешивании (100 об/мин) в герметичном реакторе, оснащенном водяной рубашкой, датчиком контроля температуры, дозаторами, штуцерами входа и выхода газообразной фазы. На выщелачивание подавали оксид урана(VI)-диурана(V), или металлический уран, или шихту  $\text{U}_3\text{O}_8$  и ПУА. В последнем случае в ходе экспериментов менялось массовое соотношение перерабатываемых урановых концентратов, при этом масса  $\text{U}_3\text{O}_8$  оставалась постоянной. Массовая доля урана в использованном в работе оксиде урана(VI)-

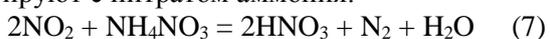
диурана(V) составляла не менее 84,7%. Полиуранат аммония имел влажность 31,93%, содержание урана в сухом продукте составляло 72,75%.

После введения реагентов и начала процесса выделения оксидов азота в реактор при помощи компрессора подавали воздух. Образующаяся газовая смесь из реактора направлялась в систему отдельного улавливания выделяющихся нитрозных газов с разной степенью окисления азота. Принцип работы данной системы заключался в предварительном окислении оксидом хрома(VI) монооксида до диоксида азота, улавливания последнего раствором иодида калия [4] и дальнейшем определении нитрит-ионов по методу Грисса-Илосвая [5]. После завершения процесса выщелачивания определяли концентрацию урана и остаточное содержание азотной кислоты в растворе, а также рассчитывали количество вышедших оксидов азота.

В ходе испытаний совместное выщелачивание оксида урана(VI)-диурана(V) и полиураната аммония растворами азотной кислоты проводилось в каскаде реакторов при температуре 80°C. Массовая доля урана в оксиде урана(VI)-диурана(V) составляла не менее 84,61%, степень восстановления урана была не менее 90,79%; массовая доля урана в полиуранате аммония составляла в среднем 71,02% (в сухом продукте), влажность – в среднем 31,2%. В ходе испытаний менялось массовое соотношение перерабатываемых урановых концентратов, при этом масса оксида урана(VI)-диурана(V) оставалась постоянной. Отбор проб и определение массовой концентрации оксидов азота в отходящих газах реакторов каскада выщелачивания осуществлялись в соответствии со стандартной методикой [6].

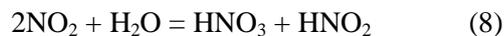
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследований установлено, что при выщелачивании растворами азотной кислоты оксида урана(VI)-диурана(V) и металлического урана основную часть выбросов оксидов азота составляет NO<sub>2</sub>, в среднем около 88%, остальные 12% приходятся на долю NO. Введение нитрата аммония в выщелачивающий раствор существенно снижает количество выделяющихся оксидов азота (рис. 1). Это происходит за счет конверсии образующихся оксидов азота в элементарный азот. Существует два механизма восстановления диоксида азота, которые одновременно имеют место [7]. Первый вариант заключается в том, что абсорбированные нитрозные газы непосредственно реагируют с нитратом аммония:



Согласно второму варианту, нитрат аммо-

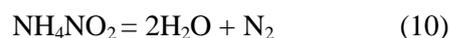
ния реагирует с промежуточными продуктами взаимодействия диоксида азота с раствором азотной кислоты. Данный механизм процесса восстановления может быть представлен следующей схемой. Сначала диоксид азота реагирует с водой с образованием азотной и азотистой кислот:



Введение нитрата аммония в раствор азотной кислоты приводит к образованию нитрита аммония:



В горячих кислых растворах и в присутствии нитрата аммония нитрит аммония быстро разлагается [7]:



При взаимодействии монооксида азота с растворами нитрата аммония общий вид процесса может быть описан следующим уравнением реакции:



Данный процесс идет в несколько стадий [7, 8]. На первой стадии азотная кислота окисляет монооксид азота до диоксида азота:



Далее процесс протекает по механизму, описанному выше (уравнения реакций 7-10).

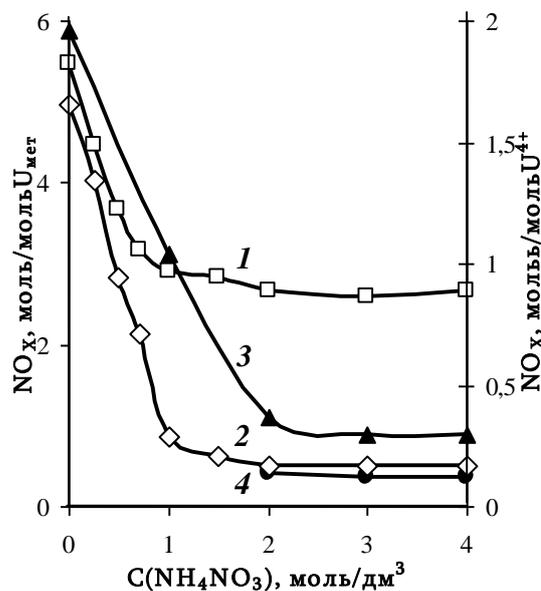


Рис. 1. Влияние концентрации нитрата аммония в растворе азотной кислоты на суммарное количество выделяющихся оксидов азота при выщелачивании оксида урана(VI)-диурана(V) и металлического урана при T=95°C: оксид урана(VI)-диурана(V) – (1) C(HNO<sub>3</sub>)<sub>нач</sub>=14,36 моль/дм<sup>3</sup>, (2) C(HNO<sub>3</sub>)<sub>нач</sub>=3 моль/дм<sup>3</sup>; металлический уран – (3) C(HNO<sub>3</sub>)<sub>нач</sub>=14,36 моль/дм<sup>3</sup>, (4) C(HNO<sub>3</sub>)<sub>нач</sub>=2,5 моль/дм<sup>3</sup>  
Fig. 1. The effect of concentration of ammonium nitrate in nitric acid solution on the total amount of nitrogen oxides emitted during leaching of triuranium octoxide and metal uranium at T=95°C: triuranium octoxide – (1) C(HNO<sub>3</sub>)<sub>i.c.</sub> = 14.36 mol/dm<sup>3</sup>, (2) C(HNO<sub>3</sub>)<sub>i.c.</sub> = 3 mol/dm<sup>3</sup>; uranium metal – (3) C(HNO<sub>3</sub>)<sub>i.c.</sub> = 14.36 mol/dm<sup>3</sup>, (4) C(HNO<sub>3</sub>)<sub>i.c.</sub> = 2.5 mol/dm<sup>3</sup>

Исходя из представленных механизмов взаимодействия следует, что эффект восстановления нитрозных газов до  $N_2$  тем выше, чем выше степень их поглощения (абсорбция, растворение) раствором азотной кислоты. Известно [1], что степень поглощения обратно пропорциональна температуре и концентрации кислоты. Это полностью подтверждается результатами проведенных исследований, согласно которым с ростом температуры и (или) исходной концентрации кислоты в растворе увеличивается количество выделяющихся оксидов азота (рис. 2), что объясняется смещением равновесия в уравнении реакции 8 влево. Скорость установления равновесия между оксидами азота и азотной кислотой довольно велика. По некоторым данным, равновесие устанавливается за 1,2 секунды [1]. Необходимо отметить, что  $NO$  не только практически не поглощается раствором азотной кислоты, но и, по мнению некоторых исследователей [1], препятствует поглощению  $NO_2$ . Возможно, это связано с частичным смещением равновесия по реакции (уравнение реакции 8) влево. Увеличение количества газовых выбросов с ростом температуры (выше  $85^\circ C$ ) может быть связано еще и с тем, что азотная кислота начинает активно разлагаться [1]:

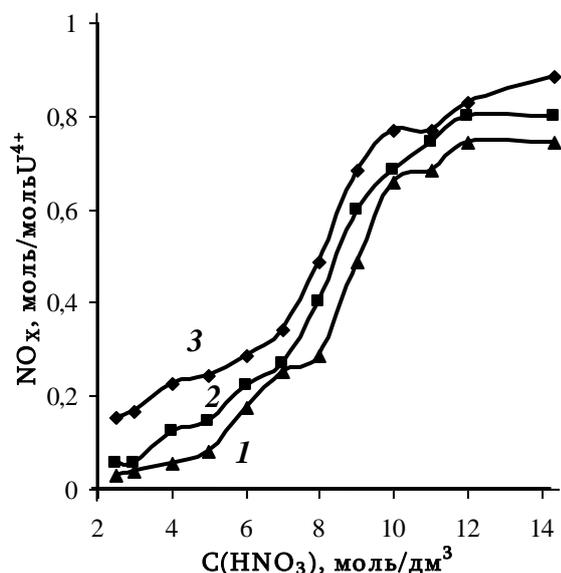
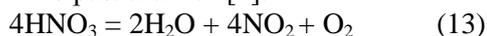


Рис. 2. Влияние концентрации азотной кислоты и температуры на суммарное количество выделяющихся оксидов азота при выщелачивании оксида урана(VI)-диурана(V) в присутствии нитрата аммония (2 моль/дм<sup>3</sup>): 1 –  $75^\circ C$ ; 2 –  $85^\circ C$ ; 3 –  $95^\circ C$

Fig. 2. The effect of concentration of nitric acid and temperature on the total amount of nitrogen oxides emitted during leaching of triuranium octoxide with addition of ammonium nitrate (2 mol/dm<sup>3</sup>): 1 –  $75^\circ C$ , 2 –  $85^\circ C$ , 3 –  $95^\circ C$

По данным проведенных исследований для эффективного снижения количества оксидов

азота в отходящих газах концентрация  $NH_4NO_3$  в исходном выщелачивающем растворе должна составлять 1-2 моль/дм<sup>3</sup>. При выщелачивании  $U_3O_8$  и металлического урана концентрированной  $HNO_3$  это способствует снижению выбросов оксидов азота более чем в 2 раза, в случае разбавленной кислоты – более чем в 10 раз. Дальнейшее повышение концентрации нитрата аммония не оказывает существенного влияния на количество выделяющихся оксидов азота. Пониженное относительно стехиометрии количество оксидов азота, выделившихся при растворении оксида урана(VI)-диурана(V) и металлического урана без добавления  $NH_4NO_3$  (рис. 1), вызвано тем, что азотная кислота восстанавливается частично до низших оксидов или элементарного азота. Также это может быть связано с частичным поглощением небольших количеств  $NO_2$  выщелачивающим раствором.

Как и предполагалось, введение нитрата аммония приводит не только к уменьшению газовых выбросов оксидов азота, но и способствует сокращению расхода азотной кислоты при выщелачивании оксида урана(VI)-диурана(V) и металлического урана. По данным проведенных экспериментов при концентрации  $NH_4NO_3$  1-2 моль/дм<sup>3</sup> в выщелачивающем растворе наблюдается снижение расхода азотной кислоты на 13-25 %. Расхождение в значениях расхода  $HNO_3$ , полученном экспериментально при выщелачивании металлического урана и  $U_3O_8$  без добавления нитрата аммония и рассчитанном по уравнениям реакций 1-4 (с учетом состава концентрата), незначительно, и может быть объяснено поглощением небольших количеств  $NO_2$  выщелачивающим раствором.

В лабораторных условиях была изучена кинетика процесса растворения металлического урана и оксида урана(VI)-диурана(V) растворами азотной кислоты (0,1-14,36 моль/л  $HNO_3$ ) без добавления и с добавлением нитрата аммония (2 моль/л  $NH_4NO_3$ ) при температуре  $75-95^\circ C$ , определены кинетические характеристики химических реакций стандартными методами [4, 9]. В ходе изучения влияния нитрата аммония на кинетику процесса выщелачивания  $U_3O_8$  растворами азотной кислоты установлено, что, во-первых, скорость химической реакции увеличивается в 1,8 раза с повышением температуры на  $10^\circ C$ . Во-вторых, введение нитрата аммония в выщелачивающий раствор при прочих равных условиях способствует увеличению скорости реакции в 1,6 раза. Это объясняется тем, что выщелачивание является диффузионным процессом, так как связано с переходом компонентов системы из одной фазы в другую. Фактором интенсивности в таких процессах служит разность между значениями

концентрации вещества в слое, примыкающем к поверхности твердой частицы, и вещества в объеме жидкости. Скорость выщелачивания зависит от концентрации реагента, температуры, размера поверхности твердых частиц и скорости диффузии [10]. Чем выше концентрация выщелачивающего реагента и температура, тем выше скорость реакции. По мере расходования реагента его концентрация в растворе падает, и пропорционально ей снижается скорость выщелачивания. Введение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в выщелачивающий раствор способствует регенерации  $\text{HNO}_3$ , а значит, скорость процесса падает меньше, что и подтверждают полученные данные.

Подобный эффект увеличения скорости растворения с введением нитрата аммония в выщелачивающий раствор наблюдается и для металлического урана. Особое внимание необходимо обратить на тот факт, что растворение металлического урана в разбавленной азотной кислоте при любой температуре происходило очень медленно. По данным проведенных экспериментов при выщелачивании 0,5 г металлического урана в растворе азотной кислоты ( $2,5 \text{ моль/дм}^3$ ) за 72 часа растворилось менее 10% массы образца ( $T=95^\circ\text{C}$ ). Введение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в выщелачивающий раствор до концентрации  $2 \text{ моль/дм}^3$  обеспечило достаточно быстрое (менее чем за 3 часа) и полное растворение металлического урана. При этом скорость выщелачивания была всего на 20-25% ниже, чем скорость выщелачивания в концентрированной кислоте без добавления нитрата аммония при прочих равных условиях.

Для подтверждения предложения о возможности подавления выбросов оксидов азота при азотнокислотном выщелачивании концентратов за счет шихтования  $\text{U}_3\text{O}_8$  и ПУА была проведена серия экспериментов. Результаты исследований показали, что введение полиураната аммония в шихту при выщелачивании оксида урана(VI)-диурана(V) способствует конверсии образующихся оксидов азота в элементарный азот. При этом процесс подчиняется тем же закономерностям, что и в случае использования нитрата аммония: с ростом температуры и концентрации кислоты в выщелачивающем растворе наблюдается снижение эффекта восстановления нитрозных газов до  $\text{N}_2$ . Оптимальным массовым соотношением ПУА и четырехвалентного урана в  $\text{U}_3\text{O}_8$  при шихтовке концентратов является  $m(\text{ПУА})/m(\text{U}^{4+})=3,37$ . Это позволяет сократить количество выделяющихся оксидов азота в 100 раз (рис. 3) и снизить расход азотной кислоты на 20% (рис. 4). Выбор данной характеристики для описания полученных результатов обусловлен использованием в работе оксида

урана(VI)-диурана(V) с различным содержанием U(IV), ответственного за восстановление  $\text{HNO}_3$  до  $\text{NO}_x$  при выщелачивании. В соответствии с экспериментальными данными полная конверсия образующихся при выщелачивании урановых концентратов оксидов азота в  $\text{N}_2$  достигается при  $m(\text{ПУА})/m(\text{U}^{4+}) \geq 5$ .

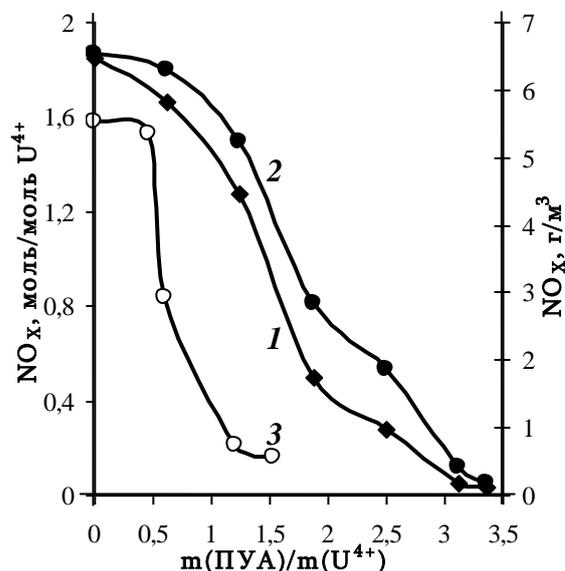


Рис. 3. Влияние массового соотношения урановых концентратов и температуры на суммарное количество выделяющихся оксидов азота при выщелачивании: лабораторные исследования: 1-  $75^\circ\text{C}$ , 2-  $80^\circ\text{C}$ ; испытания – 3-  $80^\circ\text{C}$   
 Fig. 3. The effect of weight ratio of uranium concentrates and temperature on the total amount of nitrogen oxides emitted during the leaching: laboratory research: 1-  $75^\circ\text{C}$ , 2-  $80^\circ\text{C}$ ; full-scale testing – 3-  $80^\circ\text{C}$

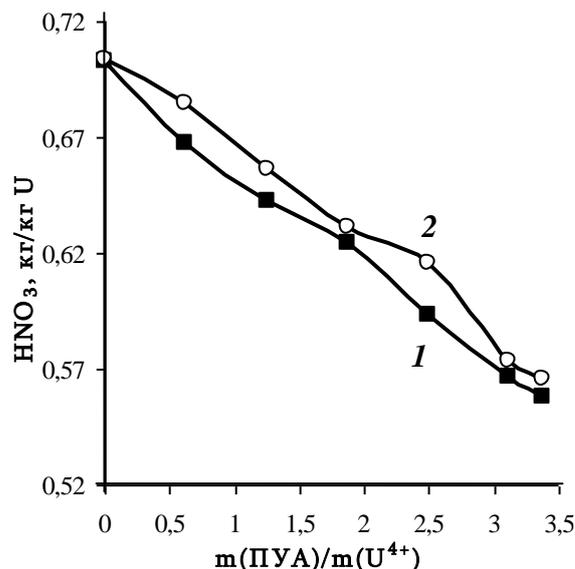


Рис. 4. Влияние массового соотношения урановых концентратов и температуры на расход азотной кислоты во время выщелачивания: 1 –  $75^\circ\text{C}$ ; 2 –  $80^\circ\text{C}$   
 Fig. 4. The effect of weight ratio of uranium concentrates and temperature on consumption of nitric acid during leaching: 1 –  $75^\circ\text{C}$ , 2 –  $80^\circ\text{C}$

На основании результатов лабораторных исследований были проведены испытания технологии совместного выщелачивания азотной кислотой оксида урана(VI)-диурана(V) и полиураната аммония. Результаты испытаний подтвердили данные лабораторных исследований. Несмотря на высокое содержание  $U^{4+}$  в оксиде урана(VI)-диурана(V) за счет введения в загрузку полиураната аммония удалось существенно снизить содержание оксидов азота в газовых выбросах в атмосферу. Значительное снижение массовой концентрации оксидов азота (примерно на 90%) достигается при весовом соотношении  $m(\text{ПУА})/m(U^{4+}) \geq 1,2$  (рис. 3).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная работа показала, что введение нитрата аммония в раствор азотной кислоты способствует интенсификации процесса выщелачивания урановых концентратов, сокращению газовых выбросов оксидов азота и уменьшению расхода кислоты. С ростом температуры и концентрации  $\text{HNO}_3$  в исходном выщелачивающем растворе наблюдается снижение эффекта восстановления нитрозных газов до  $\text{N}_2$ , наблюдаемого при добавлении  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Концентрация нитрата аммония 1-2 моль/дм<sup>3</sup> в исходном растворе азотной кислоты является оптимальной при выщелачивании оксида урана(VI)-диурана(V) и металлического урана. Это обеспечивает эффективное снижение количества выделяющихся оксидов азота на 50-90% и расхода азотной кислоты на 13-25%. Источником нитрата аммония при выщелачивании урановых концентратов может выступать полиуранат аммония. Значительное сокращение расхода азотной кислоты (на 20%) и снижение массовой концентрации оксидов азота в газовых выбросах в атмосферу (более чем на 90%) достигаются при весовом соотношении  $m(\text{ПУА})/m(U^{4+}) \geq 1,2$ .

Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ

Кафедра редких металлов и наноматериалов

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Атрощенко В.И., Каргин С.И.** Технология азотной кислоты. М.: Химия. 1970. 496 с.;  
**Atroshchenko V.I., Kargin S.I.** Technology of nitric acid. M.: Khimiya. 1970. 496 p. (in Russian).
2. **Крутов Ю.А., Бесков В.С., Леонов В.Т.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 118-120;  
**Krutov Yu.A., Beskov V.S., Leonov V.T.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 6. P. 118-120. (in Russian).
3. **Плеханов К.А., Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Скопин Д.Ю.** // Цветные металлы. 1999. Вып. 5. С. 27-29;  
**Plekhanov K.A., Lebed A.B., Naboiychenko S.S., Skopin D.Yu.** // Tsvetnye metally. 1999. N 5. P. 27-29. (in Russian).
4. **Smirnov A.L., Skripchenko S.Yu., Rychkov V.N., Pastukhov A.M., Shtutsa M.G.** // Hydrometallurgy. 2012. V. 127-128. P. 112-115.
5. **Вольнец В.Ф., Вольнец М.П.** Аналитическая химия азота. М.: Наука. 1977. 313 с.;  
**Volynets V.F., Volynets M.P.** Analytical chemistry of nitrogen. M.: Nauka. 1977. 313 p. (in Russian).
6. Методика выполнения измерений массовой концентрации оксидов азота в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с реактивом Грисса. М-18;  
Method of measurement of mass concentration of nitrogen oxides in industrial emissions into the atmosphere by the photometric method with Griess reagent. M-18. (in Russian).
7. **Терещенко Л.Я., Позина М.Б., Башлачева Н.Н.** // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. Вып. 12. С. 2678-2683;  
**Tereshchenko L.Ya., Pozina M.B., Bashlacheva N.N.** // Zhurn. Prikl. Khimii 1969. V. 42. N 12. P. 2678-2683 (in Russian).
8. **Лебедь А.Б., Скопин Д.Ю., Набойченко С.С.** // Цветная металлургия. 2000. Вып. 1. С. 19-20;  
**Lebed A.B., Skopin D.Yu., Naboiychenko S.S.** // Tsvetn. metallurg. 2000. N 1. P. 19-20. (in Russian).
9. **Моргунова Е.В., Луцик В.И., Соболев А.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 66-71;  
**Morgunova E.V., Lutsik V.I., Sobolev A.E.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 66-71. (in Russian).
10. **Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Мишков Ю.Д., Майоров А.А.** Технология урана. М.: Атомиздат. 1964. 310 с.;  
**Galkin N.P., Sudarikov B.N., Veryatin U.D., Mishkov Yu.D., Maiyorov A.A.** The technology of uranium. M.: Atomizdat. 1964. 310 p. (in Russian).

Р.М. Шленев, Н.А. Ножнин, Ю.А. Москвичев

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРИЛОВ АМИНОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ В СРЕДЕ ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

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

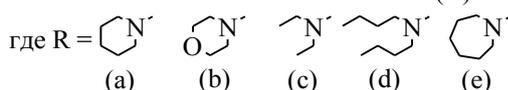
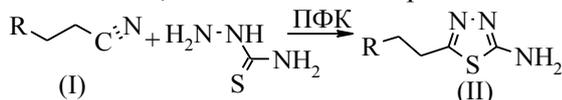
*Исследована возможность получения 2-амино-5-аминоалкил-1,3,4-тиадиазолов реакцией взаимодействия N-замещенных нитрилов аминокпропионовой кислоты с тиосемикарбазидом в среде полифосфорной кислоты. Изучено влияние температуры, времени проведения реакции, молярного соотношения нитрил : ПФК на выход целевых продуктов. Определены лучшие условия проведения реакции, целевые соединения получены с выходом не менее 40 %.*

**Ключевые слова:** замещенные нитрилы аминокпропионовой кислоты, тиосемикарбазид, полифосфорная кислота, производные 1,3,4-тиадиазола

Производные 1,3,4-тиадиазола находят широкое применение в качестве фармацевтических препаратов [1], пестицидов [2], комплексообразующих реагентов [3] и др. Синтезировано множество биологически активных производных этого гетероцикла [4, 5, 6], некоторые выпускаются промышленностью в качестве лекарственных препаратов и пестицидов.

Алкиламинозамещенные 1,3,4-аминотиадиазолы являются малотоксичными соединениями и могут использоваться как жаропонижающие, противокашлевые и анальгетические препараты. Они получают на основе соответствующих тиосемикарбазонов, ацилтиосемикарбазидов, взаимодействием гидрохлоридов иминоэфиров с тиосемикарбазидом. Однако выходы целевых продуктов не превышают 20-25 % [7, 8].

В настоящей работе приводятся данные о получении 2-амино-1,3,4-тиадиазолов (Па, Пб, Пс, Пд, Пе), содержащих 5-аминоэтильную группировку. В качестве исходных соединений были использованы N-замещенные нитрилы аминокпропионовой кислоты, получаемые с высоким выходом цианэтированием соответствующих вторичных аминов, а также тиосемикарбазид.



С целью повышения выхода целевого продукта для циклизации было решено использовать полифосфорную кислоту (ПФК), как более мягкий, по сравнению с минеральными кислотами, циклизующий агент. Как известно, ПФК обладает

хорошей растворяющей способностью и, в отличие от серной кислоты, не является окислителем, не вступает в реакции ароматического замещения и менее склонна к инициированию перегруппировок [9, 10].

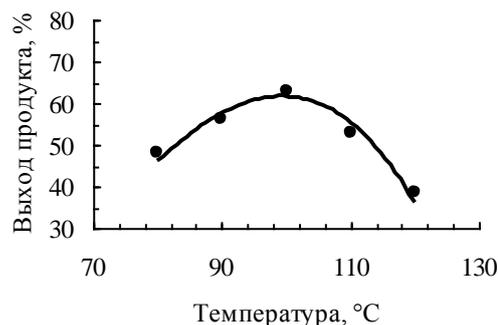


Рис. 1. Влияние температуры на выход целевых продуктов. Время реакции 3 ч; соотношение 3-пиперидино-1-ил-пропионитрил: ПФК = 1:2,5

Fig. 1. The temperature influence on target products yield. Reaction time is 3 h, molar ratio of 3-piperidino-1-yl-propionitrile: polyphosphoric acid = 1:2.5



Рис. 2. Влияние времени реакции на выход целевых продуктов. Температура 100 °C; соотношение 3-пиперидино-1-ил-пропионитрил: ПФК = 1:2,5

Fig. 2. The influence of reaction time on target products yield. Temperature is 100 °C, molar ratio of 3-piperidino-1-yl-propionitrile: polyphosphoric acid = 1:2.5

Реакция получения исходных нитрилов цианэтированием соответствующих диалкиламинов хорошо изучена и представлена в литературе [11]. Во всех случаях целевые продукты были получены с выходом не менее 90 %.

В качестве опытного образца для определения оптимальных условий проведения синтеза конечных соединений был выбран 3-пиперидино-1-ил-пропионитрил Ia. На его примере исследовано влияние температуры и времени проведения реакции, молярного соотношения нитрил:ПФК на выход целевого продукта Па. Температура реакции изменялась от 80 до 120 °С, время реакции от 1 до 5 часов, молярное соотношение нитрил : ПФК от 1 : 1,5 до 1 : 3,6.

В ходе исследования было изучено влияние температуры и времени проведения реакции на выход 2-амино-5-[2-пиперидин-1-ил-этил]-1,3,4-тиадиазола соответственно. Установлено, что зависимость выхода от температуры имеет ярко выраженный экстремальный характер. Время проведения реакции оказывает такое же влияние на выход целевого продукта. Результаты опытов представлены на рис. 1 и 2.

Зависимость выхода целевого продукта от молярного соотношения 3-пиперидино-1-ил-пропионитрил:ПФК представлена на рис. 3. ПФК использовалась в форме тетрафосфорной кислоты, т.е. содержащей в полимерной цепи в среднем 4 атома фосфора. Тетрафосфорная кислота считается особенно эффективным циклизующим агентом для арилокси(сульфанил)пропионитрилов [9, 10]. Установлено, что для успешного проведения ре-

акции циклизации необходимо использовать не менее 2 молей ПФК на 1 моль нитрила, дальнейшее увеличение количества ПФК не приводит к заметному росту выхода.

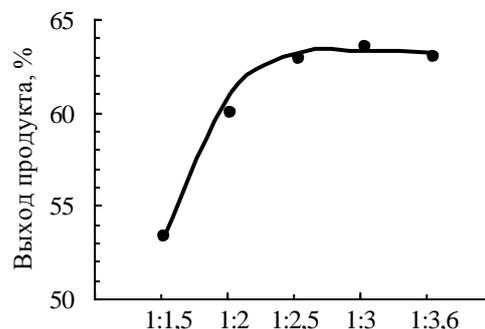


Рис. 3. Влияние молярного соотношения 3-пиперидино-1-ил-пропионитрил : ПФК на выход целевых продуктов. Температура 100 °С; время проведения реакции 3 ч  
Fig. 3. The influence of molar ration of nitrile : polyphosphoric acid on target products yeold. Temperature is 100 °С; reaction time is 3 h

Проведенные исследования показали, что лучшими условиями проведения процесса являются: температура 100 °С; молярное соотношение нитрил : ПФК = 1 : 2,5; время проведения реакции 3 часа. Реакции тиосемикарбазида с другими N-замещенными нитрилами аминпропиононовой кислоты (IIb-e) проводились при указанных выше условиях. Результаты экспериментов представлены в таблице.

Таблица

Результаты экспериментов  
Table. Experiment results

№ соед.	Т. пл., °С	Выход, %	Брутто-формула	ПМР-спектр, δ, м. д.
IIa	168-171	62,9	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> S	6,9 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 3,55-3,45 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,9-2,8 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,75-2,55 м (4H, 2CH <sub>2</sub> -N) 1,7-1,35 м (6H, 3CH <sub>2</sub> )
IIb	191-193	51,7	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	6,9 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 3,65-3,55 м (4H, 2CH <sub>2</sub> -O), 3,0-2,9 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,6-2,5 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,48-2,35 м (4H, 2CH <sub>2</sub> -N)
IIc	158-161	45,2	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> S	6,9 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 2,45-2,25 м (4H, 2CH <sub>2</sub> -N), 2,97-2,83 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,6-2,48 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 1,57-1,4 м (6H, 2CH <sub>3</sub> )
IId	105-107	45,3	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> S	6,9 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 2,95-2,8 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,7-2,55 т (2H, CH <sub>2</sub> ), 2,45-2,3 м (4H, 2CH <sub>2</sub> -N), 1,35-1,25 м (8H, 4CH <sub>2</sub> ), 0,9-0,75 м (6H, 2CH <sub>3</sub> )
IIe	175-177	43,5	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> S	6,9 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 2,6-2,45 м (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 2,43-2,3 м (4H, 2CH <sub>2</sub> -N), 1,55-1,4 м (6H, 3CH <sub>2</sub> )

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>N регистрировали на спектрометре Bruker AC-250 в ДМСО-d<sub>6</sub> с ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

Синтез исходных N-замещенных нитрилов аминпропиононовой кислоты Ia–e проводился по методике [11], выходы полученных соединений совпадают с известными.

**Синтез полифосфорной кислоты.** К 85 мл (5 об. ч.) 90 %-ной ортофосфорной кислоты (уд. вес 1,75) при температуре 85 °С постепенно прибавляли 136 г (8 вес. ч.) порошка фосфорного ангидрида до его полного растворения [9].

**Синтез 2-амино-5-аминоалкил-1,3,4-тиадиазолов Ia-e.** К смеси 0,04 моль тиосемикарбазида и ПФК, взятой в соответствии с заданным соотношением нитрил : ПФК, добавляли эквивалентное количество N-замещенного нитрила аминопропионовой кислоты Ia-e, не допуская перегрева реакционной смеси. Реакцию проводили при постоянном перемешивании и соответствующей температуре, в течение требуемого времени. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали в воду и добавляли водный раствор аммиака с концентрацией 25 % до pH 9-10. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили в течение суток при температуре 40 °С. Полученный продукт перекристаллизовывали из этанола.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Машковский М.Н.** Лекарственные средства. М.: Новая Волна. 2005. 1164 с.;  
**Mashkovskiy M.N.** Pharmaceuticals. M.: Novaya Volna. 2005. 1164 p. (in Russian).
2. **Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н.** Справочник по пестицидам. М.: Химия. 1985. 352 с.;  
**Melnikov N.N., Novozhilov K.V., Belan S.R., Pylova T.N.** Pesticide. Handbook. M.: Khymia. 1985. 352 p. (in Russian).
3. **Adiguzel R., Ergin Z., Sekerci E., Tascioglu S.** // J. Chem. Soc. Pak. V. 33. 2011. N 2. P. 238-244.
4. **Padmavathi V., Reddy G.S., Padmaja A., Kondaiah P., Ali-Shazia** // Eur. J. Med. Chem. 2008. V. 44. P. 2106.
5. **Foroumadi A., Emami S., Hassanzadeh A.** // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. V. 15. P. 4488.
6. **Siddiqui N., Arshad M.F., Khan S.A., Ahsan W.** // J. Pharm. Res. 2008. V. 7. P. 122.
7. Пат. США № 3419575A 31.12.1968.  
US Patent № 3419575A 31.12.1968.
8. Пат. США № 4642132A 10.02.1987.  
US Patent № 4642132A 10.02.1987.
9. **Физер Л., Физер М.** Реагенты для органического синтеза Т. 3. М.: Мир. 1970. 480 с.;  
**Fiezer L., Fiezer M.** Reagents for organic synthesis. V. 3. M.: Mir. 1970. 480 p. (in Russian).
10. Производные бензимидазола и других ароматических систем в синтезе мономеров. Межвуз. сб. научн. тр. Л.: ЛТИ. 1982. 177 с.;  
Derivatives of benzimidazole and other aromatic systems in monomer synthesis. Mezhvuz. sb. nauchn. tr. L.: LTI. 1982. 177 p. (in Russian).
11. Реакции и методы исследования органических соединений. Кн. 2. / Под ред. акад. С. С. Наметкина, акад. В. М. Родионова, проф. Н. Н. Мельникова. М.: ГНТИХЛ 1952. 321 с.;  
Reactions and methods of investigation of organic compounds. V. 2. / Ed. S.S. Nametkina, V.M. Rodionova, N.N. Melnikova. M.: GNTIHL 1952. 321 p. (in Russian).

УДК 547.97:54-126

**В.В. Тузова\*\*\*\*, С.В. Филин\*, П.П. Гладышев\*\*\*\***

### **ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ КУМАРИНА 6 И 4-ДИМЕТИЛАМИНО-4'-НИТРОСТИЛЬБЕНА**

(\*Научно-исследовательский институт прикладной акустики,

\*\*Международный университет природы общества и человека «Дубна»  
e-mail: victoria.tuzova@gmail.com, pglad@yandex.ru, svfilin@yandex.ru)

*Получены люминесцентные полимерные композиционные материалы на основе акриловых сополимеров с органическими люминофорами методом фотоинициированной полимеризации. Исследованы спектральные характеристики люминесцентных композиций. Показано влияние состава полимерной композиции и времени фотоиницирования на оптические свойства получаемых материалов.*

**Ключевые слова:** акриловые сополимеры, олигоуретанметакрилат, фотополимеризация, кумарин 6, 4-диметиламино-4'-нитростильбен

#### ВВЕДЕНИЕ

Развитие различных видов современной техники требует создания люминесцентных полимерных композиционных материалов (ЛПКМ). ЛПКМ могут использоваться в конструкциях эф-

фективных источников энергии на основе солнечных батарей в качестве люминесцентных фильтров (ЛФ), улучшающих спектральные характеристики солнечных батарей на основе CdS/CdTe, а также концентраторов солнечного излучения

[1, 2]. В ряде случаев ЛФ позволяют увеличивать КПД фотоэлектрических преобразователей и могут выступать в качестве альтернативного пути удешевления стоимости солнечной энергии.

Методы получения ЛПКМ на основе органических люминофоров (ОЛ) разработаны достаточно давно и широко используются в промышленности. При создании ЛПКМ на основе ОЛ могут использоваться различные полимерные матрицы, в том числе полиметилметакрилат и его сополимеры, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, тетрафторэтилен, поликарбонат, полиэтилен и другие полимерные материалы. Основной проблемой получения ЛПКМ является сохранение люминесцентных свойств используемых люминофоров при включении в полимерную матрицу. Существенное влияние на люминесценцию могут оказывать тушители люминесценции, наличие акцепторных группировок в матрице, вероятные конформационные изменения структуры красителя под воздействием матрицы полимера [3, 4].

Основной целью данной работы является создание ЛПКМ путем фотоиницированной полимеризации композиций на основе олигоуретанметакрилатов (ОУМА) с разной структурой полимерной цепи в присутствии ОЛ кумарина 6 и 4-диметиламино-4'-нитростильбена. Выбор ОУМА в качестве основы полимерной композиции обусловлен возможностью получения прозрачных эластичных материалов с высокой прочностью по сравнению с полиметилметакрилатом, которые легко могут быть получены в результате фотоиницированной полимеризации. Низкая степень усадки позволяет упростить технологию получения композитов на их основе и избежать сильных деформаций при осуществлении полимеризации в блоке. Присутствие органических люминофоров может сопровождаться дополнительными фотохимическими реакциями вследствие фоточувствительности используемых компонентов и оказывать существенное влияние на спектральные характеристики ОЛ, что требует проведения дополнительных исследований по подбору условий получения композиций.

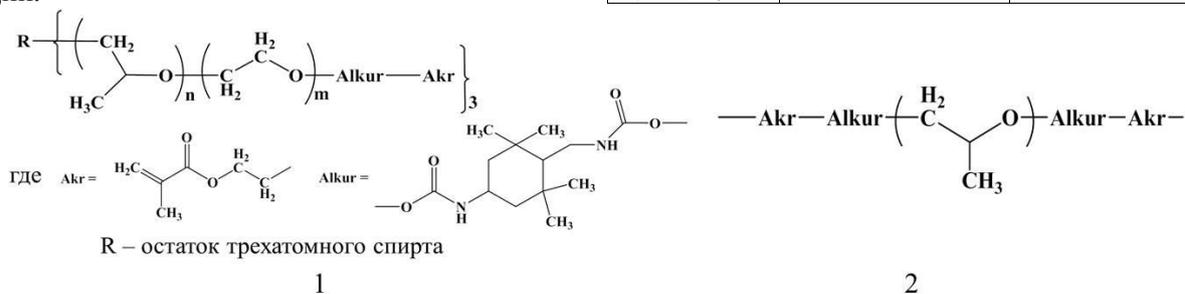


Рис. 1. Структурные формулы ОУМА 53УИФ, молекулярный вес 6000 (1), ОУМА 21УИФ, молекулярный вес 2700 (2)  
Fig. 1. Structural formulas of oligo urethane methacrylates (OUMC) 53UIF, molecular weight is 6000 (1), OUMC 21UIF, molecular weight is 2700 (2)

В работе решались следующие задачи:

- 1) получение ЛПКМ на основе ОУМА и ОЛ методом фотоиницированной полимеризации;
- 2) исследование спектральных характеристик полученных ЛПКМ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве люминофоров использовали органические люминофору кумарин 6 (Aldrich, 98%) и 4-диметиламино-4'-нитростильбен (Aldrich, 99,8%) (табл. 1).

В качестве основы полимерной композиции использовали олигоуретанметакрилаты и мономеры производства ООО «Лаборатория метакриловых мономеров», г. Дзержинск: ОУМА 53УИФ и ОУМА 21УИФ (рис. 1), алкилметакрилат, ТГМ-3 (диметакрилат триэтиленгликоля), сшивающий агент диметакрилат триэтиленгликоля, эфиры метакриловой кислоты октилметакрилат и алкилметакрилат, а также метилметакрилат (ММА) производства Aldrich, 99,9%. В качестве инициатора фотополимеризации использовали 1-гидроксициклогексилфенилкетон (ООО "Лаборатория метакриловых мономеров", г. Дзержинск), который при воздействии УФ-света распадается на радикалы по реакции Норриша I.

Таблица 1

Люминофоры, использованные в работе  
Table 1. Materials used in study

	Кумарин 6 3-(2-бензотиазолил)- 7-(диэтиламино) кумарин	4-диметиламино-4'- нитростильбен
Структурная формула		
Квантовый выход, %	78 % (в этаноле) [5]	70 % (в бензоле) [5]
Максимум поглощения $\lambda_{\text{max}}$ , нм	466	440
Максимум люминесценции $\lambda_{\text{max}}$ , нм	498	560

Для изготовления ЛПКМ с ОЛ в процессе фотоиницированной полимеризации использовали 4 композиции мономеров (табл. 2).

Таблица 2

Композиции мономеров и олигомеров, используемые для получения ЛПКМ на основе органических люминофоров

Table 2. Compositions of monomers and oligomers used for luminescent polymer composite materials (LPCM) on the base of organic phosphors

№	Состав композиции	Концентрация, % масс
1	ОУМА 21УИФ	60
	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	35
	ТГМ-3	5
2	ОУМА 53 УИФ	60
	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	35
	ТГМ-3	5
3	ОУМА 21 УИФ	50
	ММА	50
4	ОУМА 53 УИФ	50
	ММА	50

В 10 г композиции растворяли 0,001 г ОЛ, после чего в смесь добавляли инициатор фотополимеризации в расчете 0,02 г на 10 г композиции. Раствор с помощью пипетки выливали в форму из двух стекол. Толщину пленки регулировали расстоянием между стеклами с помощью уплотнительной силиконовой прокладки. Полимеризацию проводили при облучении УФ-светом в течение 10 и 20 минут для композиций 1 и 2, соответственно, и в течение 30 и 50 минут для композиций 3 и 4 соответственно. Данные композиции в отличие от чистого ММА дают более эластичные пленки. В результате были получены полимерные пленки толщиной ~0,8 мм.

Фотополимеризацию проводили при комнатной температуре. В качестве источника УФ-излучения в работе использовали УФ-лампу Philips мощностью 8 Вт, излучающую в диапазоне от 350 до 400 нм с максимумом при 370 нм. Источник излучения устанавливали на расстоянии 20 см от объекта.

Исследование оптических свойств полученных полимерных композитов проводили методами оптической спектроскопии с использованием спектрофотометра Cary 100 (Varian Inc., США) и спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian Inc., США). Спектры люминесценции регистрировали с возбуждением при 400 нм в случае кумарина 6, при 330 нм и 400 нм – в случае 4-диметиламино-4'-нитростильбена. Регистрацию спектров люминесценции ЛПКМ проводили в режиме фронтального освещения образца под углом 24°.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе фотоиницированной полимеризации смеси акриловых олигомеров и ММА с добавлением органических люминофоров были получены пленки ЛПКМ, основная матрица которых представляет собой шитую полимерную структуру, устойчивую к воздействию органических растворителей. В ходе работы было исследовано влияние времени фотоинициации на спектральные характеристики ЛПКМ.

**ЛПКМ на основе кумарина 6.** Для образцов ЛПКМ на основе полимерных композиций 1 и 2 с кумарином 6 (рис. 2), полученных при фотоиницировании процесса в течение 20 мин, наблюдалось изменение спектра поглощения и появление дополнительного пика при 350 нм. При этом для образцов на основе ОУМА 53УИФ этот эффект проявлялся в большей степени, чем в полимерной матрице на основе ОУМА 21УИФ (рис. 2А). В то же время для спектров поглощения ЛПКМ, полученных на основе композиций состава ОУМА (50%) – ММА (50%), такого изменения не наблюдалось и после 50 мин облучения (рис. 2Б).

Изменение спектров поглощения кумарина 6 в различных полимерных матрицах ЛПКМ, вероятно, является следствием прохождения фотохимической реакции между люминофором и компонентами матрицы в процессе осуществления фотополимеризации. Неподеленные электронные пары атомов азота и серы в молекуле кумарина 6, атома кислорода в молекуле ТГМ-3 могут участвовать в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения с последующим изменением структуры молекулы и ее оптических свойств. Возникновение дополнительного пика в спектре поглощения в синей области может быть следствием разрыва связей с образованием производных кумарина. Другое объяснение процессов, обуславливающих изменения люминесцентных характеристик люминофора, может заключаться в конформационных изменениях структуры молекулы и возникновении димеров с образованием дополнительных энергетических уровней с более высокой энергией.

**ЛПКМ на основе 4-диметиламино-4'-нитростильбена.** Аналогичные эффекты были выявлены для ЛПКМ на основе композиций ОУМА (60%) – C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> (35%) – ТГМ-3 (5%) с ОЛ 4-диметиламино-4'-нитростильбеном: в процессе облучения наблюдалось уменьшение амплитуды пика поглощения при 440 нм (характерный пик поглощения для 4-диметиламино-4'-нитростильбена) и появление дополнительного пика в УФ

области спектра при 360 нм. Помимо смещения спектров поглощения для полученных композиционных материалов также наблюдалось смещение спектров люминесценции в синюю область. Воздействие УФ-излучения приводило к уменьшению интенсивности люминесценции при 560 нм и возникновению интенсивного пика люминесценции при 416 нм. Положения максимумов поглощения и люминесценции полученных ЛПКМ приведены в табл. 3.

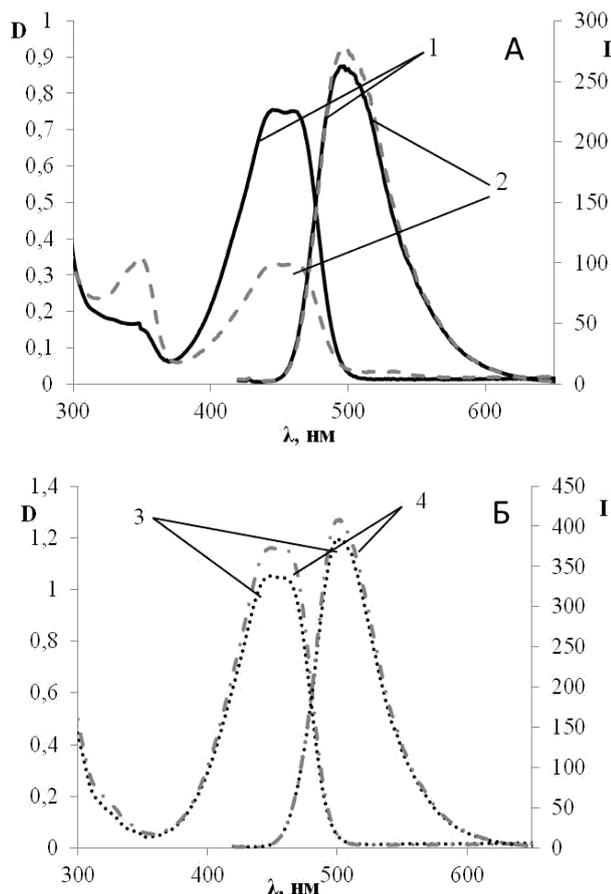


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции кумарина 6 (длина волны возбуждения 400 нм) в различных полимерных матрицах: 1) ОУМА 21УИФ, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, ТГМ-3, время фотоиницирования 20 мин.; 2) ОУМА 53УИФ, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, ТГМ-3, время фотоиницирования 20 мин.; 3) ОУМА 21УИФ, ММА, время фотоиницирования 50 мин.; 4) ОУМА 53УИФ, ММА, время фотоиницирования 50 мин

Fig. 2. Absorption and luminescent spectra of coumarin 6 (excitation wave length is 400 nm) for various polymeric matrixes: OUMC 21UIF, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, dimethylacrylate of three ethylene glycole-3 (TEG), photo initiation time is 20 min.; 2) (OUMC) 53UIF, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, TEG, photo initiation time is 50 min.; (OUMC) 53UIF, methylmethacrylate, photo initiation time is 50 min

Эти эффекты более выражены в случае полимерных матриц на основе ОУМА 21УИФ / ОУМА 53УИФ (60%), C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> (35%) и ТГМ-3 (5%), причем для ЛПКМ на основе ОУМА 53УИФ изменение спектральных свойств было выражено сильнее. На рис. 3 показаны спектры поглощения

и люминесценции 4-диметиламино-4'-нитростильбена в различных полимерных матрицах.

Таблица 3

Положения максимумов поглощения и люминесценции ЛПКМ на основе 4-диметиламино-4'-нитростильбена и акриловых сополимеров разного состава  
Table 3. Locations of maxima of absorption and luminescent of LPCM on the base of 4-dimethylamino-4'-nitro toluene and acrylic co-polymers of different composition

Состав мономерной композиции	Время УФ-облучения, мин	Положение максимума поглощения, нм	Положение максимума люминесценции, нм
ОУМА 21УИФ- 60% C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -35% ТГМ-3 (5%)	10	364 / 437	416 / 560
	20	359 / 437	417
ОУМА 53УИФ- 60% C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -35% ТГМ-3 (5%)	10	361 / 437	416
	20	360	418
ОУМА 21УИФ (50%) ММА (50%)	30	440	560
	50	440	557
ОУМА 53УИФ (50%) ММА (50%)	30	440	561
	50	440	560

Важно отметить, что в случае полимерных материалов без люминесцирующего компонента при длительной УФ-фотоинициации дополнительные пики поглощения не появлялись. Для сравнения на рис. 3А приведен спектр поглощения образца полимерной пленки на основе композиции ОУМА 53УИФ (60%), C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> (35%), ТГМ-3 (5%) без люминесцирующего компонента (кр. 5).

Люминофор 4-диметиламино-4'-нитростильбен принадлежит к группе 1,2-диарилэтиленов, спектральные характеристики которых определяются наличием электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, а также *цис-транс* изомерии. Появление дополнительных пиков поглощения и люминесценции 4-диметиламино-4'-нитростильбена, по-видимому, связаны с наличием в нем фотореакционной нитрогруппы и изменением пространственной конфигурации исходной молекулы. Полученные результаты эксперимента согласуются с литературными данными: для 1,2-диарилэтиленов с электроноакцепторными заместителями характерно проявление фотоизомеризации в присутствии растворителей разной природы [6].

Таким образом, при получении ЛПКМ на основе композиции ОУМА (60%) – C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> (35%) –

ТГМ-3 (5%) длительное время облучения привело к изменению оптических свойств ОЛ, при этом наибольшие изменения наблюдались при использовании ОУМА 53УИФ. В отличие от это-

го, в ЛПКМ, полученных на основе композиции состава ММА (50%) - ОУМА (50%), не наблюдалось смещения пиков поглощения и люминесценции вне зависимости от длительности фотоиницирования.

## ВЫВОДЫ

Метод фотоиницированной полимеризации позволяет получать люминесцентные полимерные композиционные материалы (ЛПКМ) на основе акриловых сополимеров и органических люминофоров кумарина 6 и 4-диметиламино-4'-нитростильбена.

Спектральные характеристики органических люминофоров кумарина 6 и 4-диметиламино-4'-нитростильбена сохраняются в ЛПКМ, полученных на основе композиции состава ММА:ОУМА 1:1.

В ЛПКМ на основе композиции состава ОУМА:С<sub>12</sub>-С<sub>14</sub>:ТГМ-3 12:7:1 наблюдаются спектральные переходы между разными формами кумарина 6 и 4-диметиламино-4'-нитростильбена, происходящие за счет взаимодействия органических люминофоров с полимерной матрицей и фотохимических превращений в процессе полимеризации.

Работа проводилась при поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК № 16.513.11.3083.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Sark W.G.J.H.M., Barnham K.W.J., Slooff L.H., Chatten A.J., Büchtemann A., Meyer A., McCormack S.J., Koole R., Farrell D.J., Bose R., Bende E.E., Burgers A.R., Budel T., Quilitz J., Kennedy M., Meyer T., De Mello Donegá C., Meijerink A., Vanmaekelbergh D.** // *Optics Express*. 2008. V. 16. N 26. 21773-21792 p.
2. **Klampfittis E., Ross D., McIntosh K.R., Richards B.S.** // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. V. 93. 2009. 1182-1194 p.
3. **Zhang Q., Canva M., Stegeman G.** // *Appl. Phys. Lett*. 1998. V. 73. N 7. 912-914 p.
4. **Trenor S.R., Shultz A.R., Love B.J., Long T.E.** // *Chemical Reviews*. 2004. V. 104. N 6. 3059-3077 p.
5. **Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М.** Моно- и бифлуорофоры. Харьков: Институт монокристаллов. 2002. 437 с.; **Krasovitskiy B.M., Afanasiadi L.M.** Mono- and difluorophore. Kharkov: Institute of monocrystals. 2002. 437 p. (in Russian).
6. **Schulte-Frohlinde D., Blume H., Guste H.** // *J. Phys. Chem*. 1962. V. 66. N 12. 2486-2491 p.

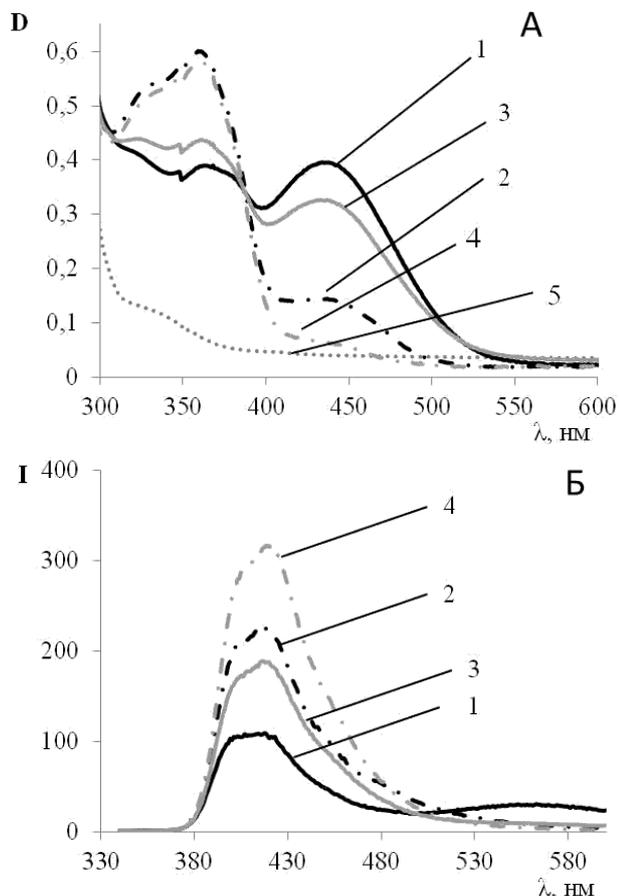


Рис. 3. Спектры поглощения (А) и люминесценции (Б) (длина волны возбуждения 330 нм) 4-диметиламино-4'-нитростильбена в различных полимерных матрицах: 1) ОУМА 21УИФ-60%, С<sub>12</sub>-С<sub>14</sub>-35%, ТГМ-3 (5%), время фотоиницирования – 10 мин.; 2) ОУМА 21УИФ-60%, С<sub>12</sub>-С<sub>14</sub>-35%, ТГМ-3 (5%), время фотоиницирования – 20 мин.; 3) ОУМА 53УИФ (60%), С<sub>12</sub>-С<sub>14</sub>(35%), ТГМ-3 (5%), время фотоиницирования – 10 мин.; 4) ОУМА 53УИФ (60%), С<sub>12</sub>-С<sub>14</sub>(35%), ТГМ-3 (5%), время фотоиницирования – 20 мин.; 5) ОУМА 53УИФ (60%), С<sub>12</sub>-С<sub>14</sub>(35%), ТГМ-3 (5%), время фотоиницирования – 20 мин. без люминофора

Fig. 3. Absorption (A) and luminescent (B) spectra (excitation wave length is 330 nm) of 4-dimethylamino-4'-nitro toluene into various polymer matrixes: 1) OUMC 21UIF-60%, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-35%, TEG-3 (5%), photoinitiation time is 10 min.; 2) OUMC 21UIF-60%, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-35%, TEG-3 (5%), photoinitiation time is 20 min.; 3) OUMC 53UIF (60%), C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>(35%), TEG-3 (5%), photo initiation time is 10 min.; 4) OUMC 53UIF (60%), C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>(35%), TEG-3 (5%), photo initiation time is 20 min. 5) OUMC 53UIF (60%), C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>(35%), TEG-3 (5%), photo initiation time is 20 min. no phosphor

В.Ю. Долуда, Г.Н. Демиденко, М.Г. Сульман, Н.В. Лакина, В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман  
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА  
 НА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО  
 ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

(Тверской государственной технической университет)  
 e-mail: doludav@yandex.ru

*В статье представлены результаты исследования каталитического гидрирования нитробензола с использованием Pd-содержащих катализаторов в среде сверхкритического диоксида углерода, а также в среде 2-пропанола, и при отсутствии растворителя. Показано значительное ускорение процесса гидрирования нитробензола в среде сверхкритического диоксида углерода.*

**Ключевые слова:** сверхкритический диоксид углерода, нитробензол, анилин, катализ, скорость реакции, гидрирование

#### ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритические флюидные технологии на сегодняшний день, несомненно, являются одним из перспективных направлений развития современной каталитической науки. Сочетая в себе свойства газа и жидкости при высоких давлениях, сверхкритические флюиды значительно интенсифицируют процессы массо- и теплопереноса, что, соответственно, приводит к увеличению скорости химических превращений, кроме того проведение процессов в сверхкритических условиях позволяет изменять направление химических реакций, а также получать новые продукты [1-10].

Гидрирование нитросоединений, в том числе нитробензола, является важным химико-технологическим процессом, имеющим как фундаментальное, так и прикладное значение [11-15]. Применение сверхкритического диоксида углерода в процессе селективного гидрирования нитробензола вызывает значительный интерес исследователей, что обусловлено преимуществами использования сверхкритического диоксида углерода в органическом синтезе: увеличение коэффициентов тепло- и массопередачи, изменение направления процессов в связи с образованием новых молекулярных комплексов, легкость отделения продукта от растворителя, а также уменьшение пожароопасности процесса гидрирования [1, 9, 10].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез катализаторов.** Синтез 5 мас. % Pd на активированном угле (Pd-5%-Акт) осуществлялся следующим образом: образец активированного угля предварительно отмывался водой, после чего производилась его сушка под вакуумом. В навеску высушенного активированного

угля вносился предварительно подготовленный раствор прекурсора – тетрахлолпаладата натрия. После сольubilизации прекурсора производилась сушка под вакуумом.

Катализаторы Pd-5%-ACC (Sigma Aldrich), Pd-5%-Graphite (Johnsons Matthey), Pd-2%-Акт. уголь (Редкинский катализаторный завод), были приобретены у соответствующих производителей и использованы без дальнейшей модификации. Предварительное восстановление катализаторов производилось в токе водорода при 300 °С в течение 4-х часов.

**Гидрирование нитробензола.** Гидрирование нитробензола производилось в установке, состоящей из баллона, плунжерного насоса, бюретки для переапливания водорода в реактор, колбы высокого давления для отбора проб, реактора, холодильника и редуционного клапана. В качестве автоклава использовался реактор высокого давления Parr Instruments 4307 (США), с общим объемом колбы 100 см<sup>3</sup> и максимальным рабочим давлением 1000 атм. Для переапливания углекислоты использовался плунжерный насос Supercritical 24 (США). Перемешивание осуществлялось роторной четырехлопастной мешалкой, приводимой в движение электродвигателем (максимальное число оборотов в минуту – 700). Контроль давления производился при помощи манометра. Термостатирование реактора осуществлялось программируемым нагревательным элементом. Точность поддержания температуры составляла 0.1 °С.

Стандартный эксперимент производился следующим образом: колба с навесками катализатора и нитробензола продувалась 3 раза диоксидом углерода под давлением 20 атм., после чего она догревалась до необходимой температуры,

затем насосом подавалась углекислота до достижения необходимого давления. По достижении равновесия в реактор через бюретку передавливался газообразный водород, и начинался отсчет времени реакции.

Анализ реакционной среды. Качественная и количественная идентификация полупродуктов синтеза производилась методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием веществ с использованием газового хроматографа GS-2010 (Shimadzu, Япония) и газового одноквадрупольного масс-спектрометра GSMS-QP2010S (Shimadzu, Япония) с установленной капиллярной колонкой HP-1MS 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, эффективностью 4300 теоретических тарелок по пентадекану. Анализ реакционной массы производился в режиме программирования температуры в соответствии с режимом: температура колонки – 80 °С – 5 мин, линейное поднятие от 80 °С до 150 °С со скоростью 10 град/мин, выдержка при 150 °С в течение 10 мин. В качестве газа-носителя был использован гелий ОСЧ 6.0. Давление гелия 63 кПа, поток газа 20 мл/мин, линейная скорость газа в колонке 36 см/мин, температура инжектора – 300 °С, температура интерфейса 280 °С, температура источников ионов 260 °С.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе анализа реакционной жидкости при осуществлении реакции гидрирования в среде сверхкритического диоксида углерода, 2-пропанола и без растворителя были обнаружены исходный нитробензол, основной продукт реакции – анилин, и промежуточные продукты реакции, в том числе: нитрозобензол, фенилгидроксиламин, азоксибензол, азобензол, гидразобензол.

Для сравнения активности катализаторов была проведена серия экспериментов в среде сверхкритического диоксида углерода, 2-пропанола в отсутствие растворителя. Гидрирование нитробензола в среде сверхкритического диоксида углерода осуществлялось в следующих условиях – температура реакции 90 °С, масса нитробензола 2.4 г, масса катализатора 0.1 г, парциальное давление водорода 50 атм., парциальное давление диоксида углерода 200 атм. При проведении реакции гидрирования нитробензола в среде 2-пропанола объем последнего составлял 100 см<sup>3</sup>, а для обеспечения идентичности условий проведения процесса диоксид углерода был заменен особо чистым азотом, парциальное давление которого также составляло 200 атм. Время проведения реакции 180 мин.

На основании полученных данных, представленных на рисунке 1, можно судить об увеличении в 3.5-5 раз скорости образования целевого продукта – анилина в среде сверхкритической углекислоты по сравнению с 2-пропанолом и в случае проведения реакции в отсутствие растворителя.

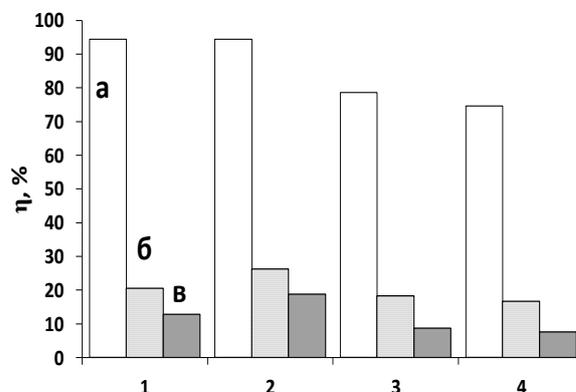


Рис. 1. Гистограмма зависимости выхода анилина для различных катализаторов (1 – катализатор Pd-5%-ACC, 2-Pd-5%-Graphite, 3-Pd-5%-Актив. уголь, 4-Pd-2%-Актив. уголь, а – проведение реакции в жидкой углекислоте, б – проведение реакции в 2-пропанол, в-проведение реакции при отсутствии растворителя)

Fig. 1. Histogram of aniline yield for various catalysts (Catalysts 1 –Pd-5%-ACC, 2-Pd-5%-Graphite, 3-Pd-5%-activated carbon, 4-Pd-2%-activated carbon, а – reaction in supercritical carbon dioxide, б – reaction in 2-propanol., в-no solvent)

Активность исследованных катализаторов закономерно снижается при уменьшении содержания активного металла с 5 мас.% до 2 мас.%. Необходимо отметить, что селективность процесса гидрирования нитробензола составила 92-95% для всех исследованных катализаторов. Наибольшую активность в гидрировании нитробензола показали образцы катализаторов с 5 масс. % содержанием палладия Pd-5%-ACC (Sigma Aldrich) и Pd-5%-Graphite (Johnsons Matthey). При этом в случае осуществления реакции в среде сверхкритического диоксида углерода практически полностью нивелировалось влияние типа матрицы носителя (активированный уголь для катализатора Pd-5%-ACC (Sigma Aldrich) и графит для катализатора Pd-5%-Graphite (Johnsons Matthey)). В то время как в случае проведения реакции в 2-пропанол и без растворителя катализатор Pd-5%-Graphite (Johnsons Matthey) показал более высокую активность, что может быть объяснено большей доступностью каталитических центров металлического палладия на поверхности графита по сравнению с активными центрами палладия в активированном угле.

Для исследования влияния предварительного восстановления катализатора на процесс гидрирования нитробензола в среде сверхкрити-

ческого диоксида углерода была проведена серия экспериментов в ранее описанных условиях с предварительно восстановленными и невосстановленными образцами Pd-5%-Акт. Предварительное восстановление приводит к увеличению скорости процесса гидрирования нитробензола по сравнению с невосстановленным образцом (рис. 2).

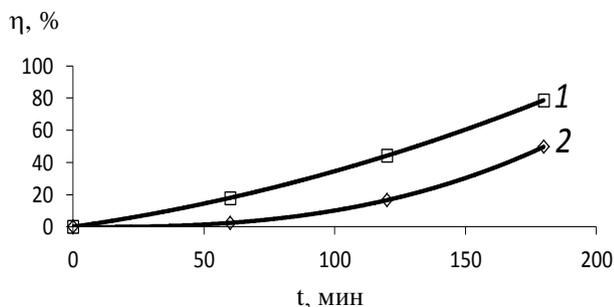


Рис. 2. Зависимость выхода анилина от времени для образцов восстановленного и невосстановленного катализатора Pd-5%-Акт (1 – восстановленный образец Pd-5%-Акт., 2 – невосстановленный образец Pd-5%-Акт)

Fig. 2. Dependence of aniline yield on time for reduced and not reduced catalyst samples Pd-5%-activated carbon (1 – reduced sample of Pd-5%-activated carbon, 2 – not reduced Pd-5%-activated carbon)

Кроме того, для невосстановленного катализатора наблюдается длительный индукционный период, связанный с восстановлением хлорида палладия в процессе гидрирования нитробензола.

Для определения влияния давления диоксида углерода на процесс гидрирования нитробензола были проведены эксперименты в вышеописанных условиях с наиболее активным катализатором Pd-5%-Graphite (Johnsons Matthey) при варьировании парциального давления углекислоты (рис. 3).

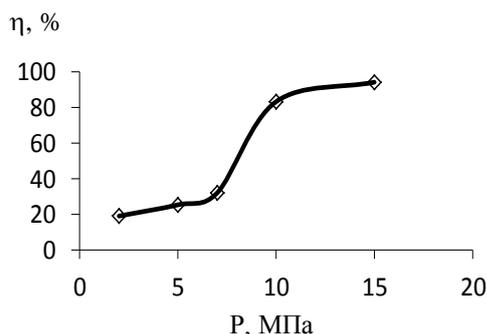


Рис. 3. Влияние парциального давления диоксида углерода на выход анилина

Fig. 3. Influence of carbon dioxide partial pressure on aniline yield

При увеличении парциального давления диоксида углерода с 1 до 7 МПа происходит равномерное увеличение выхода анилина с 18% до 32%, дальнейшее увеличение парциального давления приводит к скачкообразному росту выхода анилина

до 90-94%, что является результатом значительного уменьшения диффузионных торможений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диоксид углерода является перспективным растворителем для проведения органических синтезов, в том числе гидрирования нитропроизводных. На примере процесса каталитического гидрирования нитробензола с использованием традиционных Pd-содержащих катализаторов показано положительное влияние сверхкритического диоксида углерода: наблюдается увеличение скорости образования целевого продукта в 3.5-5 раз, при этом селективность процесса составляет 92-95 %. Также установлено уменьшение влияния матрицы на активность катализаторов, что свидетельствует об увеличении доступности активных центров для реагирующего субстрата в среде сверхкритического диоксида углерода.

Коллектив авторов искренне благодарит Министерство образования и науки РФ за финансовую поддержку исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fujita S., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M. // J. Supercritical Fluids 2011. V. 60. P. 106-112.
2. Petrov L., Kumbilieva K., Kirkov N. // Applied catalysis 1990. V. 59. P. 31-43.
3. Downing R., Kunkeler P., H. van Bekkum // Catalysis Today 1997. V. 37. P. 121-136.
4. Dao S., Qian W., Luo G., Wei F., Wang Y. // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 286. P. 30-35.
5. Vishwanathan V., Jayasri V., Basha P., Mahata N., Sikhvivilu L., Coville N. // Catalysis communications 2008. V. 9. P. 453-458.
6. Holler V., Wegracht D., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Renken A. // Chemical Engineering and technology 2000. V. 23. P. 223-230.
7. Figueras F., Coq B. // J. Molecular Catalysis A: Chemical 2001. V. 173. P. 223-230.
8. Kantam M., Chakravati R., Pal U., Sreedhar B., Bhargava S. // Advanced Synthesis and Catalysis. 2008. V. 350. P. 822-829.
9. Zhao F., Ikushima Y., Arai M. // Journal of Catalysis 2004. V. 224. P. 479-483.
10. Meng X., Cheng H., Akiyama Y., Hao Y., Qiao W., Yu Y., Zhao F., Fujita S., Arai M. // Journal of Catalysis 2009. V. 264. P. 1-10.
11. Кротов А.Г., Лефедова О.В., Комаров А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 10. С. 89-93; Krotov A.G., Lefedova O.V., Komarov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 10. P. 89-93 (in Russian).
12. Захаров О.В., Лефедова О.В., Меркин А.А., Нуреев Р.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 125-130; Zakharov O.V., Lefedova O.V., Merkin A.A., Nureev R.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 125-130 (in Russian).
13. Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В., Луковицина М.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 51-55;

- Smirnova I.V., Nemtseva M.P., Lefedova O.V., Lukovitsina M.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 51-55 (in Russian).
14. Клюев М.В., Волкова Т.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 24-27;  
 Kluev M.V., Volkova T.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 12. P. 24-27 (in Russian).
15. Волкова Т.Г., Магдалинова Н.А., Клюев М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 98-101;  
 Volkova T.G., Magdalinova N.A., Klueva M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 98-101 (in Russian).

Кафедра биотехнологии и химии

УДК 536.7, 544.01, 66.011

А.Т. Галимова\*, А.А. Сагдеев\*, Ф.М. Гумеров\*\*

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ, ДЕЗАКТИВИРУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОР ОКСИД АЛЮМИНИЯ, АКТИВНЫЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

(\*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) Казанского национального исследовательского технологического университета

\*\*Казанский национальный исследовательский технологический университет)

e-mail: tukhvatova-albinka@mail.ru

*Приведены результаты исследования растворимости стирола, метилфенилкарбинола в сверхкритическом диоксиде углерода с использованием динамического (проточного) метода. Полученные данные описаны в рамках уравнения Пенга – Робинсона.*

**Ключевые слова:** стирол, метилфенилкарбинол, сверхкритический диоксид углерода, растворимость, динамический метод, уравнение Пенга – Робинсона

### ВВЕДЕНИЕ

Открытие явления катализа без сомнения следует отнести к величайшим достижениям химической науки, к важнейшему этапу в создании современной техники и эффективных технологий – цивилизации XXI века. Без каталитической химии сегодня трудно представить химическую промышленность, в которой более 90% всех процессов – каталитические процессы [1].

Одним из основных производств на ОАО «Нижнекамскнефтехим» является получение стирола. Процесс каталитической дегидратации метилфенилкарбинола в стирол проводится в адiabатических условиях с промежуточным подогревом контактного газа.

Катализатором процесса дегидратации метилфенилкарбинола служит активный оксид алюминия.

По мере протекания реакции дегидратации метилфенилкарбинола на поверхности катализатора происходит отложение кокса, вследствие чего снижается его активность.

Хроматографический анализ отработанного катализатора показал наличие веществ, состав которых приведен в табл. 1.

*Таблица 1*

**Состав веществ, дезактивирующих катализатор**  
**Table 1. The composition of substances deactivating the catalyst**

Наименование	Содержание, % масс
стирол	19,63
метилстирол	16,44
ацетофенон	6,54
метилфенилкарбинол	28,22
фенол	16,89
прочее	12,28

Для восстановления активности через 4000 – 6000 часов работы катализатор подвергается регенерации. Регенерация катализатора проводится паровоздушной смесью при температуре 400-600 °С. Однако традиционные методы регенерации с помощью термической обработки острым паром являются многостадийными, трудоемкими и энергозатратными.

Все это подтверждает обоснованность поиска новых способов регенерации катализаторов, которые можно было бы реализовывать в неагрессивных и инертных средах при минимальных энергозатратах и на принципах экологической безопасности. Одним из перспективных подходов в задаче регенерации катализаторов и адсорбентов является использование процесса сверхкритической флюидной экстракции.

Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии имеют значительные преимущества по сравнению с традиционными методами. В этом случае рабочая среда, находящаяся в сверхкритическом флюидном состоянии, уникальным образом сочетает в себе растворяющую способность, традиционно присущую жидким органическим растворителям, а также низкую вязкость и высокую диффузионность, характерные для газообразных сред. Последнее обеспечивает высокие массообменные характеристики процессов с участием сверхкритических флюидов [2].

Несмотря на то, что в качестве СКФ растворителей и экстрагентов используется достаточно широкий спектр веществ в сверхкритическом флюидном состоянии, именно сверхкритический диоксид углерода является наиболее популярным и широко востребованным [3]. Это обусловлено удобными критическими параметрами  $\text{CO}_2$  ( $T_{кр} = 304,14 \text{ K}$ ,  $p_{кр} = 7,378 \text{ МПа}$ ), его инертностью, пожаро- и взрывобезопасностью, а также экологичностью как получаемого продукта, так и производства в целом.

Процессы сверхкритической флюидной регенерации катализаторов и адсорбентов в сопоставлении с традиционными подходами отличаются более мягкими условиями осуществления процесса, высокой эффективностью и меньшими энергозатратами. Как следствие, катализаторы в рамках нового подхода выдерживают большее число циклов регенерации. Научная литература свидетельствует как об интересе к этому процессу со стороны исследователей [4-6], так и о промышленных реализациях СКФ-метода [7, 8].

Осуществимость обсуждаемого процесса, если катализатор не оравлен «безвозвратно», определяется растворимостью дезактивирующих катализатор соединений в предполагаемом экстрагенте, что и определяет необходимость предварительного исследования этой самой растворимости.

Настоящая работа посвящена изучению растворимости соединений, дезактивирующих оксид алюминия активный, в сверхкритическом диоксиде углерода, а также описанию поведения этой характеристики в соответствующем диапазоне температур и давлений с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании анализа литературных данных была спроектирована и сконструирована экспериментальная установка для исследования растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода, схема которой представлена на рис. 1. Данная установка защищена патентом РФ [9].

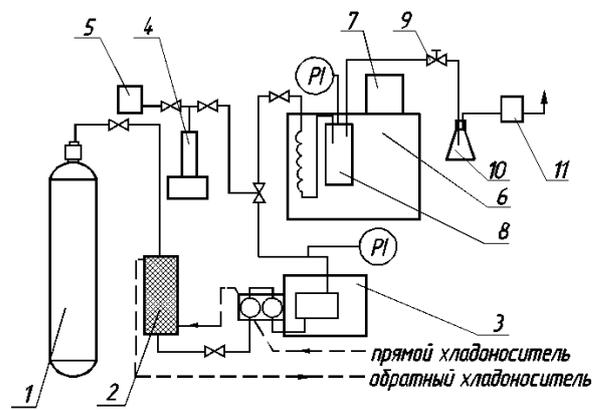


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с углекислотой; 2 – низкотемпературный теплообменник; 3 – жидкостной насос; 4 – шприцевой насос для соразтворителя; 5 – емкость для соразтворителя; 6 – термостатическая ванна; 7 – нагреватель; 8 – экстракционная ячейка; 9 – дросселирующее устройство; 10 – сборник экстракта; 11 – газовый расходомер

Fig. 1. Scheme of experimental set up: 1-cylinder with carbonic acid; 2-low-temperature heat exchanger; 3-liquid pump; 4-syringe pump for co-solvent; 5-capacity for a co-solvent; 6-thermostatic bath; 7-heater; 8-extraction cell; 9-expansion device; 10-extract collector; 11-gas flow meter

Установка включает в себя жидкостной насос высокого давления марки «LIQUPUMP 312/1», обеспечивающий фиксированную подачу растворителя в пределах 0,01 – 9,99 мл/мин и создающий давление до 40 МПа. Расход задается на панели управления насоса с точностью 0,01 мл/мин, давление системы контролируется двумя манометрами (на выходе из насоса и непосредственно в ячейке).

Хладоноситель, циркулируя через рубашку охлаждения насоса и межтрубное пространство низкотемпературного теплообменника, охлаждается до температуры 258 К, сжижает диоксид углерода, что обеспечивает корректную работу насоса. Температура хладоносителя, создаваемая холодильным агрегатом, контролируется с помощью хромель-копелевой термопары, установленной в конденсаторе.

Экстракционная ячейка помещается в термостатическую ванну, что позволяет проводить эксперимент при постоянной температуре. Помимо терморегулятора, вмонтированного во внутрь термостата, позволяющего управлять температурой

с точностью 1°C, температура в термостатической ванне контролируется ртутным термометром.

Для экспериментов использовались два типа экстракционных ячеек. В случае исследования растворимости стирола использовали ячейку объемом 370 мл, для изучения растворимости метилфенилкарбинола (МФК) – ячейку объемом 120 мл. Сборник экстракта снабжен дросселирующим устройством, проходя через которое давление сверхкритического раствора снижается до атмосферного. Расход газа после сборника экстракта измеряется газовым расходомером.

Определение растворимости проводилось динамическим методом. Перед подачей растворителя ячейка, заполненная исследуемым веществом и герметизированная, термостатировалась в течение 20 мин. Подаваемый в экстракционную ячейку растворитель предварительно нагревался в змеевике для минимизации температурных градиентов.

Процесс исследования растворимости жидких веществ в сверхкритическом диоксиде углерода состоит из следующих этапов:

- загрузка исследуемого вещества в ячейку;
- подача растворителя;
- измерение объема растворителя и массы растворенного вещества.

Определение массы вещества, растворенного в сверхкритическом флюидном растворителе, осуществлялось путем взвешивания сборника экстракта до и после эксперимента. Масса растворенного вещества, приходящаяся на единицу объема участвовавшего в процессе растворителя, определяет значение искомой растворимости.

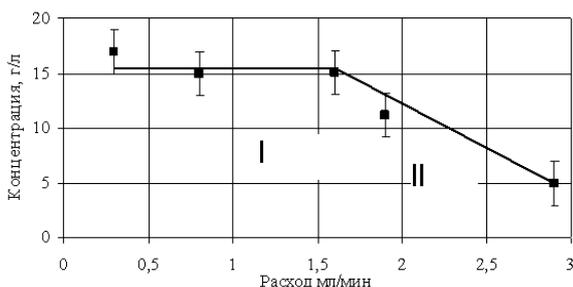


Рис. 2. Зависимость концентрации стирола в СК CO<sub>2</sub> от расхода СК CO<sub>2</sub> при T = 323 К и P = 12 МПа: I – зона равновесной концентрации, II – зона ненасыщенности сверхкритического диоксида углерода

Fig. 2. Dependence of concentration of styrene in SC CO<sub>2</sub> on SC CO<sub>2</sub> flow rate at T = 323 K and P = 12 MPa: I – zone of equilibrium concentration. II – zone of non-saturation of supercritical carbon dioxide

Для исключения влияния погрешности, связанной с получением неравновесной концентрации сверхкритического раствора, были проведены эксперименты по определению зависимо-

стей концентрации целевой компоненты в СКФ от расхода растворителя и степени заполнения измерительной ячейки [10]. Проведенные опыты показали, что с увеличением расхода растворителя, начиная с некоторого его значения, концентрация вещества в растворе снижается (зона неравновесной концентрации II). Для получения достоверных результатов, отвечающих понятию «растворимости», расход растворителя в рамках основных экспериментов подбирался из значений, соответствующих зоне I.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения растворимости веществ, дезактивирующих катализатор, в СК CO<sub>2</sub> представлены на рис. 3, 4. Расчет растворимости проведен с использованием уравнения Пенга – Робинсона и трех подгоночных параметров. Методика расчета с использованием трех подгоночных параметров впервые предложена авторами настоящего исследования [10].

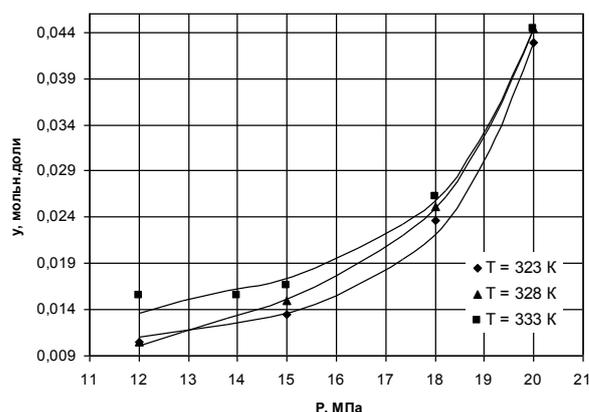


Рис. 3. Растворимость стирола в СК CO<sub>2</sub> по результатам экспериментальных исследований и описание растворимости согласно уравнения Пенга – Робинсона

Fig. 3. Solubility of styrene in SC CO<sub>2</sub> on results of experiment and on the solubility description using Peng – Robinson equation

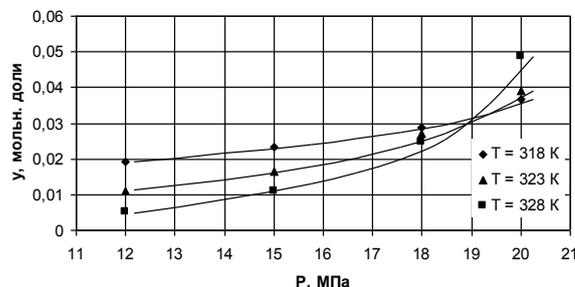


Рис. 4. Растворимость метилфенилкарбинола в СК CO<sub>2</sub> по результатам экспериментальных исследований и описание растворимости согласно уравнения Пенга – Робинсона

Fig. 4. Solubility of methylphenylcarbinol in SC CO<sub>2</sub> on results of experiment and the solubility description using Peng – Robinson equation

По описанной в работе [10] методике произведены расчеты и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. В таблицах 2-3 представлены подгоночные параметры ( $\sigma_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$ ,  $\gamma_{i,j}$ ) и среднеквадратичная погрешность ( $\Delta$ ) при различных температурах, полученные авторами настоящей работы.

Таблица 2

Результаты численных экспериментов для стирола  
Table 2. Results of digital experiments for styrene

T, K	$\sigma_{i,j}$	$\beta_{i,j}$	$\gamma_{i,j}$	$\Delta$
323	1,4532	2,8126	0,000	0,0809
328	1,2275	1,9941	0,000	0,0517
333	1,2093	2,4373	0,000	0,0910

Таблица 3

Результаты численных экспериментов для метил-  
фенилкарбинола  
Table 3. Results of digital experiments for methylphenylcarbinol

T, K	$\sigma_{i,j}$	$\beta_{i,j}$	$\gamma_{i,j}$	$\Delta$
318	1,0827	1,5728	0,3205	0,0012
323	0,7814	1,6250	0,0318	0,0252
328	1,2305	1,2041	0,0582	0,0330

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование растворимости веществ, дезактивирующих оксид алюминия активный, в сверхкритическом диоксиде углерода в целях формирования термодинамических основ сверхкритического флюидного экстракционного процесса регенерации. Результаты проведенного исследования дают основание полагать о возможности регенерации катализатора, в связи с приемлемой растворимостью основных дезактивирующих катализатор соединений. Экспериментальная реализация сверхкритического флюидного экстракционного процесса, результаты которого войдут в содержание следующей публикации авторов, указывают на обоснованность этого предположения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.И. Развитие учения о катализе. М.: Наука. 1994. 424 с.;

Kuznetsov V.I. Doctrine development on catalysis. M.: Nauka. 1994. 424 p. (in Russian).  
2. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН. 2000. 328 с.;  
Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I. Sub and supercritical fluids in polymer processing. Kazan: Fan. 2000. 328 p. (in Russian).  
3. Максудов Р.Н., Аляев В.А., Абдуллин И.Ш., Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Сияшин О.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 47-49;  
Maksudov R.N., Alyaev V.A., Abdullin I.Sh., Minzanova S.T., Mironov V.F., Sinyashin O.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 47-49 (in Russian).  
4. Билялов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Федоров Г.И., Харлампики Х.Э., Сагдеев А.А. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т. 4. № 2. С. 34-52;  
Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Fyodorov G.I., Kharlampidi Kh.E, Sagdeev A.A. // Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika. 2009. V. 4. N 2. P. 34-52 (in Russian).  
5. Галлямов Р.Ф., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2010. Т. 5. № 1. С. 40-51;  
Gallyamov R.F., Sagdeev A.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R. // Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika. 2010. V. 5. N 1. P. 40-51 (in Russian).  
6. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2006. Т. 1. № 2. С. 5-12;  
Bogdan V.I., Koklin A.E., Kazanskiy V.B. // Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika. 2006. V. 1. N 2. P. 5-12 (in Russian).  
7. Cansell F., Petitot J.-P. Fluides supercritiques et materiaux. LIMHP CNRS. 1995. 327 p.  
8. Johnston K.P. // Am. Chem. Soc. 1989. V. 46. P. 1-12.  
9. Сагдеев А.А., Галимова (Тухватова) А.Т., Гумеров Ф.М., Каюмов Р.А., Галлямов Р.Ф., Сагдеев К.А., Габитов Ф.Р. Патент РФ № 99340. 2010;  
Sagdeev A.A., Galimova (Tukhvatova) A.T., Gumerov F.M., Kayumov R.A., Gallyamov R.F., Sagdeev K.A., Gabitov F.R. RF Patent № 99340. 2010 (in Russian).  
10. Галимова (Тухватова) А.Т., Каюмов Р.А., Хайрутдинов В.Ф., Сагдеев А.А., Саримов Н.Н., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Вольфсон С.И. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. Т. 5. № 4. 2010. С. 43-64;  
Galimova (Tukhvatova) A.T., Kayumov R.A., Haiyruddinov V.F., Sagdeev A.A., Sarimov N.N., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Vol'fson S.I. // Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya i praktika. 2010. V. 5. N 4. P. 43-64 (in Russian).

Кафедра техники и физики низких температур

Е.В. Удоратина, М.А. Горлопов

**ЧАСТИЧНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДЕ И В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ  
В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ**(Институт химии Коми НЦ Уральского отделения РАН)  
e-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

*Изучен процесс частичной деструкции целлюлозы в присутствии гетерополикислот. Показано, что процесс деструкции целлюлозы, катализируемый фосформолибденовой и фосфорвольфрамовой кислотами в уксуснокислой среде протекает эффективнее, чем в водных средах. Получены продукты частичной деструкции – порошковые целлюлозы и проанализированы их основные физико-химические характеристики – степень полимеризации, индекс кристалличности, функциональный и фракционный составы.*

**Ключевые слова:** деструкция целлюлозы, гетерополикислоты, порошковая целлюлоза, надмолекулярная структура

## ВВЕДЕНИЕ

Процесс контролируемого снижения молекулярной массы полисахаридов востребован в различных областях промышленности, научной деятельности и медицины. Получаемые продукты частичной деструкции обладают пониженной средней степенью полимеризации ( $СП_{ср}$ ), что позволяет регулировать физико-химические свойства полисахаридов и их растворов, материалов на их основе, упрощать и удешевлять химическую переработку, а в области медицины снижение молекулярной массы физиологически активных полисахаридов часто сопровождается снижением токсичности.

Продукты частичной деструкции целлюлозы – порошковая целлюлоза (ПЦ), разновидностью которой является микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) – находят самое широкое применение. ПЦ и ее модификации используются в качестве сорбентов, наполнителей, носителей и загустителей [1-3] во многих отраслях промышленности, включая пищевую, а также производство фармакологических препаратов; для получения разнообразных продуктов химической модификации целлюлозы [4-6]; получения низкомолекулярных продуктов и биотоплива [7 - 9].

Порошковую целлюлозу получают путем контролируемой деструкции волокнистой целлюлозы методами механического измельчения [10], радиационного облучения [11], ферментного гидролиза [12, 13]. Наибольшее распространение получил метод гидролитического воздействия на целлюлозу водными растворами минеральных кислот. Для этой цели используют, как правило, растворы соляной, серной и азотной кислот в сочетании с температурным воздействием и механической обработкой [14-19]. Кроме того, известен

метод получения ПЦ в неводных средах с использованием кислот Льюиса [20 - 22]. Несмотря на значимость этих методов, они обладают рядом недостатков, связанных, прежде всего, с регенерацией кислотных агентов, повышенной нагрузкой на экосистемы, что обуславливает обязательное применение природоохранных мероприятий. И то, и другое, в конечном итоге, приводит к удорожанию технологии. Таким образом, востребованность ПЦ, с одной стороны, и недостатки существующих методов ее получения, с другой, являются стимулом для разработки новых методов частичной деструкции целлюлозы.

В последнее время появились работы, связанные с использованием гетерополикислот (ГПК) в области трансформации полисахаридов. Большинство этих работ, однако, имеют целью исследование полной деструкции для получения низкомолекулярных продуктов [23 - 26]. Так, в работах [23, 26] описывается применение фосфорвольфрамовой ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), кремниймолибденовой ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) и других ГПК для получения моно- и дисахаридов, а также продуктов их дальнейшей дегградации.

Применение гетерополикислот в качестве катализаторов для гомогенных и гетерогенных кислотно-катализируемых реакций известно [27 - 29]. Они обладают такими преимуществами, как простота внесения и удаления, возможность многократного использования, относительно небольшое количество побочных реакций. Кислотность ГПК с высокой подвижностью протона близка к силе суперкислот [27], они стабильны и оцениваются как экологически безопасные, экономически приемлемые катализаторы [30]. По этим причинам применение ГПК для получения ценных продуктов неполного гидролиза целлюлозы представляет существенный интерес.

Целью данной работы являлось исследование процесса получения ПЦ методом частичной деструкции целлюлозы в воде и уксусной кислоте с помощью ГПК и выявление условий, влияющих на основные характеристики этого материала –  $СП_{ср}$ , функциональный и фракционный состав, степень кристалличности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали беленую хвойную целлюлозу производства ОАО Монди СЛПК (г. Сыктывкар) со следующими характеристиками:  $СП_{ср} = 1020$ , индекс кристалличности ( $I_{кр}$ ) = 0.79. Содержание лигнинной компоненты – 0.6 % по серноокислотному методу [31]. Перед использованием целлюлозу промывали 0.2 М HCl, затем водой до нейтральной реакции на Cl-ионы, обезвоживали ацетоном и сушили при 100 °С в вакууме до постоянной массы. Фосформолибденовую ( $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ ), кремнемолибденовую ( $H_4SiMo_{12}O_{42} \cdot 8H_2O$ ) и фосфоровольфрамную ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ ) кислоты, «Вектон», этанол и гексан очищали перегонкой; остальные реактивы квалификации «х.ч.» использовали без очистки. Рабочие растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента. Расчет  $СП_{ср}$  осуществляли по значению характеристической вязкости растворов целлюлозы в кадоксене [32]. Определение ацетатных групп производили омылением сложноэфирных групп и последующим обратным титрованием минеральной кислотой избытка щелочи [33].

Содержание кристаллизационной воды в ГПК определяли методом термогравиметрии на приборе Netzsch STA 409 PC/PG.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе XRD-600 («Shimadzu»). Дифракционная интенсивность измерялась в интервале углов дифракции  $2\theta$  от 5 до 40° с шагом 5°, расчет  $I_{кр}$  осуществляли по методу Сегала [34, 35].

ИК спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре IR Prestige 21 «Shimadzu» в таблетках с KBr.

Седиментационный анализ целлюлозных суспензий проводили на фотоседиментографе Analysette 20 «Fritsch». В качестве дисперсионной среды применяли гексан ( $\rho = 0.655$  г/см<sup>3</sup>). Для анализа отбирали фракцию ПЦ менее 0.2 мкм (ситовой анализ), составляющий 90% от общей массы продукта, со  $СП_{ср}$  не выше 200. Истинная плотность образцов измерялась с использованием гексана [36].

**Частичная гидролитическая деструкция целлюлозы в воде.** Навеску исходной целлюлозы 0.50 г (3.1 ммоль) помещали в круглодонную кол-

бу, снабженную обратным холодильником. После чего вносили 10 мл свежеприготовленного раствора ГПК в воде, содержащего половину расчетного количества кислоты. Образец уплотняли стеклянным шпателем и вносили вторую половину водного раствора ГПК. После чего реакционную смесь выдерживали при кипении растворителя (100 °С) в течение 120 мин без доступа света. По истечении этого периода реакционную смесь переносили в 100 мл холодной воды, образец отделяли на стеклянном фильтре и промывали водой до нейтральной реакции, затем горячим этанолом (50 мл), после чего сушили в вакууме при 60 °С. Другие условия и результаты процесса приведены в табл. 1.

**Частичная деструкция целлюлозы в уксусной кислоте.** Навеску исходной целлюлозы подвергали воздействию раствора ГПК в уксусной кислоте аналогично выше описанной методике. Температура выдержки реакционной смеси в этом случае составляла 118 °С, продолжительность - 15 мин. После промывки продукта деструкции водой до нейтральной реакции образец выдерживали 1 ч при 20 °С в 50 мл 0.5 н NaOH, затем отделяли, промывали и высушивали аналогично предыдущей методике. Другие условия и результаты деструкции целлюлозы приведены в табл. 2.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Частичную деструкцию волокнистой целлюлозы осуществляли в водной среде и в уксусной кислоте в присутствии ГПК. При кипячении целлюлозы в водном растворе ГПК наблюдается постепенный распад ее волокон и снижение  $СП_{ср}$ , то есть происходит деструкция. Реакции проводили без доступа света, поскольку ГПК не устойчивы к его действию. В ходе экспериментов отмечено окрашивание гидролизуемых смесей восстановленными формами соответствующих ГПК, однако принятая процедура выделения и очистки образцов позволяла полностью избавиться от следов катализатора и получить образцы ПЦ, не уступающие по белизне исходной волокнистой целлюлозе.

В указанных для примеров 1 - 3 (табл. 1) условиях деструкции получены порошковые формы целлюлозы со  $СП_{ср}$  200 - 250. В этих случаях содержание  $H_3PW_{12}O_{40}$  в растворе составляло 5.0-15.0 мольн. %. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, в результате использования 1.0 мольн. % ГПК получены препараты со  $СП_{ср}$  340 и выше. Эти образцы сохраняют волокнистую структуру. Таким образом, для получения ПЦ в результате частичного гидролиза целлюлозы в водной среде необходимо добавление 5.0 мольн. % ГПК и более.

Следует упомянуть, что обычные методы получения ПЦ в водных растворах минеральных кислот предполагают использование существенного избытка кислотного катализатора, например, при деструкции целлюлозы серной кислотой в схожих условиях используют 3 - 5 кратный мольный избыток кислоты [37, 38].

Таблица 1

Условия и результаты частичной деструкции целлюлозы в воде в присутствии ГПК  
Table 1. Conditions and results of partial degradation of cellulose in water in the presence of heteropolyacids (HPA)

№ образца	ГПК	Количество ГПК, мольн. %*	СП <sub>ср</sub>	I <sub>кр</sub> (РФА)
1	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	15.0	200	0.89
2	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	10.0	200	0.87
3	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	5.0	260	-
4	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1.0	480	-
5	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1.0	340	-
6	H <sub>4</sub> SiMo <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	1.0	400	-

Примечание: \* количество молей ГПК, отнесенное к 1 моллю ангидроглюкозного звена целлюлозы, %  
Note: \* amount of HPA mole per one mole of anhydride glucose unit of cellulose, %

Анализ результатов экспериментов по влиянию каталитических добавок ГПК на частичную деструкцию волокнистой целлюлозы в уксусной кислоте (табл. 2) показал, что в этой системе процесс протекает с большой скоростью и требует на порядок меньших добавок катализатора. Уксусная кислота, являясь кислотой средней силы, способна катализировать разрыв гликозидной связи. Например, после выдерживания волокнистой целлюлозы в кипящей уксусной кислоте в течение 120 мин ее СП<sub>ср</sub> падает до 540 (№ 13\*\*). Использование 10 мольн. % катализатора (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) приводит к нежелательным процессам глубокой деструкции и обугливанию полисахарида в течение нескольких минут реакции (№ 7\*).

При мольном соотношении целлюлоза – H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> = 1.0 мольн. % получены препараты со СП<sub>ср</sub> = 200 (№ 8), имеющие порошкообразный вид, но окрашенные, вероятно, вследствие процессов дегидратации целлюлозы и образования ненасыщенных связей. Препараты, полученные при кипячении волокнистой целлюлозы в уксусной кислоте в присутствии 0.1-0.3 мольн. % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> обладают СП<sub>ср</sub> = 200 и представляют собой белые порошки (примеры 9 - 11). Присутствие 0.3 мольн. % H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>42</sub> привело к небольшому падению СП<sub>ср</sub> целлюлозы до 760 (№ 12).

Таблица 2

Условия и результаты частичной деструкции целлюлозы в уксусной кислоте в присутствии ГПК  
Table 2. Conditions and results of the partial degradation of cellulose in acetic acid in the presence of HPA

№ образца	ГПК	Количество ГПК, мольн. %	СП <sub>ср</sub>	I <sub>кр</sub> (РФА)
7*	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	10.0	-	-
8	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1.0	200	0.88
9	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	0.3	200	0.84
10	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	0.1	200	0.85
11	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	0.3	200	-
12	H <sub>4</sub> SiMo <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	0.3	760	-
13**	без катализатора	0.0	540	-

Примечание: \* реакция остановлена после 5 мин, \*\* кипячение в течение 120 мин

Note: \* the reaction was stopped after 5 min, \*\* boiling during 120 min

Нами были исследованы важнейшие характеристики полученных ПЦ, которые определяют их практическое использование – функциональный и фракционный состав, особенности надмолекулярной структуры.

В ИК спектрах полученных ПЦ (рис. 1) присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозных материалов. Максимум в области 3400 см<sup>-1</sup> отнесен к валентным колебаниям гидроксильных групп, как включенных, так и не включенных в водородные связи. Полоса поглощения 2900 см<sup>-1</sup> характерна для колебаний связи С-Н, а максимуму в области 1110 см<sup>-1</sup> соответствуют колебания связи С-О-С. В отличие от препаратов ПЦ, полученных гидролитической обработкой целлюлозы в водных растворах ГПК (рис. 1, кр. 2), в ИК спектрах продуктов деструкции в уксусной кислоте в присутствии H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (рис. 1, кр. 3) или H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, выявлены, кроме указанных выше, полосы поглощения в области 1730 см<sup>-1</sup>, отнесенные к валентным колебаниям сложноэфирной связи [17].

Также видимые изменения наблюдаются в контуре спектра целлюлозных образцов, полученных воздействием уксусной кислоты (кр. 3 и 4) в области 1160-1040 см<sup>-1</sup>, отнесенной к колебаниям С-О и С-Н связей в пиранозном кольце целлюлозного звена [17]. Этот факт указывает на этерификацию целлюлозы уксусной кислотой в условиях проведения частичной деструкции, катализируемой ГПК. Вероятнее всего, разрыв гликозидной связи в этих условиях сопровождается ацилированием появляющегося полуацетального гидроксила. Результаты количественного анализа на содержание ацетатных групп представлены в табл. 3.

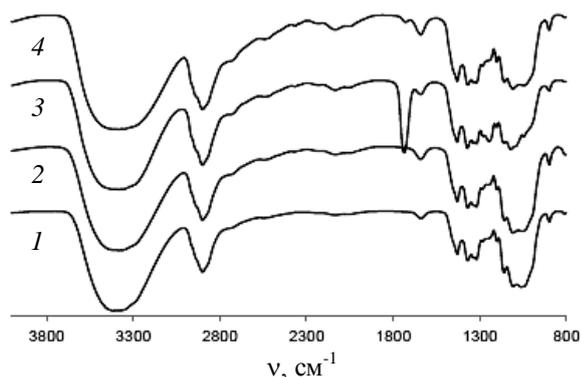


Рис. 1. ИК спектры исходного целлюлозного волокна (1) и продуктов его деструкции (ПЦ) в присутствии  $H_3PW_{12}O_{40}$ : в воде – 10.0 мольн. % ГПК (2), в уксусной кислоте – 0.1 мольн. % ГПК (3), в уксусной кислоте – 1.0 мольн. % ГПК – NaOH (4)

Fig. 1. IR spectra of virgin cellulose fiber and products of its degradation in the presence of  $H_3PW_{12}O_{40}$ : water – 1.0 mol. % of HPA (1), acetic acid – 0.1 mol. % of HPA (3), acetic acid – 1.0 mol. % of HPA – NaOH (4)

Таблица 3

Содержание ацетатных групп в целлюлозе после частичной деструкции в уксусной кислоте в присутствии ГПК с последующей обработкой\* и без обработки 0,5 М NaOH

Table 3. The content of acetate groups in cellulose after partial destruction in acetic acid in the presence of HPA followed by treatment and no treatment with the 0.5 M of NaOH

№ образца	ГПК	Количество ГПК, мольн. %	Содержание ацетатных групп, % масс.
а*	$H_3PW_{12}O_{40}$	1.0	0.6
б	$H_3PW_{12}O_{40}$	1.0	9.1
в	$H_3PW_{12}O_{40}$	0.3	7.5
г	$H_3PW_{12}O_{40}$	0.1	6.0
д	$H_3PMo_{12}O_{40}$	0.3	8.4
е	$H_4SiMo_{12}O_{42}$	0.3	0.0
ж	без катализатора	0.0	0.0

Как следует из приведенных данных, в результате обработки волокнистой целлюлозы в уксусной кислоте в отсутствие  $H_3PW_{12}O_{40}$  и  $H_3PMo_{12}O_{40}$  получен препарат, не содержащий присоединенных остатков уксусной кислоты (табл. 3, ж). Ацилирование не наблюдается и при воздействии на целлюлозу уксусной кислоты с добавлением  $H_4SiMo_{12}O_{42}$  (табл. 3, е), что коррелирует с приведенными выше (табл. 2) данными о низкой каталитической способности этой кислоты в рассматриваемых условиях. Препараты, полученные в результате деструкции целлюлозы в присутствии 1.0 мольн. %  $H_3PW_{12}O_{40}$ , содержат 9,1 % масс. связанной уксусной кислоты (табл. 3, б). При снижении соотношения  $H_3PW_{12}O_{40}$  - целлюлоза наблюдается уменьшение содержания свя-

занной уксусной кислоты в полученных препаратах ПЦ (табл. 3, в, г). Эта зависимость наблюдается и в случае применения  $H_3PMo_{12}O_{40}$ . Кратковременная обработка ПЦ, содержащих ацетатные группы, водными растворами NaOH позволяет произвести гидролиз сложноэфирных связей и уменьшить содержание связанной уксусной кислоты в целлюлозном материале (табл. 3, а\*), что подтверждено снижением полосы поглощения на ИК спектре образца (рис. 1, кр. 4).

Для оценки изменений, происходящих в структуре целлюлозы при воздействии ГПК, использовали метод рентгенофазового анализа, позволяющий определить соотношение кристаллических и аморфных участков исходных и гидролизованных целлюлозных образцов.

На всех дифрактограммах образцов ПЦ, полученных в присутствии  $H_3PW_{12}O_{40}$  (рис. 2), наблюдаются основные рефлексы с максимумами в области углов дифракции  $2\theta$  15.5 - 16°, 22.3 - 22.5° и 34 - 35°, характерные для структурной модификации целлюлозы I.

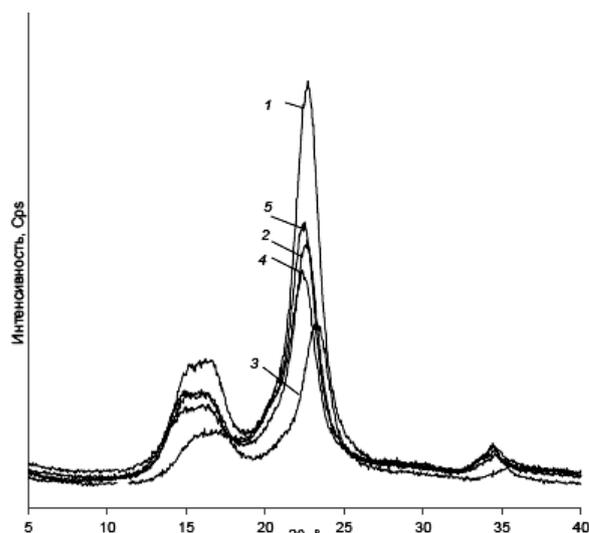


Рис. 2. Дифрактограммы ПЦ, полученных в процессе частичной деструкции водными и уксуснокислыми растворами  $H_3PW_{12}O_{40}$ : 1 - вода – 15.0 мольн % ГПК ( $I_{кр.}$  0.89); 2 - вода – 10.0 мольн % ГПК ( $I_{кр.}$  0.87); 3 - уксусная кислота – 0.1 мольн. % ГПК ( $I_{кр.}$  0.84); 4 - уксусная кислота 0.3 мольн. % ГПК ( $I_{кр.}$  0.85); 5 - уксусная кислота – 1.0 мольн. % ГПК – NaOH ( $I_{кр.}$  0.88)

Fig. 2. X-ray patterns of the cellulose powder obtained at the partial destruction with the water and acetic acid solutions of  $H_3PW_{12}O_{40}$ : 1 - water – 15.0 mol. % of HPA ( $I_{кр.}$  0.89); 2 - water – 10.0 mol. % of HPA ( $I_{кр.}$  0.87); 3 - acetic acid – 0.1 mol. % of HPA ( $I_{кр.}$  0.84); 4 - acetic acid -0.3 mol. % of HPA ( $I_{кр.}$  0.85); 5 - acetic acid – 1.0 mol. % of HPA – NaOH ( $I_{кр.}$  0.88)

Дифрактограммы образцов 1 и 2 (рис. 2), полученных частичной деструкцией в водной среде при 15 и 10 мольн. % ГПК отличается от 3 и 4 (частичная деструкция в среде уксусной кислоты,

содержание ГПК 0.1 - 0.3 мольн. %) наличием более интенсивного рефлекса в области  $2\theta = 22.3 - 22.5^\circ$ , что позволяет сделать вывод о большей аморфизации образцов, полученных при обработке в уксуснокислой среде. Как следует из данных РФА, при воздействии на целлюлозу уксусной кислоты, которое сопровождается ацилированием, происходит снижение упорядоченности ее структуры, т.е. «разрыхление» структуры.

Отдельно в группах (водная и уксуснокислая среды) интенсивность рефлексов упорядоченной части (область  $22^\circ$ ) увеличивается при большем содержании ГПК в системах. Увеличение рефлекса на дифрактограмме образца, полученного в результате деструкции в уксусной кислоте в присутствии 0.1 мольн. % ГПК и последующей промывке раствором гидроксида натрия (рис. 2, кр. 5), свидетельствует об увеличении содержания упорядоченной части в макромолекуле целлюлозы при такой обработке.

Индекс кристалличности ( $I_{кр}$ ), рассчитан по отношению интенсивностей рефлексов при углах дифракции  $2\theta$  в областях  $22.3 - 22.5^\circ$  и  $18.0 - 18.5^\circ$ , характеризующих кристаллические и аморфные составляющие целлюлозной макромолекулы. Известно, что частичная деструкция целлюлозы, катализируемая минеральными кислотами, сопровождается активной диффузией деструктирующего агента в менее упорядоченные области целлюлозного волокна, что приводит к росту содержания в частично деструктированных образцах упорядоченной части и, следовательно, к росту значения  $I_{кр}$  ПЦ по сравнению с исходной целлюлозой. Обычно  $I_{кр}$  для таких ПЦ выше 0.7, а для МКЦ – выше 0.8 [17, 35]. Частичная деструкция волокнистой целлюлозы в воде и уксусной кислоте, катализируемая ГПК, приводит к получению порошковых материалов с  $I_{кр}$  выше 0.85 (табл. 1, 2), что позволяет обозначить полученные продукты как МКЦ. Также следует заключить, что порядок деструкции целлюлозного волокна в присутствии ГПК сходен с таковым в случае применения минеральных кислот ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ) и предполагает, в первую очередь, диффузию кислотного агента в аморфные участки.

Исследования распределения частиц по размерам, выполненные седиментационным методом, результаты которых представлены на гистограммах (рис. 3), выявили некоторые различия в дисперсности полученных ПЦ.

Анализ гистограммы (рис. 3, 1) показал, что ПЦ, деструктируемая в уксусной кислоте с применением 1.0 мольн. %  $H_3PW_{12}O_{40}$ , характеризуется распределением частиц по размеру в диапазоне от 20 до 120 мкм, с преобладанием (более 50 %) час-

тиц со средним размером 70 мкм. Распределение по размерам частиц МКЦ, произведенной гидролитической обработкой хлопкового волокна соляной кислотой (рис. 3, 2), описывается уширенным диапазоном, границы которого смещены в область более низких значений и находятся в пределах от 15 до 110 мкм. Максимум гистограммы распределения соответствует размерам частиц около 60 мкм. В исследуемых образцах суммарное содержание частиц с размерами в указанных диапазонах составляет до 90 %.

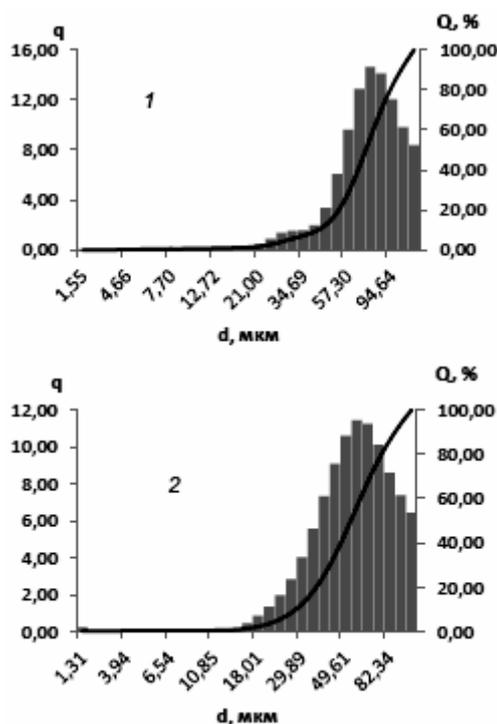


Рис. 3. Гистограммы распределения по размерам частиц суспензий порошковых целлюлоз: 1 - ПЦ, полученная в среде уксусной кислоты в присутствии  $H_3PW_{12}O_{40}$  (табл. 2, пр. 8); 2 - МКЦ (промышленный образец)

Fig. 3. Histograms of particle size distribution of powder cellulose suspensions: 1 - powder, obtained in acetic acid in the presence of  $H_3PW_{12}O_{40}$  (table 2, ex. 8), 2 - MCC (industrial sample)

Для сравнения, образцы ПЦ на основе хвойной беленой целлюлозы, полученные гидролитической обработкой сырья в присутствии 10 % серной кислоты, характеризуются довольно широким распределением по размерам частиц со средним размером  $\sim 100$  мкм [15].

Более узкое распределение по размерам частиц ПЦ, полученных в результате каталитической деструкции макромолекулы целлюлозы ГПК, свидетельствует о более равномерном протекании процесса.

Значения истинной плотности полученных порошковых материалов, определенные в растворе, исключая набухание целлюлозных частиц, в частности в гексане, находятся в диапа-

зоне 1.12 ч 1.40, что близко по значению таковой для МКЦ – 1.43 г/см<sup>3</sup>. Данная физическая характеристика является постоянной и не может быть изменена без изменения химического состава вещества или его молекулярной структуры [36].

Таким образом, основываясь на приведенных данных, можно заключить, что наиболее эффективно (меньшее содержание ГПК, меньшая продолжительность процесса) деструкция целлюлозы происходит в уксусной кислоте. По сравнению с частичной деструкцией в водном растворе, проведение процесса в уксусной кислоте позволяет снизить концентрацию ГПК на один порядок и более, а продолжительность процесса уменьшить с двух часов до 15 мин. Побочный процесс этерификации, сопровождающий деструкцию целлюлозы в уксусной кислоте, может быть использован для получения модифицированных форм ПЦ с новыми свойствами, благодаря введению в их структуру ацетатных групп, которые при необходимости могут быть легко и количественно удалены обработкой ПЦ водными растворами оснований. По каталитической активности в реакции частичной деструкции целлюлозы в водной и уксусной среде использованные ГПК образуют следующий ряд, начиная с наиболее активной кислоты:  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \approx \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \gg \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}$ .

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии Коми НЦ УрО РАН: Кривошапкину П.В. – за проведение седиментационного анализа суспензий целлюлозы; Назаровой Л.Ю. – за проведение рентгенофазового анализа образцов; Кривошапкиной Е.Ф. – за регистрацию ИК-Фурье спектров образцов.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН на 2012-2014. (№ гос. регистр. 01201255402) и при финансовой поддержке проекта 12-С-3-1007, выполняемого совместно с СО РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Siro I., Plackett D. // Cellulose. 2010. N. 17. P. 459–494.
2. Ardison S., Dioguardi F.S., Mussini T. // Cellulose. 1999. N 6. P. 57–69.
3. Xiong R., Zhang X., Tian D., Zhou Z., Lu C. // Cellulose. 2012. V. 19. N 4. P. 1189–1198.
4. Adel A., Abd El-Wahab Z., Ibrahim A., Al-Shemy M. // Carbohydrate Polymers. 2011. N 83. 676–687.
5. Grunert M. Cellulose nanocrystals: preparation, surface modification and application in nanocomposites // A dissertation in partial fulfillment of the requirements for the doctor of philosophy degree. Syracuse. New York. 2002.
6. Липатова М.И., Мезина Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 91–94; Lipatova M.I., Mezina E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 91–94 (in Russian).
7. Laserda T., de Paula M., Zambon M., Frollini E. // Cellulose. 2012. V. 19. N 2. P. 351–362.
8. De Paula M., Laserda T., Zambon M., Frollini E. // Cellulose. 2012. V. 19. N 3. P. 975–992.
9. Wilson K., Lee A., Dacquin J.-P. // Catalysis for alternative energy generation. 2012. P. 263–304.
10. Сарымсаков А.А., Балтаева М.М., Набиев Д.С., Рашидова С.Ш., Югай С.М. // Химия растительного сырья. 2004. № 2. С. 11–16; Sarymsakov A.A., Baltayeva M.M., Nabiev D.S., Rashidova S.S., Yugaev S.M. // Chemistry of plant raw materials. 2004. N 2. P. 11–16 (in Russian).
11. Холодкова Е.М., Понаморов А.В. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 4. С. 292–293; Kholodkova E.M., Ponomarev A.V. // Khimiya Vysokikh Energiy. 2012. V. 46. N 4. P. 292–293 (in Russian).
12. Itavaara M., Siika-aho M., Viikari L. // Journal of environmental polymer degradation. 1999. V. 7. N 2. P. 67–73.
13. Kobayashi K., Kimura S., Kim U.-J., Tokuyasu K., Wada M. // Cellulose. 2012. V. 19. N 3. P. 967–974.
14. Казакова Е.Г., Демин В.А. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 6. С. 1033–1036; Kazakova E.G., Demin V. A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2009. V. 82. N 6. P. 1033–1036 (in Russian).
15. Щербак Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С. 31–40; Shcherbakova T.P., Kotelnikova N.E., Bykhovtsova Yu.V. // Khimiya rastitelnogo syrya. 2011. N 3. P. 31–40 (in Russian).
16. Zhang Z., Zhao Z. K. // Carbohydrate Research. 2009. N 344. P. 2069–2072.
17. Kargarzadeh H., Ahmad I., Abdullah I., Dufresne A., Zainudin S. Y., Sheltami R. M. // Cellulose. 2012. V. 19. N 3. P. 855–866.
18. Kuznetsov B., Kuznetsova S., Danilov V., Yatsenkova O., Petrov A. // Reaction kinetick, mechanisms and catalysis. 2011. V. 104. N 2. P. 337–343.
19. Chambon F., Rataboul F., Pinel C., Cabiac A., Guillon E., Essayem N. // Applied Catalysis B: Environmental. V. 105. N 1–2. P. 171–181.
20. Afanas'ev V.A., Sarybaeva R.I., Sultankulova A.S., Vasilkova T.B. // Pure and Applied Chemistry. 1989. V. 61. P. 1993–1996.
21. Фролова С.В., Демин В.А. // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 1. С. 152–156; Frolova S.V., Demin V.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2008. V. 81. N 1. P. 152–156 (in Russian).
22. Торлопов М.А., Фролова С.В. // Химия растительного сырья. 2007. № 3. С. 63–67; Torloпов M.A., Frolov S.V. // Khimiya rastitelnogo syrya. 2007. N 3. P. 63–67 (in Russian).
23. Tian J., Wang J., Zhao S., Jiang C., Zhang X., Wang X. // Cellulose. 2010. N 17. P. 587–594.
24. Cheng M., Shi T., Wang S., Guan H., Fan C., Wang X. // Catalysis Communications. 2011. N 12. P. 1483–1487.
25. Reyes-Luyanda D., Flores-Cruz J., Morales-Perez P., Encarnacion-Gomez L., Shi F., Voyles P., Cardona-Martinez N. // Topics in catalysis. 2012. V. 55. N 3–4. P. 148–161.
26. Deng W., Liu M., Zhang Q., Wang Y. // Catalysis Today. 2011. V. 164. N 1. P. 461–466.
27. Кожевников И. В., Матвеев К. И. // Успехи химии. 1982. Т. 51. Вып. 11. С. 1875–1896; Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. // Uspekhi Khimii. 1982. V. 51. N 11. P. 1875–1896 (in Russian).
28. Cavani F. // Catalysis Today. 1998. V. 41. N 1–3. P. 73–86.

29. **Архипова А.В.** Кинетика реакции камфена и изоборнеола с нитрилами при катализе гетерополиасидами. Дис. ... к.х.н. Н.-Новгород: ГТУ. 2008. 134 с.; **Arkhipova A.V.** Kinetics of reactions of camphene and izoborneola with nitriles catalyzed with heteropolyasids. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. N.-Novgorod: STU. 2008. 134 p. (in Russian).
30. **Mallakpour S., Rafiee Z.** // Green Solvents I. 2012. P. 1-66.
31. **Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.** Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для ВУЗов. М.: Экология. 1991. 320 с.; **Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A.** Laboratory works on the chemistry of wood and cellulose. Tutorial for High school. M.: Ecologiya. 1991. 320 p. (in Russian).
32. **Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Т.И.** // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. № 1. С. 176; **Bolotnikova L.S., Danilov S.N., Samsonova T.I.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1966. V. 39. N 1. P. 176. (in Russian).
33. **Манушин В.И., Никольский К.С., Минскер К.С., Колесов С.В.** Сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. Монография. Владимир: Полимер-синтез. 2002. 107 с.; **Manushin V.I., Nikolskiy K.S., Minsker K.S., Kolesov S.V.** Cellulose esters and plastics based on them. Vladimir: Polimersintez. 2002. 107 p. (in Russian).
34. **Caoy Y., Tan H.** // Enzyme Microb. Tech. 2005. V. 36. N 2-3. P. 314-317.
35. **Yong S., Lu L., Haibo D., Hong P., Jiazhe L., Runchang S., Shijie L.** // Front. For. China. 2008. N 3(4). P. 480-486.
36. **Казанцев Е.И., Пахолков В.С., Кокошко З.Ю., Чупахин О.Н.** Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Учебное пособие. Изд.: УПИ. Свердловск. 1969. 153 с.; **Kazantsev E.I., Pakholkov V.S., Kokoshko Z.Yu., Chupakhin O.N.** Ion-exchange materials, their synthesis and properties. Tutorial. posob. Sverdlovsk: UPI. 1969. 153 p. (in Russian).
37. **Кучин А.В., Демин В.А., Куковичский Б.Ф., Сазонов М.В.** Патент РФ № 2119986. 1998; **Kuchin A.V., Demin V.A., Kukovitskiy B.F., Sazonov M.V.** RF Patent N 2119986. 1998 (in Russian).
38. **Казакова Е.Г., Демин В.А.** Патент РФ № 2298562. 2007; **Kazakova E.G., Demin V.A.** RF Patent N 2298562. 2007 (in Russian).

УДК 661.183.123.3:678.686.

**Е.Е. Ергожин\*, Б.Е. Бегенова\*\*, Т.К. Чалов\*, Т.В. Ковригина\*,  
Н.В. Остафейчук\*\*, Д.У. Калиева\*\***

## **ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОНОВ И ПОЛИАМИНОВ**

(\*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,

\*\*Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева

e-mail: chalov.45@mail.ru

*Синтезированы полиэлектролиты на основе глицидиловых производных хинонов и полиаминов. Предлагаемый способ синтеза ионитов не требует сложного технологического оборудования. Процесс осуществляется в мягких условиях. Преимуществом данных полимеров является возможность использования их не только в реакциях ионного обмена, но и в процессах окисления-восстановления. Полученные сорбенты перспективны для сорбции редких, рассеянных и благородных металлов.*

**Ключевые слова:** 1,4-бензохинон, 1,4-нафтохинон, эпихлоргидрин, полиамин, глицидиловое производное хинона, полиэлектролит, редоксионит, сорбция, ионы металлов

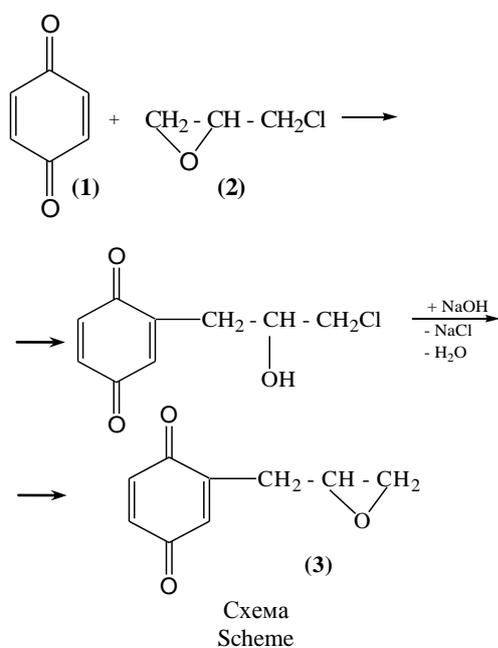
Разработка эффективных методов получения полимеров, содержащих в своем составе, наряду с ионогенными, электронообменные группы, на основе реакционноспособных и доступных исходных реагентов является актуальным направлением химии высокомолекулярных соединений. К уникальным свойствам редоксполимеров относится способность к многократной регенерации и возможность участия в реакциях окисления-

восстановления с одновременной реализацией ионообменных процессов. Это, в свою очередь, компенсирует все первоначальные затраты на их получение.

Наиболее часто используемыми редокс-агентами являются хиноны. Хиноны – структурные фрагменты природных веществ, играющие важную роль в биохимических процессах и образующие, благодаря своей активности, большое

число производных. Высокая реакционная способность хинонов обусловлена относительно малой дополнительной стабилизацией за счет энергии резонанса, определяющей увеличение стабильности молекулы из-за делокализации  $\pi$ -электронов. Хиноны являются своеобразными ненасыщенными diketонами с циклической сопряженной структурой [1-4]. Способность хинонов вступать в реакции замещения, не нарушая хиноидной структуры, обуславливает перспективность применения эпихлоргидрина (ЭХГ), имеющего в своей структуре две реакционноспособные группы для синтеза глицидиловых производных хинонов [5,6].

Взаимодействием 1,4-бензохинона и 1,4-нафтохинона с эпихлоргидрином в присутствии гидроксида натрия (молярное отношение реагентов 1,0 : 3,0 : 1,5 соответственно) получены глицидиловые производные 1,4-бензохинона (ГБХ) и 1,4-нафтохинона (ГНХ), отличающиеся высокой реакционной способностью из-за наличия напряженного  $\alpha$ -окисного цикла (схема).



**Глицидиловое производное 1,4-бензохинона (3).** Глицидиловые производные хинонов получали в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и механической мешалкой с герметическим затвором. К 10 г (0,09 моль) 1,4-бензохинона (1) добавили 25 г (0,27 моль) эпихлоргидрина (2), смесь нагрели при перемешивании до 65 °С и продолжили перемешивание при данной температуре в течение 1 ч. Затем, охладив реакционную смесь до 60 °С, при работающей мешалке по каплям прибавили 13,5 г 40% раствора гидроксида натрия (0,135 моль). После введения щело-

чи смесь перемешивали при данной температуре в течение 0,5 ч.

**Глицидиловое производное 1,4-нафтохинона** получали по схеме согласно приведенной методике: 15,8 г (0,1 моль) 1,4-нафтохинона; 27,75 г (0,3 моль) эпихлоргидрина; 15 г 40% раствора гидроксида натрия (0,15 моль).

Полученные продукты промывали дистиллированной водой, отделяли от водносолевого раствора в делительной воронке, затем, растворив в ацетоне, очищали от непрореагировавших компонентов вакуумной перегонкой.

Структура и состав глицидиловых производных хинонов и ионитов, полученных на их основе, установлены методами элементного, химического анализов и ИК-спектроскопии.

Вычислено, % (ГБХ)  $C_9H_8O_3$ : С 65,85; Н 4,88; эпокс. групп 26,22

Найдено, %: С 64,75; Н 5,44; эпокс. групп 23,0.

Вычислено, % (ГНХ)  $C_{13}H_{10}O_3$ : С 72,90; Н 4,67; эпокс. групп 20,1.

Найдено, %: С 71,39; Н 5,88; эпокс. групп 15,1

Присутствие эпоксидных групп подтверждено наличием характерных полос поглощения при 840, 1200, хиноидных – 1660  $cm^{-1}$ . Полярграфическими исследованиями установлено, что реакция взаимодействия 1,4-бензохинона с эпихлоргидрином является реакцией первого порядка по бензохинону (рисунок). По кинетическому уравнению реакции первого порядка рассчитали константы скорости:

$$k = 2,303(\lg C_0 - \lg C)/\Delta t,$$

где  $C_0$  – начальная концентрация 1,4-бензохинона;  $C$  – концентрация 1,4-бензохинона по истечении времени  $\Delta t$  (г/л).

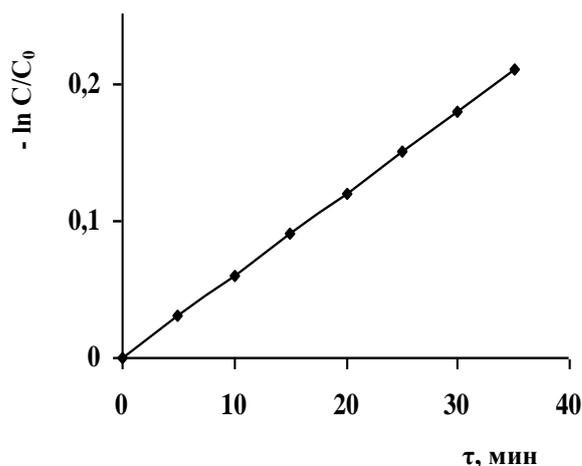


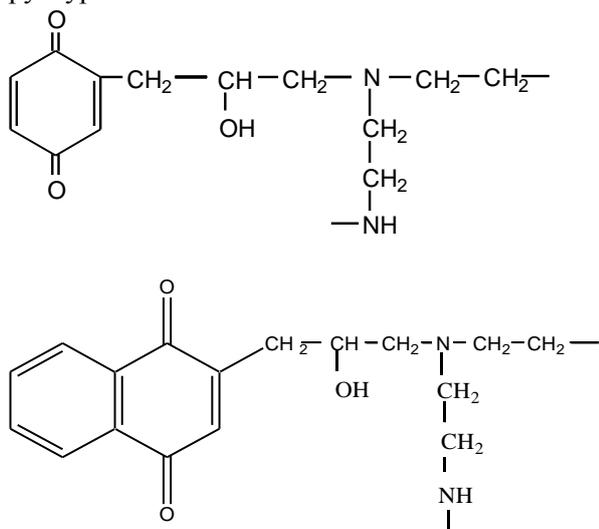
Рис. Зависимость  $\ln C/C_0$  от времени в реакции 1,4 - бензохинона с ЭХГ

Fig. The dependence of  $\ln C/C_0$  on time in the reaction of 1,4 - benzoquinone with epichlorohydrin

Константа скорости ( $s^{-1}$ ) данной реакции с повышением температуры возрастает:  $0,25 \cdot 10^{-4} \pm 0,02 \cdot 10^{-4}$  ( $60^\circ C$ );  $1,09 \cdot 10^{-4} \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$  ( $65^\circ C$ );  $5,63 \cdot 10^{-4} \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$  ( $70^\circ C$ ).

Значения константы скорости реакции при каждой температуре определены как средние из результатов 3 опытов, погрешность дана как вероятное отклонение среднего арифметического с учетом критерия Стьюдента при коэффициенте надежности 0,95.

Конденсацией полученных глицидиловых производных хинонов с полиаминами (полиэтиленполиамин – ПЭПА, полиэтиленимин – ПЭИ) синтезированы полиэлектролиты [7, 8] следующей структуры:



Иониты получали в четырехгорлом реакторе, снабженном механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, прибавляя к амину, нагретому до  $80^\circ C$ , при интенсивном перемешивании глицидиловое производное хинона в течение 0,5 ч. Образовавшийся гель переносили в фарфоровую чашку и отверждали в термощкафу при  $100^\circ C$  в течение 10 ч для ГБХ и 14 ч – для ГНХ.

Полученные аниониты заливали в химическом стакане не менее чем пятикратным объемом насыщенного раствора хлорида натрия и оставляли на 24 ч для набухания, после чего отмывали от непрореагировавших и побочных веществ ацетоном, водой, многократно переводили из Cl-формы в OH-форму 5% раствором гидроксида натрия и соляной кислоты, затем аниониты в OH-форме отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата по фенолфталеину. Исследование физико-химических свойств анионитов проводили в OH-форме [9].

**Определение статической обменной емкости анионитов по 0,1н раствору HCl ( $COE_{HCl}$ ).** Навеску анионита в OH-форме в количестве 1 г в

пересчете на сухое вещество, взвешенную с точностью до 0,0002 г, заливали 100 мл 0,1 н титрованного раствора соляной кислоты в плоскодонной колбе емкостью 250 мл, плотно закрывали пробкой. После установления равновесия (24 ч) 25 мл фильтрата оттитровывали 0,1 н раствором гидроксида натрия в присутствии трех капель смешанного индикатора до перехода синей окраски в зеленую. Концентрацию функциональных групп в синтезированных анионитах, соответствующую статической обменной емкости ( $COE$ , мг-экв/г) ионита, рассчитывали по формуле:

$$COE = (100 - 4V)/10P,$$

где  $V$  – объем 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, с учетом поправочного коэффициента (мл);  $P$  – навеска ионита в пересчете на сухое вещество (г).

Удельный объем ионита в набухшем состоянии ( $V_{уд.}$ , мл/г) вычисляли по формуле:

$$V_{уд.} = V/P,$$

где  $V$  – объем набухшего ионита, мл;  $P$  – навеска сухого ионита, г.

В спектрах полученных ионитов отсутствуют характеристические частоты ( $cm^{-1}$ ) эпоксидных групп (840, 1200), что свидетельствует о химическом превращении их; появляются полосы валентных колебаний N–H (3440) и C–N (1120) связей аминогрупп. Поглощение в области  $1660 cm^{-1}$ , характерное для хинонов, сохраняется.

Для синтеза ионитов использовали растворимые полиамины, так как они являются более нуклеофильными реагентами по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Наиболее эффективным аминирующим реагентом является полиэтиленимин (табл. 1), что обусловлено большим содержанием в нем активных групп. Оптимальным соотношением реагентов при аминировании является для ГБХ, ГНХ с ПЭИ 7:1, с ПЭПА для ГБХ 3:1, ГНХ - 1:1.

**Таблица 1**

**Влияние природы амина и соотношения исходных реагентов на  $COE_{HCl}$  и  $V_{уд.}$  ионитов**  
**Table 1. The influence of amine nature and ratio of initial reagents on  $SEC_{HCl}$  and  $V_{sp.}$  of ion exchangers**

Ионит на основе (мольное отношение исходных реагентов)	$COE_{HCl}$ , мг-экв/г	$V_{уд.}$ , мл/г
ГБХ : ПЭИ (7 : 1)	10,6	5,0
ГБХ : ПЭИ (3 : 1)	8,0	6,0
ГБХ : ПЭПА (3 : 1)	7,5	5,2
ГНХ : ПЭИ (7 : 1)	8,6	6,0
ГНХ : ПЭИ (3 : 1)	7,5	5,8
ГНХ : ПЭИ (1 : 1)	6,3	4,0
ГНХ : ПЭПА (1 : 1)	5,4	3,6

Для прогнозирования применимости полученных ионитов в той или иной области исследованы их сорбционные свойства (табл. 2). Для определения сорбционной емкости синтезированных ионитов по ионам металлов использовали раствор молибдата натрия (3 г/л Мо) и 0,05 н растворы нитрата меди (II) и нитрата серебра, приготовленные из солей марки «х.ч.».

Таблица 2

Сорбционные характеристики ионитов

Table 2. Sorption characteristics of ion exchangers

Ионит на основе (мольное отношение исходных реагентов)	Сорбционная емкость (мг/г) по ионам		
	Cu(II)	Ag(I)	Mo(VI)
ГБХ : ПЭИ (7:1)	204,8	350,5	895,1
ГБХ : ПЭИ (3:1)	147,2	250,6	810,5
ГБХ : ПЭПА (3:1)	134,4	230,8	766,4
ГНХ : ПЭИ (7:1)	466,9	330,5	300,2
ГНХ : ПЭИ (3:1)	370,2	290,0	220,4
ГНХ : ПЭИ (1:1)	300,5	230,6	180,5
ГНХ : ПЭПА (1:1)	280,7	200,8	163,1

Навеску ионита 0,1 г (в пересчете на сухой ионит), взвешенную с точностью до 0,0002 г, заливали 40 мл раствора исследуемой соли. После установления равновесия (7 сут) определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Сорбционную емкость ( $CE_M$ , мг/г) ионита рассчитывали по формуле:

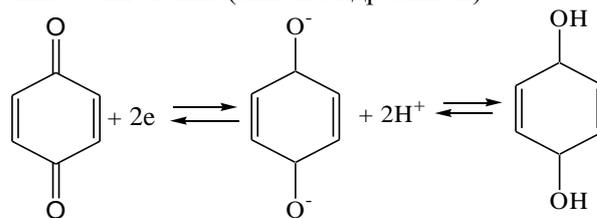
$$CE_M = (C_0 - C)V/P,$$

где  $C_0$  – исходная концентрация ионов металла в растворе, г/л;  $C$  – равновесная концентрация ионов металла в растворе, г/л;  $V$  – объем раствора (40 мл);  $P$  – навеска сухого ионита, г.

Сорбция синтезированными анионитами поливалентных металлов, находящихся в растворах в виде анионов ( $MoO_4^{2-}$ ,  $Mo_4O_{13}^{2-}$ ), происходит вследствие реакций ионного обмена с ионогенными группами и комплексообразования с координационно-активными группами ионита гидратированных катионов ( $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ) – за счет комплексообразования. Сорбционная емкость ионитов зависит не только от содержания функциональных групп в фазе полимера, но и от природы металла, прежде всего, от заряда, радиуса гидратированного иона и его основного электронного состояния [10-12]. Полученные полимеры, благодаря наличию в элементарном звене электронодонорных аминогрупп и атомов кислорода хинонового типа, обладают большим сродством к ионам цветных металлов [13].

Наличие в структуре полученных ионитов хиноидных групп дает возможность использовать их не только в реакциях ионного обмена, ком-

плексообразования, но и в процессах восстановления – окисления (хинон-гидрохинон):



Получены глицидиловые производные хинонов. Последующим их аминированием синтезированы аниониты, которые могут быть использованы в гидрометаллургии для извлечения ионов цветных металлов.

Таким образом, использование реакционноспособных промышленно доступных исходных соединений позволило получить иониты с хорошими эксплуатационными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шабаров Ю.С.** Органическая химия. М.: Лань. 2004. 848 с.; **Shabarov Yu.S.** Organic chemistry. M.: Lan. 2004. 848 p. (in Russian).
2. Органическая химия. / Под. ред. Н.А. Тюкавкиной. М.: Дрофа. 2004. 640с.; Organic chemistry. / Ed. N.A. Tyukavkina. M.: Drofa. 2004. 640 p. (in Russian).
3. **Кутырев А.А., Москва В.В.** // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 134-168; **Kutyrev A.A., Moskva V.V.** // Uspekhi Khimii. 1991. V. 60. N 1. P. 134-168 (in Russian).
4. **Нейланд О.Я.** Органическая химия. М.: Высшая школа. 1990. 751 с.; **Neilyland O. Ya.** Organic chemistry. M.: Vysshaya Shkola. 1990. 751 p. (in Russian).
5. **Камкина Н.В., Фролова Е.Е., Красников С.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 74-75; **Kamkina N.V., Frolova E.E., Krasnikov S.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 74-75 (in Russian).
6. **Данов С.М., Овчаров А.А., Рябова Т.А., Сулимов А.В., Сулимова А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 24-28; **Danov S.M., Ovcharov A.A., Ryabova T.A., Sulimov A.V., Sulimova A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 24-28 (in Russian).
7. **Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Бегенова Б.Е.** Предпатент № 18528. РК. Ионит на основе глицидилового производного хинона и полиамина. Оpubл. 15.06.07. Бюл. № 6; **Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Begenova B.E.** Prepatent number №18528. RK. Ion exchanger based on glycidyl quinone derivative and polyamine. Publ. 15.06.07. Bull. N 6 (in Russian).
8. **Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В.** Инновационный патент № 24540. РК. Ионит на основе глицидилового производного 1,4-нафтохинона и полиамина. Оpubл. 15.09.11. Бюл. № 9; **Ergozhin E.E., Begenova B.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V.** Innovative patent №24540. RK. Ion exchanger based on glycidyl derivatives of 1,4-naphthoquinone and polyamine. Publ. 15.09.11, Bull. N 9 (in Russian).

9. ГОСТы 10898.1-84, 10898.2-74, 10898.4-74, 10898.4-84, 10898.5-84. Иониты. Методы физико-химических испытаний. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 1985. 15 с. ГОСТы 20255.1-74, 20255.2-74. Иониты. Методы определения обменной емкости. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 1975. 19 с.; State Standards 10898.1-84, 10898.2-74, 10898.4-74, 10898.4-84, 10898.5-84. Ionites. Physical-chemical tests. Moscow: Russian State Standard: Publishing House of the Standards, 1985. 15 ill. 1, State Standards 20255.1-74, 20255.2-74. Ionites. Methods for determination of the exchange capacity. Moscow: Russian State Standard: Publishing House of the standards. 1975. 19 ill. 2.
10. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия. 1980. 336 с.; Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Complexing resins (complexities). M.: Khimiya. 1980. 336 p. (in Russian).
11. Басаргин Н.Н., Салихов В.Д., Дорофеев Д.Н., Салихов Д.В., Розовский Ю.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 1. С. 63-67; Basargin N.N., Salikhov V.D., Dorofeev D.N., Salikhov D.V., Rozovskiy Yu.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2000. V. 43. Вып. 1. P. 63-67 (in Russian).
12. Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Чалов Т.К. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 3. С. 412-415; Ergozhin E.E., Begenova B.E., Chalov T.K. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2008. V. 81. N 3. P. 412-415 (in Russian).
13. Nithianandam V.S., Kaleem K., Reddy A.T., Erhan S. // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 32. N 2. P. 275.

Лаборатория ионообменных смол и мембран

УДК 543.867:661.183

С.Ю. Васильева, Д.Л. Котова, Т.А. Крысанова, В.А. Крысанов

## ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ $\alpha$ -ТОКОФЕРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

(Воронежский государственный университет)  
e-mail: kris\_SL\_TN@mail.ru

*Исследованы закономерности процесса адсорбции  $\alpha$ -токоферола на клиноптилолитовом туфе, активированном 4,0 М раствором HCl, из среды этилового спирта, гексана и этилацетата. Установлено, что активированный сорбент обладает повышенным сродством к молекулам витамина E в этанольном растворе и может быть использован для извлечения  $\alpha$ -токоферола из растительных масел.*

**Ключевые слова:** клиноптилолитовый туф, витамин E, адсорбция, природа растворителя

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особое внимание уделяется поиску новых перспективных сорбентов для выделения биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья. Интерес к клиноптилолитовому туфу объясняется его высокими сорбционными свойствами, возможностью регулирования гидрофильно-гидрофобного баланса, размеров пор и удельной поверхности в процессе химической модификации без изменения кристаллической структуры [1, 2]. Жирорастворимый  $\alpha$ -токоферол (витамин E) является одним из важнейших биологически активных веществ, играющих ключевую роль в процессах окислительного метаболизма. Он незаменим для нормального функционирования организма и находит широкое применение в производстве лекарственных средств и пищевых добавок [3, 4]. В работах [5, 6] представлены результаты исследования адсорбции ви-

тамина E на синтетических и природных неорганических сорбентах. Показано, что на процесс сорбции  $\alpha$ -токоферола оказывают влияние размеры мезопор и природа используемого растворителя. В настоящей работе приведены результаты изучения влияния природы растворителя на селективность активированного соляной кислотой клиноптилолитового туфа к витамину E. Также рассмотрена возможность выделения  $\alpha$ -токоферола из растительных масел сорбционным методом с применением клиноптилолитового туфа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $\alpha$ -токоферол фирмы Sigma (Германия). Его структурная формула представлена на рис. 1.

$\alpha$ -Токоферол не растворяется в воде, но растворим в жирах и органических растворителях. В качестве растворителей были выбраны этило-

вый спирт, гексан и этилацетат, полярность для которых возрастает в ряду этанол > этилацетат > гексан.

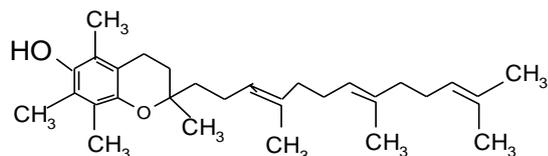


Рис. 1. Структурная формула  $\alpha$ -токоферола  
Fig. 1. Structural formula of  $\alpha$ -tocopherol

$\alpha$ -Токоферол выделяли из подсолнечных рафинированных масел “Слобода”, “Золотая семечка” и оливкового масла virgin extra “Премия” экстракцией органическим растворителем после щелочного гидролиза масла, по ГОСТ 30417-96 [7]. В работе применяли подсолнечное рафинированное масло “Слобода” производства фирмы ОАО “ЭФКО” (Белгородская обл.), масло “Золотая семечка” – фирмы ООО “Золотая семечка” (г. Ростов-на-Дону) с кислотным числом = 0,1 мг/кг и оливковое масло virgin extra “Премия” – фирмы Exoliva S.A. (Испания) с кислотным числом 0,5 мг/кг. К навеске растительного масла ( $3,0 \pm 0,0002$ ) г добавляли ( $0,2 \pm 0,0002$ ) г аскорбиновой кислоты и 30 мл 2 М раствора КОН. Смесь нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 15 мин, начиная с момента закипания в колбе. Содержимое колбы охлаждали и количественно переносили в делительную воронку тремя порциями дистиллированной воды общим объемом 100 мл. Неомыляемые вещества экстрагировали диэтиловым эфиром объемом 60 мл. Объединенный эфирный экстракт, промытый дистиллированной  $H_2O$  до нейтральной реакции по фенолфталеину, помещали в сухую колбу и высушивали над безводным  $Na_2SO_4$ , затем фильтровали через бумажный фильтр (синяя лента). Колбу и фильтр промывали диэтиловым эфиром объемом 10 мл. Эфир из объединенного фильтрата отгоняли на ротаторном испарителе до объема 0,5–0,6 мл. Полученный сухой остаток растворяли в 100,0 мл 96 %-го этилового спирта и определяли содержание витамина Е спектрофотометрическим методом.

Исследуемый цеолитовый туф Люльинского месторождения (Приполярный Урал, Югра), по данным рентгенофазового анализа, представляет собой смесь, основной фазой которой является клиноптилолит (68%) [8]. Установлено, что на нативном клиноптилолитовом туфе витамин Е не сорбируется [9]. Деалюминирование сорбента при его кислотной обработке 4,0 М раствором HCl приводит к увеличению параметра Si/Al (с 3,9 до 10,5), эффективного размера пор (с 4,3 нм до 15,4 нм) и удельной поверхности. При этом полного удале-

ния обменных катионов не наблюдается, кристалличность сорбента сохраняется [10].

Сорбцию витамина Е из модельных растворов и неомыляемой части подсолнечного и оливкового масел изучали при температуре  $295 \pm 2$  К в статических условиях. Навески активированного соляной кислотой клиноптилолитового туфа массой ( $0,05 \pm 0,0002$ ) г помещали в плоскодонные колбы объемом 250 мл и добавляли 200 мл исследуемого раствора витамина Е. Содержимое колб, при перемешивании с частотой 200 об/мин, выдерживали 15 ч. Указанное время для установления равновесия в системе было определено, исходя из данных предварительно проведенного кинетического эксперимента. Фазы разделяли фильтрованием, полученный фильтрат анализировали на приборе BioSpec-mini (фирма Shimadzu, Япония) при  $\lambda_{\text{этанол}}=292$  нм ( $S_T=0,017$ ),  $\lambda_{\text{этилацетат}}=250$  нм ( $S_T=0,017$ ),  $\lambda_{\text{гексан}}=242$  нм ( $S_T=0,016$ ). Количество сорбированного препарата, приходящееся на 1,0 г сорбента, определяли по разности концентраций раствора до и после контакта с клиноптилолитовым туфом. В составе  $\alpha$ -токоферола имеются три сопряженные двойные связи (триеновая хромофорная группировка), за счет чего в этанольной среде наблюдается максимум поглощения при  $\lambda = (291 \pm 3)$  нм [4,11]. В растворе неомыляемой части масла, кроме витамина Е, присутствуют также фитостеролы, витамины А, D<sub>2</sub> и другие биологически активные вещества, не мешающие определению альфа-токоферола, так как имеют максимумы поглощения, не входящие в диапазон длин волн 250–300 нм [11].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции  $\alpha$ -токоферола из различных растворителей на активированном соляной кислотой клиноптилолитовом туфе. Установлено, что природа растворителя не влияет на вид изотермы. Повышенная селективность активированного цеолитового туфа к  $\alpha$ -токоферолу отмечается для этанольного раствора, что особенно важно в контексте медицинского и пищевого применения указанных веществ [6].

На начальном этапе наблюдается линейная зависимость количества сорбата –  $\alpha$ -токоферола от концентрации раствора, а затем изотерма выходит на область «плато» (монослойная адсорбция). На ИК спектре образование монослоя витамина Е на поверхности сорбента отражает появление полос в области  $3000\text{--}2800$   $cm^{-1}$  и при  $1420$   $cm^{-1}$ , отвечающих валентным и деформационным колебаниям C-CH<sub>3</sub> и C-CH<sub>2</sub>-групп сорбата. Колебания связи C=C ароматического ядра проявляются при  $1540$   $cm^{-1}$  [4].

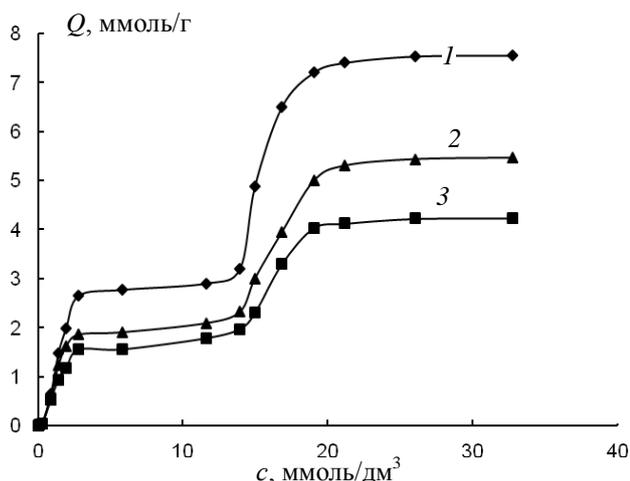


Рис. 2. Изотермы адсорбции  $\alpha$ -токоферола на активированном соляной кислотой клиноптилолитовом туфе из среды этанола (1), этилацетата (2) и гексана (3)  
 Fig. 2. Isotherms of adsorption of  $\alpha$ -tocopherol on clinoptilolite tuff activated with hydrochloric acid from ethanol (1), ethyl acetate (2) and hexane (3)

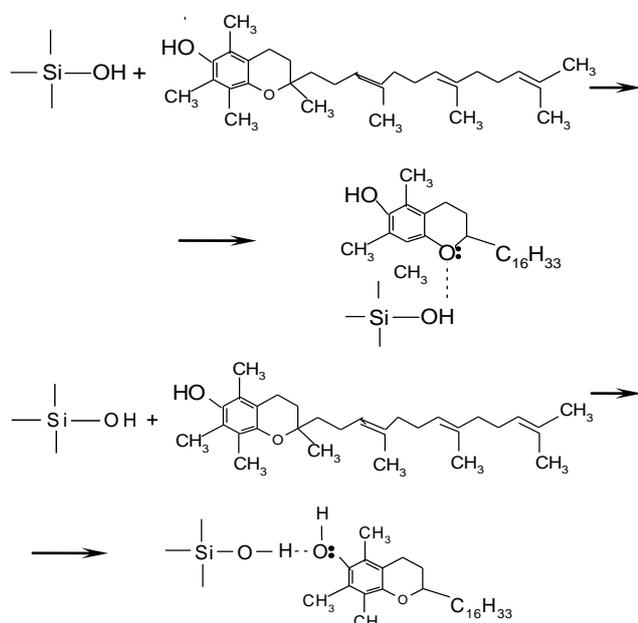


Рис. 3. Схема механизма монослойной адсорбции  $\alpha$ -токоферола на активированном соляной кислотой клиноптилолитовом туфе  
 Fig. 3. Scheme of monolayer adsorption mechanism of  $\alpha$ -tocopherol on clinoptilolite tuff activated with hydrochloric acid

Согласно литературным данным [12-14], фенольный гидроксил и атом кислорода хроманового кольца молекулы витамина Е являются акцепторами протона при образовании водородной связи. В активированном соляной кислотой клиноптилолитовом туфе состояние реакционной среды на поверхности и в порах сорбента определяют изолированные силанольные группы [10], которые и выступают в качестве источника протона, необходимого для образования водородных связей.

Образование водородной связи между ОН-группой молекулы  $\alpha$ -токоферола и силанольной группой сорбента отражает в ИК спектре появление максимума поглощения при  $3440\text{ см}^{-1}$ . После адсорбции витамина Е наблюдается уменьшение интенсивности пика, отвечающего изолированным силанольным группам ( $3754\text{ см}^{-1}$ ). Связь между Si-OH-группами активированного соляной кислотой клиноптилолитового туфа и атомами кислорода хроманового кольца витамина Е подтверждает смещение частот колебаний C-O-C-связи (ароматическое кольцо) в низкочастотную область спектра ( $1260 \rightarrow 1120\text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, локализация  $\alpha$ -токоферола на доступных адсорбционных центрах поверхности сорбента осуществляется за счет образования водородных связей между Si-OH-группами активированного соляной кислотой клиноптилолитового туфа и фенольным гидроксильным, а также атомами кислорода хроманового кольца молекул витамина Е (рис. 3).

Для области концентраций, где происходит образование монослоя, изотерма реализуется в линейных координатах уравнения Лэнгмюра [15] (рис. 4):

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\infty} K c_p} + \frac{1}{Q_{\infty}} \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент адсорбционного равновесия, характеризующий интенсивность процесса,  $\text{дм}^3/\text{ммоль}$ ;  $Q$  – количество адсорбируемого  $\alpha$ -токоферола,  $\text{ммоль}/\text{г}$ ;  $Q_{\infty}$  – предельное количество адсорбированного  $\alpha$ -токоферола,  $\text{ммоль}/\text{г}$ ;  $c_p$  – равновесная концентрация раствора,  $\text{ммоль}/\text{дм}^3$ .

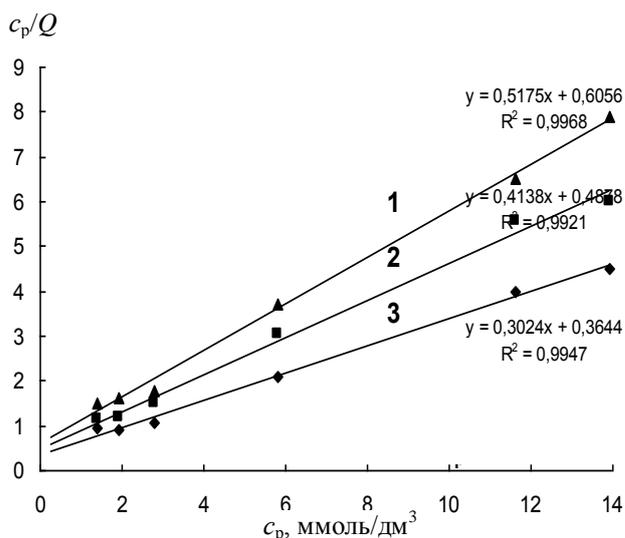


Рис. 4. Изотермы адсорбции  $\alpha$ -токоферола на клиноптилолитовом туфе в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра из растворителей этанола (1), этилацетата (2) и  $n$ -гексана (3)  
 Fig. 4. Isotherms of  $\alpha$ -tocopherol adsorption on clinoptilolite tuff in coordinates of linear form of Langmuir equation from solutions of ethanol (1), ethyl acetate (2) and  $n$ -hexane (3)

Для подтверждения соответствия адсорбционного процесса закономерностям в рамках уравнения Ленгмюра и расчета коэффициента адсорбционного равновесия зависимость  $c_p/Q$  от  $c_p$  в диапазоне равновесных концентраций  $\alpha$ -токоферола  $1,3 \cdot 10^{-2} - 44,0$  ммоль/дм<sup>3</sup> была обработана с помощью МНК. Полученное значение коэффициента корреляции (0,99) удовлетворительно указывает на соответствие изотермы уравнению Ленгмюра в данном диапазоне концентраций. Величины предельной емкости монослоя  $Q_\infty$  и коэффициента адсорбционного равновесия  $K$  представлены в табл. 1.

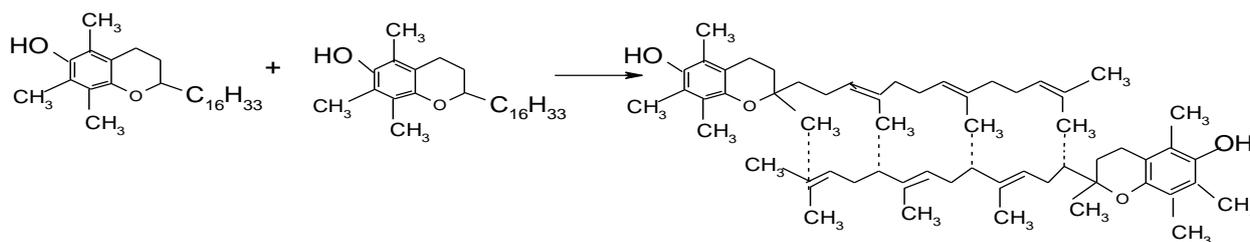


Рис. 5. Образование ассоциатов  $\alpha$ -токоферола на поверхности адсорбента  
Fig. 5. Formation of  $\alpha$ -tocopherol associates on adsorbent surface

Таблица 1

Равновесные характеристики адсорбции  $\alpha$ -токоферола на активированном соляной кислотой клиноптилолитовом туфе

Table 1. Equilibrium parameters of  $\alpha$ -tocopherol adsorption on clinoptilolite tuff activated with hydrochloric acid

Растворитель	$Q_\infty$ , ммоль/г	$K$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	$Q_{\text{макс}}$ , ммоль/г
Этанол	3,32	0,83	7,55
Этилацетат	2,30	0,85	5,46
Гексан	1,95	0,86	4,23

Сохранение биологической активности  $\alpha$ -токоферола на неорганическом носителе подтверждает пик при  $3620 \text{ см}^{-1}$ , отвечающий валентным колебаниям ОН-группы  $\alpha$ -токоферола в матрице сорбента [4,6].

Полученные результаты свидетельствуют о повышенной селективности кислотноактивированного клиноптилолитового туфа к  $\alpha$ -токоферолу при адсорбции из этилового спирта (табл. 1).

Исследована возможность извлечения  $\alpha$ -токоферола из подсолнечного и оливкового растительных масел с использованием активированного соляной кислотой клиноптилолитового туфа. Согласно полученным данным, содержание препарата в растительном масле отвечает линейному участку на изотерме адсорбции витамина Е из модельного раствора (рис. 2, табл. 2).

Ориентированные на поверхности туфа молекулы витамина Е, формируя монослой, выступают в роли новых адсорбционных центров, и поверхность сорбента становится более гидрофобной. Авторы [12] отмечают склонность  $\alpha$ -токоферола к ассоциации при концентрации раствора  $> 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  за счет сольвофобных взаимодействий. Образование полимолекулярных адсорбционных слоев типа  $\alpha$ -токоферол –  $\alpha$ -токоферол на поверхности клиноптилолитового туфа возможно в результате взаимодействия радикалов витамина Е (рис. 5).

Таблица 2

Результаты твердофазной экстракции  $\alpha$ -токоферола из растительных масел

Table 2. Results of solid-phase extraction of  $\alpha$ -tocopherol from vegetable oils

Марка масла	Содержание $\alpha$ -токоферола в масле, мг/дм <sup>3</sup> / ммоль/дм <sup>3</sup>	Количество $\alpha$ -токоферола закрепленного на сорбенте, мг/дм <sup>3</sup>	Степень использования адсорбционной емкости, $\beta$ , %
Подсолн. масло "Слобода"	96,0 / 0,22	15,0	68,4
Подсолн. масло "Золотое семечко"	80,1 / 0,19	14,1	82,0
Оливковое масло марки virgin extra "Премия"	50,8 / 0,12	13,9	86,5

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения клиноптилолитового туфа Люльинского месторождения в качестве матрицы для закрепления витамина Е, а также для извлечения последнего из сырья и продуктов растительного происхождения. Указанный клиноптилолитовый туф рекомендуется использовать в качестве энтеросорбента, как носитель витамина Е.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., De Menorval L.-C., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D.W., Binions R., Autie M., Ruiz-Salvador A.R. // J. Microporous and Mesoporous Materials. 2010. V. 135. P. 187-196.

2. **Beyer H.K., Karge H.G., Kirisci I., Nagi J.B.** // Molecular Sieves - Science and Technology. 2002. V. 3. P. 203-255.
3. **Boon-Seang Chu, Badlishah Sham Bahariny, Yaakob B., Che Manz Siew-Young Queket** // International J. Food Engineering. 2009. V. 5. N 5. P. 1-17.
4. **Надиров Н.К.** Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве. М.: Наука. 1991. 336 с.; **Nadirov N.K.** Tocopherols and Their Medical and Agricultural Application. M.: Nauka. 1991. 336 p. (in Russian).
5. **Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G.** // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 829-833.
6. **Kovalenko G.A., Kuznetsova E.V.** // Pharm. Chemistry Journal. 2000. V. 34. N 6. P. 45-49.
7. ГОСТ 30417. Методы определения массовой доли витаминов А и Е в растительных маслах. Изд-во стандартов; GOST 30417. Methods for determination of vitamin A and vitamin E in vegetable oils. Publishing of standards (in Russian).
8. **Черенкова Ю.А., Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Селеменов В.Ф.** // Сорбционные и хроматограф. процессы. 2006. Т. 8. Вып. 2. С. 314-319; **Cherenkova Yu.A., Kotova D.L., Krysanova T.A., Selemenov V.F.** // Sorption and chromatographic processes. 2006. V. 8. N 2. P. 314-319 (in Russian).
9. **Котова Д.Л., Васильева С.Ю., Бородина Е.В.** // Сорбционные и хроматограф. процессы. 2010. Т. 10. Вып. 3. С. 348-353; **Kotova D.L., Vasilyeva S.Yu., Borodina E.V.** // Sorption and chromatographic processes. 2010. V. 10. N 3. P. 348-353 (in Russian).
10. **Котова Д.Л., До Тхи Лонг, Крысанова Т.А., Болотова М.С., Васильева С.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 100-104; **Kotova D.L., Do Thi Long, Krysanova T.A., Bolotova M.S., Vasilyeva S.Yu.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 4. P. 100 -104 (in Russian).
11. **Бородина Е.В., Китаева Т.А.** // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. N 3. С. 16-17; **Borodina E.V., Kitaeva T.A.** // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2009. V. 75. N 3. P. 16-17 (in Russian).
12. **Sow M.** // J.Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1990. V. 54. N 3. P. 349-365.
13. **Бидзиля В.А., Головкова Л.П., Власова Н.Н.** // Укр. химич. журнал. 1994. Т. 60. N 9. С. 616-619; **Bidziyla V.A., Golovkova L.P., Vlasova N.N.** // Ukrain. Khimich. Zhurnal. 1994. T. 60. N 9. P. 616-619 (in Russian).
14. **Славинская О.Н., Лагута И.В., Кузема П.А.** // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 8. С. 1482-1485; **Slavinskaya O.N., Laguta I.V., Kusema P.A.** // Zhurn. Phys. Khimii. 2006. V. 80. N 8. P. 1482-1485 (in Russian).
15. **Грег С., Синг К.** Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М: Мир. 1984. 306 с.; **Greg S., Singh K.** Adsorption. Specific surface. Porosity. 1984. 306 p. (in Russian).

Кафедра аналитической химии

УДК 621.867.4-492.2

**А.Б. Капранова, М.Н. Бакин, А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев**

## ИССЛЕДОВАНИЕ УДАРНОГО СМЕШИВАНИЯ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД ПРИ ВТОРИЧНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ ЧАСТИЦ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: kap@yars.free.net, bmn-town@yandex.ru, хеб66@mail.ru, zaicevai@ystu.ru

*На основе стохастического подхода получены комплексные дифференциальные функции распределения по диаметрам частиц и углу распыла для смешиваемых сыпучих компонентов и получаемой смеси при использовании ударного взаимодействия с наклонным отбойником.*

**Ключевые слова:** твердый дисперсный материал, смешивание, ударное взаимодействие, отбойник, вторичные столкновения, фазовое пространство, дифференциальная функция распределения, диаметр частиц, угол распыла

Процесс смешивания твердых дисперсных сред до получения достаточно однородной смеси является одним из этапов переработки сыпучих материалов и может быть успешно реализован ударным способом, например, при взаимодействии с отбойной поверхностью двух и более факелов (рис. 1), состоящих из частиц различной природы и образующихся в результате «срыва» с гиб-

ких элементов барабана. Влияние вторичных столкновений разнородных частиц при пересечении образующихся факелов в описанном процессе смешивания твердых дисперсных компонентов существенно сказывается как на гранулометрическом составе получаемой смеси, так и на ее степени однородности.

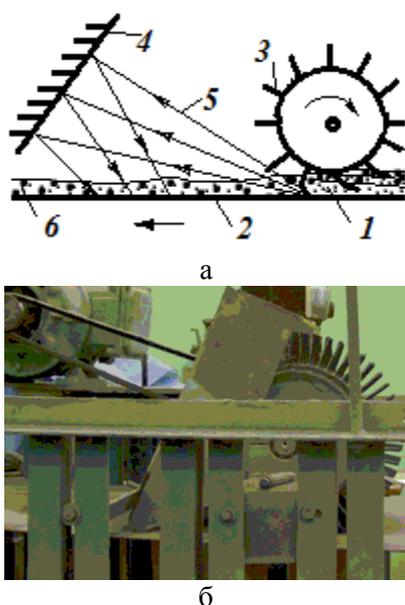


Рис. 1. Смеситель сыпучих материалов: а) упрощенная схема движения факелов: 1 – слои сыпучих компонентов; 2 – лента; 3 – гибкие элементы на барабане; 4 – отбойник; 5 – факелы разнородных частиц; 6 – дисперсная смесь; б) фото элементов опытной установки

Fig. 1. Mixer of bulk materials: a) simplified scheme of torches movement: 1 - layers of friable components; 2 - tape; 3 - flexible parts of the drum; 4 - baffle; 5 - torches of heterogeneous particles; 6 - dispersed mixture; б) photo of pilot plant elements

Как показали опытные исследования данной технологической операции, при моделировании процесса смешивания описанным способом требуется учитывать столкновения частиц между налетающими на отбойную поверхность потоками, а также между частицами налетающих и отраженных факелов. Используя стохастический подход [1], рассмотрим в фазовом пространстве с элементом  $d\Gamma_i = dv_{xi} dD_i$  движение модельных сферических частиц диаметра  $D_i$  для твердых дисперсных сред с компонентой горизонтальной скорости  $v_{xi}$  центра масс этой частицы  $i$ -го набегающего потока ( $i=1, \dots, q$ ). При этом распределение числа частиц каждого из указанных набегающих потоков  $dN_i$  в элементе фазового объема  $d\Gamma_i$  с нормировочной константой  $A_i$  равно  $dN_i = A_i \exp(-E_i/E_{0i}) d\Gamma_i$ , т.е. экспоненциально убывает в зависимости от стохастической энергии частицы  $E_i$ , моделируемой в виде суммы кинетических энергий при поступательном и вращательном движениях частиц  $i$ -го потока  $E_i = m_i v_i^2 / 2 + \mu_{1i}^2 / (2I_i) + \mu_{2i}^2 / (2I_i)$ . Здесь приняты следующие обозначения:  $\mu_{1i} = \varepsilon_{1i} (m_i)^2$  и  $\mu_{2i} = \varepsilon_{2i} (v_i)^2$  – случайные моменты импульсов описанных частиц массой  $m_i$  и диаметром  $D_i$  при вращениях относительно своих центров масс с моментами инерции  $I_i = m_i D_i^2 / 10$ , задаваемых, соответственно, при их срыве с гибкого элемента вращающегося барабана со скоростью  $v_i$  и за счет вторичных. Размерности приведенных пара-

метров:  $[\varepsilon_{1i}] = [m^4 \cdot c^{-2}]$  и  $[\varepsilon_{2i}] = [kg^2 \cdot m^2]$ . Для оценки введенных в модели смешивания твердых дисперсных сред констант  $E_{0i}$  и  $\varepsilon_{1i}$  предлагается применить энергетические условия в виде равенств энергий потоков до столкновения с отбойным элементом (в момент удара каждого из  $i$  разреженных исходных факелов с усредненной скоростью  $u_{i(0)us}$  об отбойную поверхность), а также при падении отраженного факела с потенциальной энергией  $E_p$  на горизонтальную ленту с учетом  $E_l$  – кинетической энергии движения смеси вместе с лентой:

$$m_i u_{i(0)us}^2 / 2 = A_i (N_i)^{-1} \sum_{j=1}^p \int_{D_{\min}^i}^{D_{\max}^i} I_{ji}(D_i) dD_i \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^q A_i (N_i)^{-1} \times \int_{d_{\min}^i}^{d_{\max}^i} E_i(D_i, v_i) \exp[-E_i(D_i, v_i) / E_{0i}] d\Gamma_i + E_p = E_l. \quad (2)$$

Рассмотрим более подробно определение третьего параметра  $\varepsilon_{2i}$  с помощью уравнения сохранения потоков

$$\sum_{i=1}^q \eta_{i0} - \sum_{i=1}^q \eta_{ib} = \sum_{i=1}^q \eta_{is} \quad (3)$$

в форме равенства разности между концентрациями – полного числа частиц  $\eta_{i0}$  для каждой составляющей получаемой смеси и для общего числа частиц  $i$  сортов, не участвующих в столкновениях  $\eta_{ib}$  и концентрации  $\eta_{is}$  для столкнувшихся частиц из  $q$  компонентов. Предполагается равномерность процесса смешения частиц сыпучих компонентов в плоскостях, перпендикулярных оси вращения барабана (рис 1, а), сумма концентраций  $\eta_{i0}$  определяется в единице объема, соответствующего площади области  $S_{\Delta}$ , в которую после удара об отбойную стенку попадают частицы смешиваемых потоков – зоны, ограниченной усредненным вектором перемещения всех налетающих факелов, а также поверхностями ленты и отбойника. Концентрации столкнувшихся частиц из  $i$  компонентов  $\eta_{is}$  рассчитываются для единичного объема области, в которой предполагаются возможными их взаимодействия, т.е.  $S_{\gamma s}$  – зоны наиболее вероятного присутствия частиц каждого из потоков – налетающих и отраженного. Например, в качестве такой может быть выбран сектор окружности с центром в некоторой точке для предполагаемого падения усредненного потока, радиусом  $h$  и углом раствора  $\pi$ . В таком случае, при выборе полунормального закона для распределения отраженных частиц по углам

$$f_{\gamma s}(\varphi) = 3(2^{-1} \pi \gamma_s)^{-1/2} (f_{0s})^{-1} \exp[-9\varphi^2 (2\gamma_s^2)^{-1}]$$

с учетом нормировочного множителя  $f_{0s}$ . Наиболее вероятной областью отражения смешиваемых частиц считается часть описанного сектора, соответствующая  $\gamma_s = \gamma_1 + \gamma_2$  – сумме углов падения  $\gamma_1$  и отражения  $\gamma_2$  для усредненных векторов переме-

щений потоков. При введении коэффициента восстановления  $k_v$ , суммы указанных концентраций  $\eta_{is}$  и  $\eta_{ib}$  соответствуют формулам

$$\sum_{i=1}^q \eta_{is} = 2\pi^{-1} \sum_{i=1}^q m_i f_{\gamma_s}(\gamma_2) (k_v u_{i(0)us} S_{\gamma_s})^{-1}, \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^q \eta_{ib} = \sum_{i=1}^q \left( \sum_{j=1}^q \eta_{ijb} + \eta_{iRb} \right), \quad (5)$$

где введены концентрации числа не столкнувшихся частиц  $i$ -го налетающего потока с элементами  $j$ -го налетающего ( $\eta_{ijb}$ ), и отраженного ( $\eta_{iRb}$ ), тогда

$$\sum_{i=1}^q \eta_{ib} = \sum_{i=1}^q \eta_{i0} \exp \left\{ -4^{-1} \pi \times \right. \\ \left. \times \sum_{j=1}^q \int_0^{d_i} dl \int_{d_{\min j}}^{d_{\max j}} \left( \sum_{i=1}^q d_i \right)^2 \left[ \left| \vec{u}_{i(1)} - \vec{u}_{i(0)} \right| / \left| \vec{u}_{i(1)} \right| \right] \times \right. \\ \left. \times \eta_{i0} f_j(D_j) dD_j \right\}, \quad (6)$$

где  $f_i(D_i) = N_i^{-1} dN/dD_i$  – дифференциальная функция распределения по диаметрам частиц налетающих потоков. Модуль разности скоростей, указанный в (6) равен величине  $u_{i(0)} \{1 + k_v [1 + 2\cos(\gamma_1 + \gamma_2)]\}^{1/2}$  с учетом следствия из закона больших чисел для расчета концентрации  $\eta_{ib}$  в некотором единичном объеме в пренебрежении столкновениями между частицами налетающих потоков  $\eta_{ijb}$ , когда  $u_{i(0)us}$  и  $u_{i(1)us}$  – усредненные скорости отраженного от стенки  $i$ -го потока (соответственно под углами  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ).

Учет выражений для  $f_{\gamma_s}(\varphi)$  и (4)–(6) в формуле (3) при конкретизации  $f_i(D_i)$  в (6) дает возможность вычислить искомый параметр  $\varepsilon_{2i}$  в зависимости от конструктивных и режимных параметров устройства, содержащихся в  $c_{ij}$ ,

$$\varepsilon_{2i} = \left\{ 4\pi^{-1} \left[ \sum_{i=1}^2 \eta_{ib} \prod_{i=1}^2 n_{i0} \sum_{j=1}^2 c_{ij} I_{ij}(\xi_i)^{-1} \right]^{16/7} \right\} \quad (7)$$

Проведенные расчеты позволяют, согласно предложенному способу моделирования стохастической энергии частицы  $E_i$ , сформировать соответствующие дифференциальные функции распределения не только по диаметрам частиц  $f_i(D_i)$ , но и комплексные – с учетом угла распыла факела  $G_i(D_i, \varphi) = f_i(D_i) f_{\gamma_s}(\varphi)$ , которые могут быть исполь-

зованы для оценки качества смеси сыпучих компонентов. Результаты проиллюстрированы для функции  $G_i(\xi_i, \varphi)$  при  $\xi_i = D/D_{\max 2}$  (рис. 2) на примере получения однородной смеси из каолина ГОСТ 21235-75 ( $D_1 = (1,0-3,5) \cdot 10^{-3}$  м;  $V_1 = 1,5 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>) и те-хуглерода П803 ГОСТ 7885-86 ( $D_2 = (0,2-3,0) \cdot 10^{-3}$  м;  $V_2 = 1,5 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>) с параметрами установки: радиусом барабана  $7,5 \cdot 10^3$  м, вращающимся с угловой скоростью 34,2 рад/с и имеющим зазор с лентой  $4,0 \cdot 10^{-2}$  м, расстоянием от минимальной точки зазора барабана до отбойника 0,50 м при угле его наклона 80°. Получено удовлетворительное согласие расчетного значения коэффициента неоднородности указанной смеси, равного 20,3 единицам, с опытными данными в диапазоне (19,8–22,1).

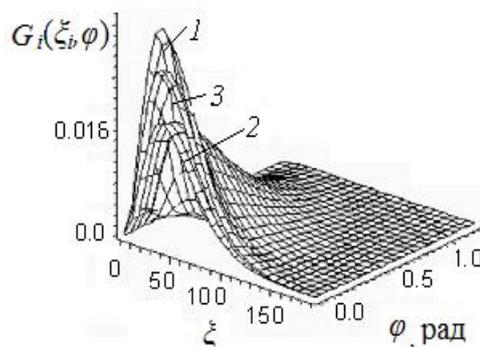


Рис. 2. Зависимость  $G_i(\xi_i, \varphi)$ : 1 –  $i = 1$ ; 2 –  $i = 2$ ; 3 – для смеси  
Fig. 2. The relationship  $G_i(\xi_i, \varphi)$ : 1 –  $i = 1$ ; 2 –  $i = 2$ ; 3 – for mixture

#### ЛИТЕРАТУРА

- Капанова А.Б., Лебедев А.Е., Бытев Д.О., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 6. С. 99-101;  
Kapanova A.B., Lebedev A.E., Bytev D.O., Zaiytsev A.I. // Izv. Vyzh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 6. P. 99-101 (in Russian).

Л. В. Королев, Д. О. Бытев

## СЛУЧАЙНЫЙ ПЕРЕНОС В ПОРИСТОЙ СОРБИРУЮЩЕЙ СРЕДЕ

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

*Для описания процесса переноса частиц в пористой сорбирующей среде используется модель непрерывных случайных блужданий с учетом сорбции частиц. Исследовано влияние длительности пребывания частицы в поре на макроскопическую картину переноса и коэффициент пропускания среды.*

**Ключевые слова:** пористая среда, непрерывные случайные блуждания, субдиффузия

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно изучаются процессы стохастического переноса вещества, излучения, теплоты в средах с развитой микроскопической структурой, таких как полимеры, жидкие кристаллы, капиллярно-пористые тела, полидисперсные сыпучие материалы [1–6]. В таких средах время установления равновесия потенциала переноса (концентрации, температуры и т. д.) в микрообъеме может быть сравнимо со временем релаксации системы в целом, что приводит к возникновению субдиффузионных режимов переноса и других эффектов «памяти» [1–2]. Для описания стохастического транспорта в таких средах применяются уравнения, содержащие нелокальные интегро-дифференциальные операторы дробной производной [3–4]. Если перенос носит анизотропный характер, в уравнениях появляются дополнительные члены, содержащие смешанные производные по времени и пространственным координатам [5].

Важным для приложений является исследование процессов переноса в пористых средах, обладающих разветвленной структурой каналов и полостей [6]. Кроме указанных эффектов «памяти», транспорт в таких средах часто осложняется различными неупругими процессами, например, поглощением транспортируемого вещества в результате химической реакции или сорбции. В настоящей работе предложены уравнения, описывающие с учетом сорбции различные режимы переноса частиц в двухканальной «гребешковой» структуре [4], являющейся простейшей моделью пористой среды.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Рассмотрим пористую среду, схематически изображенную на рис. 1.

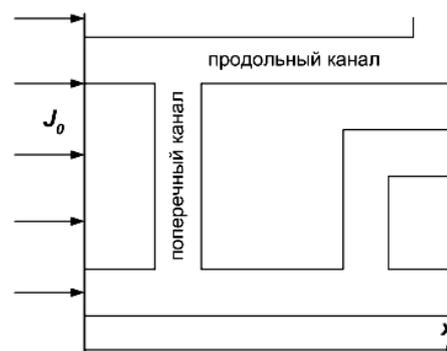


Рис. 1. Схема пористой среды  
Fig. 1. Porous medium scheme

Среда занимает полупространство  $x > 0$ . Через среду в направлении оси  $x$  в момент времени  $t = 0$  начинает протекать жидкость, содержащая взвешенные частицы. Поток этих частиц на поверхности  $x = 0$  при  $t > 0$  постоянен и равен  $J_0$ . Среда имеет так называемую «гребешковую» структуру, то есть пронизана каналами двух типов. Продольные каналы, ведущие вдоль оси  $x$ , допускают движение частиц со скоростью  $v_{lon}$  вместе с потоком жидкости с пренебрежимо малым коэффициентом диффузии. В каждом малом отрезке продольного канала ( $x, x + \Delta x$ ) частица попадает в поперечный канал с вероятностью  $\Delta x / l_{lon}$ , где  $l_{lon}$  – длина свободного пробега частицы в продольном канале. В поперечном канале частица, практически не смещаясь вдоль оси  $x$ , совершает медленное диффузионное блуждание с коэффициентом диффузии  $D_{tr} = l_{tr}^2 / \tau_{tr}$ , где  $l_{tr}$  и  $\tau_{tr}$  – характерная длина и продолжительность единичного случайного смещения частицы. Пребывание частицы в поперечном канале имеет среднюю длительность  $t_{tr}$ , которая определяется параметрами  $l_{tr}$ ,  $\tau_{tr}$  и средней длиной поперечного канала  $L_{tr}$ , после чего частица вновь попадает в продольный канал. Находясь в поперечном канале, частица в каждом малом временном интервале ( $t, t + \Delta t$ ) может сорбироваться с вероятностью  $\Delta t / \tau_s$ , где  $\tau_s^{-1}$  – скорость сорбции.

Макроскопическая картина распространения взвешенных частиц в среде определяется функцией  $f(x, t)$  – плотностью вероятности нахождения свободной частицы в окрестности точки  $x > 0$  в момент времени  $t > 0$ , найденной при условии, что при  $t = 0$  частица находится на границе среды  $x = 0$ . Если концентрация взвешенных частиц достаточно мала, чтобы можно было пренебречь их воздействием друг на друга и эффектами, связанными с изменением свойств среды в результате сорбции частиц, то распределение  $f(x, t)$  описывается линейным интегральным уравнением, которое можно получить методом разложения по элементарным процессам перемещения частицы [5]. Для описания этих процессов введем следующие интегральные операторы, действующие на плотность распределения. Оператор  $G_{lon}$  характеризует эволюцию плотности распределения при единичном завершённом перемещении частицы в продольном канале от выхода из одного поперечного канала (или от границы среды) до входа в другой поперечный канал. Оператор  $K_{lon}$  определяет тот же элементарный процесс, не завершённый к моменту наблюдения. Операторы  $G_{tr}$  и  $K_{tr}$  соответствуют завершённому и незавершённому элементарному процессу «ожидания» в поперечном канале, при котором частица, перемещается только в направлении, перпендикулярном оси  $x$ . Интегральные операторы  $G_{tr}$ ,  $K_{tr}$ ,  $G_{lon}$ ,  $K_{lon}$  действуют на произвольную функцию  $\varphi(x, t)$  следующим образом:

$$\begin{aligned} G_{tr}\varphi &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^t dt' \delta(x-x') T_{tr}(t-t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_s}\right) \varphi(x', t'), \\ K_{tr}\varphi &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^t dt' \delta(x-x') \left(1 - \int_0^{t-t'} T_{tr}(\tau) d\tau\right) \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_s}\right) \varphi(x', t'), \\ G_{lon}\varphi &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^t dt' \delta(x-x'-v_{lon}(t-t')) \frac{1}{\tau_{lon}} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_{lon}}\right) \varphi(x', t'), \\ K_{lon}\varphi &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^t dt' \delta(x-x'-v_{lon}(t-t')) \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_{lon}}\right) \varphi(x', t'), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\tau_{lon} = l_{lon}/v_{lon}$  – длительность свободного пробега частицы в продольном канале,  $T_{tr}(\tau)$  – плотность распределения длительности пребывания частицы в поперечном канале,  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака.

Если при  $t = 0$  плотность распределения положения частицы задана функцией  $f_0(x)$ , то при  $t > 0$  ее эволюция определяется бесконечной суммой чередующихся элементарных процессов «движение в продольном канале – движение в поперечном канале»:

$$f = (K_{lon} + K_{tr}G_{lon})(f_0\delta(t) + G_{tr}G_{lon}f_0\delta(t) + G_{tr}G_{lon}G_{tr}G_{lon}f_0\delta(t) + \dots). \quad (2)$$

Суммирование ряда (2) с учетом коммутативности операторов приводит к следующему интегральному уравнению для плотности  $f(x, t)$ :

$$f = G_{tr}G_{lon}f + (K_{lon} + K_{tr}G_{lon})f_0\delta(t). \quad (3)$$

Для решения уравнения (3) необходимо найти вид распределения  $T_{tr}(\tau)$ , входящего в ядра интегральных операторов (1). В рамках нашей модели считаем, что в поперечном канале частица совершает одномерное случайное блуждание на отрезке  $[0, L_{tr}]$  с коэффициентом диффузии  $D_{tr} = l_{tr}^2/\tau_{tr}$  и с начальной точкой, расположенной внутри отрезка на расстоянии  $l_{tr}$  от его края. Тогда задача нахождения распределения  $T_{tr}(\tau)$  сводится к известной [7] задаче о времени пребывания блуждающей частицы на отрезке с поглощающими границами. Ее решение, найденное с применением преобразования Лапласа к обычному уравнению диффузии, может быть представлено в виде:

$$T_{tr}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi i} \exp(p\tau) \left(1 - \sqrt{p\tau_{tr}} \frac{ch(\sqrt{p\tau_{tr}}L_{tr}/l_{tr}) - 1}{sh(\sqrt{p\tau_{tr}}L_{tr}/l_{tr})}\right). \quad (4)$$

При этом средняя продолжительность пребывания частицы в поперечном канале равна

$$t_{tr} = \int_0^{\infty} d\tau T_{tr}(\tau)\tau = \frac{1}{2}\tau_{tr} \frac{L_{tr}}{l_{tr}}. \quad (5)$$

Уравнение (3) с учетом выражений (1), (4) и начального условия  $f_0(x) = \delta(x)$  может быть решено в квадратурах с помощью преобразования Фурье по переменной  $x$  и преобразования Лапласа по переменной  $t$ .

Если скорость сорбции частиц  $\tau_s^{-1}$  отлична от нуля, то, кроме распределения свободных частиц  $f(x, t)$ , интерес представляет плотность распределения частиц, осевших в поперечных каналах среды  $f_S(x, t)$ , которая при  $t \gg \tau_{lon}$  связана с  $f(x, t)$  простым соотношением:

$$f_S(x, t) = \frac{1}{\tau_s} \int_0^t f(x, t') dt'. \quad (6)$$

Через плотности  $f(x, t)$  и  $f_S(x, t)$  можно выразить поток частиц  $J(x, t)$ , проходящий через поперечное сечение среды на расстоянии  $x$  от поверхности в момент времени  $t$ . Поток  $J(x, t)$  определяется уравнением непрерывности

$$\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} = -\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t}, \quad (7)$$

где  $\rho(x, t)$  – накопленная к моменту времени  $t$  плотность свободных и поглощенных частиц в среде, которая может быть представлена в виде:

$$\rho(x, t) = J_0 \int_0^t (f(x, t-t') + f_S(x, t-t')) dt'. \quad (8)$$

Принимая во внимание, что  $J(x=0, t) = J_0$ , из (7), (8) нетрудно получить следующее выражение для  $J(x, t)$ :

$$J(x, t)/J_0 = 1 - \int_0^x (f(x', t) + f_S(x', t)) dx'. \quad (9)$$

Величина  $J(x, t)/J_0$ , которую можно назвать коэффициентом ослабления потока, характеризует

способность среды поглощать частицы и может быть экспериментально измерена.

Как показывает анализ, макроскопическое распределение  $f(x, t)$ , которое формируется при  $t \gg \tau_{lon}$ , существенно зависит от соотношения времени наблюдения  $t$  и параметра  $t_{tr}$ , который в случае длинных поперечных каналов и медленного движения частицы в них может быть очень велик. Поэтому можно рассматривать два различных режима распространения частиц.

#### РЕЖИМ СУБДИФФУЗИИ

Если время пребывания частицы в поперечном канале велико, то имеется широкий диапазон времен наблюдения  $\tau_{lon} \ll t \ll t_{tr}$ , в котором наблюдается субдиффузионный, то есть более медленный, чем диффузионный, режим распространения частиц, характерный для процессов с «памятью» [3 - 4]. В этих условиях даже при нулевой скорости сорбции  $\tau_s^{-1}$  имеется заметная доля частиц, которые задерживаются в ближайших к поверхности среды поперечных каналах вплоть до момента наблюдения  $t$ , создавая тем самым эффект «памяти» о начальном распределении  $f_0$ , сосредоточенном на границе среды. Для получения соответствующего уравнения из общего уравнения (3) следует в выражениях (4), (5) параметр  $L_{tr}/l_{tr}$  устремить к бесконечности. При этом среднее время пребывания в поперечном канале  $t_{tr}$  также становится бесконечным, а распределение длительности пребывания (4) при  $\tau > \tau_{tr}$  принимает степенной вид

$$T_{tr}(\tau) \approx \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\tau_{tr}}}{\tau^{3/2}}. \quad (10)$$

Решение уравнения (3) с учетом (1), (10) можно записать в форме:

$$f(x, t) = \frac{1}{l_{lon}\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\tau_{tr}}{t}} \exp\left(-\frac{x^2\tau_{tr}}{4l_{lon}^2t} - \frac{t}{\tau_s}\right). \quad (11)$$

Распределение (11) является решением уравнения субдиффузионного переноса

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} \left( f \exp\left(\frac{t}{\tau_s}\right) \right) + \sqrt{\frac{l_{lon}^2}{\tau_{tr}}} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \delta(x), \quad (12)$$

где  $\partial^{1/2}/\partial t^{1/2}$  – оператор дробной производной порядка 1/2 по времени [3], действующий на произвольную функцию  $\varphi(x, t)$ , по правилу:

$$\frac{\partial^{1/2}\varphi(x, t)}{\partial t^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\varphi(x, t') dt'}{\sqrt{t-t'}}. \quad (13)$$

Центр тяжести распределения (11) смещается со временем в положительном направлении оси  $x$  пропорционально  $(t/\tau_{tr})^{1/2}$ , при этом средне-

квадратическое отклонение также пропорционально  $(t/\tau_{tr})^{1/2}$ . Интересно отметить, что распределение (11) обладает постоянной асимметрией, равной  $2^{1/2}(4-\pi)/(\pi-2)^{3/2}$ . Зависимость потока частиц  $J$  от координаты  $x$ , вычисленная по формуле (9) с учетом выражения (6) для распределения (11) при  $\tau_s/\tau_{tr}=20$  для разных значений  $t$ , представлена на рис. 2.

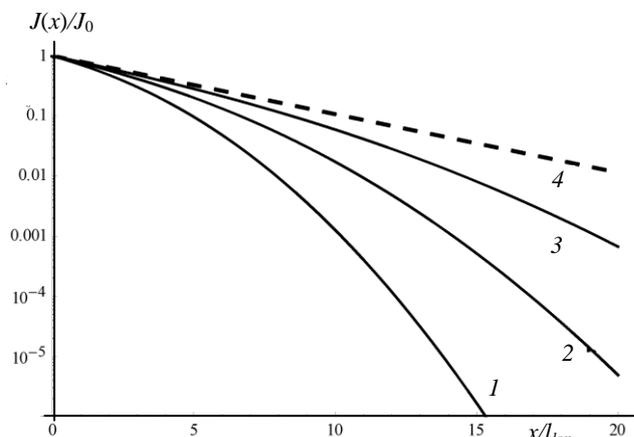


Рис. 2. Зависимость потока частиц от координаты  $x$  в режиме субдиффузии в разные моменты времени  $t/\tau_{tr}$ : 5 (1); 10 (2); 20 (3);  $\infty$  (4)

Fig. 2. Particle flux dependence on  $x$  coordinate in subdiffusion regime at different times  $t/\tau_{tr}$ : 5 (1); 10 (2); 20 (3);  $\infty$  (4)

При малых значениях  $t$  (рис. 2, кр. 1, 2) наблюдается быстрое затухание потока внутри среды, обусловленное длительной задержкой частиц в приповерхностных поперечных каналах, играющих роль «ловушек» в субдиффузионном процессе [3, 4]. При  $t \rightarrow \infty$  поток стремится к предельному значению  $J(x)/J_0 = \exp(-x/L_{sd})$  (рис 2, кр. 4), где  $L_{sd} = l_{lon}(\tau_s/\tau_{tr})^{1/2}$  – характерная глубина проникновения частиц вглубь среды в режиме субдиффузии, определяемая процессом сорбции.

#### РЕЖИМ АНИЗОТРОПНОЙ ДИФФУЗИИ

При  $t \gg t_{tr}$  решение уравнения (3) с учетом (1), (4), (5) дает для распределения  $f(x, t)$  выражение

$$f(x, t) \approx \frac{\exp(-x/l_{lon} - t/t_{tr} - t/\tau_s)}{l_{lon}} I_0 \left( 2 \left( \frac{x}{l_{lon}} \frac{t}{t_{tr}} \right)^{1/2} \right), \quad (14)$$

где  $I_0(x)$  – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка, которое соответствует решению дифференциального уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial t} + l_{lon} \left( \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{t_{tr}} \right) \frac{\partial f}{\partial x} + l_{lon} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial t} + \frac{1}{\tau_s} f = 0 \quad (15)$$

с начальным условием  $f(x, t=0) = \delta(x)$ . Уравнение (15), содержащее смешанную производную по координате и времени, совпадает при отсутствии сорбции ( $\tau_s \rightarrow \infty$ ) с уравнением, полученным в работе [5] для

анизотропной диффузии в локально-неравновесной среде. Центр распределения (14) движется вдоль оси  $x$  с постоянной скоростью  $l_{lon} / \tau_{tr}$ , а среднеквадратическое отклонение растет пропорционально  $(t / \tau_{tr})^{1/2}$ , что характерно для обычного диффузионного процесса, однако, в отличие от классической изотропной диффузии, распределение (14) обладает асимметрией, медленно убывающей со временем по степенному закону как  $(t_{tr} / t)^{1/2}$ . Поток частиц в среде, вычисленный по распределению (14) для различных моментов времени при  $t_{tr} / \tau_{tr} = 2$ ,  $\tau_s / \tau_{tr} = 20$  представлен на рис. 3. При малых значениях  $t$  (рис. 3, кр. 1, 2) частицы задерживаются в приповерхностных каналах, при  $t \rightarrow \infty$  поток стремится к предельному значению  $J(x) / J_0 = \exp(-x / L_d)$  (рис. 3, кр. 4), где глубина проникновения частиц  $L_d = l_{lon} (\tau_s / t_{tr})$  определяется совместным протеканием процессов диффузии и сорбции.

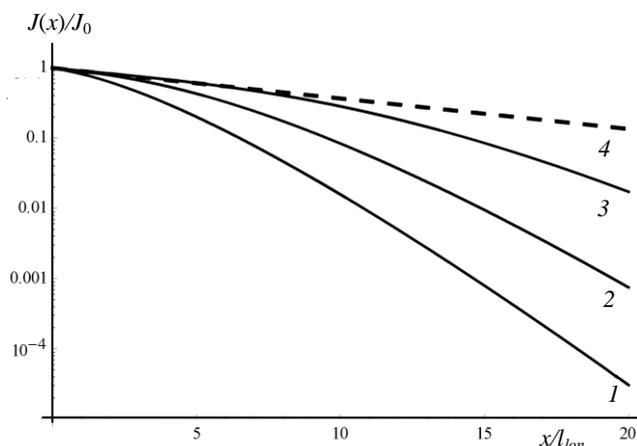


Рис. 3. Зависимость потока частиц от координаты  $x$  в режиме анизотропной диффузии в разные моменты времени  $t / \tau_{tr}$ :

5 (1); 10 (2); 20 (3);  $\infty$  (4)

Fig. 3. Particle flux dependence on  $x$  coordinate in anisotropic diffusion regime at different times  $t / \tau_{tr}$ : 5 (1); 10 (2); 20 (3);  $\infty$  (4)

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получено общее уравнение переноса (3) в пористой среде с учетом поглощения. Анализ уравнения позволил выделить два различ-

ных режима распространения частиц в среде: режим субдиффузии, реализующийся на временах  $t \ll t_{tr}$ , и режим анизотропной диффузии при  $t \gg t_{tr}$ , где параметр  $t_{tr}$  определяется выражением (5). Сравнение этих режимов (рис. 2, 3) позволяет сделать вывод о значительно более эффективной задержке потока частиц в приповерхностном слое в случае субдиффузии как в начале процесса, так и для установившегося потока при  $t \rightarrow \infty$ . Это обстоятельство может оказаться важным при решении различных прикладных задач, связанных со стохастическим транспортом в различных средах, например, при расчете тепло- и массообменных процессов в пористых катализаторах, при определении скорости переноса примесей в насыщенных влагой геологических средах [6] и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Соболев С.Л.** // УФН 1991. Т. 161. № 3. С. 5-28; **Sobolev S.L.** // Usp. Phys. Nauk. 1991. V. 161. N 3. P. 5-28 (in Russian).
2. **Зеленый Л.М.** // УФН. 2004. Т. 174. № 8. С. 810-850; **Zelenyi L.M.** // Usp. Phys. Nauk. 2004. V. 174. N 8. P. 810-850 (in Russian).
3. **Чукбар К.В.** // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. № 5(11). С. 1875-1884; **Chukbar K.V.** // Zhurn. Exper. Theor. Phys. 1995. V. 108. N 5(11). P. 1875-1884 (in Russian).
4. **Забурдаев В.Ю., Попов П.В., Романов А.С., Чукбар К.В.** // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. № 5. С. 1140-1148; **Zaburdaev V.Yu., Popov P.V., Romanov A.S., Chukbar K.V.** // Zhurn. Exper. Theor. Phys. 2008. V. 133. N 5. P. 1140-1148 (in Russian).
5. **Королев Л.В., Бытев Д.О.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 100-104; **Korolev L.V., Bytev D.O.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. // 2012. V. 55. N 1. P. 100-104 (in Russian).
6. **Матвеев Л.В.** // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. № 5. С. 943-950; **Matveev L.V.** // Zhurn. Exper. Theor. Phys. 2012. V. 142. N 5. P. 943-950 (in Russian).
7. **Гардинер К.В.** Стохастические методы в естественных науках М.: Мир. 1986. 538 с.; **Gardiner K.W.** Handbook of stochastic methods for physics, chemistry, and the natural sciences. Springer-Verlag, 1985. 442 p.

Кафедра прикладной математики и вычислительной техники

А.Е. Лебедев, А.А. Петров

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМЕШЕНИЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ СМЕСИТЕЛЕ КАНАЛЬНОГО ТИПА

(Ярославский государственный технический университет)  
e-mail: xe666@mail.ru, pa2311@gmail.com

*Исследован процесс смешения сыпучих материалов в новом центробежном смесителе канального типа. На основе вероятностного подхода составлено математическое описание процесса движения частиц в потоке. Изучено влияние смещения распылительных каналов на коэффициент неоднородности смеси.*

**Ключевые слова:** процесс, смешение, поток, угол рассеивания, смесь, вероятность, частица

Смешение сыпучих материалов является одним из самых распространенных процессов в химической и других отраслях промышленности. Несмотря на огромное количество конструкций смесителей, проблема смешения материалов, склонных к разделению в процессе переработки, решена не окончательно. С целью исключения сегрегации во многих смесителях используют дополнительные приспособления для ее снижения. Однако введение таких устройств в большинстве случаев отрицательно сказывается на однородности получаемой смеси и времени переработки.

Для решения данной проблемы был разработан новый способ и устройство для смешения, позволяющее исключить сегрегацию при смешении склонных к разделению материалов. Принцип работы устройства основан на организации наложения предварительно полученных разреженных потоков частиц смешиваемых компонентов с одинаковыми (близкими) распределениями концентраций частиц по сечению потоков. В этом случае потоки смешиваемых компонентов накладываются друг на друга в зоне приемника таким образом, что объемные или весовые соотношения материалов остаются одинаковыми и равными требуемому соотношению компонентов в смеси [1, 2].

На рис. 1 изображена схема нового центробежного смесителя непрерывного действия с сооснорасположенными распылительными каналами.

При работе аппарата, подлежащие смешению сыпучие компоненты поступают из устройств загрузки 2 в коаксиальные приемные камеры распылительной насадки 3. При вращении насадки под действием центробежных сил частицы смешиваемых компонентов движутся из камер по смесительным каналам 4 и 5 и распыляются во внутреннем объеме обечайки 1. При этом образуются формирующие взаимно проникающие разреженные потоки, смешиваемых материалов, расположенные в одной плоскости с близкими пара-

метрами распределения частиц по сечениям потоков. Привод распылительной насадки осуществляется от электродвигателя 6.

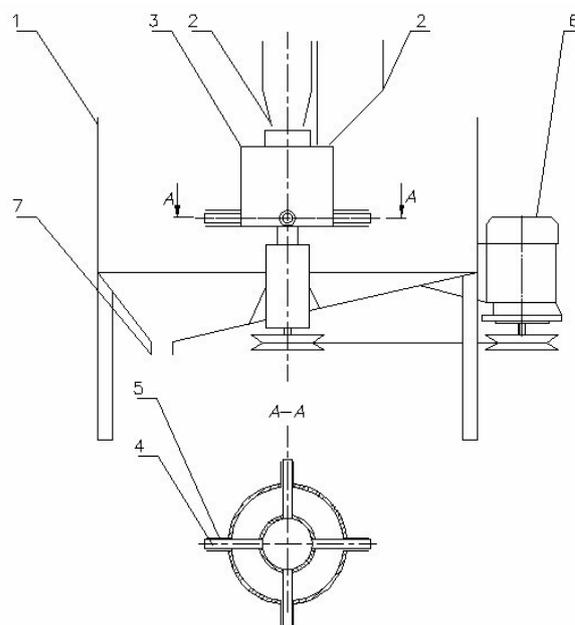


Рис. 1. Схема смесителя  
Fig. 1. Scheme of the mixer

Для получения качественной смеси в данном смесителе необходимо обеспечить совпадение параметров распределения потоков смешиваемых компонентов [1]. Для этой цели было предложено выполнить сопловые трубки разной длины. При этом трубка, сообщающаяся с питателем компонента, имеющего более широкий угол разброса (распыла) должна иметь большую длину. В этом случае на некотором расстоянии от оси распылителя можно получить одинаковую ширину обоих потоков (рис. 2).

Согласно приведенной схеме, в начальной зоне взаимодействия по краям потоков смесеобразование не происходит. Это объясняется отсут-

вием частиц одного из компонентов. С увеличением расстояния от оси вращения размер таких зон уменьшается, и на некотором расстоянии имеет место совпадение углов разброса смешиваемых материалов (зона перекрытия потоков). При незначительном различии в параметрах распределений частиц в данной зоне однородность смеси наилучшая. При дальнейшем движении частиц будет наблюдаться расхождение потоков с возрастанием площади участков, содержащих только один компонент.

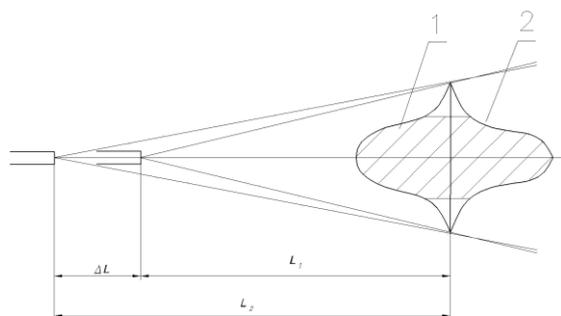


Рис. 2. Схема взаимодействия материалов в разреженных потоках при распыливании соосным центробежным устройством с сопловыми трубками разной длины  
Fig. 2. Scheme of materials interaction in rarefied flows at spraying with coaxial centrifugal device with nozzle tubes of different lengths

Определим расстояние, на которое необходимо увеличить длину сопловой трубки. Согласно рис. 2:

$$\Delta L = L_1 - L_2. \quad (1)$$

Тогда из равенства ширины потоков имеем:

$$L_1 \operatorname{tg}(\varphi_{1\max}^{(1)}) = L_2 \operatorname{tg}(\varphi_{1\max}^{(2)}) \quad (2)$$

Решая (1) с учетом (2), относительно  $\Delta L$  получим:

$$\Delta L = \frac{L_1 \operatorname{tg}(\varphi_{1\max}^{(1)}) - L_2 \operatorname{tg}(\varphi_{1\max}^{(2)})}{\operatorname{tg}(\varphi_{1\max}^{(2)})} \quad (3)$$

В этих выражениях  $\varphi_{1\max}^{(1)}$  и  $\varphi_{1\max}^{(2)}$  – опытные значения максимальных углов рассеивания частиц смешиваемых компонентов.

Согласно проведенным расчетам, увеличение длины трубок одного из компонентов на 5%

приводит к снижению коэффициента неоднородности с 7% до 4%. Полученные данные были экспериментально подтверждены при перемешивании в смесителе с соосными трубками манной крупы и песка.

Сравнение расчетных и опытных данных по влиянию изменения длины сопловых трубок на однородность смеси представлено на рис. 3.

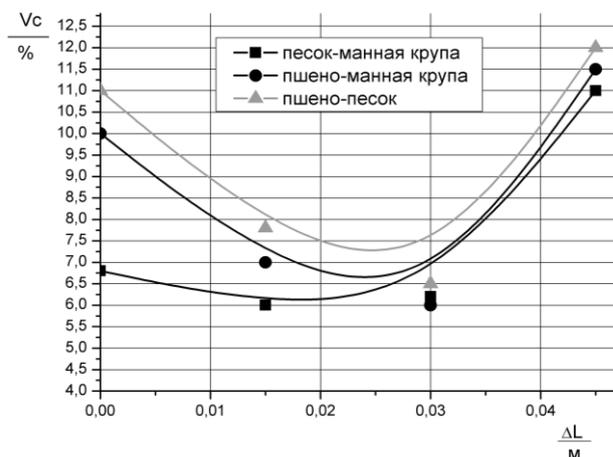


Рис. 3. Зависимости коэффициента неоднородности от смещения сопловых трубок  
Fig. 3. The dependence of heterogeneity coefficient on the shift of nozzle tubes

Таким образом, качество перемешивания в смесителе сыпучих материалов с соосно расположенными каналами можно повысить выполнив трубки разной длины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев А.Е., Зайцев А.И., Капанова А.Б., Петров А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 119-121;  
Lebedev A.E., Zaiytsev A.I., Kapranova A.B., Petrov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 11. P. 119-121 (in Russian).
2. Капанова А.Б., Лебедев А.Е., Зайцев А.И., Кузьмин И.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 111-113;  
Kapranova A.B., Lebedev. A.E., Zaiytsev A.I., Kuzmin I.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 111-113 (in Russian).

Кафедра теоретической механики

А.Г. Лаптев, Т.М. Фарахов

## МОДЕЛЬ МАССООТДАЧИ В ЗЕРНИСТЫХ И НАСАДОЧНЫХ СЛОЯХ

(Казанский государственный энергетический университет)

e-mail: tvt\_kgeu@mail.ru

*Для определения коэффициентов массоотдачи рассмотрена модель пограничного слоя Прандтля. Получены уравнения для расчета коэффициентов переноса импульса и массоотдачи. Показаны примеры расчетов числа Шервуда в колонне с элементами мелкой насадки. Дано сопоставление с результатами других исследователей.*

**Ключевые слова:** пограничный слой, гидродинамическая аналогия, диссипация энергии, коэффициент массоотдачи, неупорядоченные насадки

## ВВЕДЕНИЕ

Аппараты со слоями катализаторов, сорбентов, различных типов неупорядоченных насадочных элементов широко применяются в химической технологии для проведения реакционных и тепломассообменных процессов. При проектировании таких аппаратов важной составляющей частью является расчет коэффициентов массоотдачи. Обычно для таких расчетов используются критериальные выражения различных исследователей, справедливые для определенных режимных и конструктивных характеристик зернистых и насадочных слоев [1, 2]. Поэтому актуальной задачей является разработка математической модели массообмена между сплошной средой (газом или жидкостью) и элементами насадочного или зернистого слоя. Массоотдачу в таких слоях изучают путем возгонки твердых тел в отсутствие орошения. Для возгонки часто применяют тела, изготовленные из нафталина.

В статье рассматриваются пограничные слои на элементах насадок в аппаратах при движении несжимаемой вязкой жидкости с постоянными физическими свойствами. Используется понятие коэффициента переноса импульса (импульсоотдачи), которое позволяет получить в аналитическом виде расчетные формулы для коэффициента массоотдачи.

Приближенное математическое описание процессов переноса в пограничном слое, в первую очередь, связано с моделями Прандтля и Кармана, гидродинамической аналогией Рейнольдса и Чилтона-Кальборна и далее моделью диффузионного пограничного слоя Ландау-Левича и др. Кроме этого важное значение имеют консервативные свойства пограничного слоя т.е. весьма слабые зависимости некоторых характеристик осредненного течения по отношению к внешним возмущениям, на которые одними из первых обратили внимание С.С. Кутателадзе и А.И. Леонтьев.

Теоретическая основа рассматриваемых далее подходов заключается в использовании известных свойств консервативности законов трения к возмущающим воздействиям (например, продольному градиенту давления), т.е. структура математического описания элементарных актов переноса инвариантна к различным возмущениям и масштабу аппарата. Влияние возмущений не изменяет форму математического описания пограничного слоя, а учитывается параметрически. Определение корректирующих параметров выполняется путем баланса импульса [3-5].

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Рассмотрим подход для определения коэффициентов массоотдачи при движении однофазных потоков в каналах или колоннах, заполненных неупорядоченными насадочными элементами. При течении газа или жидкости через насадку, турбулизация развивается значительно раньше, чем при движении по трубам. Границе ламинарного режима соответствует  $Re_{\Sigma} \approx 40$  [1], где  $Re_{\Sigma} = wd_{\Sigma}/\nu = 4w_0/a_v\nu$  – число Рейнольдса для насадки;  $w = w_0/\varepsilon_{cb}$  – средняя скорость потока в слое насадки, м/с;  $w_0$  – скорость, отнесенная ко всему сечению канала, без учета насадки (фиктивная скорость), м/с;  $\varepsilon_{cb}$  – удельный свободный объем, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $d_{\Sigma} = 4\varepsilon_{cb}/a_v$  – эквивалентный диаметр насадки, м;  $a_v$  – удельная поверхность насадки, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Уравнения потока массы компонента и касательного напряжения (поток импульса), согласно молекулярному и турбулентному переносу, имеют форму:

$$j = -(D + D_T) \frac{dC}{dy}, \quad (1)$$

$$\tau = -\rho(v + v_T) \frac{du}{dy}. \quad (2)$$

где  $D$ ,  $D_T$  – коэффициенты молекулярной и турбулентной диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $C$  – концентрация ком-

понтента;  $y$  – поперечная координата в пограничном слое, м;  $\rho$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;  $\nu$ ,  $\nu_T$  – коэффициенты кинематической молекулярной и турбулентной вязкости м<sup>2</sup>/с;  $u$  – скорость среды, м/с.

С другой стороны, потоки массы и импульса на стенке (т.е. при  $y = 0$ ), можно записать в виде:

$$j_{ст} = \beta(C_\infty - C_{ст}), \quad (3)$$

$$\tau_{ст} = \rho\gamma(u_\infty - u_{ст}) = \rho\gamma u_\infty, \quad (4)$$

где  $\beta$  – коэффициент массоотдачи, м/с;  $\gamma$  – коэффициент переноса импульса, м/с. Индексы: "∞" – в ядре потока; "ст" – на стенке.

Как известно, на стенке  $u_{ст}=0$ .

В выражении (4) используется коэффициент импульсоотдачи  $\gamma$  (аналог  $\beta$ ), который характеризует скорость переноса импульса. Коэффициент  $\gamma$  стал широко применяться в работах [3-5] и других для моделирования процессов переноса в одно- и двухфазных средах.

Для описания турбулентного пограничного слоя широко применяется двухслойная модель Прандтля. В этом случае пограничный слой подразделяется на две резко отличающиеся по структуре области: тонкую пристеночную область чисто вязкого движения – вязкий подслой и область с полностью турбулентным движением – турбулентное ядро потока.

Согласно модели Прандтля, коэффициент турбулентного обмена в вязком подслое  $\nu_T=0$ , а при  $y > \delta_1$  имеет вид:

$$\nu_T = \chi u_* y - \nu. \quad (5)$$

где  $\delta_1$  – толщина вязкого подслоя, м;  $\chi=0,4$  – константа Прандтля;  $u_*$  – динамическая скорость, м/с.

Найдем коэффициент переноса импульса по модели Прандтля. На основе (2) и (4) сопротивление переносу импульса, при  $\tau_{ст} = \text{const}$  запишем в виде [3, 5]:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{\rho u_\infty}{\tau_{ст}} = \int_0^\delta \frac{dy}{\nu + \nu_T(y)}. \quad (6)$$

где  $\tau_{ст}$  – касательное напряжение, Па;  $\delta$  – толщина гидродинамического пограничного слоя, м.

Согласно двухслойной модели Прандтля, уравнение (6) примет вид:

$$\frac{1}{\gamma} = \int_0^{\delta_1} \frac{dy}{\nu} + \int_{\delta_1}^\delta \frac{dy}{\delta_1 \nu_T}. \quad (7)$$

Проинтегрировав его, получим:

$$\gamma = \frac{u_*}{R_1 + \frac{1}{\chi} \ln \frac{R_\delta}{R_1}}, \quad (8)$$

где  $R_\delta = u_* \delta / \nu$  – безразмерная толщина погранич-

ного слоя;  $R_1 = u_* \delta_1 / \nu$  – безразмерная толщина вязкого подслоя (для пластины  $\chi=0,4$   $R_1 = 11,6$ ).

Двухслойная модель Прандтля является наиболее ранней и относительно простой. Известны трех- и четырехслойные модели пограничного слоя с учетом затухания турбулентных пульсаций в вязком подслое и переходной области в виде различных степенных функций (Ландау и Левича, Дайслера и Ханратти, Owen P., Davies C.N., Кишиневского и др.). Однако, как показано в работах [3-5], коэффициенты переноса импульса (6), полученные с применением данных моделей не дают заметной точности в вычислениях  $\gamma$  и результаты расчета находятся в пределах  $\pm 10\%$ . Поэтому далее для расчета используется уравнение (8).

#### ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ АНАЛОГИЯ

Для турбулентного пограничного слоя в случае числа Шмидта  $Sc = \nu/D = 1$  и  $dP/dx=0$  следует подобие профилей скорости и концентрации компонента и полная аналогия переноса (аналогия Рейнольдса):

$$St_D = C_f / 2, \quad (9)$$

где  $St_D = \beta / u_\infty$  – диффузионное число Стантона;  $C_f = 2\tau_{ст} / (\rho u_\infty^2)$  – коэффициент трения;  $dP/dx$  – градиент давления;  $x$  – координата, м.

При  $Sc \neq 1$  используется поправка Чилтона – Кольборна:

$$St_T = C_f / 2Sc^{(m-1)/m}, \quad (10)$$

где неоднородность полей, вызванная молекулярным механизмом переноса, учитывается числом Шмидта. Показатель степени этого числа зависит от гидродинамических условий взаимодействия фаз. Чилтон и Кольборн полагали  $St_T \sim Sc^{0,67}$ , т.е.  $m=3$ .

Из уравнений (10) следует связь между коэффициентами переноса импульса  $\gamma$  и массы  $\beta$  [3, 4]:

$$\gamma = \beta Sc^{2/3}. \quad (11)$$

#### КОЭФИЦИЕНТЫ МАССООТДАЧИ

Используя аналогию переноса в форме (11), из (8) получим выражение для коэффициента массоотдачи:

$$\beta = \frac{u_*}{\left( R_1 + \frac{1}{\chi} \ln \frac{R_\delta}{R_1} \right) Sc^{2/3}}. \quad (12)$$

Данное выражение является достаточно общим и может использоваться для различных случаев турбулентного течения при определении характеристик пограничного слоя  $u_*$ ,  $R_1$  и  $R_\delta$ .

Коэффициент массоотдачи (12) можно записать в безразмерной форме в виде числа Шервуда, например, при диффузии вещества с поверхности.

Например, для пластины имеем  $Sh_L = \beta L/D$ ;  $u_* = u_\infty (C_f/2)^{1/2}$ ;  $C_f = 0,074 Re_L^{-0,2}$ ;  $Re_L = u_\infty L/\nu$ ;  $\chi = 0,4$   $R_1 = 11,6$  [6].

Средняя толщина пограничного слоя на пластине [6]

$$\delta = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{0,37x}{Re_x^{0,2}} dx = \frac{0,205L}{Re_L^{0,2}} \quad (13)$$

где  $L$  – длина пластины, м;  $x$  – продольная координата, м;  $Re_L = u_\infty L/\nu$  – число Рейнольдса для пластины.

Безразмерная толщина пограничного слоя

$$R_\delta = \frac{u_* \delta}{\nu} = \frac{u_\infty \sqrt{C_f/2} \cdot 0,205L}{\nu Re_L^{0,2}} \quad (14)$$

$$= 0,205 Re_L^{0,8} \sqrt{C_f/2}.$$

Тогда из выражения (12) для пластины запишем

$$Sh_L = \frac{Re_L \sqrt{C_f/2} Sc^{0,33}}{11,6 + 2,5 \ln(0,0177 Re_L^{0,8} \sqrt{C_f/2})}. \quad (15)$$

где  $Sh_L$  – число Шервуда для пластины.

Результаты расчета  $Sh_L$  по выражению (15) удовлетворительно ( $\pm 10\%$ ) согласуются с расчетом по известному выражению  $Sh_L = 0,037 Re_L^{0,8} Sc^{0,33}$ .

#### ПАРАМЕТРЫ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ НА ЭЛЕМЕНТАХ НАСАДКИ

При использовании любых модификаций гидродинамической аналогии необходимо вычисление или экспериментальное определение коэффициента трения  $C_f$ , который связан с касательным напряжением  $\tau_{ст}$  (или динамической скоростью трения  $u_*$ ).

Например, для трубы динамическую скорость можно определить из уравнения баланса сил [6].

В тех случаях, когда значение  $C_f$  неизвестно (например, в аппаратах с вводом внешней энергии в контактирующие фазы), находит применение подход вычисления динамической скорости (касательного напряжения), с использованием средней диссипируемой энергии в единице объема среды [3, 4, 7, 8].

Динамическую скорость в неупорядоченном насадочном слое при турбулентном режиме определим по выражению [7]

$$u_* = 1,8 \left( \frac{\bar{\varepsilon} \nu}{\rho} \right)^{0,25}, \quad (16)$$

где  $\bar{\varepsilon}$  – средняя объемная скорость диссипации энергии, Вт/м<sup>3</sup>.

Для насадочного слоя

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Delta P w_0}{H \varepsilon_{св}} = \frac{\xi w_0^3 \rho a_v}{8 \varepsilon_{св}^4}, \quad (17)$$

где  $\Delta P$  – перепад давления, Па;  $H$  – высота слоя насадки, м.

Перепад давления слоя насадки [1]

$$\Delta P = \xi \frac{H}{d_э} \frac{\rho w_0^2}{2 \varepsilon_{св}^2} = \frac{H \xi_0 w_0^2 \rho a_v}{8 \varepsilon_{св}^3}, \quad (18)$$

где  $\xi_0 = f(Re_э)$  – коэффициент гидравлического сопротивления насадки.

Из (16) и (17) запишем

$$u_* = \frac{1,8}{\varepsilon_{св}} \left( \frac{\xi_0 w_0^3 \rho a_v}{8} \right)^{0,25}. \quad (19)$$

Значения  $\xi_0$  для различных насадок даны в работах [1, 2, 9].

Характеристики пограничного слоя на стенке канала с насадкой отличаются от характеристик плоского пограничного слоя без возмущений на пластине и поэтому значение  $R_1 \neq 11,6$ . Для таких случаев получено выражение [3]

$$R_1 = 11,6 \frac{u_\infty}{u_*} \sqrt{C_{fпл} / 2}, \quad (20)$$

где  $u_\infty$  – средняя скорость среды за пределами пристенного слоя, м/с (для насадки  $u_\infty = w$ );  $C_{fпл}$  – коэффициент трения при движении потока со скоростью  $u_\infty$  вдоль плоской пластины.

Для каналов известна связь  $C_{fпл} = \lambda/4$ , где  $\lambda$  – коэффициент трения в гладких пустотелых трубах;  $\lambda = 0,316 / Re^{0,25}$ ;  $Re = wd/\nu$  (для эквивалентного канала  $d = d_э$ ).

Из выражения (20) следует

$$R_1 = 11,6 \frac{u_{*пл}}{u_*} = 11,6 \sqrt{\frac{\tau_{стпл}}{\tau_{ст}}}, \quad (21)$$

где  $u_{*пл}$  и  $\tau_{стпл}$  – динамическая скорость и касательное напряжение на пластине (в пустотелой трубе) при скорости среды  $u_\infty$ . Для насадочного слоя  $u_\infty = w$  и  $u_*$  вычисляется по формуле (19), а  $u_{*пл} = w(\lambda/8)^{1/2}$ .

Таким образом, корректировка  $R_1$  производится путем отношения потоков импульса в плоском и в возмущенном пограничном слое при одинаковой средней скорости движения среды. Константа Прандтля  $\chi$  принимается постоянной  $\chi = 0,4$ , хотя в литературе имеются сведения, что для возмущенных потоков ее значение может незначительно отличаться. Например, по расчетам Куталадзе  $\chi = 0,395$ . Известны и другие значения.

Более сложной задачей является достоверное вычисление  $R_\delta$  (или  $\delta$ ) в насадочном слое. Рассмотрим физическую картину процесса. При движении потока в канале со слоем насадки (засыпки элементами) массообмен происходит между потоком и насадочным (зернистым) слоем. Основное отличие от плоской поверхности заключается в том, что насадочные элементы вызывают дополнительную турбулизацию потока. Кроме этого, соприкасаясь со стенками канала и между собой элементы насадок способствуют периодическому разрушению и вновь формированию пограничного слоя, вследствие чего процесс массоотдачи интенсифицируется. Получается, что турбулентный пограничный слой постоянно формируется и разрушается. Длинной пути формирования пограничного слоя является расстояние между соседними соприкасающимися элементами. Очевидно, что эта длина соизмерима с эквивалентным диаметром насадочных элементов. Для хаотичных насадок с номинальными размерами от 10 до 35 мм эквивалентный диаметр составляет от 6 до 22 мм (например, для колец Рашига). Такой пограничный слой на начальном участке течения характеризуется как псевдоламинарный, то есть ламинарный слой возмущен турбулентными пульсациями из внешнего потока, что увеличивает скорость переноса массы. Все вышеперечисленные обстоятельства не позволяют получить точное значение  $R_\delta$ . Приблизительно можно принять  $\delta \approx 0,5d_s$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчета числа Шервуда ( $Sh_3 = \beta d_s/D$ ) по выражению (12) с  $u^*$  (19),  $R_1$  (21) и  $R_\delta = 0,5d_s u^*/\nu$  удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными ( $\pm 15\%$ ) (рис. 1).

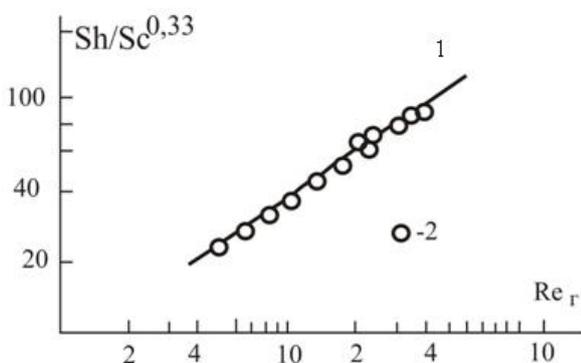


Рис. 1. Корреляция данных по массоотдаче в газовой фазе насадочных колонн: 1 – расчет по уравнению (12); 2 – эксперимент [1]

Fig. 1. Data correlation on mass transfer in the gas phase of packed columns: 1 – calculation on equation (12); 2 – experiment [1]

Из выражения (12) с динамической скоро-

стью (19) следует обобщенное выражение

$$\beta = A \left( \frac{\varepsilon v}{\rho} \right)^{0,25} Sc^{-2/3} = \frac{A}{\varepsilon_{св}} \left( \frac{\xi_0 W_0^3 a_v v}{8} \right)^{0,25} Sc^{-2/3}, \quad (22)$$

где численный коэффициент  $A$  является слабой функцией  $f=(R_1, R_\delta)$  и можно принять  $A \approx 0,175$ .

Выражение (22) запишем в критериальном виде:

$$Sh_3 = 0,175 Re_3^{0,75} Sc^{1/3} (\xi_0/2)^{0,25} \quad (23)$$

где  $Sh_3$  – число Шервуда для насадки.

На рис. 2 даны результаты расчета  $Sh_3 / Sc^{1/3}$  и сравнение с экспериментальными данными различных авторов при возгонке различных элементов зернистого слоя из нафталина.

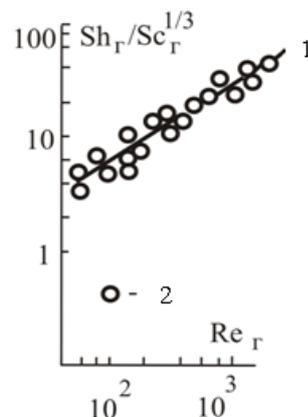


Рис. 2. Массоотдача в зернистом слое: 1 – расчет по уравнению (23); 2 – эксперимент [2] (возгонка нафталина)

Fig. 2. Mass transfer in the granular layer: 1 – calculation on equation (23); 2 – experiment [2] (sublimation of naphthalene)

Результаты расчета по выражению (23) также сравнивались с расчетом по критериальной зависимости вида [1,2]:

$$Sh_3 = A Re_3^m Sc^{1/3}, \quad (24)$$

где по данным Гильденблата  $A=0,407$ ,  $m=0,655$ ; по данным Аэрова и Умника  $A=0,395$ ,  $m=0,64$  и по данным Шулена  $A=0,45$ ,  $m=0,64$ .

Расхождение вычислений  $Sh_3$  по (23) и (24) в пределах погрешности эксперимента ( $\pm 15\%$ ) для шаров и колец Рашига.

Выражение (23) проверено при  $50 \leq Re_3 \leq 4000$  и  $0,5 \leq \varepsilon_{св} \leq 0,9$  и его можно рекомендовать для инженерных расчетов массоотдачи в сухих насадочных и зернистых слоях.

#### ВЫВОДЫ

На основе применения двухслойной модели пограничного слоя Прандтля получены выражения для расчета средних значений коэффициентов переноса импульса и массоотдачи. Выполнена проверка полученных уравнений для плоского пограничного слоя. Показан пример расчета числа Шервуда в каналах с неупорядоченной насадкой и

согласование с экспериментальными данными. Определение параметров пограничного слоя выполняется с использованием средней объемной скоростью диссипации энергии и относительных потоков импульса. Выполнено обобщение полученной математической модели массоотдачи в насадочных и зернистых слоях в виде универсального критериального выражения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Рамм В.М.** Абсорбция газов. М.: Химия. 1976. 655 с.; **Ramm V.M.** Absorption of gases. M.: Khimia. 1976. 655 p. (in Russian).
2. **Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А.** Аппараты со стационарным зернистым слоем. Л.: Химия. 1979. 176 с.; **Aerov M.E., Todes O.M., Narinskiy D.A.** Apparatuses with the stationary granular bed. L.: Khimia. 1979. 176 p. (in Russian).
3. **Лаптев А.Г.** Модели пограничного слоя и расчет тепло-массовых процессов. Казань: Изд-во Казанск. ун-та. 2007. 500 с.; **Laptev A.G.** Boundary layer models and calculation of heat and mass transfer processes. Kazan: Kazan University Press. 2007. 500 p. (in Russian).
4. **Дьяконов С.Г., Елизаров В.И., Лаптев А.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 8. С. 3-13; **Dyakonov S.G., Elizarov V.I., Laptev A.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1991. V. 34. N 8. P. 3-13. (in Russian).
5. **Лаптев А.Г., Николаев Н.А., Башаров М.М.** Методы интенсификации и моделирования тепло-массообменных процессов. М.: Теплотехник. 2011. 287с.; **Laptev A.G., Nikolaev N.A., Basharov M.M.** Methods of intensification and modeling heat and mass transfer processes. M.: Teplotekhnik. 2011. 287 p. (in Russian).
6. **Шлихтинг Г.** Теория пограничного слоя. М.: Наука. 1974. 712 с. **Shlikhting G.** Boundary layer theory. M.: Nauka. 1974. 712 p. (in Russian).
7. **Лаптев А.Г., Фарахов М.И.** // Хим. пром. 2008. № 3. С. 156-162; **Laptev A.G., Farakhov M.I.** // Khimicheskaya promyshlennost'. 2008. N 3. P. 156-162 (in Russian).
8. **Соколов В.Н., Доманский И.В.** Газожидкостные реакторы. Л.: Машиностроение. 1976. 216 с. **Sokolov V.N., Domanskiy I.V.** Gas-liquid reactors. L.: Mashinostroenie. 1976. 216 p. (in Russian).
9. **Лаптев А.Г., Фарахов М.И., Минеев Н.Г.** Основы расчета и модернизация тепло-массообменных установок в нефтехимии. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т. 2010; **Laptev A.G., Farakhov M.I., Mineev N.G.** Fundamentals of calculation and modernization of heat and mass transfer units in petrochemistry. Kazan: Kazan State Power Engineering University Press. 2010. (in Russian).

УДК 621.762.212.002.

**А.Ю. Донченко, Ю.Г. Гоголев**

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЪЕМНОЙ ДЕСУБЛИМАЦИИ В АППАРАТАХ С ОСЕВЫМ ВВОДОМ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: donia\_1988@mail.ru, yurij.gogolev@yandex.ru

*В настоящей статье предлагается математическая модель десублимационного процесса, предназначенного для получения ультра- и мелкодисперсных материалов в аппарате объемного типа. В результате моделирования анализируется влияние отдельных факторов на ход процесса и даются предложения по рациональной организации десублимации при получении необходимого продукта.*

**Ключевые слова:** десублимация, мелкодисперсные материалы, гетерогенное зародышеобразование, пересыщение

Десублимация в объеме является одним из самых простых методов, применяемых в настоящее время для выделения веществ из газовой фазы. Представляет интерес использование десублимационной технологии для получения мелкодисперсных порошковых материалов. Принципиально следует различать два варианта десублима-

ционных процессов; в первом случае десублимат образуется в объеме, во втором – на охлаждаемой поверхности. Имеющееся многообразие конструктивного оформления десублиматоров, как правило, подтверждает эту классификацию. Другой важной особенностью проведения десублимационных процессов и, соответственно, аппаратурно-

го оформления является давление в аппарате. При использовании десублимации на поверхности целесообразно иметь аппаратуру, работающую под вакуумом. В этом случае достигается экономия энергии, затрачиваемой для получения пара вещества. С целью ускорения процесса, для улучшения транспортировки пара к охлаждаемой поверхности, возможно использование газа-носителя в заданных количествах [1]. Проведение процессов под атмосферным давлением упрощает конструктивное оформление аппаратуры и является традиционным при получении порошков, реализуемом в системе пар – твердые частицы. В работе [1] показано, что проведение процесса десублимации непосредственно в объеме десублиматора, а не на его поверхности, позволяет получать мелкодисперсные порошки и исключить стадию отделения порошка от поверхности десублимации.

Изучение процесса десублимации производилось в аппарате объемного типа цилиндрической формы диаметром 80 мм и высотой 0.7 м. В качестве модельного вещества использовалась бензойная кислота. При работе в сублиматор через реометр подавался воздух. Производился разогрев нихромовой спирали сублиматора до рабочей температуры, которая поддерживалась с помощью реле и потенциометра. Происходило испарение находящегося в сублиматоре компонента. Образовавшаяся паровоздушная смесь поступала в десублиматор в соответствии с принятой схемой ввода по центру аппарата. Осуществление десублимации в объеме достигалось охлаждением пара десублимируемого вещества путем смешения его с равномерно распределенным потоком холодного очищенного воздуха, подаваемого под распределительную решетку десублиматора. Далее с потоком воздуха готовый продукт поступал на отделение в рукавный фильтр. Для удобства измерений на оптическом микроскопе размер экспериментальных частиц был выбран в диапазоне от 10 до 50 мкм. Процесс проводился при оптимальной скорости потока 0,055 м/с для получения требуемого размера частиц в аппарате с принятыми габаритными размерами и температуре охлаждающего агента 20°C. Отбор проб мелкодисперсных десублимированных частиц осуществлялся на стеклянные пластинки. Положение пластинок в десублиматоре во время отбора проб строго контролировалось и позволяло оценить высоту и диаметральное расположение точки отбора пробы. Время отбора проб на пластинки определялось опытным путем и составляло, в зависимости от интенсивности процесса десублимации, от 30 секунд до 1 минуты. Далее производилось фотографирование стеклянных пластинок, с находящими-

ся на них продукционными частицами на оптическом микроскопе. Поскольку пластинки имели разметку по длине, при фотографировании можно было легко привязать фотографию к определенной точке пространства десублиматора. Далее определялся размер частиц замером отдельных представителей на фотографии с последующим усреднением.

Описание процесса десублимации в объеме является непростой задачей, осложненной необходимостью учитывать процесс образования зародышей, укрупнения этих зародышей за счет роста в парогазовом потоке и движение частиц вдоль аппарата в зависимости от реальной гидродинамической обстановки. Вследствие проведения десублимации при малых числах Рейнольдса, соответствующих ламинарному режиму, процессами агломерации и разрушения частиц пренебрегли.

Математическая модель десублимационного процесса, предназначенного для получения мелкодисперсных материалов в аппарате объемного типа, записанная в общем виде, приведена в работе [5]. Применительно к аппаратной схеме, в которой подача пара сублимированного вещества производится в потоке с газом-носителем, были сделаны допущения, упрощающие математическое описание и его решение. Приняли, что эффективные коэффициенты осевой и радиальной диффузии постоянны в расчетном объеме аппарата, а перемещение зародышей и растущих частиц происходит только за счет конвективного переноса с газовым потоком. Скоростью относительного перемещения частиц и газового потока, вследствие малого размера образующихся частиц, пренебрегли. В этом случае математическая модель запишется в виде системы уравнений (1-3).

$$-\frac{W}{H} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{D_x}{H^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{D_r}{R^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) - K \approx f(C) = 0; \quad (1)$$

$$-C_p \rho \frac{W}{H} \frac{\partial t}{\partial x} + \frac{\lambda_x}{H^2} \frac{d^2 t}{dx^2} + \frac{\lambda_r}{R^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right) + Q [K \approx f(C)] = 0; \quad (2)$$

$$-\frac{W^T}{H} \frac{\partial \rho_T}{\partial x} + K \approx f(C) = 0; \quad (3)$$

С граничными условиями:

$$W(C - C^0) = \frac{D_x}{H} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0}; 0 \leq r \leq 1; C^0 = f(r); \quad (4)$$

$$W(t - t_H) = \frac{\lambda_x}{C_p \rho H} \frac{\partial t}{\partial x} \Big|_{x=0}; 0 \leq r \leq 1; t_H = f(r); \quad (5)$$

$$\rho_T = 0 \Big|_{x=0}; 0 \leq r \leq 1; \quad (6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial t}{\partial x} = \frac{\partial \rho_T}{\partial x} = 0 \Big|_{x=1}; 0 \leq r \leq 1; \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial t}{\partial r} = \frac{\partial \rho_T}{\partial r} = 0 \Big|_{r=0}; 0 \leq x \leq 1; \quad (8)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial \rho_T}{\partial r} = 0 \Big|_{r=1}; 0 \leq x \leq 1; \quad (9)$$

$$t_x - t = \frac{\lambda_r}{k_T R_0} \frac{\partial t}{\partial r} \Big|_{r=1}; 0 \leq x \leq 1; \quad (10)$$

где  $C$  – концентрация пара, кг/м<sup>3</sup>;  $t$  – температура газа в аппарате, К;  $D_x, D_r$  – эффективные коэффициенты продольной и радиальной диффузии соответственно, м<sup>2</sup>/с;  $\lambda_x, \lambda_r$  – эффективные коэффициенты продольной и радиальной теплопроводности, Вт/м·К;  $\rho$  – плотность парогазовой смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $C_p$  – теплоемкость парогазовой смеси, Дж/кг·К;  $x$  – продольный размер, б/р величина;  $r$  – текущий радиус аппарата, б/р величина;  $R$  – радиус аппарата, м;  $H$  – расчетная высота аппарата, м;  $K \sim f(C)$  – масса десублимированного продукта, кг/м<sup>3</sup>·с;  $Q[K \sim f(C)]$  – количество тепла, выделившегося в результате десублимации, Вт/м<sup>3</sup>;  $k_m$  – коэффициент теплопередачи, Вт/м<sup>2</sup>·К;  $t_x$  – температура окружающего воздуха, К;  $t_H$  – температура газа и пара до входа в аппарат,  $t_H \sim f(x)$ , К;  $n_T$  – число частиц твердой фазы, образовавшихся в результате десублимации,  $d_T$  – размер частиц твердой фазы, образовавшихся в результате десублимации;  $W^T$  – осевая скорость перемещения частиц, м/с.

Кинетика десублимационного процесса, в общем виде представленная в уравнении (1) выражением  $K \sim f(C)$ , определяется двумя процессами: скоростью образования зародышей твердой фазы и ростом образовавшихся частиц. Скорость гетерогенного зародышеобразования определяли по уравнению (16), аналогу уравнения Френкеля [3,4].

$$J_{GET} = Ke^{-A}; \quad (11)$$

где  $K$  – кинетический множитель.

$$K = 10^{26} \frac{\alpha}{\rho} \left( \frac{P}{T} \right)^2 (M\sigma)^{\frac{1}{2}}; \quad (12)$$

где  $P$  – парциальное давление пара, Н/м<sup>2</sup>.

Значение постоянной  $A$  в уравнении (11) можно определить по уравнению (13):

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 M^2 b_{GET}}{3k\rho^2 R_T^2 T^2 \ln^2 S}; \quad (13)$$

где  $R_T$  – газовая постоянная, Дж/К·моль;  $M$  – молекулярная масса, кг/моль;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на поверхности зародыша, Н/м;  $k$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $\rho$  – плотность твердой фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура газа, К;  $\alpha$  – степень конденсации (принимается  $\alpha=1$ );  $S$  – пересыщение пара, определяемое по выражению (14).

$$S = \frac{P}{P_\infty} = \frac{P_0 V_0 T C_T}{T_0 M} \frac{1}{10^{\left(\frac{A-B}{T}\right)}} \quad (14)$$

Здесь  $P$  – парциальное давление пара;  $P_\infty$  – равновесное давление пара над плоской поверхностью, Н/м<sup>2</sup>.  $C_T$  – концентрация вещества. Для бензойной кислоты  $A = 11,956$ ;  $B = 4409$  [4].

Критический размер зародыша определялся из уравнения Гиббса – Томсона [3, 4]:

$$r_{KP} = \frac{2\sigma M}{R_T \rho \ln S} \quad (15)$$

Переход от гомогенного зародышеобразования к гетерогенному выполнен с помощью константы  $b_{GET}$ , получающейся из выражения (16) [2].

$$\ln \tau = \frac{4\pi}{3} \frac{v^2 \sigma^3 b}{k^3 T^3 \ln^2(P/P_\infty)} + B, \quad (16)$$

где  $B = \text{const}$ ;  $v$  – объем молекулы вещества;  $\tau$  – индукционный период процесса кристаллизации. Методика определения индукционного периода приведена в работе [2].

Линейную скорость роста образовавшихся зародышей определяли из эмпирического соотношения (17):

$$U(S) = \frac{S-1}{a+AS}; \quad (17)$$

здесь  $a$  и  $A$  – константы, зависящие от свойств вещества.

Массовая скорость зародышеобразования рассчитывалась по уравнению (18) с учетом (11), (15).

$$G_{GET} = J_{GET} \frac{4}{3} \pi (r_{KP})^2 \rho^T. \quad (18)$$

Массовая скорость роста образовавшихся зародышей определялась после подсчета суммарной поверхности твердой фазы в расчетной точке реакционного пространства с использованием соотношения (17).

Согласно соотношению (19), при рассмотрении одного вещества справедливо уравнение (20), на основании которого производилась численная оценка коэффициентов теплопроводности в осевом и радиальном направлении.

$$\lambda = DC_V \rho, \quad (19)$$

где  $C_V$  – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме,  $\rho$  – плотность газа.

$$\lambda_{x,r} = \lambda(D_{x,r} / D). \quad (20)$$

Здесь  $\lambda$  и  $D$  – коэффициенты теплопроводности и диффузии, взятые по литературным данным. Значение эффективных коэффициентов диффузии в осевом и радиальном направлениях определено экспериментально. Эти данные приведены в работе [5].

Математическая модель (1–3) с граничными условиями (4–10) решается с использованием численных методов.

На рис. 1. приведена зависимость среднего размера частиц от радиуса аппарата, полученная из эксперимента и расчета. Средний размер определялся как средневзвешенный по числу частиц для рассматриваемой точки пространства. Средняя относительная погрешность между расчетными и экспериментальными данными составляет 20%.

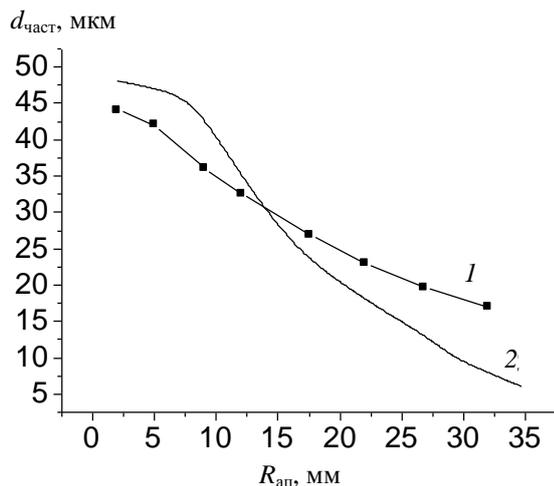


Рис. 1. Средний размер частиц по радиусу аппарата: 1 – экспериментальные данные; 2 – расчетные данные;  $H = 0.68$  м;  $Re = 290$ ;  $K_T = 0.53$  Вт/(м<sup>2</sup> К);  $D_x = 0.6 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/с;  $D_r = 0.21 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с;  $\lambda_x = 1.15$  Вт/(м К);  $\lambda_r = 0.09$  Вт/(м К);  $b_{зем} = 0.027$ ;  $a = 4.5 \cdot 10^7$  м/с;  $A = 0$

Fig. 1. The average particle size on the radius of the apparatus: 1 - experimental data, 2 - calculated data;  $H = 0.68$  m;  $Re = 290$ ;  $K_T = 0.53$  W/(m<sup>2</sup> K);  $D_x = 0.6 \cdot 10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s;  $D_r = 0.21 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s;  $\lambda_x = 1.15$  W/(m K);  $\lambda_r = 0.09$  W/(m K);  $b_{зем} = 0.027$ ;  $a = 4.5 \cdot 10^7$  m/s;  $A = 0$

Моделирование десублимационного процесса на ЭВМ продемонстрировало, что гранулометрический состав получаемых частиц в существенной мере зависит от температурных условий в десублиматоре. При меньших температурах охлаждающего агента создается большее пересыщение, в результате чего зарождается большое количество мелких центров кристаллизации, образующихся быстрее, чем при более высоких температурах. В условиях избыточной подачи пара десублимируемого вещества частицы, которые зарождаются быстрее, успевают достигнуть относительно больших размеров к выходу из аппарата, что подтверждается рис. 2, на котором представлена расчетная зависимость размеров образующихся частиц от температуры охлаждающего газа при избыточной концентрации десублимируемого вещества. Но в условиях «недостатка» пара на определенном уровне рост частиц прекращается,

таким образом можно получить и наноразмерные частицы.

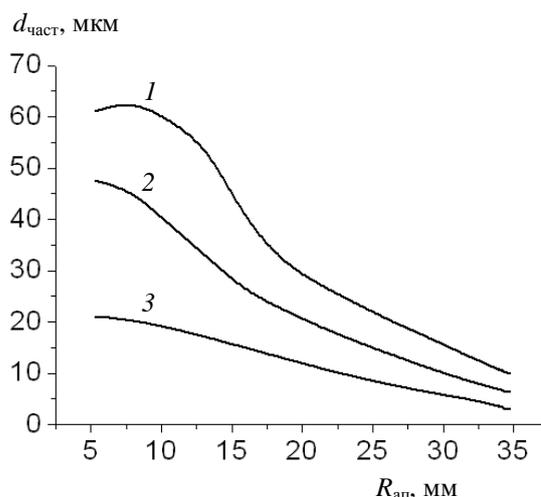


Рис. 2. Влияние температуры охлаждающего воздуха на средний размер частиц: 1 – при 10°C; 2 – при 20°C; 3 – при 30°C;  $H = 0.68$  м;  $Re = 290$ ;  $K_T = 0.53$  Вт/(м<sup>2</sup> К);  $D_x = 0.6 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/с;  $D_r = 0.21 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с;  $\lambda_x = 1.15$  Вт/(м К);  $\lambda_r = 0.09$  Вт/(м К);  $b_{зем} = 0.027$ ;  $a = 4.5 \cdot 10^7$  м/с;  $A = 0$

Fig. 2. The effect of temperature of cooling air on the particle average size: 1 – 10°C; 2 – 20°C; 3 – 30°C,  $H = 0.68$  m;  $Re = 290$ ;  $K_T = 0.53$  W/(m<sup>2</sup> K);  $D_x = 0.6 \cdot 10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s;  $D_r = 0.21 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s;  $\lambda_x = 1.15$  W/(m K);  $\lambda_r = 0.09$  W/(m K);  $b_{зем} = 0.027$ ;  $a = 4.5 \cdot 10^7$  m/s;  $A = 0$

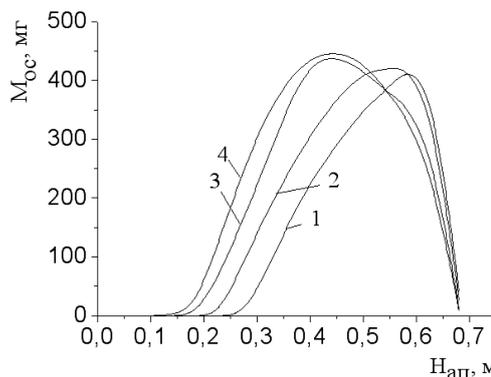


Рис. 3. Влияние условий теплообмена через стенку аппарата на массу оседающего на ней вещества: 1 –  $K_T = 0.25$  Вт/(м<sup>2</sup> К); 2 –  $K_T = 1.25$  Вт/(м<sup>2</sup> К); 3 –  $K_T = 1.75$  Вт/(м<sup>2</sup> К); 4 –  $K_T = 2.75$  Вт/(м<sup>2</sup> К);  $H = 0.68$  м;  $Re = 290$ ;  $D_x = 0.6 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/с;  $D_r = 0.21 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с;  $\lambda_x = 1.15$  Вт/(м К);  $\lambda_r = 0.09$  Вт/(м К);  $b_{зем} = 0.027$ ;  $a = 4.5 \cdot 10^7$  м/с;  $A = 0$

Fig. 3. Effect of conditions of heat exchange through the wall of device on the mass of deposited substance: 1 –  $K_T = 0.25$  W/(m<sup>2</sup> K); 2 –  $K_T = 1.25$  W/(m<sup>2</sup> K); 3 –  $K_T = 1.75$  W/(m<sup>2</sup> K); 4 –  $K_T = 2.75$  W/(m<sup>2</sup> K),  $H = 0.68$  m,  $Re = 290$ ,  $D_x = 0.6 \cdot 10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s;  $D_r = 0.21 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s;  $\lambda_x = 1.15$  W/(m K);  $\lambda_r = 0.09$  W/(m K);  $b_{зем} = 0.027$ ;  $a = 4.5 \cdot 10^7$  m/s;  $A = 0$

В условиях работы аппарата в промышленности неизбежным является отложение продукта на стенке аппарата. Приведенный выше рис. 3. иллюстрирует влияние условий теплообмена через стенку на величину отложений. Он характеризует работу промышленного десублиматора, в котором

величина образующегося осадка на стенках определяется длительностью непрерывной работы. Анализируя приведенные графики можно сделать вывод, что, если не предпринять специальных технических решений, налипание продукта на стенках аппарата всегда будет иметь место. Решение по устранению данной проблемы предложено в патенте [6]. Характерные пики на рис. 3. определяются постепенным переносом вещества от центра аппарата за счет радиальной диффузии и уменьшением его концентрации на верхних слоях вследствие кристаллизации.

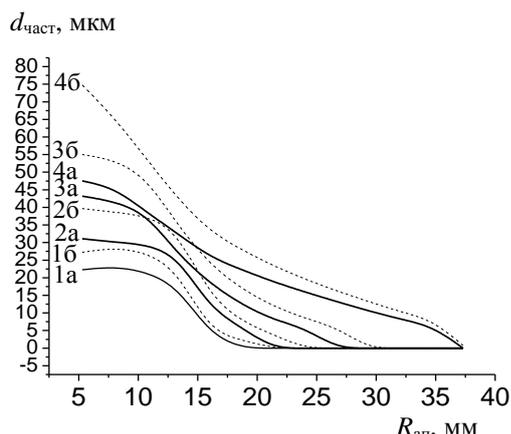


Рис. 4. Влияние концентрации вводимого вещества на средний размер частиц по радиусу аппарата на 4-х уровнях высоты десублиматора: 1а, 2а, 3а, 4а – при  $C^0 = 0.22 \text{ кг/м}^3$  на уровнях  $H_{сл}$ : 0,1 м, 0,3 м, 0,5 м, 0,68 м соответственно; 1б, 2б, 3б, 4б – при  $C^0 = 0.28 \text{ кг/м}^3$  на уровнях  $H_{сл}$ : 0,1 м, 0,3 м, 0,5 м, 0,68 м соответственно,  $Re = 290$ ;  $K_T = 0.53 \text{ Вт/(м}^2 \text{ К)}$ ;  $D_x = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $D_r = 0.21 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $\lambda_x = 1.15 \text{ Вт/(м К)}$ ;  $\lambda_r = 0.09 \text{ Вт/(м К)}$ ;  $b_{зем} = 0.027$ ;  $a = 4.5 \cdot 10^7 \text{ м/с}$ ;  $A = 0$

Fig. 4. The influence of concentration of input substance on the particle average size along the device radius on the 4 levels of height of desublimator: 1a, 2a, 3a, 4a - at  $C^0 = 0.22 \text{ kg/m}^3$  at levels  $H_{сл}$ : 0.1 m, 0.3 m, 0.5 m, 0.68 m, respectively, 1b, 2b, 3b, 4b - with  $C^0 = 0.28 \text{ kg/m}^3$  at levels  $H_{сл}$ : 0.1 m, 0.3 m, 0.5 m, 0.68 m, respectively,  $Re = 290$ ,  $K_T = 0.53 \text{ Wt/m}^2\text{K}$ ,  $D_x = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $D_r = 0.21 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $\lambda_x = 1.15 \text{ W/(m K)}$ ;  $\lambda_r = 0.09 \text{ W/(m K)}$ ;  $b_{зем} = 0.027$ ;  $a = 4.5 \cdot 10^7 \text{ m/s}$ ;  $A = 0$

На рис. 4. приведены зависимости среднего размера частиц от радиуса аппарата на четырех уровнях высоты десублиматора, при начальных концентрациях вещества на входе в аппарат  $C_0 = 0.22 \text{ кг/м}^3$  и  $C_0 = 0.28 \text{ кг/м}^3$ . Частицы наибольшего среднего размера получают в центре аппарата, поскольку здесь создаются лучшие условия для их роста, независимо от количества вводимого компонента применительно к случаю осевого вво-

да вещества. Возле стенки наблюдается уменьшение размера образующихся частиц, что может быть объяснено как определенным недостатком пара, обусловленным его переносом от центральной зоны аппарата для принятой схемы ввода, так и влиянием холодной стенки, увеличивающей пересыщение при равных условиях подвода пара десублимируемого вещества. Выравнивания гранулометрического состава десублимируемого вещества по диаметру аппарата можно добиться, используя в производстве оборудование обеспечивающее ввод вещества по аналогии со схемой, приведенной в патенте [7].

Предоставленная математическая модель позволила адекватно описать процесс десублимации, что подтверждается комплексной характеристикой расчетного среднего размера частиц приведенного на рис. 1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Фришберг И.В.** Газофазный метод получения порошков. М.: Наука. 1978. 224 с.; **Frishberg I.V.** The gas-phase method of powders obtaining. М.: Nauka. 1978. 224 p. (in Russian).
2. **Клочина Л.И., Наумова Т.Н., Булатов С.Н., Лефедов А.И.** // ЖФХ. 1976. № 1. С. 2913-2916; **Klochina L.I., Naumova T.N., Bulatov S.N., Lefedov A.I.** // Zhurn. Phys. Khimii. 1976. N 1. P. 2913-2916 (in Russian).
3. **Амелин А.Г.** Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия. 1966. 294 с.; **Amelin A.G.** Theoretical foundations of fog formation at the condensation of steam. М.: Khimiya. 1966. 294 p. (in Russian).
4. **Куок Ч.Б., Шляхтов В.Г., Блиничев В.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. Вып. 4. С. 108-113; **Kuok Ch.B., Shlyakhtov V.G., Blinichev V.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1992. V. 35. N 4. P. 108-113 (in Russian).
5. **Гоголев Ю.Г., Коновалов В.Б., Голубев В.В.** Гидродинамика, тепло - и массообмен в зернистых средах: Межвуз. сб. Иваново. ИХТИ. 1985. С. 57-60; **Gogolev Yu.G., Kononov V.B., Golubev V.V.** Hydrodynamic, heat and mass-exchange in granulated media. Inter University collection. Ivanovo. IKhTI. 1985. P. 57-60. (in Russian).
6. **Донченко А.Ю., Гоголев Ю.Г., Блиничев В.Н., Касицын А.В.** Патент РФ № 2426576. 2011; **Donchenko A.Yu., Gogolev Yu.G., Blinichev V.N., Kasitsyn A.V.** RF Patent N 2426576. 2011 (in Russian).
7. **Гоголев Ю.Г., Блиничев В.Н.** Патент РФ № 2368414. 2009; **Gogolev Yu.G., Blinichev V.N.** RF Patent N 2368414. 2009 (in Russian).

А.Г. Лаптев, М.М. Башаров

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ВИХРЕВЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

(Казанский государственный энергетический университет)  
e-mail: tvt\_kgeu@mail.ru

*На основе использования теории турбулентной миграции частиц и уравнения массопереноса получены выражения для расчета эффективности очистки газов вихревыми элементами. Представлены результаты расчета эффективности сепарации дисперсной фазы и сделаны выводы о вариантах использования вихревых аппаратов.*

**Ключевые слова:** аэрозоли, турбулентная миграция, вихревые аппараты, газоочистка, расчет эффективности

### ВВЕДЕНИЕ

При работе различных промышленных установок и тепломассообменных аппаратов часто наблюдается брызгоунос капель жидкости, что негативно сказывается на эффективности проводимых процессов. Кроме этого, актуальной задачей является очистка природных газов от капельной влаги и механических загрязнений.

Для снижения брызгоуноса в аппаратах и очистки газов от дисперсной среды перед подачей в трубопроводы используют различные технические решения. Например, такие, как установка сетчатых демистеров, жалюзийных каплеотбойников, сепарационных насадок, вихревых контактных устройств и т.д.

Основной задачей при выборе конструкций газосепарирующих устройств для заданных условий проведения процесса является достоверный расчет эффективности сепарации дисперсной фазы. Известны различные подходы к составлению математических моделей очистки газов. В работе [1] в зависимости от механизмов сепарации они классифицируются следующим образом:

- свободно-инерционные, в основу которых положена концепция свободного инерционного выброса частиц из пристенных турбулентных вихрей;

- конвективно-инерционные, которые связывают процесс осаждения с инерционными эффектами при вторжении крупномасштабных вихрей в пограничный слой;

- подъемно-миграционные, связывающие осаждение с их подъемной миграцией и инертностью;

- эффективно-диффузионные, исходящие из предположения, что в пристенной области коэффициент турбулентной диффузии частиц выше, чем газа за счет инертности;

- турбулентно-миграционные, в которых учитывается турбулентная миграция частиц к стенке канала как следствие градиента амплитуды пульсационной поперечной составляющей скорости газа.

### ВЕРОЯТНОСТНО-СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ (ТЕОРИЯ МИГРАЦИОННОГО ПЕРЕНОСА)

Для моделирования очистки газов от мелкой дисперсной фазы, в частности аэрозолей, наиболее часто используется вероятностно-стохастическая модель с привлечением теории турбулентной миграции частиц [1-3]. В этой модели предполагается, что аэрозольные частицы, перемещаясь по потоку, на том или ином этапе своего движения достигают пристеночной области и, когда расстояние до стенки становится равным их радиусу, касаются ее и осаждаются на ней.

Мерой интенсивности осаждения частиц из турбулентного потока газа на стенках является так называемая скорость турбулентного осаждения частиц, под которой подразумевается количество частиц, осаждающихся из аэрозольного потока на единицу поверхности стенок за единицу времени, отнесенное к единичной концентрации частиц  $u_t = j/C_\infty$  где  $j$  – удельный поток частиц к стенке, кг/(м<sup>2</sup> с);  $C_\infty$  – средняя по поперечному сечению концентрация частиц, кг/м<sup>3</sup> [1]. В такой постановке уравнение массопереноса частиц с объемным источником массы в одномерной постановке для вертикального канала запишем в виде

$$u_{cp} \frac{dC}{dz} = \frac{d}{dz} \left( D_d \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \frac{jF}{V}, \quad (1)$$

где  $u_{cp}$  – средняя скорость газа в канале, м/с;  $z$  – вертикальная координата, м;  $D_d$  – коэффициент турбулентного переноса частиц, м<sup>2</sup>/с;  $F$  – площадь поверхности стенок в канале, м<sup>2</sup>;  $V$  – рабочий объем канала, м<sup>3</sup>.

При длине канала  $L$  значительно больше диаметра канала  $d$  ( $L \gg d$ ), можно пренебречь турбулентным переносом по вертикальной координате. Тогда переходя к конечным разностям уравнение (1) получит вид модели идеального вытеснения

$$u_{cp} \frac{C_{i-1} - C_i}{\Delta z_i} = \frac{Fu_t C_i}{V}, \quad (2)$$

где  $i = 1, 2, \dots, n$ ,  $n$  – число условных ячеек (шаг интегрирования);  $\Delta z$  – длина  $i$ -ой ячейки.

Из выражения (2) концентрация аэрозольных частиц в  $i$ -ой ячейке:

$$C_i = \frac{C_{i-1}}{1 + \frac{u_t a \Delta z_i}{u_{cp}}}, \quad (3)$$

где  $j = u_t C_i$ ;  $u_t a$  – объемный коэффициент переноса,  $c^{-1}$ ;  $a$  – удельная поверхность контакта,  $m^2/m^3$ .

Из решения уравнения (3) можно вычислить профиль концентрации частиц в канале.

Интегрирование уравнения (1) от  $z = 0$  до  $z = L$ , при  $z = 0$   $C = C_n$  и

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( D_d \frac{\partial C}{\partial z} \right) = 0$$

приводит к следующему выражению [1]:

$$\eta = \frac{C_n - C_k}{C_n} = 1 - \exp \left( -4 \frac{u_t L}{d_3 u_{cp}} \right), \quad (4)$$

где  $u_t$  – скорость турбулентной миграции частиц, м/с;  $d_3$  эквивалентный диаметр канала контактного элемента, м; (для трубы  $d_3 = d$ );  $C_n = C_k$  – начальная и конечная концентрация частиц,  $1/m^3$ ;  $L$  – длина канала, м.

Основной характеристикой в данном выражении является скорость турбулентной миграции частиц  $u_t$ , которая выражается через приведенную скорость в виде  $u_t^+ = u_t / u_*$ , где  $u_*$  – динамическая скорость трения, м/с ( $u_* = (\tau_w / \rho_g)^{1/2}$ ,  $\tau_w$  – касательное напряжение, Па;  $\rho_g$  – плотность газа,  $кг/м^3$ ).

Для расчета  $u_t^+$  используются различные эмпирические выражения.

В работах [1-3] приведены следующие формулы различных авторов:

1. Liu и Agarwal при  $\tau^+ < 10$   
 $u_t^+ = 6 \cdot 10^{-4} (\tau^+)^2$ , (5)

2. Mc Coy и Hanratty  
 $u_t^+ = 3,25 \cdot 10^{-4} (\tau^+)^2$  при  $\tau^+ \leq 22,9$ , (6)

- $u_t^+ = 0,17$  при  $\tau^+ > 22,9$ . (7)

3. Ужова и Медникова  
 $u_t^+ = 7,25 \cdot 10^{-4} k$  при  $k \leq 16,6$ , (8)

- $u_t^+ = 0,2$  при  $k > 16,6$ , (9)

$$\text{где } k = \left[ \frac{\tau_p u_*^2}{\nu_g} \cdot \left( 1 + \frac{\tau_p u_*}{0,05 d_3} \right)^{-1} \right]^2. \quad (10)$$

Безразмерное время релаксации записывается в виде

$$\tau^+ = \tau_p u_*^2 / \nu_g, \quad (11)$$

$\tau_p$  – время релаксации:

$$\tau_p = \frac{d_c^2 \rho_c}{18 \rho_g \nu_g}, \quad (12)$$

где  $d_c$  – диаметр частиц, м;  $\rho_c$  – плотность частиц,  $кг/м^3$ ;  $\nu_g$  – коэффициент кинематической вязкости газа,  $m^2/c$ .

Динамическую скорость  $u_*$  в данных выражениях для контактных устройств различных конструкций можно определить, используя различные подходы. Так, например, для цилиндрических каналов используется уравнение баланса сил:

$$\Delta p s = \tau_w F, \quad (13)$$

где  $\Delta p$  – перепад давления, Па;  $s$  – площадь поперечного сечения канала,  $m^2$ ;  $\tau_w$  – касательное напряжение, Па;  $F$  – площадь контакта газа со стенками канала,  $m^2$ .

Перепад давления учитывает наличие дисперсной фазы в газовом потоке и на стенке канала.

При использовании сепарационных элементов сложной геометрии записать уравнение баланса сил (13) затруднительно из-за наличия дополнительных местных сопротивлений. Тогда находит применение подход определения  $u_*$  с использованием средней скорости диссипируемой энергии. Так, например, для аппарата с нерегулярными насадочными элементами это уравнение имеет вид [3]:

$$u_* = 1,8 \left( \frac{\bar{\varepsilon} \nu_g}{\rho_g} \right)^{0,25}, \quad (14)$$

где  $\bar{\varepsilon}$  – средняя объемная скорость диссипации энергии,  $Вт/м^3$ .

Результаты расчета эффективности очистки газов от аэрозольных частиц с использованием вышеприведенных зависимостей удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [1-3].

Повышение эффективности газоочистки обеспечивается закруткой газового потока специальными завихрителями. Кроме повышения эффективности вихревые аппараты обеспечивают значительное повышение объемов очищаемых газов. Рассмотрим применение приведенной выше математической модели для трубок с ленточными завихрителями.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Для цилиндрических контактных устройств с закруткой газового потока ленточным завихрителем [2, 3] уравнение баланса сил (13) записывается в проекции на вертикальную ось канала

$$\Delta p s = \tau_w F \cos \theta, \quad (15)$$

где  $\theta$  - угол закрутки потока;  $\theta = \arctg(\pi d/h)$ ;  $h$  - шаг завихрителя, м;  $d$  - диаметр трубки, м.

Отсюда получим динамическую скорость ( $\tau_w = u_*^2 \rho_r$ ):

$$u_* = \sqrt{\frac{\Delta p s}{\rho_2 F \cos \theta}}, \quad (16)$$

Тогда для мелких капель с  $u_t^+$  по (6) получим безразмерную скорость:

$$u_t = 3,25 \cdot 10^{-4} u_*^4 \left( \frac{d_q^2 \rho_q}{18 v_r^2 \rho_r} \right)^2 = 3,25 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\Delta p \cdot s d_q^2 \rho_q}{18 v_r^2 \rho_r^2 F \cos \theta} \right)^2 \quad (17)$$

Отсюда скорость  $u_t$  равна:

$$u_t = 3,25 \cdot 10^{-4} (\Delta p s / \rho_r F \cos \theta)^{2,5} (d_q^2 \rho_q / 18 v_r^2 \rho_r)^2 \quad (18)$$

Из выражения (4) эффективность сепарации при  $\tau^+ \leq 22,9$  (мелкие капли):

$$\eta_t = 1 - \exp \left[ -1,3 \cdot 10^{-3} \frac{L}{d_3 u_{cp}} \left( \frac{\Delta p \cdot s}{\rho_r F \cos \theta} \right)^{2,5} \left( \frac{d_q^2 \rho_q}{18 v_r^2 \rho_r} \right)^2 \right] \quad (19)$$

При  $\tau^+ > 22,9$  из выражений (7) и (16) получим:

$$u_t = 0,17 u_* = 0,17 \sqrt{\frac{\Delta p \cdot s}{\rho_2 F \cos \theta}} \quad (20)$$

Тогда из (4) эффективность сепарации (крупные капли) равна:

$$\eta_t = 1 - \exp \left[ -0,68 \frac{L}{d_3 u_{cp}} \left( \frac{\Delta p \cdot s}{\rho_2 F \cos \theta} \right)^{0,5} \right] \quad (21)$$

По полученным выражениям (19) и (21) выполнен расчет эффективности осаждения капель воды из газового потока (воздуха) на закрученную пленку жидкости в цилиндрическом канале с ленточным завихрителем, а также в аналогичном канале без орошения. Результаты расчета даны в таблице. Перепад давления в канале получен экспериментально в работах Николаева Н.А. и др. [4].

Из представленных результатов видно влияние размера капель и скорости газа на эффективность сепарации мелких и крупных капель. В сухом (неорошаемом) канале эффективность сепарации очень низкая и в таком варианте вихревые контактные устройства могут использоваться в качестве первой ступени очистки газов, а также в различных комбинациях с другими элементами (насадками, сетками, фильтрами и т.д.). В орошаемом вихревом канале при восходящем или нисходящем прямотоке эффективность очистки значительно возрастает. Только при размере капель 1 мкм и менее эффективность при скорости газа менее 25 м/с составляет не более 70%. Поэтому для более глубокой очистки газов от мелкодисперсной фазы необходимо использование двух-трех ступеней с контактными вихревыми элементами или установка дополнительного фильтрационного оборудования.

На рис. 1 приведены расчетные и экспериментальные [1] профили концентрации частиц по длине канала. Частицы красителя уранита с  $d_q = 9$  мкм; диаметр трубы  $d = 15,75$  мм; скорость газа 18,1 м/с. Согласование расчетного и экспериментального профиля при осевом движении потока в пределах  $\pm 2-3\%$ . Из рисунка видно, что закрутка потока обеспечивает повышение эффективности газоочистки.

Таблица

Эффективности сепарации капель в канале с ленточным завихрителем  
Table. Separation efficiency of drops in a channel with tape swirler

$u_{cp}$ , м/с	Орошаемая						Сухая					
	$\Delta p$ , Па	Эффективность					$\Delta p$ , Па	Эффективность				
		Размер частиц, мкм						Размер частиц, мкм				
		1	2	10	20	50		1	2	10	20	50
10,48	1390	0,3	0,98	0,98	0,98	0,98	29,91	0,000024	0,00038	0,21	0,43	0,43
13,92	1500	0,27	0,95	0,95	0,95	0,95	49,08	0,000062	0,00099	0,42	0,42	0,42
18	2089	0,43	0,93	0,93	0,93	0,93	76,89	0,00015	0,0023	0,41	0,41	0,41
21,35	2500	0,53	0,92	0,92	0,92	0,92	103,6	0,00026	0,0042	0,4	0,4	0,4
24,1	3007	0,65	0,91	0,91	0,91	0,91	128,1	0,00039	0,0063	0,39	0,39	0,39
26,9	3459	0,74	0,9	0,9	0,9	0,9	155,2	0,00057	0,0091	0,39	0,39	0,39
31,1	4425	0,88	0,9	0,9	0,9	0,9	200,1	0,00093	0,015	0,38	0,38	0,38
32,9	4777	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	220,9	0,0011	0,018	0,38	0,38	0,38

Примечание: L=0,15 м; h=0,06 м;  $d_3=0,0168$  м  
Note: L=0.15 m; h=0.06 m  $d_3=0.0168$  m

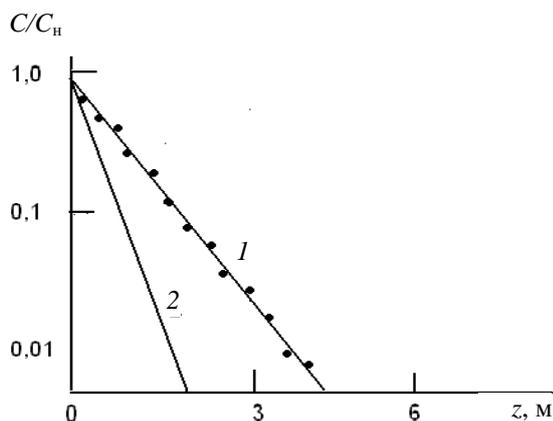


Рис. 1. Профиль концентрации частиц. Сплошная линия расчет по выражению (3): 1 – для осевого движения; 2 – для закрученного движения; точки – экспериментальные данные

Sehme G.A.  $C/C_H$  – в логарифмических координатах  
 Fig. 1. Concentration profile of particles. The solid line is calculation on the expression (3): 1 – for axial movement; 2 – for a swirling movement; points – experimental data

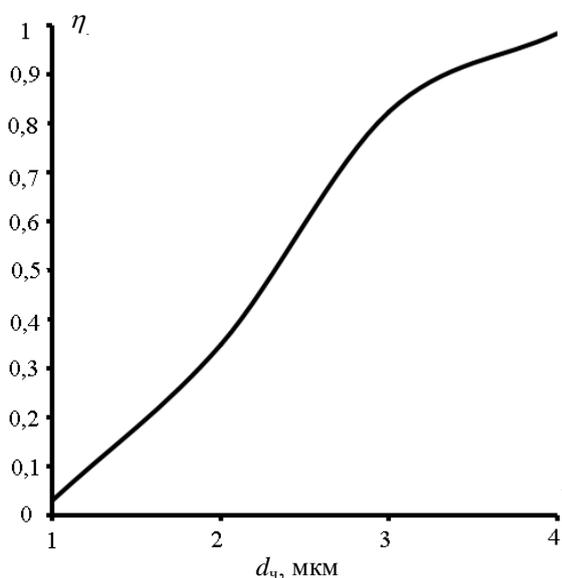


Рис. 2. Фракционная эффективность сепарации капель воды из природного газа. Скорость газа 35 м/с. Расчет по выражению (19)

Fig. 2. Separation fractional efficiency of water drops from natural gas. The gas velocity is 35 m/c. The calculation on the expression (19)

Приведенные уравнения математической модели использовались при расчете газосепараторов с вихревыми контактными устройствами по очистке природных и технологических газов от мелких капель. На рис. 2 приведена фракционная эффективность удаления аэрозольных частиц из природного газа сеноманской газоносной толщи, содержащего 5% влаги. На графике видно, что довольно высокая эффективность очистки наблюдается для частиц размером более 3 мкм. Внедрение газосепараторов на промышленных установках показало правильность расчетов и выбранных научно-технических решений [5, 6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Медников Е.П.** Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Энергия. 1980. 176 с.;  
**Mednikov E.P.** Turbulent transfer and aerosol precipitation. M.: Energiya. 1980. 176 p. (in Russian).
2. **Сугак Е.В., Войнов Н.А., Николаев Н.А.** Очистка газовых выбросов в аппаратах с интенсивными гидродинамическими режимами. Казань: РИЦ Школа. 1999. 224 с.;  
**Sugak E.V., Voynov N.A., Nikolaev N.A.** Purification of gas emissions in units with intensive hydrodynamic regimes. Kazan.: RITS Shkola. 1999. 224 p. (in Russian).
3. **Лаптев А.Г., Фарахов М.И.** Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т. 2006. 342 с.;  
**Laptev A.G., Farakhov M.I.** Heterogeneous systems separation in nozzle devices. Kazan.: KSPU. 2006. 342 p. (in Russian).
4. **Булкин В.А., Николаев Н.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. Вып. 6. С. 898-902;  
**Bulkin V.A., Nikolaev N.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1970. V. 13. N 6. P. 898-902 (in Russian).
5. **Минигулов Р.М., Лаптев А.Г., Тараскин М.М.** // Вестник Казан. гос. энерг. ун-та. 2009. № 3. С. 8-13;  
**Minigulov R.M., Laptev A.G., Taraskin M.M.** // Vestnik Kazan State Power University. 2009. N 3. P. 8-13 (in Russian).
6. **Башаров М.М., Тараскин М.М.** // Актуальные инженерные проблемы химических и нефтехимических производств и пути их решения: материалы Всероссийской научно-практической конференции. Нижнекамск: НХТИ. 2012. С. 83-85;  
**Basharov M.M., Taraskin M.M.** // Actual engineering problems of chemical and petrochemical plants and ways of their solutions. Proceedings of All-Russia Scientific-Practical Conference. Nizhnekamsk. NChTI. 2012. P. 883-85 (in Russian).

В.Е. Мизонов, И.А. Балагуров, В.А. Зайцев

## ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ В СЛОЖНОЙ ПЛОСКОЙ ОБЛАСТИ С ПЕРЕГОРОДКАМИ

(Ивановский государственный энергетический университет,  
Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: mizonov46@mail.ru

*Предложена ячеечная математическая модель для описания эволюции распределения концентрации при конвективной диффузии в сложной области с перегородками. Область представлена двумерной цепью Маркова, в которой переходные вероятности разделены на симметричные части, относящиеся к чистой диффузии, и несимметричную часть, относящуюся к конвективному переносу. Показано, как сложные границы области и различные перегородки могут быть учтены в матрице переходных вероятностей с использованием матрицы формы области на базе универсального вычислительно-го алгоритма. Приведен пример расчета эволюции распределения концентрации.*

**Ключевые слова:** конвективная диффузия, ячеечная модель, цепь Маркова, вектор состояния, распределение концентрации

Целью работы является построение простой, но информативной математической модели эволюции распределения содержания частиц при их конвективной диффузии в плоской области сложной конфигурации с перегородками. Эта модель базируется на дифференциальном уравнении двумерной конвективной диффузии, аналитическое решение которого для такой области сложно и громоздко, а иногда вообще невозможно. Среди численных методов, в конечном счете, всегда являющихся разновидностью метода сеток, можно выделить метод клеточных автоматов [1], но наиболее наглядной и доступной в инженерной практике, на наш взгляд, является ячеечная модель, использующая математический аппарат теории цепей Маркова (например, [2]). Развитие именно этой модели составляет содержание настоящей статьи.

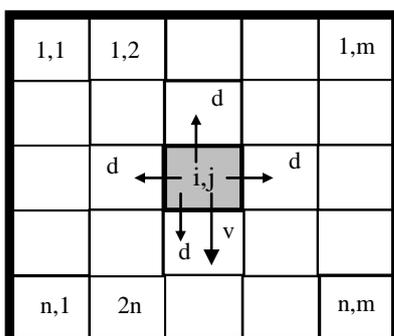


Рис. 1. Расчетная схема вспомогательной сетки ячеек  
Fig. 1. Design model of auxiliary grid of cells

Пусть имеется некоторая плоская область сложной конфигурации, в которой идет процесс

конвективной диффузии. Необходимо описать вокруг этой области вспомогательную прямоугольную область и разбить ее на сетку  $p \times m$  ячеек размерами  $\Delta x \times \Delta x$ . Эта вспомогательная область показана на рис. 1.

Текущее распределение содержания частиц диффундирующего вещества по ячейкам описывается матрицей состояния  $\mathbf{S}^m$  размером  $p \times m$ , где  $p$  – число строк,  $m$  – число столбцов в ней. Для выполнения расчетов эта матрица должна быть преобразована в вектор-столбец состояния  $\mathbf{S}$  размером  $(p \times m) \times 1$ , где ячейки пронумерованы последовательно по столбцам, а столбцы матрицы  $\mathbf{S}^m$  расположены последовательно друг под другом.

Эволюция состояния процесса описывается рекуррентным матричным равенством:

$$\mathbf{S}^{k+1} = \mathbf{P} \mathbf{S}^k, \quad (1)$$

которое связывает состояния, разделенные малым промежутком времени  $\Delta t$ , где  $k$  – номер временного перехода, а  $\mathbf{P}$  – матрица переходных вероятностей, являющаяся основным оператором модели. Эта матрица имеет размер  $(p \times m) \times (p \times m)$  и строится по следующему правилу. Каждый ее столбец относится к определенной ячейке. В этом столбце в строках с номерами ячеек, куда возможен переход из данной ячейки, размещены вероятности этих переходов. Схематично набор переходов одной из центральных ячеек и их вероятностей показан на рис.1, где считается, что конвективный перенос направлен только вниз (например, из-за действия силы тяжести). Из ячейки возможны изотропные симметричные переходы с вероятностями  $d$ , относящиеся к чистой изотропной диффузии, и несимметричные (конвективные) пере-

ходы с вероятностью  $v$ , относящиеся к вынужденной диффузии – конвективному переносу частиц. Связь этих вероятностей с физическими параметрами процесса заданы формулами  $d=D\Delta t/\Delta x^2$  и  $v=V\Delta t/\Delta x$ , где  $D$  – коэффициент диффузии,  $V$  – скорость конвективного переноса.

Элементы матрицы  $P$  для прямоугольной области без перегородок рассчитываются по следующим соотношениям:

вероятности переходов вверх – чистая диффузия с параметром  $d$

$$P(n(j-1)+i-1, n(j-1)+i)=d, \quad j=1:m, \quad i=2:n; \quad (2)$$

вероятности переходов вниз – диффузия с параметром  $d$  плюс конвекция с параметром  $v$

$P(n(j-1)+i+1, n(j-1)+i)=v(i,j)+d, \quad j=1:m, \quad i=1:n-1; \quad (3)$   
вероятности переходов влево – чистая диффузия с параметром  $d$

$$P(n(j-2)+i, n(j-1)+i)=d, \quad j=2:m, \quad i=1:n; \quad (4)$$

вероятности переходов вправо – чистая диффузия с параметром  $d$

$$P(n(j)+i, n(j-1)+i)=d, \quad j=1:m-1, \quad i=1:n; \quad (5)$$

вероятности остаться (главная диагональ матрицы)

$$P(u,u)=1-\sum(P(:,u)), \quad u=1:nm. \quad (6)$$

Учет реальной формы области и перегородок в ней может быть легко выполнен с помощью матрицы формы  $Fm$ , правило построения которой можно проиллюстрировать на примере области, показанной на рис.2 вверху слева. Матрица  $Fm$  это матрица размером  $p \times m$ , в которой белым ячейкам соответствуют элементы, равные 1, а темным

(не относящимся к реальной области) – элементы равные 0. На этой схеме нули будут приписаны элементам, относящимся к правому нижнему углу области, и элементам, относящимся к расположенной сверху перегородке. Затем матрица формы  $Fm$  должна быть преобразована в вектор формы  $F$  по такому же правилу, что и матрица состояния  $Sm$ .

Очевидно, что переходы в темные ячейки запрещены, что учитывается в уже построенной для прямоугольной области матрицы  $P$  следующим образом. В алгоритме ее построения следует обнулить все строки с номерами ячеек, в которые запрещены переходы, то есть между равенствами (5) и (6) разместить дополнительное условие:

если  $F(u)=0$ , то  $P(u,:)=0 \quad u=1:nm. \quad (7)$

Эволюция распределения содержания диффундирующего вещества по ячейкам легко визуализируется и ее можно наблюдать на мониторе. Пример такого моделирования показан на рис. 2, где начальное распределение вещества показано клетками с жирными контурами слева.

На начальном этапе поток диффундирующего вещества «не знает» о перегородке, и идет обычная диффузия с конвективным переносом, направленным вправо. Затем поток сталкивается с перегородкой и начинает обтекать ее снизу за счет поперечной диффузии. Позже поток сталкивается со скосом области и смещается вверх. На последнем графике показано асимптотическое распределение, локализованное в правой части области.

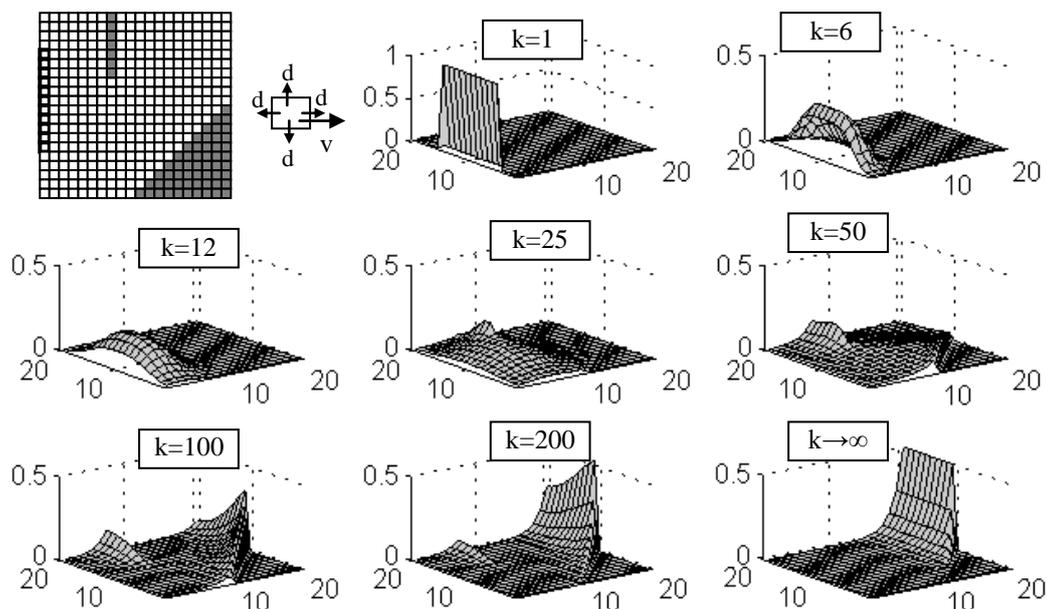


Рис. 2. Пример расчета эволюции распределения диффундирующего вещества  
Fig. 2. Example of calculation of evolution of diffusing substance distribution

Таким образом, предложенная модель позволяет на основе универсального вычислительного алгоритма рассчитывать эволюцию полей концентрации при конвективной диффузии в области любой конфигурации, легко задаваемой матрицей формы области, и использовать получаемые описания во многих отраслях химической технологии и смежных отраслей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-08-97528 р\_центр\_a.

Кафедра прикладной математики

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Бобков С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып.3. С.109-114;  
**Bobkov S.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 109-114 (in Russian).
2. **Болотов И.А., Мизонов В.Е., Зайцев В.А., Жуков П.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 97-99;  
**Bolotov I.A., Mizonov V.E., Zaiytsev V.A., Zhukov P.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 97-99 (in Russian).

УДК 539.219.2

**А.О. Каранец, М.Е. Соловьев**

### **ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ СОСТАВ-СВОЙСТВА ПРИ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

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

*Предложена методика расчета резинотехнических изделий с использованием модели состав-свойства резин на основе каучуков общего назначения и применения ее при автоматизированном проектировании резинотехнических амортизаторов. Разработанная методика реализована в составе программного комплекса для автоматизации проектирования резинотехнических изделий.*

**Ключевые слова:** автоматизация проектирования, резинотехнические амортизаторы, многочлены Лежандра, прогнозирование свойств

Традиционный способ расчетов резинотехнических изделий состоит в выборе подходящей модели для описания уравнения состояния полимера и использовании ее для аналитического или численного анализа напряженно-деформированного состояния изделия с целью оценки его упруго-деформационных характеристик и прочностного расчета [1, 2]. Однако в отсутствие моделей, связывающих параметры уравнения состояния с составом композиции, возможности такого подхода ограничены лишь задачами оптимизации формы и геометрических параметров изделия.

Целью настоящей работы явилось создание методики расчета РТИ с использованием модели состав-свойства резин на основе каучуков общего назначения и применения ее при автоматизированном проектировании резинотехнических амортизаторов. Данный тип резинотехнических изделий предназначен для уменьшения вибрационных нагрузок и широко применяется в автомобильной промышленности, сельскохозяйст-

венных отраслях и др. [3]. Основной эксплуатационной характеристикой амортизаторов является коэффициент виброизоляции, для вычисления которого необходимо знать нагрузочную характеристику виброизолятора и время релаксации, являющееся характеристикой вязкоупругих свойств резины [4]. Следовательно, модель «состав – свойства» должна представлять собой отображение множества параметров, характеризующих состав резины на множество параметров, описывающих уравнение состояния резины при однородном циклическом нагружении. Далее такую модель можно использовать при численном решении граничных задач механики сплошной среды для конкретного изделия. Предварительные исследования показали, что большинство уравнений состояния резин, используемых при нелинейном анализе квазистатических задач [5] не позволяют получить адекватных отображений «состав – свойства» по причине того, что параметры потенциалов, определяемых на основании эксперимен-

тальных кривых методом наименьших квадратов оказываются скоррелированными между собой. В этой связи, в качестве модели для описания деформационной кривой резины в настоящей работе принято разложение функций напряжение-деформация в ряд по ортогональным функциям, в качестве которых из соображений математического удобства выбраны многочлены Лежандра.

Установлено, что отрезок ряда многочленов Лежандра до девятой степени включительно позволяет с экспериментальной точностью современных силоизмерителей с аналого-цифровым преобразованием описать деформационную кривую резин на основе каучуков общего назначения вплоть до разрыва, а также при циклических режимах деформирования. Коэффициенты аппроксимации ортогонального многочлена не скоррелированы между собой, воспроизводятся при статистическом анализе и регулярным образом изменяются при изменении состава резин, а, следовательно, могут быть использованы при построении отображения «состав – свойства». В качестве такой модели был выбран набор эмпирических функций, связывающих переменные, характеризующие состав резины (дозировки ингредиентов) и скорость деформации с переменными, описывающими деформационные свойства резин (коэффициенты многочлена Лежандра). Вид функций был подобран исходя из экспериментального анализа зависимостей коэффициентов Лежандра от дозировок отдельных ингредиентов. Идентификация параметров моделей производилась путем обработки методом наименьших квадратов массива коэффициентов полиномов Лежандра, вычисленных аналогичным способом на основании деформационных кривых резин, различающихся типом и соотношением каучуков общего назначения и типом и дозировкой основных ингредиентов: вулканизирующей группы, технического углерода и мягчителя. С помощью полученных отображений можно вычислять деформационную кривую вплоть до разрушения при заданной скорости деформации для резин различных составов. На основе деформационной кривой можно рассчитывать параметры упруго-деформационных свойств, прочность и удельную работу деформации до разрушения для прогнозирования долговечности.

В качестве примера применения полученной модели ниже приведены рассчитанные зависимости влияния состава композиции (соотношения каучуков СКИ-3, СКМС-30АРКМ-15 и СКД) на удельную работу деформации до разрушения при одноосном растяжении (рис. 1). В составе смесей на 100 мас. ч. каучуков в тройной комбинации содержание СКИ-3 варьировалось в количествах

равных 40, 50 и 60 мас. ч., а содержание СКД и СКМС от 0 до 100% на оставшуюся долю (при 100% содержании СКД, содержание СКМС 0%, при 90% – 10% и т. д.). Содержание основных ингредиентов, также входящих в модель в виде параметров: сера природная – 2 мас. ч., технический углерод П-234 – 40 мас. ч., масло ЯП-1 – 15 мас. ч. Скорость деформации –  $0.0033 \text{ с}^{-1}$ . В качестве эмпирической функции, аппроксимирующей зависимость коэффициентов многочлена Лежандра деформационной кривой от содержания каучуков использовали уравнение регрессии в виде полинома второго порядка.

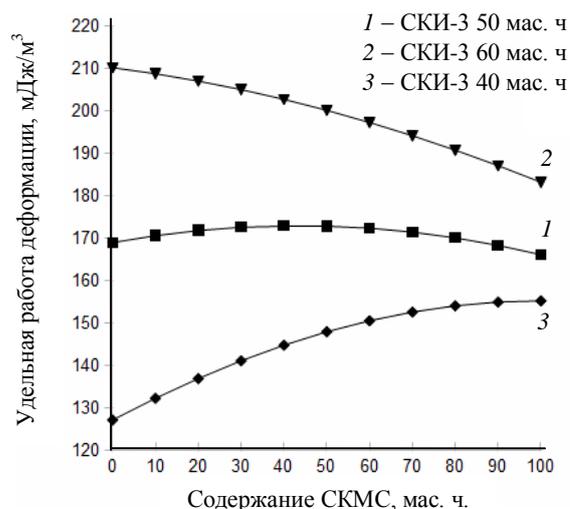


Рис. 1. Влияние содержания СКИ-3 и соотношения СКМС/СКД на удельную работу деформации до разрушения резин

Fig. 1. Effect of SKI-3 content and the ratio of SKMS / SKD on the specific work of deformation upto destruction of rubbers

Как видно из рис. 1, с увеличением содержания СКМС в составе композиции удельная работа деформации до разрушения резин проходит через максимум, что объясняется влиянием двух факторов. С одной стороны, данный каучук является наименее гибкоцепным из всех трех, использовавшихся в композиции и резины с его применением имеют наибольший релаксационный модуль упругости, с другой стороны, этот каучук характеризуется меньшей скоростью вулканизации и при большом его содержании в смеси требуется корректировка содержания вулканизирующего агента и времени вулканизации, которая в данном расчете не производилась. С увеличением содержания СКИ-3 работа деформации до разрушения повышается, при этом максимум на зависимостях от доли СКМС исчезает, так что зависимость становится монотонно убывающей. Наиболее высокой работой разрушения характеризуются композиции на основе каучука СКИ-3, что согласует-

ся с общеизвестными фактами. Влияние дозировки СКМС на эти показатели определяется общим содержанием СКИ-3. При небольших дозировках СКИ-3 с ростом содержания СКМС работа разрушения возрастает, тогда, как при высоких содержаниях наблюдается обратная зависимость. В данном случае наблюдается характерная закономерность для многофазных систем. Свойства композиции в наибольшей мере контролируются свойствами непрерывной фазы. С увеличением содержания СКИ-3 этот полимер становится непрерывной фазой, и поскольку он лучше совместим с СКД, введение СКМС ухудшает свойства.

Вычисленные значения параметров упругих свойств резин на основе математической модели состав – свойство были использованы для численного анализа напряженно-деформированного состояния резинометаллических амортизаторов методом конечных элементов. Для выбранных моделей амортизаторов были созданы параметрические модели. Это позволяло также проводить оптимизацию геометрических параметров изделия. Ниже в качестве примера приведена методика расчета корабельного амортизатора типа АКСС-М (ГОСТ 17053.1-80).

Геометрическая модель амортизатора показана на рис. 2. В расчете были заданы следующие граничные условия: нижняя часть виброизолятора была закреплена по всем координатам, а к верхней металлической детали (несущая планка) приложена периодическая нагрузка  $F$ . Свойства материала резиновой детали виброизолятора рассчитывались на основе созданной математической модели для выбранного состава резины. Решение динамической задачи теории упругости в нелинейной постановке осуществлялось методом конечных элементов. Для создания сетки были использованы конечные элементы второго порядка.

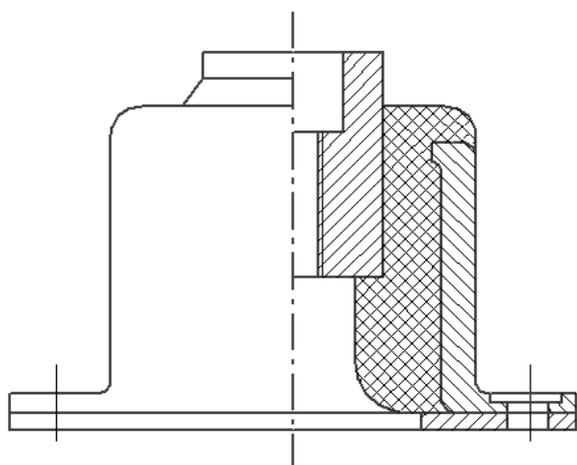


Рис. 2. Геометрическая схема амортизатора  
Fig. 2. Geometrical scheme of the shock absorber

По окончании расчета были определены места наибольших концентраций деформаций, которые, как очевидно из геометрической модели данного амортизатора, оказались сосредоточенными вблизи углов металлических деталей (рис. 3). В качестве критерия прочности использовался коэффициент запаса, представляющий собой отношение интенсивности тензора напряжений при разрушении материала к его максимальному значению, вычисленному в модели детали в результате решения задачи теории упругости.

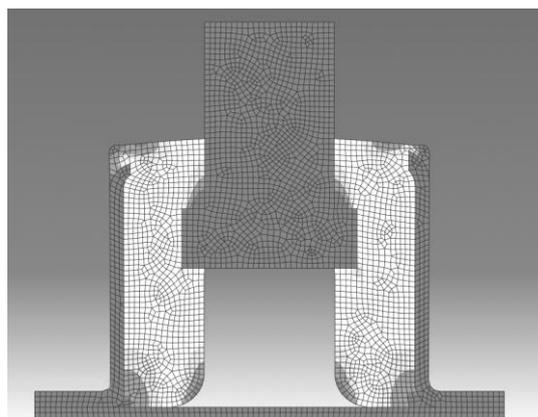


Рис. 3. Распределение интенсивности тензора деформаций по сечению виброизолятора

Fig. 3. The intensity distribution of the strain tensor over the cross section of vibro isolator

Для решения задачи выбора рационального состава резины с помощью математической модели «состав-свойство» было проведено варьирование дозировки двух ингредиентов: технического углерода (ТУ) и масла ЯП-1. В качестве полимерной основы смеси была выбрана комбинация каучуков СКИ-3 и СКД в соотношении 50:50. Для оценки влияния содержания и типа ТУ на упруго-прочностные свойства резин, в составах, изменяя общее содержание ТУ, одновременно менялись и соотношения дозировок двух типов ТУ – П234 и П514. Для оценки влияния ТУ была сделана первая группа вычислительных экспериментов, в которой изменялось общее содержание ТУ в диапазоне 35 – 65 мас. ч., и их соотношение. Дозировка масла составляла 5 мас. ч. на 100 мас.ч. каучука. Для второй группы экспериментов содержание масла было увеличенным и составляло 15 мас. ч. на 100 мас.ч. каучука. По результатам оптимизации была выбрана высокомолекулярная резиновая смесь с меньшей дозировкой масла, со свойствами которой было исследовано напряженно-деформированное состояние амортизатора. На основании результатов расчета была построена зависимость коэффициента запаса прочности по напряжению от удельной нагрузки  $x$  (МПа), кото-

рая была аппроксимирована степенной функцией вида:

$$K(x) = 15,5 \cdot x^{-1} - 10,$$

позволяющей вычислить коэффициент запаса прочности амортизатора для заданной удельной нагрузки на рабочую планку.

Нагрузочная характеристика амортизатора использовалась для вычисления зависимости коэффициента виброизоляции [4] от частоты вынужденных колебаний. Время релаксации, необходимое при этом для вычисления логарифмического декремента затухания определялось на основании модели «состав-свойства» для выбранного ранее состава резины.

В рамках вычислительных экспериментов для изученных моделей амортизаторов определен диапазон частот вынужденных колебаний, обеспечивающих эффективность виброизоляции объекта выше 90%.

Описанная методика реализована в составе программного комплекса для автоматизации проектирования РТИ (рис. 4), созданного авторами данной работы и применяемого в настоящее время в ЯГТУ при преподавании учебного курса «Расчет и конструирование РТИ» и выполнении расчетов по заказам предприятий.

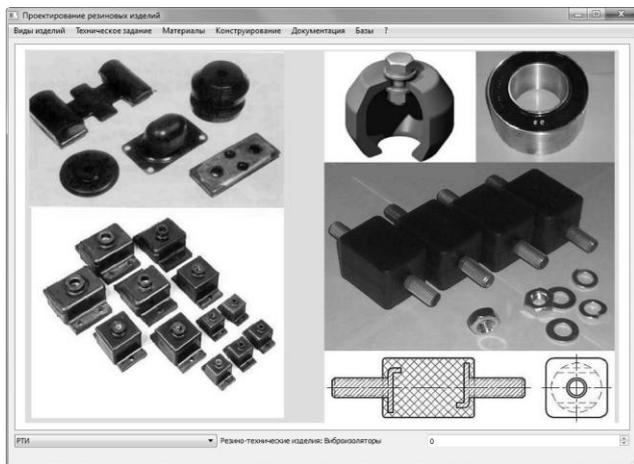


Рис. 4. Главное окно программного комплекса  
Fig. 4. The main window of the software

Программа состоит из главного окна, в котором с использованием выпадающих списков в нижней части рабочего окна выбирается тип (справа) и конкретный вид изделия (слева). Для каждого изделия можно посмотреть описание, технические условия и методы его испытаний через пункты меню. Через меню «Материалы» заносятся данные о всех выбранных материалах

проектируемого изделия. Для каждого материала можно внести информацию в четырех форматах: «Формат-число», «Формат-строка», «Формат-текст» и «Формат-файл». В формате «число» хранятся данные по физическим характеристикам материалов, в форматах «строка» и «текст», соответственно, короткие и длинные описания свойств и методов испытания, в формате «файл» – документы и программные модули в форматах приложений, поддерживаемых операционной системой – графические файлы, документы текстовых процессоров и электронных таблиц и исполняемые программные модули. В модуле анализа напряженно-деформированного состояния, производится расчет распределения напряжений и деформаций методом конечных элементов, при этом геометрические характеристики параметрической модели изделия задаются пользователем через поля ввода. Все вводимые и рассчитанные данные хранятся в локальной базе данных с возможностью их последующего вывода на печать в виде сформированного отчета формата html или csv.

Таким образом, созданная методика и разработанный на ее основе программный комплекс, может быть использован для оптимизации состава эластомерных композиций резинотехнических изделий в ходе их автоматизированного проектирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лавендел Э.Э. Расчет резинотехнических изделий. М.: Машиностроение. 1976. 232 с.;  
**Lavendel E.E.** Calculation of rubber goods. M.: Mashinostroenie. 1976. 232 p. (in Russian).
2. Киричевский В.В., Сахаров О.С. Нелинейные задачи термомеханики конструкций из слабожимаемых эластомеров. Киев.: Будивельник. 1992. 216 с.;  
**Kirichevskiy V.V., Sakharov O.S.** Non-linear problems of thermomechanics of structures from weakly compressible elastomers. Kiev.: Budivelnik. 1992. 216 p. (in Russian).
3. Федюкин Д.Л. Применение резиновых технических изделий в народном хозяйстве. М.: Химия. 1986. 240 с.;  
**Fedyukin D.L.** The use of rubber technical goods in the national economy. M.: Khimiya. 1986. 240 p. (in Russian).
4. Лепетов В.А., Юрцев Л.Н. Расчеты и конструирование резиновых изделий. Л.: Химия. 1987. 408 с.;  
**Lepetov V.A., Yurtsev L.N.** Calculations and design of rubber goods. L.: Khimiya. 1987. 408 p. (in Russian).
5. Гамлицкий Ю.А., Мудрук В.И., Швачич М.В. // Проблемы шин и резинокордных композитов. Сб. докладов 11 симпозиума. М.: НИИШП. 2000 г. С. 162-183;  
**Gamlitskiy Yu.A., Mudruk V.I., Shvachich M.V.** // Problems of tires and rubber-cord composites. Collection of presentations of 11 Symposium. M.: NIISHP. 2000. P. 162-183 (in Russian).

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

Л.Н. Скворцова, Л.Н. Чухломина\*, Г.М. Мокроусов, В.Н. Баталова, О.А. Турчина

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ФЕНОЛА И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НИТРИДА КРЕМНИЯ**

(Томский государственный университет,

\*Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН)

e-mail: liudnik@yandex.ru

*Определены условия для глубокой деградации фенола с использованием железосодержащих композиций на основе нитрида кремния при озонировании и УФ излучении. Показано, что каталитическая активность композиций Si-N-Fe при УФ излучении в присутствии щавелевой кислоты связана с образованием в растворе фотоактивной ферриоксалатной системы, т.е. с совмещением гетерогенного и гомогенного катализа. Методом хромато-масс-спектрометрии установлены продукты деградации фенола. Проведено тестирование композитов в очистке сточных вод предприятий г. Томска от фенола.*

**Ключевые слова:** фенол, ферриоксалат, каталитическое озонирование, фотоокисление растворимых органических веществ, нитрид кремния

Фенол и его производные являются опасными загрязнителями водных ресурсов и обладают высокой токсичностью для человека (ПДК в воде 0,001 мг/л). Эффективным средством очистки воды от опасных растворимых органических веществ (РОВ) являются методы гетерогенного и гомогенного каталитического окисления с использованием высокой окислительной способности гидроксильных радикалов [1].

Большое число работ [2–5] посвящено гетерогенному каталитическому озонированию воды. Исследованы катализаторы Fe-Mn-O и Mn/CeO<sub>2</sub> [6], Mn/TiO<sub>2</sub> [2], CeO<sub>2</sub> [7], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4] и др. Высокая степень деградации фенола (98-99 %) установлена авторами [5, 6] при использовании железосодержащих цеолитов (Fe-ZB, Fe/ZSM-5) и глины при озонировании в щелочной среде (pH 11). Для глубокого окисления фенола в сточных водах в присутствии Fe(III)/глины предложено [8,9] совмещение озонирования и УФО. Эффективным для разложения фенола в водах также является комбинирование озонирования и электрических полей, приводящее к образованию активных частиц, в частности ·ОН-радикалов [10].

В гомогенном фотокатализе наиболее активной является система Раффа–Фентона (Fe<sup>3+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+УФ), которая в результате цикличе-

ской реакции работает как источник гидроксил-радикалов. Недостаток данной системы состоит в необходимости достаточно жесткого и дорогостоящего УФ излучения в области 200–280 нм. В последнее время в гомогенном катализе предложено использовать ферриоксалатную систему, состоящую из растворимого комплекса железа (III) в слабокислых или нейтральных растворах [11–12].

При каталитическом окислении фенола возможно образование устойчивых форм вторичных загрязнителей. При окислении озоном в присутствии MnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> установлено образование бензохинона, при наложении УФ облучения – CO<sub>2</sub> и незначительного количества органических кислот [2], при действии реактива Раффа – Фентона – муконовой, малеиновой и щавелевой кислот [13–14]. При использовании реагента Фентона/УФ и системы ферриоксалат/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/УФ [15] деградация фенола сопровождается образованием пирокатехина, р-бензохинона и гидрохинона.

Нами обнаружена [16–17] каталитическая активность железосодержащих композитов нитридов кремния и бора при озонировании и УФ излучении в процессах деградации щавелевой кислоты и фенола. В присутствии щавелевой кислоты при УФ излучении установлено образование

фотоактивного катализатора – ферриоксалата, т.е. имеет место совмещение гомогенного и гетерогенного катализа. В настоящей работе представлены результаты исследования деградации фенола и некоторых промежуточных продуктов его окисления (гидрохинон, формальдегид, щавелевая кислота) в присутствии композиций Si-N-Fe.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные материалы получены азотированием ферросилиция методом самораспространяющегося синтеза (СВС) в присутствии различных порообразователей (мочевина, гидроксид карбоната аммония). Характеризацию продуктов СВС осуществляли методами рентгеновской дифракции (РД) и многоточечным БЭТ по низкотемпературной (77 К) адсорбции азота ( $P/P_0 = 0,05-0,35$ ). Образование в растворе ферриоксалата контролировали на UV/VIS спектрофотометре Evolution-600, продуктов деградации фенола – на хромато-масс-спектрометре Agilent.

Озонирование осуществляли с помощью прибора «ТА Озон», в качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм.

**Методика эксперимента.** Навеску исследуемого материала (100 мг) помещали в стаканчик и заливали 10-ю мл модельного раствора изучаемого загрязнителя определенной концентрации. Затем эту смесь перемешивали на магнитной мешалке 10–40 минут, после чего раствор отделяли от катализатора (сорбента) и определяли количество оставшегося в растворе загрязнителя. Сорбцию осуществляли в течение 10 минут, озонирование и УФ облучение (УФО) пробы проводили в течение 10–40 минут без предварительной сорбции РОВ. В случае изучения воздействия УФО использовали кварцевые стаканчики. Варьировали pH раствора, время воздействия. Величину pH (2, 5, 7, 9, 10) создавали растворами NaOH и HCl по pH-метру. Добавки раствора щавелевой кислоты вводили перед УФ облучением пробы, задавая соотношения РОВ:H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 1:1; для формальдегида – 1:5.

Степень удаления (R, %) органического вещества из раствора оценивали по его убыли, используя формулу:

$$R, \% = \frac{(c_{нач.} - c_{ост.})}{c_{нач.}} 100,$$

где  $c_{нач.}$  и  $c_{ост.}$  – начальная и остаточная концентрации РОВ в растворе.

Концентрацию исследуемых поллютантов в модельных растворах задавали, имитируя сильнозагрязненные воды. Для фенола и формальде-

гида –  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, гидрохинона и щавелевой кислоты –  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Содержание фенола в растворе контролировали с 4-аминоантипирином, формальдегида – с хромотроповой кислотой спектрофотометрическим методом [18], гидрохинона – методом йодометрического титрования, щавелевой кислоты – методом потенциометрического титрования с KMnO<sub>4</sub>.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены результаты исследования фазового состава, удельной поверхности и сорбционной активности исследуемых композиций Si-N-Fe. Малая адсорбционная способность композитов, видимо, связана с их низкой удельной поверхностью.

Таблица 1

Характеристика композиций Si-N-Fe и их сорбционная активность по отношению к фенолу  
Table 1. Properties and sorption activity of Si-N-Fe compositions with respect to phenol

№ образца	Фазовый состав	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Сорбция фенола, %
1	$\beta$ -Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , Fe, FeSi	4,86	3,7
2	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub> , FeSi	3,18	5,4
3	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, Fe, FeSi	2,53	6,2
4*	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiN, Fe, FeSi	3,22	5,6

Примечание:  $c_{ф.} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $m_{кт} = 100$  мг;  $v_{p-ра} = 10$  мл;  $\tau = 10$  мин;  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ . \* Исследован ранее [17]

Note:  $c_{ph} = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/l;  $m_{kt} = 100$  mg;  $v_{p-ra} = 10$  ml;  $\tau = 10$  min.;  $n = 3$ ;  $P = 0,95$ . \* Was studied earlier [17]

Таблица 2

Степень удаления (%) фенола из раствора в присутствии композиций Si-N-Fe в условиях озонирования и УФ излучения  
Table 2. Phenol removal degree (%) from solution in the presence of Si-N-Fe compositions under ozonation and UV irradiation

Table 2. Phenol removal degree (%) from solution in the presence of Si-N-Fe compositions under ozonation and UV irradiation

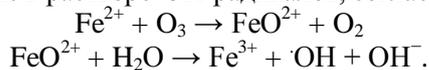
№ образца	Фазовый состав	O <sub>3</sub>	УФО	УФО/ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1	$\beta$ -Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , Fe, FeSi	81	11	16
2	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub> , FeSi	52	11	11
3	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, Fe, FeSi	67	~ 0	~ 0
4	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiN, Fe, FeSi	80	4	10

Примечание:  $c_{ф.} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $m_{кт} = 100$  мг;  $v_{p-ра} = 10$  мл;  $\tau = 10$  мин; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>=1:1;  $n = 3$ ;  $P = 0,95$

Note:  $c_{ph} = 5 \cdot 10^{-4}$  M;  $m_{ct} = 100$  mg;  $v_{sol} = 10$  ml;  $\tau = 10$  min; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>=1:1

Оценка каталитических свойств материалов в процессе удаления фенола из раствора в условиях озонирования и УФО представлена в табл. 2. Установлено, что каталитическое окисление фенола при озонировании значительно эффективнее, чем при наложении УФ излучения. Аналогичные результаты наблюдали в работе [17] для фенола с использованием композиций В-N-Fe.

По-видимому, ионы Fe(II) катализируют образование в растворе OH-радикалов, согласно [19]:



Незначительная деструкция фенола в условиях УФ излучения даже с добавкой щавелевой кислоты 1:1 по отношению к загрязнителю может быть связана с недостаточным временем УФ воздействия.

Для увеличения степени деградации фенола при озонировании или в условиях УФ излучения в присутствии композиций Si-N-Fe было изучено влияние pH раствора. Кислотность раствора может влиять не только на процесс разложения озона и образование гидроксил-радикалов, но и на поверхностные свойства катализатора. Известно [20], что в щелочной среде озонлиз OH-ионов способствует образованию OH-радикалов. Нами установлено (рис. 1, кр. 1), что в присутствии композиций Si-N-Fe увеличение pH раствора способствует окислению фенола, а в области pH 8–10 степень его окисления составляет ~90%. В условиях УФ излучения деградация фенола незначительна (не более 25%) и не зависит от кислотности раствора, однако в присутствии щавелевой кислоты она возрастает в интервале pH 5–7 (рис. 1, кр. 2).

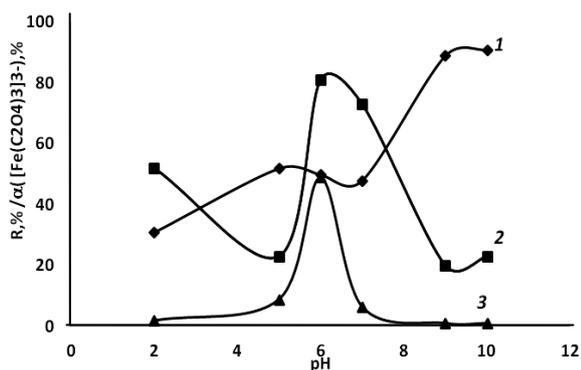


Рис. 1. Степень окисления фенола R в присутствии композиций Si-N-Fe (№ 2) при озонировании (1), УФО/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2) ( $c_{\text{ф}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $m_{\text{кт}} = 100$  мг;  $v_{\text{р-ра}} = 10$  мл;  $\tau_{\text{оз.}} = 10$  мин;  $\tau_{\text{УФО}} = 40$  мин;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:1$ ) и доля  $\alpha$  ферриоксалатного комплекса (3) в зависимости от pH

Fig. 1. Phenol oxydation degree (R) in the presence of Si-N-Fe compositions under ozonation (1), UV/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2) ( $c_{\text{ph}} = 5 \cdot 10^{-4}$  M;  $m_{\text{ct}} = 100$  mg;  $v_{\text{sol}} = 10$  ml;  $\tau_{\text{oz.}} = 10$  min;  $\tau_{\text{uv}} = 40$  min;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:1$ ), and a ferric-oxalate complex ratio (3) depending on pH value

Для объяснения данной зависимости были рассчитаны мольные доли ( $\alpha$ ) фотоактивного комплекса ( $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ) в интервале pH 2–10. При расчете учитывали протонирование лиганда и способность ионов железа (III) образовывать гидроксокомплексы. Видно (рис. 1, кр. 3), что зависимость доли  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  от pH раствора коррелирует с зависимостью каталитической активности композита в присутствии H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в области pH 5–7. Нарушение корреляции этих зависимостей в кислой среде (pH~2), по-видимому, обусловлено участием железа в каталитическом процессе, приводящее к образованию OH-радикалов ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH} + \text{H}^+$ ) [21]. На образование ферриоксалата в растворе также указывает смещение плеча полосы на УФ-спектре поглощения H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в длинноволновую область после контакта с Si-N-Fe (рис. 2.б). Согласно [22], более высокая фотоактивность  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  по сравнению с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> связана с более широким спектром его поглощения (рис. 3). Это подтверждает гипотезу о совмещении гомогенного и гетерогенного катализа.

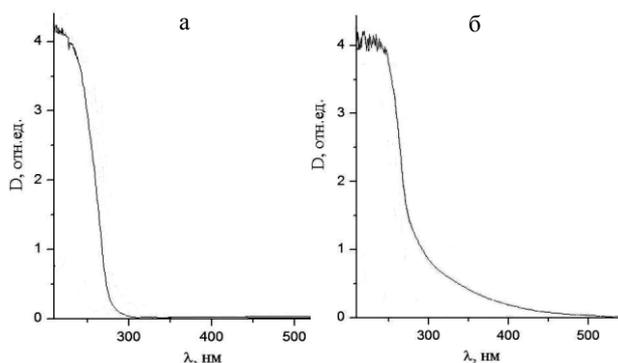


Рис. 2. УФ спектры поглощения водных растворов: а) 0,0025 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; б) 0,0025 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> после контакта с Si-N-Fe  
Fig. 2. UV absorption spectra of aqueous solutions: а) 0.0025 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> initial; б) 0.0025 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after contact with the Si-N-Fe

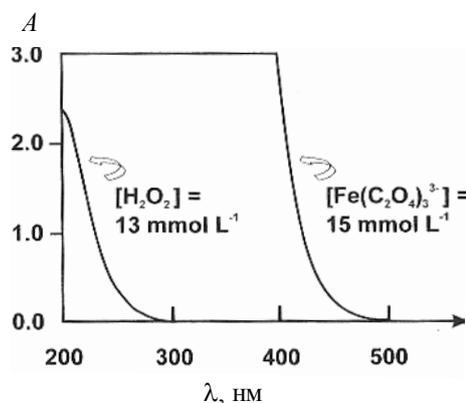


Рис. 3. Сравнение УФ спектров поглощения водных растворов пероксида водорода и ферриоксалата [22]

Fig. 3. A comparison of the UV adsorption spectra of aqueous solutions of hydrogen peroxide and ferric-oxalate aqueous solutions [22]

С целью более глубокого окисления фенола была изучена активность композитов Si-N-Fe по отношению к некоторым промежуточным продуктам его деградации в условиях озонирования и ферриоксалатной системе с УФО. Для исследования были выбраны композиты, проявляющие наибольшую активность. Результаты представлены в табл. 3.

Более полная деградация загрязнителей при озонировании и УФ излучении с добавлением  $H_2C_2O_4$  достигается в присутствии образцов № 1 и

№ 4. При этом обнаружено, что для окисления фенола и гидрохинона эффективнее гетерогенное озонирование, а для окисления щавелевой кислоты и формальдегида – ферриоксалатная система. Согласно ПДК исследуемых поллютантов, для водоемов (0,001 мг/л – для фенола и гидрохинона; 0,05 мг/л – для формальдегида; 0,2 мг/л – для щавелевой кислоты), более токсичными являются фенол и гидрохинон, поэтому целесообразнее проводить каталитическое озонирование.

Таблица 3

Степень деградации (%) некоторых промежуточных продуктов деструкции фенола в присутствии композитов на основе нитрида кремния

Table 3. Phenol decomposition intermediate products removal degree (%) in the presence of silicon nitride composites

Фазовый состав (№ образца)	Фенол		Гидрохинон		Щавелевая кислота		Формальдегид	
	O <sub>3</sub>	УФО/ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1:1)	O <sub>3</sub>	УФО/ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1:1)	O <sub>3</sub>	УФО/ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1:1)	O <sub>3</sub>	УФО/ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1:5)
$\beta$ -Si <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , Fe, FeSi (№ 1)	~100	56	51	42	35	64	32	68
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, Fe, FeSi (№ 3)	72	26	36	34	9	34	40	78
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TiN, Fe, FeSi (№ 4)	89	93	58	24	21	98	35	51

Примечание:  $m_{kt} = 100$  мг;  $v_{p-pa} = 10$  мл;  $pH_{oz} = 4,5$ ;  $pH_{УФО} = 2,5$ ;  $\tau = 40$  мин  
Note:  $m_{ct} = 100$  mg;  $v_{sol} = 10$  ml;  $pH_{oz}=4,5$ ;  $pH_{UV}=2,5$ ;  $\tau = 10$  min

Методом хромато-масс-спектрометрии установлены продукты деструкции фенола в условиях наибольшей активности композитов. Более глубокая деградация загрязнителя наблюдается при озонировании, в спектре в следовых количествах ( $<10^{-4}$  %) появляются три новых вещества: 1,4-бензохинон (парахинон), 1,4-гидроксифенол (гидрохинон), дифенофенол. Образование дифенофенола является следствием радикально-цепной димеризации фенола и радикального механизма каталитического процесса. В условиях ферриоксалатной системы продуктами окисления фенола являются 2-гидроксипропановая ( $<10^{-3}$  %) и щавелевая кислоты ( $<10^{-3}$  %), *o*-бензохинон, 1,2-гидроксифенол (пирокатехин) – на уровне  $10^{-4}$  %.

При использовании железосодержащих катализаторов возможно вымывание железа [23], что требует проведения дополнительной стадии – обезжелезивания воды. В этой связи после деградации фенола в растворе контролировали содержание железа спектрофотометрическим методом с тиоцианатом аммония. Показано, что концентрация железа не превышает 0,012–0,164 мг/л и уровня ПДК для железа в воде (0,3 мг/л), поэтому растворы практически не загрязняются железом. Установлено, что железосодержащие композиты Si-N-Fe сохраняют свою активность в 8 повторных опытах, то есть имеют достаточно высокий каталитический ресурс для очистки воды от фенольных соединений.

Исследуемые катализаторы были протестированы на реальных объектах – сточных водах предприятий г. Томска, в которых содержание фенола превышало допустимую к отводу концентрацию загрязнителя (ДК). Очистку воды от фенола проводили в условиях озонирования. Контроль за его содержанием осуществляли в аккредитованной лаборатории МП «Томскводоканал» по ПНД Ф 14.1.:2.105–97 спектрофотометрическим методом с 4-аминоантипирином. Результаты табл. 4 свидетельствуют, что происходит значительное удаление загрязнителя из воды и его остаточная концентрация не превышает ДК. Неполная деградация фенола, по-видимому, связана с возможным окислением других поллютантов, присутствующих в стоках.

Таблица 4

Результаты тестирования композита Si-N-Fe (№ 1) в процессе очистки сточных вод предприятий г. Томска от фенола

Table 4. Si-N-Fe composite tests (phenol removing) in process of Tomsk companies wastewater purification

Источник загрязненной воды	$c_{ф}$ , мг/л в стоке	$c_{ф}$ , мг/л после очистки	R, %	ДК, мг/л
ЗАО «Сибавто»	0,038	0,015	60	0,02
ООО «ТЗРО»*	0,031	0,011	65	

Примечание:  $m_{(Fe-Si-N)} = 5$  г;  $v_{p-pa} = 0,5$  л;  $\tau = 120$  мин.  
\*«ТЗРО» – Томский завод резиновой обуви  
Note:  $m_{(Fe-Si-N)} = 5$  g,  $v_{sol} = 0.5$  l,  $\tau = 120$  min. \*«TRFP» - Tomsk Rubber Footwear Plant

## ВЫВОДЫ

Таким образом, железосодержащие комплексы на основе нитрида кремния являются активными катализаторами для глубокой очистки воды от фенольных соединений в условиях озонирования и УФ излучения с добавкой щавелевой кислоты.

Исследования проведены при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг (ГК № 14.740.11.1101) и проекта РФФИ №11-03-12110 офи-м.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Oppenlander T.** Photochemical Purification of Water and Air. Weinheim: WILEY—VCH Verlag. 2003. 368 p.
2. **Villaseñor J., Reyes P., Pecchi G.** // Catalysis Today. 2002. V. 76. N 2–4. P. 121–131.
3. **Yogeswary P., Yusof M., Rashid M., Amin S., Aishah N.** // J. Chemical and Natural Resources Engineering. 2007. V. 2. 2. P. 31–46.
4. **Chang C.C., Chiu C.Y., Chang C.Y., Ji D.R.** // J. Hazardous Materials. 2009. V. 26. N 3. P. 247–255.
5. **Liotta L.F., Gruttadauria M., Carloc G.D., Perrini G., Librandod V.** // J. Hazardous Materials. 2009. V. 26. N 162. P. 588–606.
6. **Rui C.C., Martins, Hélder M. Leal, Rosa M. O. Quinta-Ferreira** // Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science. USA (San Francisco). October 2007. P. 24–26.
7. **Pinheiro da Silva M.F., Soeira L.S., Daghananli K.R.P., Martins T.S., Cuccovia I.M., Freire R.S. and Isolani P.C.** // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 102. N 3. P. 907–913.
8. **Liou R.M., Chen S.H., Hung M.Y., Hsu C.S., Lai J.Y.** // Chemosphere. 2005. N 59. P. 117–125.
9. **Liou R.M., Chen S.H., Hung M.Y., Hsu C.S.** // Chemosphere. 2004. N 59. P. 1271–1280.
10. **Гриневич В.И., Гушин А.А., Пластинина Н.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 130–134;
11. **Bali U.** // Environmental Science and Pollution Research. 2008. V.10. N 1. P. 33–38.
12. **Prato-Garcia D., Vasquez-Medranos R., Hernandez-Esparza M.** // Solar Energy. 2009. V. 83. N 3. P. 306–315.
13. **Вологина Т.Н., Кукурина О.С., Новиков В.Т.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. N 13. С. 41–44; **Vologina T.N., Kukurina O.S., Novikov V.T.** // Khimia v interesakh ustoychivogo razvitiya. 2005. N 13. P. 41–44 (in Russian).
14. **Sudoh M., Kodera T., Sakai K.** // J. Chem. Eng of Japan. 1986. V. 19. N 6. P. 513.
15. **Binsong W., Junli H., Jie Z.** // High Technol. Lett. 2004. V. 10. N 4. P. 75–78.
16. **Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М., Баталова В.Н.** // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. Вып. 9. С. 1444–1447; **Skvortsova L.N., Chukhlomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N.** // Zhurn. Prikl. Khimii 2010. V. 83. N 9. P. 1444–1447 (in Russian).
17. **Skvortsova L.N., Chukhlomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N., Wu J.J.** // Russian J. Appl. Chemistry. 2012. V. 85. N 1. P. 2021–2025.
18. **Лурье Ю.Ю.** Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. 440 с.; **Lurje Yu. Yu.** Analytical chemistry of industrial wastewater. M.: Khimia. 1984. 440 p. (in Russian).
19. **Kasprzyk-Hordern B., Ziolk M., Nawrocki J.** // Appl. Catal. B: Environmental. 2003. V. 46. P. 639–669.
20. **Chunping W., Qingfu L., Zichuan M.** // Ind. Water Treat. 2005. V. 25. P. 56–58.
21. **Bard W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R.** // Trans. Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 591.
22. **Hislop K.A., Bolton J.R.** // Environmental Science and Technology. 1999. V. 33. P. 3119–3126.
23. **Huang Y.H., Cho L.T., Chen C.Y.** Taiwan Patent of China Republic, 200616902. Catalytic Degradation and Mineralization of Phenol by Immobilized Active Iron Oxides and Their Applications. 2009-06-12.

Кафедра аналитической химии

УДК 678.028.296:6787

А.А. Колесников, М.О. Месник

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПУЧКА УСКОРИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ГЛУБИНЕ ОБЛУЧЕНИЯ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: m.o.mesnik@gmail.com

*Рассмотрено распределение пучка электронов по глубине эластокож и резино-технических изделий ускорителем электронов при различных энергиях пучка.*

**Ключевые слова:** ускорители электронов, поглощенные дозы облучения

При создании промышленных радиационно-химических производств эластокож и резино-технических изделий с использованием ускорителей электронов важной задачей является выявление оптимальных параметров радиационного процесса, что определяет, в первую очередь, его экономическую эффективность [1].

К основным режимно-технологическим параметрам, характеризующим радиационно-химические процессы и технологию облучения относятся:

- поглощенная доза облучения и ее распределение в облучаемом материале;
- размер и форма облучаемого материала;
- плотность материала и его состав;
- скорость подачи материала в рабочую камеру облучения;
- номинальная энергия пучка ускоренных электронов;
- размер выпускного окна развертывающего устройства ускорителя;
- коэффициент использования электронного пучка ускорителя;
- мощность ускорителя;
- производительность установки;
- специальные технологические требования к процессу (температура нагрева, среда облучения и т.д.).

Из приведенных параметров процесса особое значение имеет поглощенная доза и ее распределение в облучаемом материале. Зная распределение доз и параметров облучаемого материала, можно выбрать оптимальные режимы технологической линии, оптимизировать условия облучения, в том числе технологические, технические и

экономические показатели процесса.

Распределение поглощенных доз по толщине материала при облучении электрическим пучком рассмотрено в работе [2].

Для эластокож и резинотехнических изделий, представляющих собой тонкие полимерные покрытия толщиной до 1,5 мм, а также резиновых листов толщиной 5 – 10 мм практический интерес представляет распределение поглощенных доз в толщине данных материалов в области энергии пучка электрона 0,5 – 2,0 МэВ и выдача рекомендаций для реализации указанных технологических процессов.

Весьма важным является получение достоверных данных по глубинному распределению поглощенных доз при использовании электрического пучка для искусственных кож на основе эластомеров, а также подошвенных резиновых пластин толщиной 5 – 10 мм в области энергий 0,5 – 2,0 МэВ.

При определении поглощенной дозы по глубине материала приняты следующие условия:

- облучаемые материалы – полимерные пленки различной толщины;
- пучок электронов представляет собой моноэнергетический нормально падающий на поверхность материала луч;
- пленочные материалы имеют заданную неравномерность поглощенной дозы по глубине.

Важной величиной характеризующей радиационно-химический процесс, является максимально допустимое значение неравномерности поглощенной фазы в материале:

$$\delta = \pm(D_{\max} - D_{\min}) / (D_{\max} + D_{\min}) \cdot 100\%,$$

где  $\delta$  – допустимая неравномерность поглощенной дозы в материале,  $D_{\max}$ ,  $D_{\min}$  – максимальное и минимальное поглощение дозы в материале.

Исследование процессов радиационно-химического сшивания эластокож и резинотехнических материалов показали, что приемлемая величина неравномерности поглощенной дозы, необходимой для получения количественного материала составляет  $\pm 20\%$ .

Неравномерность поглощенной дозы облучения определяется, как правило, требованиями к физико-механическим свойствам материала, получаемого на основе каучуков (эластомеров) при их вулканизации. Однако следует отметить, что жесткие требования к равномерности поглощенной дозы по толщине облучаемого материала приводит к существенному уменьшению эффективности использования электронного пучка.

Основная задача заключается в том, чтобы для материала с заданной толщиной выбрать оптимальную энергию пучка ускоренных электронов, которая обеспечивала бы необходимую неравномерность поглощенной дозы и высокий коэффициент использования излучения.

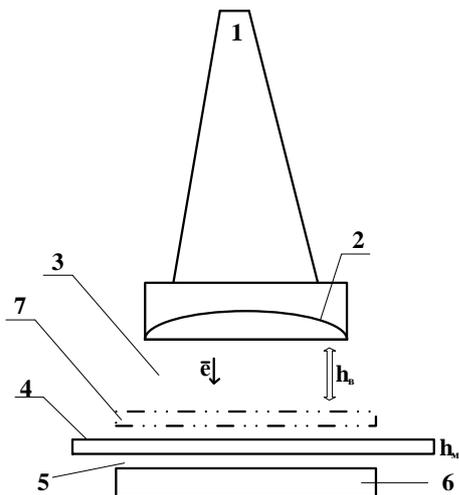


Рис. 1. Схема облучения материала пучком ускоренных электронов: 1-развертывающее устройство, 2- титановая фольга выпускного окна развертывающего устройства, 3- технологический промежуток воздуха между фольгой и облучаемым материалом, 4- облучаемый материал, 5- воздушный зазор между облучаемым материалом и отражающим экраном, 6- отражающий экран, 7- фольга реакционной камеры

Fig. 1. Scheme of material irradiation with the beam of accelerated electrons: 1 scanner, 2 - titanium foil of outlet port of the scanning device, 3 - the technological gap of air between the foil and irradiated material, 4 - irradiated material, 5 - air gap between the irradiated material and a reflective screen, 6 - reflecting screen, 7 - foil of reaction camera

Приведенные в работе [3] методы расчета основаны на особенностях нормального распределения поглощенной энергии, пригодного лишь для однородных материалов. Для конкретных видов материала при энергии пучка электронов 0,5 МэВ и выше необходимо учитывать:

- реальные условия облучения;

- поглощение энергии в фольге развертывающего устройства ускорителя;
- воздушную технологическую прослойку;
- падение электронов под некоторым углом.

Искусственные кожи, имеющие по толщине различную структуру и полимерный состав представляют собой гетерогенные системы.

Схема облучения эластокож пучком ускоренных электронов показана на рис. 1, а схема определения глубинного распределения – на рис. 2.

Облучение проводилось на ускорителях, используемых в промышленности ЭЛВ-1, ЭЛВ-2, ЭЛВ-6.

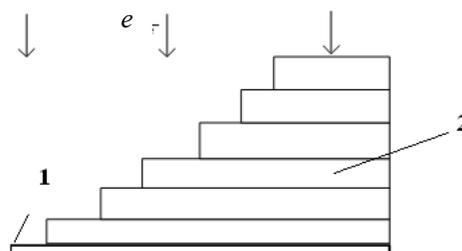


Рис. 2. Схема облучения для определения глубинных распределений поглощенной дозы в материале: 1- дозиметрическая пленка ЦДП – С 480, 2- пленка исследуемого материала  
Fig. 2. Scheme of irradiation for determination of depth distributions of the absorbed dose in the material: 1 - dosimetric film CDP - C 480 2 - films of material under study

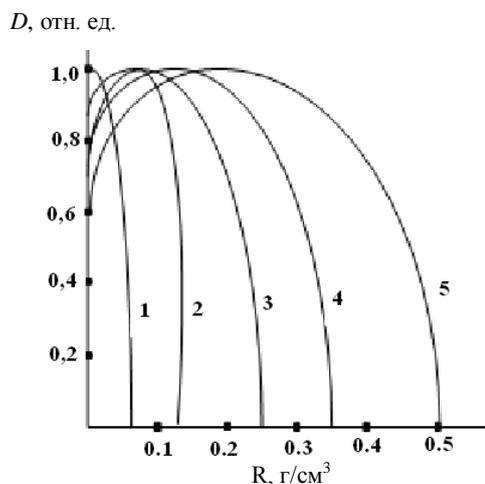


Рис. 3. Распределение поглощенной дозы в ПВХ и титановых фольгах при различных энергиях пучка ускоренных электронов: 1- 0,4 МэВ, титановая фольга; 2- 0,4 МэВ; 3- 0,6 МэВ; 4- 0,8 МэВ; 5- 1,0 МэВ

Fig. 3. Distribution of the absorbed dose in the PVC and titanium foils at different beam energies of accelerated electrons: 1 - 0.4 MeV, titanium foil, 2 - 0.4 MeV, 3 - 0.6 MeV, 4 - 0.8 MeV, 5 - 1.0 MeV

Величина поглощенной дозы определялась цветными пленочными дозиметрами ЦДП-с480. Дозиметрические пленки раскладываются между слоями полимерных пленок и искусственных кож таким образом, чтобы при облучении они не пере-

крывали друг друга. Искусственные кожи, имеющие по толщине различную структуру и состав, рассматривают как гетерогенные системы.

На рис. 3 представлены экспериментальные кривые глубинного распределения поглощенной дозы для полимерных покрытий искусственных кож на основе поливинилхлорида (ПВХ) в зависимости от энергии пучка ускоренных электронов.

Поглощенная энергия в материале определяется площадью под кривой глубинного распределения. Использование кривой глубинного распределения для энергии ниже 1 Мэв может привести к значительным погрешностям при выборе оптимальных радиационно-технических параметров.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что кривые глубинных доз отличаются от нормального распределения, так как существенный вклад в распределение вносит фольга развертывающего устройства и технологический воздушный промежуток между облучаемым материалом и фольгой. Для ускорителей

электронов с энергией пучка более 1 Мэв, этот вклад является незначительным и в практических расчетах им можно пренебречь.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Колесников А.А., Пискунова Е.Е.** // Изв. вузов Химия и хим технология. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 80-82;  
**Kolesnikov A.A., Piskynova E.E.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 3. P. 80-82 (in Russian).
2. **Козлов Ю.Ф., Никулин К.И., Титков Ю.С.** Расчет параметров и конструирование радиационно-химических установок с ускорителями электронов. М.: Атомиздат. 1978. 227 с.;  
**Kozlov Yu.F., Nikulin K.I., Titkov Yu.S.** Parameters calculation and design of radiation-chemical units with electron accelerators. M.: Atomizdat. 1978. 227 p. (in Russian).
3. **Никулин К.И.** Методы определения основных параметров радиационно-химических аппаратов с ускорителями электронов в перемешивающихся системах. Дис. ... к.т.н. Москва. ИНФХИ им. Л.Я. Карпова. 1973. 122 с.;  
**Nikulin K.I.** Methods for determining the basic parameters of the radiation-chemical apparatus with electron accelerators in the mixing system. Candidate dissertation for degree on chemical sciences. INFKHI by L.Ya Karpov 1973. (in Russian).

**К 80-ЛЕТИЮ  
ВИЛЬЯМА ПЕТРОВИЧА БАРАБАНОВА**

27 июня 2013 г. исполняется 80 лет талантливому ученому-химику, заслуженному деятелю науки и техники Российской Федерации и Республики Татарстан, члену-корреспонденту АН РТ, доктору химических наук, профессору Казанского национального исследовательского технологического университета Вильяму Петровичу Барабанову.

В.П. Барабанов – основоположник оригинального научного направления – электрохимии неводных растворов полиэлектролитов. Начало его научной деятельности связано с Казанским химико-технологическим институтом. Итогом учебы в аспирантуре (1958 – 1961 гг.) явилась разработка принципиально новой темы по растворам полиэлектролитов – класса веществ, характеризующихся сочетанием свойств электролита и высокомолекулярного соединения. В 1962 г. молодым ученым успешно защищена кандидатская диссертация. В то время эти исследования были пионерскими в отечественной науке. Впервые равновесие в растворах полиэлектролитов было рассмотрено как кооперативный процесс, количественно характеризующийся набором термодинамических и экспериментальных констант, и установлена определяющая роль взаимосвязи конформационного состояния и электрохимических параметров полимерного электролита в растворе

После защиты диссертации В.П. Барабанов прошел путь от ассистента (1965 г.), доцента (1965 г.) до профессора (1974 г.). Его активная работа по подготовке инженерных кадров и разработке новых технологий была оценена по достоинству, в 1969 году он был награжден Почетным знаком «Отличник химической промышленности СССР».

В 1972 г. В.П. Барабанов защищает докторскую диссертацию. Важным практическим итогом изучения электрохимических свойств полиэлектролитов стал предложенный метод элек-



тролитического получения покрытий из неводных сред, была установлена важная роль противоионной ассоциации в общем процессе переноса электричества. При изучении ионных взаимодействий полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами в водных и водно-спиртовых средах были развиты представления о природе формирования внутримолекулярных кластеров ПАВ. В связи с созданием общей теории межмолекулярных взаимодействий в растворах в последующие годы были изучены особенности

взаимодействия ПАВ с полиамфолитами. Интенсивная эксплуатация нефтяных месторождений с применением методов контурного обводнения привела к возникновению проблемы селективной гидроизоляции скважин. Наряду с другими тампонажными материалами начинают применяться полимеры. Получило развитие исследование коллоидно-химических основ создания композиций ПАВ с синергетическими эффектами и их модифицирующего влияния на полимерные композиционные материалы.

Обширные исследования, выполненные В.П. Барабановым, его учениками и коллегами способствовали тому, что на основе научной группы кафедры физической и коллоидной химии в 1973 г. была создана единственная среди технологических вузов страны кафедра физикохимии полимеров, которую Вильям Петрович возглавлял с 1973 по 1992 г. В дальнейшем, на базе кафедр физико-химии полимеров и физической химии была воссоздана кафедра физической и коллоидной химии, которой профессор В.П. Барабанов руководил с 1991 по 2005 гг., сегодня он профессор кафедры. Исследования в области полиэлектролитов, развиваемые Казанской научной школой, активно продолжаются по пути изыскания новых сфер применения. В последние годы повышенное внимание уделяется решению экологи-

ческих проблем. В.П. Барабановым совместно с сотрудниками разработаны и предложены к внедрению новые технологии очистки сточных вод, газовых выбросов, резкого снижения процесса пылеобразования. Полученные научные результаты лежат в основе эффективных практических разработок на предприятиях «Татнефть», «Казаньоргсинтез», «Нижекамскнефтехим», «Татэнерго», а также в авиационной и приборостроительной отраслях.

За серьезный вклад в развитие фундаментальной науки и внедрение полученных научных результатов в реальное производство профессору В.П. Барабанову в 1978 г. было присвоено звание «Заслуженный деятель науки и техники ТАССР», в 1979 г. – «Почетный химик СССР», а в 1991 г. было присвоено звание «Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации». В 2006 г за совокупность работ «Растворы полиэлектролитов» Академией наук РТ присуждена премия им. Г.Х. Камая.

Научная работа В.П. Барабанова неразрывно связана с педагогической деятельностью и подготовкой научных кадров. Под его руководством подготовлено 4 доктора и 53 кандидата наук. Он является автором более 800 научных трудов, в том числе соавтором учебника «Краткий курс физической химии», выпущенного издательством «Высшая школа». В.П. Барабанов – обладатель диплома «Европейский преподаватель инженерного вуза» (1998 г.). В лекциях по физической и коллоидной химии, фундаментальные основы которой излагаются им на высочайшем профессиональном уровне, всегда находят отражение новейшие достижения современной науки. Как педагог и воспитатель основную теоретико-методологическую задачу в деле подготовки социально востребованных, профессионально компетентных и легко адаптируемых специалистов он видит в создании концепции химического образования, способствующей формированию творческого химического мышления у студентов – главной ориентировочной основе их будущей деятельности. Особое внимание уделяется работе со школами. Он один из организаторов и участников телевизионной игры для старшеклассников «Ин-

теллектуальный бум» - победителя Всероссийского конкурса СМИ «PRO образование 2012».

Научная и педагогическая деятельность В.П. Барабанова успешно сочетается с работой на административных должностях ВУЗа: С 1962 - по 1970 гг. он заместитель декана, с 1974 по 1989 гг. – проректор по учебной работе, затем по научной работе. С 1987 г. – председатель Республиканского химического общества им. Д.И. Менделеева и член Президиума Центрального правления общества. Активно участвовал в проведении XVII Менделеевского съезда в Казани и ряда Российских и международных научных форумов. С 2006 г. – председатель Республиканского научно-методического объединения преподавателей химии. В.П. Барабанов – член трех диссертационных советов по защите докторских и кандидатских диссертаций, в одном из которых более 30 лет – председатель, он входит в состав ряда научных и научно-методических советов Министерства образования и науки РФ, КНИТУ.

В.П. Барабанов ведет большую организационную и просветительскую работу, являясь председателем совета университета по историко-мемориальной деятельности. выступает с лекциями и докладами. При его активном участии опубликован ряд книг по истории технологического университета. Является соавтором книг «Суровые будни войны» (2005) и «Дети войны» (2012 г.), проводит систематическую и активную работу по патриотическому воспитанию молодежи, в связи с чем отмечен республиканским Советом ветеранов. Бережно хранит дорогой для него Почетный знак «Жителю блокадного Ленинграда».

За большую и плодотворную работу В.П. Барабанов награжден орденами «Почета» и «Дружбы народов», медалями, Почетным знаком ВХО им. Д.И. Менделеева, Благодарственным письмом Президента Республики Татарстан (2008 г.), Благодарственным письмом Премьер-министра Республики Татарстан (2010 г.) Почетными грамотами Минвуза СССР, РФ, отраслевых министерств.

Пожелаем Вильяму Петровичу дальнейших творческих успехов и новых юбилеев!

*Ректорат, коллеги Казанского национального  
исследовательского технологического университета*

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

**Березин Б.Д., Мальцева О.В., Березин Д.Б.**

Электронные и стерические эффекты в координационной сфере комплексов 3d-металлов.  
Транс- и цис-влияние лигандов ..... 3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

**Аминова Э.К., Казакова А.Н., Проскурнина М.В., Злотский С.С.**

Синтез циклических ацеталей, содержащих гем-дихлорциклопропановый фрагмент ..... 11

**Агатъев П.А., Тарасов А.В., Москвичев Ю.А.**

Сульфохлорирование 3-метоксибензойной кислоты и ее метилового эфира ..... 14

**Алакаева Л.А., Тхамоков А.К.**

Эфиры производных сульфосалициловой кислоты как новые люминесцентные реагенты на тербий ..... 16

**Хомутова Е.Г., Копылова Е.В.**

Каталитический тест-метод определения микроколичеств иридия на основе реакции окисления  
сульфарсазена периодатом калия ..... 20

**Кундий О.С., Зайчиков А.М.**

Термодинамические и структурные характеристики водных растворов апротонных амидов ..... 24

**Романенко Ю.Е., Комаров А.А., Буданов М.А., Лефедова О.В.**

Кинетическая модель реакций гидрогенизации промежуточных продуктов восстановления  
нитрогруппы ..... 28

**Косяков Д.С., Панфилова М.В., Горбова Н.С., Боголицын К.Г.**

Кислотность фенолов синрингильного ряда в бинарных смесях воды с 1,4-диоксаном и ацетонитрилом ..... 32

**Березина Н.М., Каримов Д.Р., Базанов М.И., Березин Д.Б.**

Влияние функционального замещения на электрохимические характеристики  
и электрокаталитическую активность мезо-трифенилкоррола и его комплексов с Cu(III) и Mn(III) ..... 37

**Пряжникова В.Г., Козлова О.В., Телегин Ф.Ю.**

Взаимосвязь между параметрами структуры ПАВ и их техническими свойствами ..... 42

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)

**Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П.**

Механохимический синтез оксида железа путем взаимодействия металлических порошков с водой ..... 45

**Смирнов А.Л., Скрипченко С.Ю., Рычков В.Н., Штуца М.Г., Плотников Л.А.,**

**Полянский А.И., Пастухов А.М.**

Снижение выбросов оксидов азота и расхода азотной кислоты при выщелачивании урановых  
концентратов ..... 50

**Шленев Р.М., Ножнин Н.А., Москвичев Ю.А.**

Изучение реакции взаимодействия N-замещенных нитрилов аминопропионовой кислоты  
с тиосемикарбазидом в среде полифосфорной кислоты ..... 55

**Тугова В.В., Филин С.В., Гладышев П.П.**

Люминесцентные полимерные композиционные материалы на основе акриловых сополимеров и  
органических люминофоров кумарина 6 и 4-диметиламино-4'-нитростильбена ..... 57

<b>Долуда В.Ю., Демиденко Г.Н., Сульман М.Г., Лакина Н.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М.</b> Исследование процесса каталитического гидрирования нитробензола на палладийсодержащих катализаторах в среде сверхкритического диоксида углерода .....	62
<b>Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М.</b> Исследование растворимости веществ, дезактивирующих катализатор оксид алюминия, активный в сверхкритическом диоксиде углерода .....	65
<b>Удоратина Е.В., Торлопов М.А.</b> Частичная деструкция целлюлозы в воде и в уксусной кислоте в присутствии гетерополикислот .....	69
<b>Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Остафейчук Н.В., Калиева Д.У.</b> Иониты на основе глицидиловых производных хинонов и полиаминов.....	75
<b>Васильева С.Ю., Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Крысанов В.А.</b> Твердофазная экстракция $\alpha$ -токоферола из растительных масел .....	79
<b>Капринова А.Б., Бакин М.Н., Лебедев А.Е., Зайцев А.И.</b> Исследование ударного смешивания твердых дисперсных сред при вторичных столкновениях частиц .....	83
<b>Королев Л. В., Быгев Д.О.</b> Случайный перенос в пористой сорбирующей среде.....	86
<b>Лебедев А.Е., Петров А.А.</b> Исследование процесса смешения сыпучих материалов в центробежном смесителе канального типа....	90
<b>Лаптев А.Г., Фарахов Т.М.</b> Модель массоотдачи в зернистых и насадочных слоях .....	92
<b>Донченко А.Ю., Гоголев Ю.Г.</b> Моделирование процесса объемной десублимации в аппаратах с осевым вводом при получении мелкодисперсных материалов.....	96
<b>Лаптев А.Г., Башаров М.М.</b> Определение эффективности очистки газов от дисперсной фазы вихревыми элементами .....	101
<b>Мизонов В.Е., Балагуров И.А., Зайцев В.А.</b> Ячеечная модель конвективной диффузии в сложной плоской области с перегородками .....	105
<b>Каранец А.О., Соловьев М.Е.</b> Применение моделей состав-свойства при автоматизации проектирования резинотехнических изделий	107

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

<b>Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М., Баталова В.Н., Турчина О.А.</b> Каталитическая деградация фенола и промежуточных продуктов его окисления с использованием железосодержащих композиций нитрида кремния .....	111
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<b>Колесников А.А., Месник М.О.</b> Распределение пучка ускорителя электронов по глубине облучения полимерных материалов.....	116
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

## ПЕРСОНАЛИИ

К 80-летию <b>Вильяма Петровича Барабанова</b> .....	119
------------------------------------------------------	-----

CONTENTS

REVIEWS

**Berezin B.D., Mal'tseva O.V., Berezin D.B.**

Electronic and steric effects in coordination sphere of metal 3d-complexes. *Trans*- and *cis*-influence of ligands..... 3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds )

**Aminova E.K., Kazakova A.N., Proskurnina M.V., Zlotskiy S.S.**

Synthesis of cyclic acetals containing *gem*-dichlorocyclopropane fragment ..... 11

**Agatiev P.A., Tarasov A.V., Moskvichev Yu.A.**

Chlorosulfonation of 3-methoxybenzoic acid and its methyl ester ..... 14

**Alakaeva L.A., Tkhamokov A.K.**

Ethers of sulfosalicylic acid derivatives as new luminescent reagents for terbium..... 16

**Khomutova E.G., Kopylova E.V.**

Catalytic test-method for determination of iridium micro amounts on base of sulfarsazene  
oxidation reaction with potassium periodate..... 20

**Kundiy O.S., Zaiychikov A.M.**

Thermodynamic and structural characteristics of aqueous solutions of aprotic amides ..... 24

**Romanenko Yu.E., Komarov A.A., Budanov M.A., Lefedova O.V.**

Kinetic model of reactions of intermediates hydrogenation of nitrogroup reduction ..... 28

**Kosyakov D.S., Panfilova M.V., Gorbova N.S., Bogolitsyn K.G.**

Acidity of phenols of syringyl series in binary mixtures of water with 1,4-dioxane and acetonitrile ..... 32

**Berezina N.M., Karimov D.R., Bazanov M.I., Berezin D.B.**

Influence of functional substitution on electrochemical characteristics and electrocatalytic activity  
of *meso*-triphenylcorrole and its complexes with Cu(III) and Mn(III) ..... 37

**Pryazhnikova V.G., Kozlova O.V., Telegin F.Yu.**

Relationship between structure and technical properties of surfactants ..... 42

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)

**Rumyantsev R.N., Ilyin A.A., Ilyin A.P.**

Mechanochemical synthesis of iron oxide by means of interaction of metal powders with water ..... 45

**Smirnov A.L., Skripchenko S.Yu., Rychkov V.N., Shtutsa M.G., Plotnikov L.A.,**

**Polyanskiy A.I., Pastukhov A.M.**

Decrease in nitrogen oxides emission and nitric acid consumption at leaching of uranium concentrates ..... 50

**Shlenev R.M., Nozhnin N.A., Moskvichev Yu.A.**

Investigation of reaction of *N*-substituted nitriles of aminopropionic acid with thiosemicarbazide  
in presence of polyphosphoric acid ..... 55

**Tuzova V.V., Filin S.V., Gladyshev P.P.**

Luminescent polymer composite materials on base of acrylic co-polymers and organic phosphors  
of cumarine and 6 and 5-dimethylamino-4'-nitro toluylene..... 57

**Doluda V.Yu., Demidenko G.N., Sulman M.G., Lakina N.V., Matveeva V.G., Sulman E.M.**

Investigation of nitrobenzene catalytic hydrogenation over Pd-containing catalysts in supercritical carbon  
dioxide media ..... 62

<b>Galimova A.T., Sagdeev A.A., Gumerov F.M.</b> Research of solubility of substances deactivating catalyst oxide of aluminum possessing activity in supercritical carbon dioxide .....	65
<b>Udoratina E.V., Torloпов M.A.</b> Partial destruction of cellulose in water and in acetic acid in presence of heteropolyacids .....	69
<b>Ergozhin E.E., Begenova B.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Ostafeiychuk N.V., Kalieva D.U.</b> Ionites on basis of glycidyl derivatives of quinones and polyamines .....	75
<b>Vasilyeva S.Yu., Kotova D.L., Krysanova T.A., Krysanov V.A.</b> Solid - phase extraction of $\alpha$ -tocopherol from vegetable oils .....	79
<b>Kapranova A.B., Bakin M.N., Lebedev A.E., Zaiytsev A.I.</b> Study of impact mixing solid dispersion media at particles secondary collisions .....	83
<b>Korolev L.V., Bytev D.O.</b> Random transport in porous sorbing medium .....	86
<b>Lebedev A.E., Petrov A.A.</b> Study of mixing process of bulk materials in centrifugal mixer of channel type .....	90
<b>Laptev A.G., Farakhov T.M.</b> Mass transfer model in granular and packed layer .....	92
<b>Donchenko A.Yu., Gogolev Yu.G.</b> Modeling of process of volume desublimation in devices with vertical entry at obtaining fine dispersed materials .....	96
<b>Laptev A.G., Basharov M.M.</b> Determination of gas purification efficiency from disperse phase with vortical elements .....	101
<b>Mizonov V.E., Balagurov I.A., Zaiytsev V.A.</b> Cell model of convective diffusion in complex plane domain with partitions .....	105
<b>Karanets A.O., Solovoyv M.E.</b> Application of composition-properties models for automation design of rubber goods .....	107

#### ECOLOGICAL PROBLEMS OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

<b>Skvortsova L.N., Chukhlomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N., Turchina O.A.</b> Catalytic degradation of phenol and intermediate products of its oxidation with use of iron-containing compositions of silicon nitride .....	11
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

#### SHORT COMMUNICATIONS

<b>Kolesnikov A.A., Mesnik M.O.</b> Beam distribution of electron acelerator on irradiation deep of polymeric materials .....	116
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

#### PERSONALS

Eighty anniversary of <b>William Petrovich Barabanov</b> .....	119
----------------------------------------------------------------	-----

## A B S T R A C T S

*B.D. BEREZIN, O.V. MAL'TSEVA, D.B. BEREZIN***ELECTRONIC AND STERIC EFFECTS IN COORDINATION SPHERE OF METAL 3d - COMPLEXES. *Trans*- AND *cis*-INFLUENCE OF LIGANDS**

The article is the experimental and theoretical development of some important ideas of the theory of mutual influence of atoms and atomic groups in complex molecules of inorganic and organic origin. The coordination theory of A. Verner as a result of development of classical theory of A.M. Butlerov (1861) was foundation of stereochemistry of *trans*-influence of I.I. Chernyaev in metal complex compounds of platinum groups and Co(III). Authors of given article study the *trans* influence in coordination sphere of solvate complexes of 3d-metals salts in reactions with the complex micro cyclic ligands of aromatic nature and its influence on kinetics and mechanism of formation of macro cyclic complexes of porphyrines. The data obtained together with literature data are discussed in given paper.

**Key words:** porphyrines, *trans*-influence, indicator reactions, complexation

*E.K. AMINOVA, A.N. KAZAKOVA, M.V. PROSKURNINA, S.S. ZLOTSKIY***SYNTHESIS OF CYCLIC ACETALS CONTAINING *gem*-DICHLOROCYCLOPROPANE FRAGMENT**

Possible ways of synthesis of substituted 4-(*gem*-dichlorocyclopropyl)-1,3-dioxolanes from commercially available reagents - 1,3-butadiene and isoprene were studied.

**Key words:** epoxydation, *gem*-dichlorocyclopropanes, 1,3-dioxolanes, oxyranes, dichlorocarbenes, interphase catalysis

*P.A. AGATIEV, A.V. TARASOV, Yu.A. MOSKVICHEV***CHLOROSULFONATION OF 3-METOXYBENZOIC ACID AND ITS METHYL ESTER**

It was found that chlorosulfonation of 3-methoxybenzoic acid leads to selective introduction of sulfo group in ortho position with respect to carboxylic group. The ortho-sulfochloride of methyl ester of 3-methoxy benzoic acid was obtained with the subsequent sulfo chlorination of methyl ester of 3-methoxy benzoic acid. This ester is a convenient product for synthesis of 5-methoxy-1,2-benzothiazole-3(2N)-one-1,1-dioxide.

**Key words:** chlorosulfonation, 2-sulfobenzoic acid derivatives, anhydride, sulfonamide, saccharine derivatives

*L.A. ALAKAEVA, A.K. TKHAMOKOV***ETHERS OF SULFOSALICYLIC ACID DERIVATIVES AS NEW LUMINESCENT REAGENTS FOR TERBIUM**

By means of synthesis the new ethers of sulfosalicylic acid derivatives were obtained. Those esters give the bright luminescent reactions with terbium ions. Optimum conditions of complexation were found and high-sensitivity methods of terbium determination were proposed for various objects.

**Key words:** sulfosalicylic acid derivatives, reagent, structure, luminescence, terbium

*E.G. KHOMUTOVA, E.V. KOPYLOVA***CATALYTIC TEST-METHOD FOR DETERMINATION OF IRIIDIUM MICRO AMOUNTS ON BASE OF SULFARSAZENE OXIDATION REACTION WITH POTASSIUM PERIODATE**

The test-method for the determination of iridium, which is based on carrying out the catalytic indicator reaction of oxidation of sulfarsazena with the potassium periodate on paper carrier was offered. Determination is possible in a wide range of iridium concentrations from 0.2 to 2.0 µg/ml. The detection limit is 0.02 µg/ml, the error does not exceed  $Sr = 0.20$ . The validity of the method was confirmed by the "introduced-found" method.

**Key words:** test-method, catalytic reaction, iridium determination

*O.S. KUNDIY, A.M. ZAIYCHIKOV***THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF AQUEOUS SOLUTIONS OF APROTIC AMIDES**

Thermodynamic characteristics of aqueous solutions of aprotic amides were calculated. On its base the regularities of structural properties change of mixtures under study were established. The correlation of entrop-

ic and enthalpic characteristics of aqueous amide systems with excess packing coefficient indicates that universal interactions define structural and energetic properties of aqueous solutions of tertiary amides including hexamethylphosphoric triamide. The extremal shape of concentration dependences of solvation enthalpy of noble gases in aqueous mixtures of aprotic amides is caused by destruction of H-bond network of water and formation dense packed solutions in this area.

**Key words:** internal pressure, intermolecular interactions, thermodynamic and structural characteristics, aqueous solutions, water, aprotic amides

***Yu.E. ROMANENKO, A.A. KOMAROV, M.A. BUDANOV, O.V. LEFEDOVA***  
**KINETIC MODEL OF REACTIONS OF INTERMEDIATES HYDROGENATION  
OF NITROGROUP REDUCTION**

The kinetics of liquid-phase hydrogenation of products of incomplete nitro group reduction in 2-propanol aqueous solutions on skeletal nickel was studied. Kinetic description of the liquid phase hydrogenation of phenylhydroxylamine, azobenzene and azoxybenzene were proposed. Model calculations have shown the correspondence of calculated values of reaction participants concentration to experimental ones.

**Key words:** liquid-phase hydrogenation, skeletal nickel, 2-propanol aqueous solutions, azobenzene, azoxybenzene, phenylhydroxylamine, aniline, kinetic model

***D.S. KOSYAKOV, M.V. PANFILOVA, N.S. GORBOVA, K.G. BOGOLITSYN***  
**ACIDITY OF PHENOLS OF SYRINGYL SERIES IN BINARY MIXTURES OF WATER  
WITH 1,4-DIOXANE AND ACETONITRILE**

Using the methods of spectrophotometric and potentiometric titration the acidity constants of syringylic phenols were determined in the system water – 1,4-dioxane and water – acetonitrile. The effects of solvent and phenol structure on protolytic properties of p-derivatives of 2,6-dimethoxyphenol were considered.

**Key words:** 1,4-dioxane, acetonitrile, mixed solvents, phenols, acidity constants

***N.M. BEREZINA, D.R. KARIMOV, M.I. BAZANOV, D.B. BEREZIN***  
**INFLUENCE OF FUNCTIONAL SUBSTITUTION ON ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS  
AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF MESO-TRIPHENYLCORROLE  
AND ITS COMPLEXES WITH Cu(III) AND Mn(III)**

The comparative investigation of electrochemical and electrocatalytic properties of meso-triphenylcorrole and its para-substituted [ $H_3(ms-p-R-Ph)_3Cor$ ], containing electron donor ( $R = OMe$ ) and electron acceptor ( $R = NO_2$ ) substituents in phenyl ring, as well as their complexes with Cu(III) and Mn(III) was carried out using cyclic voltammetry method in 0.1 M KOH. On I,E-curves of nitro-derivative of corrole and their complexes the transition corresponding electroreduction of nitro-groups was found. Electrocatalytic activity of investigated compounds in reaction of reduction of molecular oxygen was increased in the series: ligand < copper (III) complex < manganese(III) complex, as well as under the growth of an electron-donor ability of substituents in phenyl rings of macrocycles.

**Key words:** meso-substituted corrole, voltammetry, molecular oxygen electroreduction, copper (III) and manganese (III) complexes

***V.G. PRYAZHNIKOVA, O.V. KOZLOVA, F.Yu. TELEGIN***  
**RELATIONSHIP BETWEEN STRUCTURE AND TECHNICAL PROPERTIES OF SURFACTANTS**

The relationship between chemical structure of ethoxylated surfactant and technical results of solvation pre-treatment of textile materials was shown by the use of software for molecular modeling.

**Key words:** structure, surfactants, hydrophobic-lipophilic balance

***R.N. RUMYANTSEV, A.A. ILYIN, A.P. ILYIN***  
**MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF IRON OXIDE BY MEANS OF INTERACTION  
OF METAL POWDERS WITH WATER**

The investigations of oxidation of metallic iron powders and cast iron in their mechanochemical interaction with water were carried out. The composition of formed phases of oxides was established by the methods of differential dissolution and Mössbauer spectroscopy. The main kinetic regularities of valence state of iron at various steps of mechanical activation were determined. The basic parameters of the kinetics of dispersion were established.

**Key words:** mechanical activation, oxidation, iron oxides, metal powders

*A.L. SMIRNOV, S.Yu. SKRIPCHENKO, V.N. RYCHKOV, M.G. SHTUTSA, L.A. PLOTNIKOV,  
A.I. POLYANSKIY, A.M. PASTUKHOV*

**DECREASE IN NITROGEN OXIDES EMISSION AND NITRIC ACID CONSUMPTION  
AT LEACHING OF URANIUM CONCENTRATES**

The processes of leaching of uranium oxide (VI)-diuranium (V) and metal uranium with the nitric acid with and without addition of ammonium nitrate were investigated. The effect of concentration of ammonium nitrate, temperature, concentration of nitric acid and weight ratio of uranium concentrates on the degree of reduction of nitrous gases and acid consumption was shown.

**Key words:** leaching, triuranium octoxide, metal uranium, ammonium polyuranate, ammonium nitrate, nitrogen oxides, nitric acid

*R.M. SHLENEV, N.A. NOZHNIN, Yu.A. MOSKVICHEV*

**INVESTIGATION OF REACTION OF N-SUBSTITUTED NITRILES OF AMINOPROPIONIC ACID  
WITH THIOSEMICARBAZIDE IN PRESENCE OF POLYPHOSPHORIC ACID**

The possibility of synthesis of 5-aminoalkyl derivatives of 2-amino-1,3,4-thiadiazoles by reaction of N-substituted nitriles of aminopropionic acid with thiosemicarbazide in polyphosphoric acid medium was investigated. The influence of the reaction temperature, time and molar ratio of nitril: polyphosphoric acid on yield of target compounds was studied. The best reaction conditions of reaction accomplishing were determined. The target compounds were obtained with a yield of not less than 40%.

**Key words:** substituted nitriles of aminopropionic acid, thiosemicarbazide, polyphosphoric acid, derivatives of 1,3,4-thiadiazoles

*V.V. TUZOVA, S.V. FILIN, P.P. GLADYSHEV*

**LUMINESCENT POLYMER COMPOSITE MATERIALS ON BASE OF ACRYLIC CO-POLYMERS AND  
ORGANIC PHOSPHORS OF CUMARINE AMD 6 AND 5-DIMETHYLAMINO-4'-NITRO TOLUYLENE**

Study deals with obtaining the luminescent polymer composite materials on the base of acrylic copolymers with organic phosphors in process of photo-initiated polymerization and study of their spectral parameters. The influence of composition of polymer composition and the time of photo-initiation on optical properties of materials being obtained was shown.

**Key words:** acrylic co-polymers, oligourethanemethacrylate, photo polymerization, cumarine-6, 4-dimethylamino-4'-nitro toluene

*V.Yu. DOLUDA, G.N. DEMIDENKO, M.G. SULMAN, N.V. LAKINA, V.G. MATVEEVA, E.M. SULMAN*  
**INVESTIGATION OF NITROBENZENE CATALYTIC HYDROGENATION OVER Pd-  
CONTAINING CATALYSTS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIA**

In given article the results of study of catalytic hydrogenation of nitrobenzene with the use of Pd-containing catalysts in supercritical carbon dioxide and in solvent 2-propanol and without solvent are presented. The essential acceleration of nitrobenzene hydrogenation rate in supercritical carbon dioxide media was shown.

**Key words:** supercritical carbon dioxide, nitrobenzene, aniline, catalysis, reaction rate, hydrogenation

*A.T. GALIMOVA, A.A. SAGDEEV, F.M. GUMEROV*

**RESEARCH OF SOLUBILITY OF SUBSTANCES DEACTIVATING CATALYST OXIDE  
OF ALUMINUM POSSESSING ACTIVITY IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

The results of solubility research of styrene, methylphenylcarbinol in supercritical carbon dioxide are given with the use of dynamic (flowing) method. The obtained data were described in the frame of Peng – Robinson equation.

**Key words:** styrene, methylphenylcarbinol, supercritical carbon dioxide, solubility, dynamic method, Peng – Robinson equation

*E.V. UDORATINA, M.A. TORLOPOV*

**PARTIAL DESTRUCTION OF CELLULOSE IN WATER AND IN ACETIC ACID IN PRESENCE  
OF HETEROPOLYACIDS**

The process of partial degradation of cellulose was studied in the presence of heteropolyacids. The degradation of cellulose catalyzed with phosphormolybdenic and phosphortungsten acids in acetic acid medium were shown to proceeds more efficiently than in aqueous media. Products of partial destruction (cellulose powders) were obtained. The basic physical and chemical properties of cellulose powders such as the degree of polymerization, crystallinity index, functional and fractional composition were analyzed.

**Key words:** cellulose destruction, heteropolyacids, powder cellulose, submolecular structure

*E.E. ERGOZHIN, B.E. BEGENOVA, T.K. CHALOV, T.V. KOVRIGINA, N.V. OSTAFEIYCHUK,  
D.U. KALIEVA*

#### **IONITES ON BASIS OF GLYCIDYL DERIVATIVES OF QUINONES AND POLYAMINES**

Polyelectrolytes on the basis of glycidyl derivatives of quinones and polyamines were synthesized. The proposed method for the synthesis of ion exchangers does not require complex manufacturing equipment. The process is carried out under mild conditions. An advantage of these polymers is the ability to use them not only in the reactions of ion exchange but also in the process of oxidation-reduction. The obtained sorbents are promising for the adsorption of rare, scattered and noble metals.

**Key words:** p-benzoquinone, p-naphthoquinone, epichlorohydrin, polyamine, quinone glycidyl derivative, polyelectrolyte, ionite, anionite, sorption, metal ions

*S.Yu. VASILYEVA, D.L. KOTOVA, T.A. KRYSANOVA, V.A. KRYSANOV*

#### **SOLID - PHASE EXTRACTION OF $\alpha$ - TOCOPHEROL FROM VEGETABLE OILS**

Regularities of  $\alpha$  - tocopherol adsorption on clinoptilolite tuff activated with 4.0 M HCl from solutions of ethanol, hexane and acetic ether were studied. The activated sorbent was established to possess increased affinity to vitamin E molecules in ethanol solution and it can be used for  $\alpha$ -tocopherol extraction from vegetable oils.

**Key words:** clinoptilolite tuff, vitamin E, adsorption, solvent nature

*A.B. KAPRANOVA, M.N. BAKIN, A.E. LEBEDEV, A.I. ZAIYTSYEV*

#### **STUDY OF IMPACT MIXING SOLID DISPERSION MEDIA AT PARTICLES SECONDARY COLLISIONS**

On the base of stochastic approach the complex differential functions of distribution on particle diameter and on spray angle were obtained for mixing friable components at the use of the impact interaction with inclined baffle.

**Key words:** dispersed solid material, mixing, impact interaction, baffle, secondary collision, phase space, distribution differential function, particle diameter, spray angle

*L.V. KOROLEV, D.O. BYTEV*

#### **RANDOM TRANSPORT IN POROUS SORBING MEDIUM**

A continuous random walks model taking into account the particle sorption is used to describe transport processes of particles in porous sorbing medium. The influence of the particle residence time on macroscopic process behavior and the medium transmitting efficiency was investigated.

**Key words:** porous medium, continuous random walks, subdiffusion

*A.E. LEBEDEV, A.A. PETROV*

#### **STUDY OF MIXING PROCESS OF BULK MATERIALS IN CENTRIFUGAL MIXER OF CHANNEL TYPE**

The process of mixing the bulk materials was studied in new centrifugal mixer of channel type. On the base of probabilistic approach the mathematical description of particle movement in flow was created. The effect of shift of spray channels on a factor of mixture heterogeneity was examined.

**Key words:** process, mixing, flow, scattering angle, mixture, probability, particle

*A.G. LAPTEV, T.M. FARAKHOV*

#### **MASS TRANSFER MODEL IN GRANULAR AND PACKED LAYER**

For determination of mass-transfer coefficients the boundary layer model of Prandtl was considered. Equations for calculation of transfer coefficients of impulse and mass were obtained. Examples of calculations of Sherwood number in a column filled with elements of fine packing were shown. Comparisons of obtained results with results of other researchers are given.

**Key words:** boundary layer, hydrodynamic analogy, energy dissipation, mass transfer coefficient, disordered attachments

*A.Yu. DONCHENKO, Yu.G. GOGOLEV*

#### **MODELING OF PROCESS OF VOLUME DESUBLIMATION IN DEVICES WITH VERTICAL ENTRY AT OBTAINING FINE DISPERSED MATERIALS**

In given paper the mathematical model of desublimation process for producing the ultra-fine materials in volume type device was proposed. On the base of modeling results the influence of separate factors on the

process proceeding is analyzed. The proposals on efficient organization of resublimation at obtaining the target product are given.

**Key words:** desublimation, fine-disperse materials, heterogeneous nucleation, supersaturation

*A.G. LAPTEV, M.M. BASHAROV*

#### **DETERMINATION OF GAS PURIFICATION EFFICIENCY FROM DISPERSE PHASE WITH VORTICAL ELEMENTS**

On the base of use of the theory of particles turbulent migration and mass-transfer equation the expressions were obtained for calculation of gas purification efficiency with the vortical elements. Calculation results of separation efficiency of disperse phase were presented. Conclusions on variant of application of vortical units were done.

**Key words:** aerosols, turbulent migration, vertical units, gas purification, efficiency calculation

*V.E. MIZONOV, I.A. BALAGUROV, V.A. ZAIYTSEV*

#### **CELL MODEL OF CONVECTIVE DIFFUSION IN COMPLEX PLANE DOMAIN WITH PARTITIONS**

A cell mathematical model to describe the evolution of concentration distribution at convective diffusion in a complex plane domain with partitions was proposed. The domain is presented as 2D Markov chain, in which transition probabilities are separated into symmetrical parts related to pure diffusion, and non-symmetrical part related to convection transition. It was shown how complex borders of domain and various partitions can be taken into account in the matrix of transition probabilities using the form matrix of the domain on the basis of universal computational algorithm. An example of calculation of concentration distribution evolution was presented.

**Key words:** convective diffusion, cell model, Markov chain, state vector, concentration distribution

*A.O. KARANETS, M.E. SOLOVOYV*

#### **APPLICATION OF COMPOSITION-PROPERTIES MODELS FOR AUTOMATION DESIGN OF RUBBER GOODS**

The method of calculation of rubber goods using composition-properties model based on general purpose rubbers and application this model at computer-aided design of rubber shock absorbers was proposed. The developed method was implemented to the software system to automate design of rubber goods.

**Key words:** design automation, rubber shock absorbers, Legendre polynomials, properties prediction

#### **L.N. SKVORTSOVA, L.N. CHUKHLOMINA, G.M. MOKROUSOV, V.N. BATALOVA, O.A. TURCHINA CATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL AND INTERMEDIATE PRODUCTS OF ITS OXIDATION WITH USE OF IRON-CONTAINING COMPOSITIONS OF SILICON NITRIDE**

Conditions for the deep degradation of phenol using iron-containing compositions based on silicon nitride at ozonation combined with UV irradiation were determined. The catalytic activity of Si-N-Fe compositions under UV irradiation in the presence of oxalic acid was shown to be photoactive ferric-oxalate complex, which is formed in solution. In other words, a combination of heterogeneous and homogeneous catalysis takes place. GC-MS was used to establish degradation products of phenol. Catalytic composites were tested for the phenol-containing waste water treatment at different Tomsk companies.

**Key words:** phenol, ferric-oxalate complex, catalytic ozonation, dissolved organics photooxidation, silicon nitride

*A.A. KOLESNIKOV, M.O. MESNIK*

#### **BEAM DISTRIBUTION OF ELECTRON ACCELERATOR ON IRRADIATION DEEP OF POLYMERIC MATERIALS**

The distribution of electron beam on deep of elastomeric artificial leathers and rubber-technical goods with electron accelerator was considered at beam different energies.

**Key words:** electron accelerators, absorbed irradiation doses

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

**Оформление литературных ссылок**

**ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).**  
(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;  
**Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

**При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.**

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

**Авторам необходимо соблюдать следующие правила:**

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**

