# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 57 (7)

### ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 677.044.224

# Д.Г. Милославский, Е.М. Готлиб, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, Д.М. Пашин

# О КАРБОНИЗАЦИИ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ПОЛУЧАЕМЫХ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ\*

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

Обобщены литературные данные по получению циклических карбонатов на основе эпоксидсодержащих растительных масел. Проведен анализ влияния давления, температуры, типа и концентрации каталитического комплекса на процесс карбонизации различных видов растительных масел. Проанализированы методы оценки свойств получаемых циклокарбонатов.



Милославский Дмитрий Геннадьевич -

к.т.н., м.н.с. кафедры технологии синтетического каучука (ТСК) КНИТУ.

Область научных интересов: эпоксидирование непредельных соединений. Химия растительных масел – получение на основе растительных масел продуктов с кислородсодержащими функциональными группами и использование последних в качестве сырья для синтеза полимеров или в других областях. E-mail: basdimg@mail.ru



Ахмедьянова Раиса Ахтямовна -

д.т.н., проф. кафедры ТСК КНИТУ, Заслуж. деятель науки Республики Татарстан, Почетный работник высш. проф. образования РФ.

Область научных интересов: разработка теоретических и практических основ создания новых и совершенствования действующих процессов нефтехимического синтеза, в том числе производств диеновых мономеров для синтетических каучуков. E-mail: achra@kstu.ru



Готлиб Елена Михайловна –

д.т.н., проф. кафедры ТСК КНИТУ, Заслуженный деятель науки Республики Татарстан.

Область научных интересов: разработка методов модификации линейных и сетчатых полярных полимеров и каучуков. Изучение процессов отверждения эпоксидных полимеров аминами.

E-mail: egotlib@yandex.ru



Пашин Дмитрий Михайлович –

д.т.н., проф., ген. директор центра трансфера технологии, Заслуж. деятель науки Республики Татарстан. Область научных интересов: разработка теоретических основ создания новых композиционных материалов с регули-

руемым комплексом свойств. E-mail: d\_pash16@mail.ru

Ключевые слова: циклокарбонаты, эпоксидированные растительные масла, диоксид углерода, четвертичные аммониевые соли, тетрабутиламмоний бромид

### введение

В литературе описаны различные направления использования пятичленных циклических карбонатов (ЦК) [1-3].

Особое внимание уделяется получению на основе ЦК различных полимеров [1,2], среди которых наибольший интерес представляют, так называемые, неизоцианатные полиуретаны (НПУ). Согласно [3], НПУ, если сравнивать их с класси-

<sup>\*</sup> Обзорная статья

ческими полиуретанами, характеризуются рядом преимуществ. К ним относятся лучшие адгезионные показатели, определяемые наличием гидроксильной группы при  $\beta$ -углеродном атоме уретановой группировки, термостабильность и устойчивость в средах неполярных растворителей.

Актуальность перехода к «зеленым технологиям», в частности, к использованию нетоксичного возобновляемого сырья на основе продуктов растительного происхождения вводит в круг интересных объектов исследования циклические карбонаты на основе эпоксидированных растительных масел (ЭРМ). Их получение связано с применением диоксида углерода (ДУ), утилизация которого имеет важное практическое значение. Во многом это определяется ростом объема выбросов ДУ в атмосферу (основная причина «глобального потепления»). Так, потребление ДУ в крупнотоннажных процессах составляет в настоящее время приблизительно 110 млн. т, что не превышает 1% ежегодного выброса его в атмосферу [4].

В связи с этим, представляет интерес обобщение литературных данных, посвященных получению циклических карбонатов на основе растительных масел с эпоксидными группами и основного парникового газа – диоксида углерода.

Пионерами в области синтеза циклических карбонатов на базе эпоксидированных растительных масел (ЦКЭРМ), а также их использования при получении неизоцианатных полиуретанов, можно считать *Tamami* с коллегами, представивших миру свои исследования в 2004 г. [5].

Используя в качестве субстрата высококипящий продукт – эпоксидированное соевое масло (ЭСМ), исследователи [5] осуществили при атмосферном давлении классическую реакцию эпоксисоединения с диоксидом углерода [4], катализируемую тетрабутиламмоний бромидом (ТБАБ) (схема 1).



Конверсия эпоксидных групп (ЭГ) 94% [5] была достигнута в течение 3 суток при 110 °С и дозировке катализатора – 5% мольн. в расчете на эпоксидные группы масла.

Образование циклокарбонатных групп (ЦКГ) сопровождалось значительным увеличением межмолекулярного взаимодействия, о чем наглядно свидетельствует рост вязкости исходного масла примерно в 30 раз (от 0,45 до 13,2 Па·с при 25 °C).

Следующая в хронологическом аспекте работа, направленная на изучение процесса карбонизации ЭРМ, проведена *Javni* с коллегами [6]. В [6] было рассмотрено влияние на процесс карбонизации ЭСМ трех факторов: концентрации каталитического комплекса (ТБАБ, от 1,25 до 5,00% мольн.), давления (от атмосферного до 5,65 МПа) и температуры (от 110 до 180 °C). В качестве оптимальных представлены следующие условия: давление – 1,03 МПа, температура – 140 °С, концентрация ТБАБ – 2,5% мольн., при которых за 23 ч была достигнута конверсия ЭГ масла ~ 96% (динамическая вязкость продукта (далее вязкость) при 25 °С – 32 Па·с).

*Javni*, сопоставляя результаты карбонизации ЭСМ при атмосферном давлении и температуре 110 °С, полученные его группой, и данные, представленные *Tamami* [5], предположил, что опубликованные *Tamami* результаты по достижению конверсии 94% ошибочны. В основу такого предположения легло сравнение данных по конверсии ЭГ, полученных методом ИК-спектроскопии (применяемого *Tamami*) и титриметрическим методом (100 и 78% соответственно), показавшее, что химический метод дает более точные результаты [6]. *Javni* отметил, что вязкость продукта с 94%-ой конверсией ЭГ, полученного *Tamami* за 3 сут [5], соответствует продукту, полученному его группой за 50 ч, при этом конверсия ЭГ составила 63%.

Li с коллегами [7] для карбонизации ЭСМ предложена каталитическая система на основе смеси кислоты и основания Льюиса (SnCl<sub>4</sub> и ТБАБ, взятых в мольном соотношении 1 : 3) и показано повышение эффективности карбонизации при использовании ее в сравнении с индивидуальными галогенидами. При оптимальных условиях синтеза (температура 140 °С, давление 1,5 МПа) за 20 ч была достигнута конверсия ЭГ 95%. Также авторы [7] отметили, что ведение синтеза при давлении свыше 1,5 МПа нецелесообразно, поскольку не приводит к росту интенсивности процесса.

Для объяснения наблюдаемого положительного эффекта использования двухкомпонентной каталитической системы авторы [7] приводят следующую схему. Кислотный центр хлорида олова координирует по одной эпоксидной группе двух молекул субстрата, при этом образуется комплекс (I):



Анион брома тетрабутиламмоний бромида атакует атом углерода комплекса (I), при раскрытии которого образуется комплекс (II). Внедрение молекулы диоксида углерода в связь Sn-O комплекса (II) приводит к образованию промежуточного комплекса (III), впоследствии превращающегося в циклокарбонатную группу:



Таким образом, в ходе процесса возможна координация двух эпоксидных групп молекулой SnCl<sub>4</sub>, и, как следствие, две молекулы ТБАБ взаимодействуют с образующимся комплексом (**I**).

Кроме ЭСМ, в качестве объекта карбонизации некоторые исследователи рассматривают эпоксидированное льняное масло (ЭЛМ) [8,9].

Индийские исследователи [8] для сравнения свойств НПУ, полученных на основе циклокарбонатсодержащих масел различной функциональности, провели реакцию карбонизации эпоксидированного льняного масла.

Карбонизацию ЭЛМ осуществляли при атмосферном давлении по методике *Tamami* [5]. За 70 ч реакции был получен продукт с вязкостью, почти в 150 раз превышающей вязкость исходного масла (рост с 1,05 до 163 Па·с при 25°С) и молекулярной массой (ММ), превышающей теоретическую почти в 2 раза.

В [9] *Bähr* с коллегами проводили сравнение процессов карбонизации ЭЛМ, катализируемых ТБАБ и гетерогенной системой (4пирролидинопиридиний йодид на SiO<sub>2</sub>), которая хорошо зарекомендовала себя при карбонизации оксидов пропилена и стирола [10].

В случае использования ТБАБ ведение процесса при температуре 140 °С и давлении 3 МПа позволило достичь полной конверсии ЭГ масла менее чем за 10 ч, а при давлении 1 МПа такой же результат достигался почти за 20 ч. Синтез на гетерогенной системе при давлении 3 МПа завершался за 45 ч.

Меньшая эффективность гетерогенной системы авторами [9] объясняется стерическими факторами: при переходе от низших эпоксидов к ЭРМ наблюдается значительное увеличение объема молекулы субстрата, в то же время удельный размер пор носителя остается тем же – 200 м<sup>2</sup>/г). Предполагается, что модификация носителя позволит повысить эффективность гетерогенной системы.

Результаты [9], представленные *Bähr* по карбонизации (как при атмосферном, так и при повышенном давлении) свидетельствуют о более скором достижении значительной конверсии ЭГ льняного масла относительно масла соевого.

Между тем, если рассматривать работы по карбонизации эпоксидированного льняного масла [8,9], обращают на себя внимание приведенные характеристики продуктов реакции. В обеих работах отмечается значительное превышение теоретической ММ продукта, что свидетельствует о протекании побочных реакций. Кроме того, в [9] приводятся данные по содержанию в продукте ЦКГ (26,7% мас.), что ниже теоретически возможного почти в 1,5 раза. Оптимизация процесса карбонизации ЭРМ при атмосферном давлении, направленная на его ускорение, была проведена *Mazo* с коллегами [11].

Для интенсификации процесса в реакционную смесь была добавлена вода, согласно мольному соотношению  $[H_2O]:[\Im\Gamma]=1:3$ , обусловленному результатами ранее проведенной работы [12]. Установлено, что скорость реакции в присутствии воды возрастает приблизительно на 30%. Авторы [11] отмечают, что селективность процесса находится на уровне 90%.

Ускорение реакции карбонизации в присутствии воды объясняется образованием ее комплекса с эпоксидным кольцом за счет водородной связи, при этом облегчается нуклеофильная атака галогенид-иона на менее пространственно затрудненный  $\beta$ -углерод эпоксидного кольца [12].

В [13,14] исследователи проблему высокой продолжительности синтеза ЦКЭРМ пытались решить посредством ведения процесса в среде сверхкритического диоксида углерода (СкДУ), т.е. в среде реагента, играющего дополнительно роль растворителя.

Непосредственно изучению растворимости в СкДУ растительных масел и их производных, в том числе и ЭСМ, посвящен ряд работ [15-17].

Для образования СкДУ требуется достаточно высокое давление (не ниже 7,38 МПа) и температура более 31,1 °С [14].

Осуществляя синтез ЦКЭСМ в автоклаве, с использованием тетрабутиламмоний бромида при давлении 10,3 МПа и температуре 100 °C *Doll* [13] за 20 ч достиг 94% конверсии ЭГ, для достижения полной конверсии потребовалось 40 ч.

Mann с коллегами [14] провел схожую работу, в которой, кроме ЭСМ, в качестве субстрата рассмотрено и вернониевое масло, выделяемое из культуры Vernonia galamensis [14]. Выбор вернониевого масла достаточно интересен. Исследования, в основе которых лежит его использование, все чаще встречаются в последние годы [18-20], что определяется наличием значительного количества ЭГ в молекуле триглицерида и высокой его ненасыщенностью (йодное число свыше 80 г I<sub>2</sub>/100 г). Именно ненасыщенность этого масла привлекательна с технологической точки зрения, поскольку она определяет меньшую (относительно коммерчески доступных ЭРМ) вязкость. Например, вязкость при 25 °С вернониевого, эпоксидированного соевого и эпоксидированного льняного масел составляет, соответственно, 0,132, 0,418 и 1,050 Па·с [8,14].

В основе состава вернониевого масла лежит триглицерид следующей структуры:

$$\begin{array}{c} O & O \\ CH_2 - O - C - (CH_2)_7 CH = CH - CH_2 - CH - CH (CH_2)_4 CH_3 \\ O & O \\ CH - O - C - (CH_2)_7 CH = CH - CH_2 - CH - CH (CH_2)_4 CH_3 \\ O & O \\ CH_2 - O - C - (CH_2)_7 CH = CH - CH_2 - CH - CH (CH_2)_4 CH_3 \end{array}$$

Синтез при температуре 100 °С и давлении 13,8 МПа позволил достичь за 46 ч конверсии ЭГ 90 и 87% (соответственно для ЭСМ и вернониевого масла) степень карбонизации масел составила порядка 72% [14].

На примере вернониевого масла выявлено, что ненасыщенность субстрата, подвергаемого карбонизации, не приводит к протеканию побочных реакций.

При переходе от карбонизации при атмосферном давлении к процессу в среде СкДУ отмечается значительное сокращение времени достижения равной конверсии ЭГ. Применение СкДУ не дает выигрыша во времени относительно процессов при повышенном давлении [6,7,9]: использование его лишь усложняет и удорожает технологию. Однако в работах по карбонизации в среде СкДУ не затрагивалась оптимизация условий, что, возможно, и определяет относительно скромные результаты. Так, синтез в среде СкДУ осуществляли при температуре 100 °C [13,14], в то время как лучшие результаты были получены при температуре 140 °C [6,7,9].

На фоне успешного применения ТБАБ использование галогенидов металлов в качестве катализаторов при карбонизации эпоксидированных растительных масел оказалось малоэффективным вследствие их незначительной растворимости в субстрате [5,13].

*Parzuchowski* с коллегами [21] данную проблему решали активацией галогенида металла (иодида калия) 18-краун-6 эфиром, используя каталитическую систему, ранее апробированную в процессе карбонизации эпоксидных смол [22]. Осуществление процесса при 130 °C и давлении 6 МПа за 120 ч позволило достигнуть 98% конверсии ЭГ.

Нашей группой также проведена работа [23] по получению циклокарбонатов растительных масел. Кроме коммерчески доступного эпоксидированного соевого масла, в качестве сырья рассмотрено и эпоксидированное рапсовое масло (содержание эпоксидного кислорода 5,8% мас.), полученное в лабораторных условиях. В роли катализаторов использовали тетрабутиламмоний бромид, а также другие четвертичные аммониевые соли: алкилдиметилбензиламмоний хлорид КА-ТАПАВ 1618 (с алкилом  $C_{16}$ - $C_{18}$ ), триоктилбензиламмоний хлорид (ТОБАХ), тетраметиламмоний хлорид (TMAX). Конверсию ЭГ определяли титриметрически, исходя из остаточного содержания эпоксидного кислорода в продукте карбонизации.

Поскольку процесс карбонизации эпоксидированных растительных масел достаточно продолжителен, даже при повышенном давлении [6,9,13], представлялось интересным выявить вклад побочных реакций, протекающих с раскрытием эпоксидных циклов при температуре синтеза. В контрольном опыте с участием ЭСМ, заключающемся в прогреве масла без катализатора при 120 °C в течение 12 ч в автоклаве при давлении 1 МПа, не было отмечено заметного снижения содержания эпоксидного кислорода в масле.

Сравнение степени превращения ЭГ за равный промежуток времени (8 ч) в синтезах с использованием различных четвертичных аммониевых солей позволило выявить наиболее эффективный катализатор процесса карбонизации эпоксидированного рапсового масла, для которого была определена оптимальная дозировка (таблица). Таким катализатором является ТБАБ, оптимальное содержание которого не превышает 3% мольн. Согласно [4], эффективность тетраалкилгалогенидов, как катализаторов процесса карбонизации, растет по мере увеличения молекулярной массы, вплоть до алкила с 8 атомами углерода. Меньшая эффективность четвертичных аммониевых солей с количеством углеродных атомов алкила свыше 10 (КАТАПАВ 1618, ТОБАХ) относительно ТБАБ, вероятно, определяется природой противоиона (соответственно хлора и брома).

#### Таблица

Влияние различных четвертичных аммониевых солей на процесс карбонизации эпоксидированного рапсового масла

*Table.* The effect of various quaternary ammonium salts on the process of carbonation of the epoxydized rapeseed oil

|               | Конверсия ЭГ % при различных |        |        |        |  |
|---------------|------------------------------|--------|--------|--------|--|
| Катализатор   | дозировках катализатора      |        |        |        |  |
|               | 2%                           | 3%     | 4%     | 5%     |  |
|               | мольн.                       | мольн. | мольн. | мольн. |  |
| КАТАПАВ 1618* | -                            | 9,3    | -      | -      |  |
| ТОБАХ         | -                            | 9,7    | -      | -      |  |
| TMAX          | -                            | 0,5    | -      | -      |  |
| ТБАБ          | 23,8                         | 34,5   | 34,3   | 36,1   |  |

Примечания: [ЭГ]:[Kat] = 1:0,030, мольн., T = 120 °С. Давление 0,6 МПа, частота вращение мешалки 400 об/мин Note: [Oxirane group] : [Kat] = 1:0.030, mol. T = 120 °С. Pressure is 0.6 MPa, stirring speed is 400 rpm

\* KATAPAV 1618 – alkyldimethylbenzilammonium chloride (alkyl:C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)

Исследование влияния давления (от атмосферного до 1 МПа) на процесс карбонизации позволило определить его оптимальный уровень, составивший 0,8 МПа. Природа растительных масел практически не оказала влияния на протекание процесса карбонизации. В случае карбонизации эпоксидированного рапсового и соевого масел, при температуре 120 °С и давлении 0,8 МПа за 26 ч достигалась конверсия ЭГ порядка 90%, а за 38 ч ~ 96%. Повышение температуры реакции до 140 °С позволило сократить время, необходимое для достижения той же конверсии, с 38 до 24 ч. По данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ), полученный нами ЦКЭСМ (конверсия ЭГ 96%) характеризуется полидисперсностью 1,3 (больше, чем у используемого в качестве сырья ЭСМ (1,1)), что свидетельствует о протекании побочных процессов.

Следует отметить, что анализ данных по вязкости продукта карбонизации соевого масла, приведенных различными исследователями [5-7,13,21], свидетельствует о существенных различиях в значении этого показателя. На наш взгляд, это может быть связано с некорректной оценкой конверсии эпоксидных групп и различным содержанием ЦКГ в продуктах конверсии ЭГ масла.

В связи с этим, считаем необходимым более подробно остановиться на методах анализа для исследования процесса карбонизации эпоксидированных растительных масел.

Наиболее часто для экспресс-мониторинга реакции карбонизации используется метод ИКспектроскопии. Так, о конверсии эпоксидных групп судят по снижению интенсивности пиков в области 845-820 см<sup>-1</sup>, о наличии ЦКГ – по появлению пиков в областях 1807-1803 см<sup>-1</sup>, ответственных за карбонил циклокарбонатной группы.

В [8] приведена методика расчета конверсии эпоксидных групп на основе данных ИКспектроскопии, основанная на применении метода базовой линии. Конверсия рассчитывается по уравнению (1):

$$\eta(\%) = (1 - \frac{A_0}{A_t}) \cdot 100, \qquad (1)$$

где  $A_0$  – начальная интенсивность характерного пика поглощения (высота пика) ИК спектра,  $A_t$  – интенсивность пика поглощения (высота пика) ИК спектра в определенный момент времени.

Данные по конверсии ЭГ, полученные *Маго* методом ИК-спектроскопии, соответствовали результатам ЯМР и титриметрического анализа [11]. *Javni*, сравнивая данные по содержанию эпоксидных групп, полученные методами ИК-спектроскопии и титриметрического анализа, отметил, что более точным является химический метод [6].

В своих работах исследователи применяют классический химический метод определения содержания эпоксидного кислорода в растительных маслах (например, ASTM method D1652-04), в основе которого лежит реакция галогеноводорода с эпоксидными группами соединения:



Данный метод нашел отражение в [6,7,9, 11,14,21,23]. Он используется как в дополнение к инструментальным методам анализа (ИК спектроскопии, ЯМР), так и в качестве основного [6,23]. В работах [6,9], связанных с получением НПУ на основе ЦКЭРМ, данный метод нашел применение для расчета содержания ЦКГ.

В [11] приводится следующая формула для расчета конверсии ЭГ:

$$\eta(\%) = \left(\frac{E_{p_0} - E_{p_f}}{E_{p_0}}\right) \cdot 100, \qquad (2)$$

где  $E_{p_0}$  – содержание эпоксидных групп в исходном масле (% мас.),  $E_{p_f}$  – содержание эпоксидных групп в продукте реакции (% мас.).

Можно предположить, что такое уравнение использовалось и в других работах [6,7,9, 14,21].

Однако формула (2), на наш взгляд, не является корректной, поскольку не учитывает увеличения молекулярной массы триглицерида в ходе присоединения ДУ к ЭГ. Вследствие этого, значения конверсии ЭГ, рассчитанные с ее использованием, оказываются несколько завышенными.

В связи с этим, нами предлагается ряд формул, подходящих для расчетов на основе данных по химическому методу. При этом необходимо подчеркнуть, что корректность их применения наблюдается лишь в отсутствие побочных реакций, т.е. при селективности 100% по ЦКГ. В противном случае результат будет искажен.

Нами предлагается рассчитывать конверсию эпоксидных групп триглицерида по формуле:

$$\eta(\%) = \frac{\left(E_{p_0} - E_{p_f}\right) \cdot 100}{E_{p_0} \cdot \left(2,75 \cdot E_{p_f} + 100\right)} \cdot 100, \quad (3)$$

где  $E_{p_0}$  – содержание эпоксидных групп в исходном масле (% мас.);  $E_{p_f}$  – содержание эпоксидных групп в продукте реакции (% мас.); 2,75 – масса CO<sub>2</sub> (в граммах), присоединившегося к 1 г эпоксидного кислорода.

Данное уравнение, на наш взгляд, является более корректным, так как позволяет учитывать увеличение массы триглицерида в ходе реакции ДУ с эпоксидными группами растительных масел. Уравнение (4) позволяет рассчитать увеличение массы триглицерида в ходе реакции ДУ с эпоксидными группами (т.е. на сколько процентов увеличится масса исходного ЭРМ после реакции):

$$\phi(\%) = \frac{\left(E_{p_0} - E_{p_f}\right) \cdot 2,75}{\left(2,75 \cdot E_{p_f} + 100\right)} \cdot 100 \cdot$$
(4)

Массовое содержание ЦКГ в продукте реакции можно определить по уравнению (5):

$$\omega_{\mu K\Gamma}(\%) = \frac{E_{p_0} \cdot 86 \cdot \eta}{16 \cdot 10^4 \cdot (1 + \frac{\phi}{100})},$$
 (5)

где 86 и 16 – соответственно, молекулярные массы, циклокарбонатной группы и кислорода.

На основе данных [8,9,13] можно утверждать, что 100%-ое значение селективности по циклокарбонатам на практике не достигается. Об этом свидетельствуют более высокие, по сравнению с теоретическими, значения молекулярных масс получаемых продуктов, а также более высокая их полидисперсность (по данным гельпроникающей хроматографии), что, вероятно, обусловлено протеканием побочных процессов, требующих дополнительного исследования.

Известен также прямой метод оценки содержания ЦКГ [24,25], основанный на омылении ЦКГ раствором щелочи с последующим титриметрическим определением ее избытка.



К сожалению, этот метод для изучения процесса карбонизации ЭРМ непригоден, поскольку, наряду с омылением ЦКГ, будет происходить омыление триглицерида, и, соответственно, наблюдаться завышенный расход щелочи:

$$\begin{array}{c} O \\ CH_2 - O - C - R \\ | O \\ CH - O - C - R \\ | O \\ CH_2 - O - C - R \end{array} \xrightarrow{CH_2 - OH} \begin{array}{c} CH_2 - OH \\ | CH_2 - OH \end{array} \xrightarrow{CH_2 - OH} \begin{array}{c} CH_2 - OH \\ | CH_2 - OH \end{array}$$

Необходимость введения поправки на дополнительный расход щелочи по реакции омыления триглицерида усложняет описанный метод.

Следует отметить, что к данным ГПХ анализа стоит также относиться с осторожностью, поскольку калибровка для таких олигомерных продуктов, как производные растительных масел, осуществляется полистиролом. Например, в [5] по данным ГПХ приводится ММ для исходного ЭСМ, равная 1441, а для продукта его карбонизации – 1755, что в 1,5 раза превышает теоретические значения. Значения ММ, близкие к теоретическим, получил Doll [13].

По нашему мнению, стоит акцентировать внимание не на значениях ММ, полученных с применением ГПХ, а на молекулярно-массовом распределении, позволяющем оценить количество побочных продуктов [6,7,13].

Метод ЯМР также нашел широкое распространение при анализе продуктов карбонизации растительных масел. Например, в [11] дано описание расчета конверсии ЭГ на основе данных, полученных этим методом. Нормировочный множитель (*NF*) определяется по сигналам 4 метильных протонов глицеринового фрагмента (*B*) по уравнению (8):

$$NF = \frac{B}{4} \tag{8}$$

Содержание ЭГ  $(E_p)$  рассчитывают по уравнению (9), в котором фиксируют *I* и *J* сигналы 2,9 и 3,1 ррт,относящиеся к эпоксидной группе:

$$E_p = \frac{I+J}{2NF} \tag{9}$$

Конверсия ( $\eta$ ), селективность (S) и выход (Y) были рассчитаны по уравнениям, в которых N и M – сигналы 4,4-4,95 ppm,относящиеся к ЦКГ:

$$\eta(\%) = \frac{E_{p_0} - E_{p_f}}{E_{p_0}} \cdot 100 , \qquad (10)$$

$$Y(\%) = \left(\frac{\left(\frac{M+N}{2}\right)}{NF \cdot E_{p_0}}\right) \cdot 100, \qquad (11)$$

$$S(\%) = \frac{Y(\%)}{\eta(\%)} \cdot 100 , \qquad (12)$$

где  $E_{p_0}$  и  $E_{p_f}$  – содержание ЭГ в исходном масле и продукте его карбонизации.

Отдельно стоит остановиться на вискозиметрии. По мере протекания реакции и образования ЦКГ наблюдается изменение цвета и вязкости реакционной массы, что теоретически позволяет рассматривать данные показатели продуктов в качестве «идентифицирующих». Приемом сравнения вязкости продуктов для определения конверсии ЭГ воспользовался Javni [6]. По теории, имея градуировочный график (в координатах «содержание эпоксидного кислорода - вязкость продукта») можно оперативно отслеживать изменение конверсии ЭГ в ходе реакции. Следует иметь ввиду, что на практике приводимые значения вязкости продуктов реакции с определенным содержанием эпоксидного кислорода вызывают вопросы. Так, используя в своих исследованиях коммерчески доступное ЭСМ с вязкостью 0,4-0,45 Па·с и характеризуя продукты его карбонизации с близкими показателями конверсии ЭГ (~ 95%), ряд исследователей [6,7,13,14,21] приводит сильно отличающиеся данные по вязкости – от 7 до 170 Па·с. Это может быть связано с некорректным определением конверсии эпоксидных групп в процессе карбонизации либо протеканием побочных реакций, приводящих к увеличению молекулярной массы продукта.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ литературных данных по получению циклических карбонатов на основе эпоксидсодержащих растительных масел. Циклокарбонаты получали с применением диоксида углерода в газообразном или сверхкритическом состоянии. При этом рассматривалось влияние на реакцию карбонизации эпоксидсодержащих растительных масел следующих факторов: вида растительного масла, типа и концентрации катализатора, давления и температуры.

Карбонизацию эпоксидсодержащих масел проводили, в основном, на соевом масле, но в некоторых работах использовали льняное и вернониевое масла. Нами впервые изучен процесс карбонизации эпоксидированного рапсового масла.

В качестве катализаторов применяли, главным образом, тетрабутиламмоний бромид.

Интересным представляется использование для интенсификации процесса карбонизации небольших добавок воды, а также кислот Льюиса, таких как хлорид олова.

Исследователями отмечается существенный рост вязкости продукта в процессе карбонизации. Однако ее значения для циклокарбонатов заметно отличаются.

Для получения информации о ходе реакции карбонизации исследователями использовали методы ИК- и ЯМР-спектроскопии, визкозиметрического и титриметрического анализа.

Нами предложена формула для расчета конверсии эпоксидных и содержания циклокарбонатных групп по данным химического титрования, учитывающая присоединение диоксида углерода к эпоксидсодержащему маслу при условии 100% селективности реакции.

Во многих работах отмечается наличие побочных реакций в процессе карбонизации эпоксидсодержащих масел, о чем, в частности, свидетельствуют данные гель-проникающей хроматографии. В то же время четкие представления о вкладе побочных реакций в структуру циклокарбонатов в литературе практически отсутствуют.

Таким образом, можно сделать вывод о

недостаточной изученности процесса синтеза циклокарбонатсодержащих растительных масел, являющихся ценным полупродуктом «зеленой химии», и актуальности дальнейших исследований в этом направлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Shaikh A-A.G., Sivaram S. // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 951-976.
- 2. Rokicki G. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 259-342.
- Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova O., Potashnikova R. // International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy. 2012. V. 3. P. 52-66.
- North M., Pasquale R., Young C. // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1514-1539.
- Tamami B., Sohn S., Wilkes G.L. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. I. 2. P. 883-891.
- Javni I., Hong D.P., Petrovic' Z.S. // J. Appl.Polym Sci. 2008. V. 108. P. 3867-3875.
- 7. Li Z., ZhaoY., Yan S., Wang X., Kang M., Wang J., Xiang H. // Catal. Lett. 2008. V. 123. P. 246-251.
- Mahendran A.R., Aust N., Wuzella G., Müller U., Kandelbauer A.// J. Polym. Environ. 2012. V. 20. N I. 4. P. 926-931.
- Bähr M., Mülhaupt R.// Green Chem. 2012. V. 14. P. 483-489.
- 10. Motokura K., Itagaki S., Iwasawa Y., Miyaji A., Baba T. // Green Chem. 2009. V. 11. P. 1876-1880.
- Mazo P., Rios L. // J. Am. Oil Chem. Soc. 2013. V. 90. N I. 5. P. 725-730.
- 12. Sun J., Ren J., Zhang S., Cheng W. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 423-426.
- 13. Doll K.M., Erhan S.Z. // Green Chem. 2005. V. 7. P. 849-854.

Кафедра технологии синтетического каучука

- 14. Mann N., Mendon S.K., Rawlins J.W., Thames S.F. // J. Am. Oil Chem. Soc. 2008. V. 85. N 8. P. 791-796.
- Elssier R.L., Friedrich J.P. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1988.
   V. 65. N I. 5. P. 764-767.
- Staby A., Mollerup J. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1993. V. 70. N 6. P. 583-588.
- Foltran S., Maisonneuve L., Cloutet E., Gadenne B., Alfos C., Tassaing T., Cramail H. // Polym. Chem. 2012. V. 3. P. 525-532.
- Crivello J.V., Narayan R. // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 692-699.
- Carlson K.D., Chang S.P. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1985.
   V. 62. N 5. P. 934-939.
- 20. Klaas M.R.G., Warwel S. // Industrial Crops and Products. 1999. V. 9. P. 125-132.
- Parzuchowski P.G., Jurczyk-Kowalska M., Ryszkowska J., Rokicki G. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. N 3. P. 2904-2914.
- Rokicki G., Lewandowski M. // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 1987. V. 148. N 1. P. 53-66.
- 23. МилославскийД.Г., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Буркин К.Е., Готлиб Е.М. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013.Т. 16. № 9. С. 138-141; Miloslavskiy D.G., Liakumovich A.G., Akhmedyanova R.A., Burkin K.E., Gotlib E.M. // Vestnik Kazan. tekhnol. un-ta. 2013.V. 16. N 9. P. 138-141. (in Russian).
- Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия. 1972. 416 с.; Тогорtseva А.М., Belogorodskaya K.V., Bondarenko B.M. Laboratory course of chemistry and technology of macromolecular compounds. L.: Khimiya. 1972. 416 p.(in Russian).
- Kijowska D., Wołowiec S., Lubczak J. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93. N 1. P. 294-300.

# О.В. Матвеева, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман

# ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА<sup>\*</sup>

(Тверской государственный технический университет)

В статье приводится обзор применения различных видов липаз в среде сверхкритических растворителей для получения биотоплива и в реакции переэтерификации триглицеридов, этилацетата, этилбегената, бутилацетата, винилацетата, а также в реакции этерификации лауриновой кислоты, уксусной кислоты. Проанализировано влияние давления, температуры, концентрации фермента и субстрата в вышеуказанных процессах, проводимых в сверхкритических средах.



Матвеева Ольга Валентиновна – аспирант кафедры биотехнологии и химии ТвГТУ. E-mail: olechkamatveeva@mail.ru



Лакина Наталия Валерьевна – к.х.н., доц. кафедры биотехнологии и химии ТвГТУ. E-mail: lakina@yandex.ru



Долуда Валентин Юрьевич – к.х.н., доц. кафедры биотехнологии и химии ТвГТУ. E-mail: doludav@yandex.ru



Сульман Эсфирь Михайловна – д.х.н., проф., директор Института нано- и биотехнологий ТвГТУ. E-mail: sulman@online.tver.ru

Область научных интересов: катализ и биокатализ в процессах гидрирования и окисления органических субстратов

Ключевые слова: липаза, переэтерификация, биодизель, сверхкритические среды

#### ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных и экологически чистых способов получения биотоплива и ценных продуктов переэтерификации масел является применение липазокатализируемой реакции переэтерификации в сверхкритическом СО2. Как катализатор, обычно применяют алкоголяты щелочных металлов (метилат натрия, этилат натрия и др.), а также металлический натрий, сплав натрий-калий и др. Требуется среда инертного газа или под вакуумом при температуре 25-90 °C [1,2]. В настоящее время особенно актуальным стало применение ферментов в качестве катализаторов. Реакцию переэтерификации, как известно, способна катализировать липаза (КФ 3.1.1.3), которая является гидролитическим ферментом класса эстераз. Данный фермент содержит ионы кальция, которые являются необходимыми в гидролизе триглицеридов [3].

Сверхкритический СО<sub>2</sub> является перспективной альтернативой обычных растворителей и обладает множеством полезных характеристик,

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014 том 57 вып. 7

таких как нетоксичность, дешевизна, доступность в больших количествах. CO<sub>2</sub> имеет умеренные критическую температуру и давление (31.1 °C и 7.38 Мпа) [4]. Схема механизма липазокатализируемой реакции переэтерификации [5] представлена на рис. 1.

$$R_2$$
-О  $R_1$   $\frac{\pi}{R_2}$   $R_2$   $R_1$   $\frac{\pi}{R_2}$   $R_2$   $R_1$   $R_2$   $R_2$   $R_1$   $R_2$   $R_2$   $R_2$   $R_1$   $R_2$   $R_2$   $R_2$   $R_2$   $R_1$   $R_2$   $R$ 

Рис. 1. Механизм липазокатализируемой реакции переэтерификации сложноэфирной связи

Fig. 1. The mechanism of lipase-catalyzed transesterification of the ester bond

Реакция переэтерификации может быть описана следующим образом: карбонильный углерод сложного эфира подвергается нуклеофильной атаке алкоксидного иона ди- и моноглицеридов с образованием промежуточного метастабильного комплекса (рис. 1) и дальнейшим образованием конечного продукта.

<sup>\*</sup> Обзорная статья

Влияние растворителя на процесс получения биодизеля с помощью реакции переэтерификации

Получению биодизеля и других ценных химических продуктов с помощью реакции этерефикации, катализируемой ферментами, в присутствии определенного растворителя и без него посвящено достаточно много исследовательских работ (табл. 1). При проведении реакции переэтерификации без растворителя исключается токсичность и пожароопасность органических растворителей, отсутствует необходимая технологическая стадия испарения растворителя из конечного продукта реакции. В связи с этим, повышается технологичность и экономичность получения биодизеля и других ценных химических продуктов [6].

В работах [7,8] представлены данные об ингибирующем действии воды и глицерина, образующихся в ходе реакции переэтерификации, на активность липазы. В работе [9] предлагается применять мембранные реакторы для отвода образующихся продуктов.

Таблица 1 Влияние растворителя на выход продукта Table 1. Effect of solvent on the product yield

|   |                                | <b>•</b>     | Duryon      |        |
|---|--------------------------------|--------------|-------------|--------|
| Вид липазы                                  | Субстрат                       | Растворитель | выход,<br>% | Ссылка |
| Mucor miehei                                | Сало,<br>метанол               | Гексан       | 94.8        | [10]   |
| Mucor miehei                                | Сало,<br>метанол               | -            | 19.4        | [10]   |
| Candida<br>antarctica                       | Хлопковое<br>масло,<br>метанол | -            | 92          | [11]   |
| Mucor miehei                                | Сало, этанол                   | Гексан       | 98          | [10]   |
| Mucor miehei                                | Сало, этанол                   | -            | 65.5        | [10]   |
| Thermomyces<br>lanuginose<br>(immobilized)  | Ресторанный жир, пропанол      | -            | 87          | [12]   |
| Thermomyces<br>lanuginose,<br>(immobilized) | Ресторанный<br>жир, бутанол    | -            | 90          | [12]   |
| Candida<br>antarctica,<br>(immobilized)     | Ресторанный<br>жир, бутанол    | -            | 56          | [12]   |

Применение липаз в сверхкритических растворителях

В статье [13] изучалась реакция переэтерификации между этилацетатом и этиленгликолем в присутствии липазы Novozym 435. Исследования показали, что равновесная концентрация этиленгликоля достигается в течение 60 минут. Конверсия субстрата выше при проведении реакции в сверхкритическом CO<sub>2</sub> (65% в CO<sub>2</sub>, 60% без растворителя). Показано, что селективность реакции переэтерификации также выше в сверхкритических условиях, однако, обнаружено ее уменьшение с увеличением времени реакции. Была выбрана оптимальная концентрация фермента.

Влияние давления СО2 на конверсию и селективность реакции было изучено в интервале 8-20 МПа. Конверсия этиленгликоля увеличивается при увеличении давления до 10 МПа, дальнейшее увеличение давления CO<sub>2</sub> приводит к значительному снижению степени конверсии. Селективность реакции переэтерификации с образованием этиленгликолямоноацетата увеличивается и селективность реакции переэтерификации с образованием этиленгликолядиацетата уменьшается с увеличением давления. Повышение температуры сверхкритического диоксида углерода с 30 до 70 °С приводит к незначительному увеличению конверсии с 58% до 64-65%. При этом селективность процесса по этиленгликольацетату остается практически неизменной.

Описано [14] влияние концентрации фермента, температуры и давления  $CO_2$  на скорость реакции переэтерификации триолеина и этиленбегената в <sub>ск</sub> $CO_2$  в присутствии иммобилизованной липазы Lipozym IM. Реакция проходит с образованием 1,3-дибегеноил-2-олеоилглицерола. Реакция достигала равновесия через 3 часа. В ходе экспериментального изучения влияния давления на гидролитическую и трансэтерификационную активность фермента было выявлено, что наибольшая активность липазы проявляется при P=15 МПа. Полученные результаты представлены на рис. 2.



Рис. 2. Влияние давления сверхкритического диоксида углерода на активность липазы в процессе переэтерификации этиленбегената триолином. (Температура реакции 50 °C, время реакции 30 мин, начальные концентрации этилбехената и триолина 5.65 мМ и 22.6 мМ)

Fig. 2. The effect of pressure of the supercritical carbon dioxide in a lipase activity in the transesterification etilbehenatatriolinom.

(50 °C-reaction temperature, reaction time is 30 minutes, and the initial concentrations of ethylbehenate triolein are 5.65 mM and 22.6 mM)

При увеличении давления сверхкритического диоксида углерода с 10 до 30 МПа наблюдается максимум трансэтерифицирующей активности при давлении 15 МПа, в то время как максимум гидролитической активности наблюдается в диапазоне 20-25 МПа.

Исследование влияния концентрации фермента на скорость реакции переэтерификации триолеина и этилбегената в <sub>ск</sub>CO<sub>2</sub> осуществлялось при оптимальной температуре реакции 50 °C, давлении 15 МПа. Она составила 2-3 % его водного раствора.

Yadu B. Tewari и др. [4] исследовали липазокатализируемую реакцию переэтерификации между бензиловым спиртом и бутилацетатом в присутствии липазы Novozyme 435, в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>, гексана, толуола и без растворителя при T=30 °C, P=10 МПа. Равновесная концентрация достигается через 3 часа после начала реакции. Показано, что скорость реакции выше при проведении переэтерификации в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, тогда как константа скорости реакции в среде сверхкритического диоксида углерода меньше на 30% по сравнению с константами, полученными в аналогичных условиях в среде толуола и гексана.

В статье [15] изучалась активность иммобилизованной липазы, выделенной из *Pseudomonas cepacea* в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> и, для сравнения, в среде гексафторида серы (SF<sub>6</sub>), в реакции переэтерификации между фенилэтанолом и винилацетатом. Исследовалось влияние температуры и давления 6-25 МПа на активность фермента (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость остаточной активности липазы от давления сверхкритического растворителя и его плотности

*Table 2.* The dependence of the residual lipase activity on the pressure of the supercritical solvent and its den-

sity

| Давление, | $\rho_{c\kappa}SF_6$ , | Остаточная  | ρ <sub>cκ</sub> CO <sub>2</sub> , | Остаточная  |  |  |  |
|-----------|------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------|--|--|--|
| МΠа       | г/мл                   | активность, | г/мл                              | активность, |  |  |  |
|           |                        | %           |                                   | %           |  |  |  |
| 4.5       | 0.843                  | 87          | -                                 | -           |  |  |  |
| 10        | 1.43                   | 88          | -                                 | -           |  |  |  |
| 15        | 1.553                  | 88          | 0.786                             | 89          |  |  |  |
| 20        | -                      | -           | 0.845                             | 86          |  |  |  |
| 25        | -                      | -           | 0.883                             | 84          |  |  |  |

Примечания: \*Условия проведения реакции - 50 °C, время осуществления процесса 6 ч

Note: \* Reaction conditions: - 50 °C, the process time is 6 h

Определено, что плотность гексафторида серы в сверхкритических условиях изменяется более значительно, по сравнению с диоксидом углерода (табл.2) при изменении давления в системе, что, в свою очередь, может быть использовано для выбора более выгодных условий проведения процесса переэтерификации. Также, необходимо отметить, что остаточная активность липазы составляет 84-87% как для проведения реакции в среде сверхкритического диоксида углерода, так и для гексафторида серы. Наибольшая активность фермента наблюдается при P=15 МПа и T=50 °C.

В работе [16] приведены результаты исследования липазокатализируемой реакции переэтерификации между лауриновой кислотой и 1пропанолом в среде сверхкритического СО<sub>2</sub> и изооктана. Липаза была выделена из Candida antarctica и Mucor miehei и инкапсулирована в матрицу органогелей. Реакцию проводили при T=35 °Č, при Р=11, 15, 20, 75 МПа. Изучена зависимость скорости конверсии субстрата от давления. Показано, что при Р=11 МПа скорость конверсии наибольшая. Исследованы также зависимости начальных скоростей липазокатализируемых реакций от концентраций субстратсоставляющих компонентов: лауриновой кислоты и 1пропанола. Полученные значения начальных скоростей реакции переэтерификации позволили определить оптимальное соотношение лауриновой кислоты и 1-пропанола как 103 мМ:53 мМ. Результаты показывают, что начальная скорость реакции этерификации выше при проведении реакции в сверхкритическом СО<sub>2</sub>, чем в среде изооктана.

В работе [17] изучалась возможность получения компонентов биодизеля с помощью реакции переэтерификации соевого масла и метанола в присутствии иммобилизованной липазы, полученной выделением из смеси Rhizopus oryzae+ Candida rugosa (ROL+CRL) в сверкритическом СО2. Была изучена зависимость степени конверсии от температуры, давления СО<sub>2</sub>, концентрации фермента и соотношения липаз, выделенных из Rhizopus oryzae и Candida rugosa. Определены оптимальные условия проведения реакции переэтерификации в сверкритическом CO<sub>2</sub>: T=45 °C, P=13 МПа, концентрация иммобилизованных ферментов ROL+CRL (1:1) – 20%. Максимальная конверсия субстрата достигала 99% за 3 часа реакции переэтерификации при одновременной загрузке компонентов реакции и 99% - при постепенной загрузке компонентов реакции.

Как известно [17], концентрация воды является одним из наиважнейших факторов, определяющих активность липазы в среде сверхкритического диоксида углерода, поэтому в работе была исследована степень конверсии от содержания воды в реакционной смеси (рис. 3).

Из рисунка видно, что при концентрации воды 10 мас. % наблюдается наибольшая конверсия соевого масла 98%, при этом дальнейшее увеличение концентрации воды способствует ингибированию активности липазы.



Рис. 3. Влияние содержания воды на активность липазы ( T= 45°C, Р ( $_{c\kappa}$ CO<sub>2</sub>) =130 атм, V( $_{c\kappa}$ CO<sub>2</sub>)=100 мл, количество соево-

го масла 100 ммоль, количество метанола 240 ммоль) Fig. 3. Effect of water content on the lipase activity (T= 45 °C, P ( $_{sk}SO_2$ )= 130 Bar, V ( $_{sk}SO_2$ ) = 100 ml, soybean oil is 100 mmol, 240 mmol of methanol)

Изучение стабильности иммобилизованной липазы в реакции переэтерификации показало, что максимальное число рециклов 20 со степенью конверсии 85% при постепенной загрузке компонентов реакции и 13 рециклов – со степенью конверсии 80% при одновременной загрузке компонентов.

В статье [18] исследована липазокатализируемая реакция переэтерификации  $\alpha$ -терпинеола и уксусного ангидрида в сверкритическом CO<sub>2</sub> в зависимости от вида липазы: выделенная из *Candida rugosa* type VII, Amano PS, Amano AP-6, Amano G и Lipozym RM IM. В работе отмечена наибольшая активность липазы, выделенной из *Candida rugosa* type VII. Авторами исследовано влияние температуры на выход терпинеолацетата. Максимальный выход продукта реакции терпинеолацетата 53% при T=50 °C, P=10 МПа, время реакции 1.5 ч.

В работе было также установлено, что оптимальное молярное соотношение компонентов реакции переэтерификации α-терпинеола и уксусного ангидрида равно 3.0, увеличение концентрации уксусного ангидрида приводило к ингибированию фермента в результате ацетилирования его поверхности.

Roseni D., Santos [19] изучали липазокатализируемый синтез поликапролактона в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. В работе использовали иммобилизованную липазу Novozym 435. Наилучший результат в синтезе полимера был достигнут при давлении 14.5 МПа, температуре 65 °C, концентрация фермента 10 %.

В работе [20] исследовали реакцию переэтерификации кукурузного масла и метанола для получения метилового эфира жирной кислоты (МЭЖК) в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. Реакция проводилась в присутствии иммобилизованной липазы Novozym 435 на макропористой акриловой смоле с максимальным выходом МЭЖК 95 %. Оптимальные условия проведения такой реакции: P=19.4 МПа, T=63 °C.

Zeljko Knezu и др. [21] проводили реакцию этерификации молочной кислоты и бутанола в сверхкритическом CO<sub>2</sub> (с гексаном и без гексана) в реакторе периодического действия. Для проведения реакции использовалась иммобилизованная липаза Novozym 435. Максимальная конверсия субстрата 99 % была достигнута через 26 ч при P=40 МПа и T=55 °C в среде CO<sub>2</sub>/гексан. В среде сверхкритического CO<sub>2</sub> максимальная конверсия молочной кислоты 75.7 % была получена при T=55 °C и P=30 МПа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Липазы в качестве катализаторов применяются для ряда важных реакций переэтерификации. Большинство из этих реакций проводится в органических растворителях. При проведении таких реакций возникает необходимость удаления остаточного количества растворителя и повышается пожароопасность, что усложняет технологию процесса получения компонентов биотоплива и других ценных продуктов. Для решения данной проблемы в качестве растворителя предложен сверхкритический СО2, его использование также позволяет варьировать условия реакции и получать 100% конверсию субстрата, кроме того, фермент используется многократно. Это обусловливает актуальность исследований оптимальных условий для применения липаз в реакции переэтерификации растительных масел и спиртов, этерификации органических кислот в среде сверхкритического оксида углерода для получения компонентов биотоплива и других ценных продуктов химического синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Olsen T.,Kerton F., Marriott R., Grogan G.**// Enzyme and Microbial Technology. 2006. 39. P. 621–625.
- Blattner C., Zoumpanioti M., Kröner J., Schmeer G., Xenakis A., Kunz W. // J. Supercritical Fluids. 2006. V. 36. P. 182-193.
- Carriere F.C., Withers-Martinez H., van Tilbeurgh A., Roussel C., Cambillau, Verger R. // Biochim Biophys Acta. 1998. P. 417 – 432.
- 4. **Tewari Y.B., Ihara T., Phinney K.W., Mayhew M.P.** // J. Mol. Catalysis B: Enzymatic. 2004. V. 30. P 131-136.
- Bisen P.S., Sanodiya B.S., Thakur G.S., Baghel R.K. // Biotechnol Lett. 2010. V. 32. P. 1019–1030.
- Fjerbaek L., Knud V., Norddahl C.B. // Biotechnology and Bioengineering. 2009. V. 102. N 5. P. 1298 – 1315.
- Nelson L.A, Foglia A., Marman W.N. // J. Am Oil Chem. Soc. 1996. N 73. P. 1191 – 1195.

- 8. Hsu A., Jones K., Foglia T., Marmer W. // Biotechnol Appl Biochem. 2002. N 36. 181 186.
- Shah S., Sharma S., Cupta M.N. // Indian J. Biochem. Biophys. 2003. V. 40. P. 392 – 399.
- 10. Mittelbach M. // J. Am Oil Chem. Soc. 1990. V. 67. P. 53-58.
- 11. Antolin G., Tinaut F.V., Briceno Y., Castano V., Perez C., Ramirez A.I. // Bioresour Technol. 2002. V. 83. P. 111-114.
- 12. De B. K., Bhattacharya P. K., Dandhu C. // J Am Oil Chem Soc. 1999. V. 76. P. 451 453.
- Yasmin T., Jiang T., Han B., Zhang J., Ma X.// J. Mol. Catalysis B: Enzymatic. 2006. V. 41. N 1–2. P. 27-31.
- 14. Yoon S.-H., Miyawaki O., Park K.-H., Nakamura K. // J. Ferment. Bioeng. 1996. V. 82. Issue 4. P. 334-340.
- Celia E., Cernia E., Palocci C., Soro S., Tuning T.T. // J. Supercrit. Fluids. 2005. V. 33. Issue 2. P. 193-199.

- Blattner C., Zoumpanioti M., Kröner J., Schmeer G., Xenakis A., Kunz W. // Journal Supercrit. 1 Fluids. 2006. V. 36. P. 182-193.
- Lee J.H., Kim S.B., Kang S.W., Song Y.S., Park C., Han S.O., Kim S.W.// Bioresource Technology. 2011. V. 102. Issue 2. P. 2105-2108.
- Liaw E.-T., Liu K.-J. // Bioresource Technology. 2010.
   V. 101. Issue 10. P. 3320-3324.
- Santos R.D., Rosso S.R., de Oliveira C.D., Treichel H., DiLuccio M., Ferreira S.R.S., Oliveira J.V. // Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 2012. N. 1. P. 280–283.
- Ciftci O.N., Temelli F. // Biomass and Bioenergy. 2013. N 54. P. 140 -146.
- Knez Z., Kavcic S., Gubicza L., Belafi-Bako K., Nemeth G., Primozic M., Habulin M. // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 66. P. 192–197.

T 57 (7)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 547-304+547-305

А.О. Романовская, Г.Р. Березина

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФРАГМЕНТАМИ ЦИКЛОПЕНТА[cd]ФЕНАЛЕНА И ТИАДИАЗОЛА

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

Реакцией 2,7-дигидро-7-имино-(7E)-1H-циклопента[cd]фенален-5-диамина с 3,5диамино-1,2,4-тиадиазолом и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолом синтезированы ариленидиамины, макрогетероциклические соединения и комплекс с цинком на основе арилендиамина с 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазолом. Приведены данные инфракрасной и электронной спектроскопии.

Ключевые слова: циклопента[cd]фенален, диамины, тиадиазол, синтез, исследование, спектроскопия, макрогетероциклические соединения

Работа является продолжением исследований в области синтеза и изучения физико-химических свойств макрогетероциклических соединений различного строения и их комплексов с металлами [1-6]. В настоящей работе излагается материал о синтезе макрогетероциклических соединений с фрагментами циклопента[cd]феналена, которые растворимы в воде и могут быть использованы в науке и технике.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измерены на приборе HitachiU-2010 в органических растворителях и концентрированной серной кислоте, в кварцевых кюветах при 20°С. ИК спектры получены на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в KBr. Для контроля чистоты продуктов реакции использовали TCX на пластинах Silufol UV-254 (элюент – этанол, ДМФА). Данные элементного анализа получены на приборе CHNS-O Analyzer FlashEA 1112 Series.

 $N^3,N^5$ -[(5*E*)7-амино-1,2,7а,9а-тетрагидро-5*H*-циклопента[cd]фенален-5-илиден]-1,2,4-тиадиазол-3,5-диамин (IV). Смесь 0.2 г (0.5 ммоля) 2,7-дигидро-7-имино-(7*E*)-1*H*-циклопента[cd]фенален-5-диамина (I) и 0.05 г (0.4 ммоля) 3,5диамино-1,2,4-тиадиазола (II) нагревали в 7 мл этилового спирта при кипении 16 ч. Выпавший при охлаждении реакционной массы осадок отфильтровывали и сушили при 80 °С. Выход 0.11 г (48 %), порошкообразное вещество темно-желтого цвета,  $R_f 0.4$ , не плавится до 300 °С, растворимо в серной кислоте, ДМФА, воде, этаноле. Продукт не подвергается гидролизу в кипящей конц. HCI. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм: в ДМФА: 342,408; в конц.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 463,491; в воде: 341,405; в этаноле: 342,404. ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: (NH<sub>2</sub>) 3435,3445; (C-C) 1295; (C=C) 1352; (C-N) 1071,1108; (C=N) 1627; (O-H) 2891; (N-H) 3418; (C-S) 643,747;  $\delta$  (C-H) 1350. Найдено, %: C 67.1; H 4.5; N 15.9; S 6.3. C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>S. Вычислено, %: C 73.6; H 4.2; N 16.1; S 6.1.

Аналогично получено соединение (V) с 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолом (III):

N<sup>2</sup>,N<sup>5</sup>-[(5*E*)7-амино-1,2,7а,9а-тетрагидро-5*H*-циклопента[cd]фенален-5-илиден]-1,3,4-тиадиазол-2,5-диамин (V).

Выход 0.2 г (57 %),  $R_f$  0.45 (ДМФА). УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм: в ДМФА: 342,407; в конц.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 475,495; в воде: 342,405; в этаноле: 324,340,408. ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: (NH<sub>2</sub>) 3475,3415; (C-C) 1104; (C=C) 1497; (C-N) 1352,1383; (C=N) 1618; (C-S) 622;  $\delta$  (C-H) 1345. Найдено, %: C 72.45; H 4.52; N 16.4; S 5.9.  $C_{32}H_{22}N_6S$ . Вычислено, %: C 73.6; H 4.2; N 16.1; S 6.1.

# Первый способ

Цикло-бис[1,2,4-тиадиазол-5-амино-7имино-1'-циклогексено-(3',4',5'-fg)ацетонафтен (VI). Смесь 0.1 г (0.2 ммоля) 2,7-дигидро-7имино-(7Е)-1Н-циклопента[сd]фенален-5-диамина (I) и 0.05 г ( 0.2 ммоля) 3,5-диамино-1,2,4тиадиазола (II) нагревали в 7 мл бутилового спирта при кипении 22 ч. Выпавший при охлаждении реакционной массы осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили при 80 °С. Выход 0.033 г (24 %), порошкообразное вещество желтокоричневого цвета, R<sub>f</sub> 0.28, не плавится до 300 °C, растворимо в серной кислоте, ДМФА, воде, этаноле. Продукт не подвергается гидролизу в кипящей конц. НСІ. УФ спектр:  $\lambda_{max}$ , нм: в воде: 326, 341, 404; в этаноле: 324, 340, 406; в 20 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 341, 405; в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 342, 395, 465, 495; в ДМФА: 341, 406. ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: (C=C) 1490, 1547; (C-C) 1379; (C-N) 1020,1098; (N-H) 3125; (C=N) 1627; (N-S) 522. Найдено, %: С 65.4; Н 3.45; N 17.9; S 9.9. С<sub>34</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, % : С 67.6: Н 3.3; N 18.5; S 10.6.

Второй способ

Цикло-бис[1,2,4-тиадиазол-5-амино-7имино-1'-циклогексено-(3',4',5'-fg)ацетонафтен (VI). Смесь 0.1 г (0.19 ммоля) соединения (IV) и 0.022 г (0.19 ммоля) 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола (II) нагревали в 5 мл ДМФА при кипении 16 ч. Выпавший при охлаждении реакционной массы осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили при 80 °C. Выход: 0.11 г (94 %), порошкообразное вещество желто-коричневого цвета, не плавится до 300 °C, растворимо в серной кислоте, ДМФА, воде, этаноле. Найдено, %: С 61.9; Н 3.8; N 17.8; S 10.2.  $C_{34}H_{20}N_8S_2$ . Вычислено, %: С 67.6; H 3.3; N 18.5; S 10.6.

Аналогично получено соединение (VII) с 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолом (III):

Первый способ

Цикло-бис[1,3,4-тиадиазол-5-амино-7имино-1'-циклогексено-(3',4',5'-fg)ацетонафтен (VII). Выход 0.7 г (65 %),  $R_f$  0.55 (ДМФА). УФ спектр:  $\lambda_{max}$ , нм: в воде: 326, 341, 401; в этаноле: 324, 340, 405; в 20 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 341, 401; в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 342, 395, 465, 495; в ДМФА: 341, 404. ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: (C=C) 1495,1551; (C-C) 1094; (C-N) 1378,1088; (N-H) 3412; (C=N) 1647; (C-S) 617. Найдено, %: С 60.3; Н 3.5; N 20.8; S 8.9. C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 67.6; Н 3.3; N 18.5; S 10.6.

#### Второй способ

# Цикло-бис[1,3,4-тиадиазол-5-амино-7-

имино-1'-циклогексено-(3',4',5'-fg)ацетонафтен (VII). Выход 0.9 г (83.6 %). Найдено, %: С 61.5; Н 3.2; N 19.6; S 9.3. С<sub>34</sub>Н<sub>20</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 67.6; Н 3.3; N 18.5; S 10.6.

Цинковый комплекс (VIII) соединения (IV).

Смесь 0.05 г (0.1 ммоля) соединения (V) и 0.03 г (0.22 ммоля) хлористого цинка нагревали в 7 мл бутилового спирта при кипении 13,5 ч. Выпавший при охлаждении реакционной массы осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили при 80 °C. Выход: 0.04 (68.9 %), порошкообразное вещество желто-коричневого цвета,  $R_f$ 0.35, не плавится до 300 °C, растворимо в воде, ДМФА, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм: в воде: 404; в этаноле: 405; в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 398, 465, 495; в ДМФА: 410. ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: (NH<sub>2</sub>) 3397; (C=C) 1490, 1547; (C-C) 1425; (C-N) 1031; (N-H) 3223; δ (C-H) 876; (C=N) 1623; (N-S) 522. Найдено, %: C 61.9; H 3.6; N 15.0; S 5.9; Zn 10.8. C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>SZn. Вычислено, % :C 65.6; H 3.4; N 14.3; S 5.5; Zn 11.2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2,7-Дигидро-7-имино-(7*E*)-1*H*-циклопента-[cd]фенален-5-диамин (I) получают взаимодействием ацетанафтена и динитрила малоновой кислоты в среде хлорбензола в присутствии хлористого аммония [7].

Конденсацией 2,7-дигидро-7-имино-(7*E*)-1*H*-циклопента[cd]фенален-5-диамина (I) с 3,5диамино-1,2,4-тиадиазолом (II) и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолом (III) в соотношении 2:1 образуются арилендиамины (IV,V), и симметричные МГЦС (VI,VII) по схеме:



Синтез осуществлялся кипячением соединения (I) с 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазолом (II) и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолом в соотношении 2:1 в этаноле в течение 16 ч. Продукты – порошкообразные вещества желто-коричневого цвета, начало температуры разложения 300 °С, очищали методом колоночной хроматографии на окиси алюминия, используя в качестве элюента этанол. Растворяются в этаноле, воде, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ДМФА, не растворяются в ацетоне, хлороформе. В концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> флюоресцируют зеленым цветом.

Макрогетероциклические соединения были синтезированы двумя способами: а) замыканием в цикл арилендиаминов (IV, V) с 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазолом (II) и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолом (III) в ДМФА;

б) кипячением в бутаноле эквимольных

количеств 2,7-дигидро-7-имино-(7*E*)-1*H*-циклопента[cd]фенален-5-диамина (I), 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола (II) и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола (III).

При замыкании в цикл необходима более высокая температура, поэтому были выбраны бутанол и ДМФА, наибольший выход продукта наблюдался при синтезе соединений в ДМФА и составил 94 %. МГЦС – порошки желто-коричневого цвета, растворяются в этаноле, воде, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ДМФА, не растворяются в ацетоне, хлороформе, начинают разлагаться при нагревании до 300 °C.

В работе [8] указывалось на образование металлокомплексов ряда тримеров на основе изоиндола с переходными металлами состава 1:1 и 1:2. Тримеры вступают во взаимодействие с ионами металлов не только циклическими, но и конечными иминогруппами. Отмечалось, что периферийная связь азот – металл, по-видимому, может иметь ионный характер.

Взаимодействием соединения (IV) с избытком хлористого цинка в кипящем бутаноле в течение 13,5 часов был синтезирован цинковый комплекс (VIII):





#### (VIII)

Соединение (VIII) – порошкообразное вещество желто-коричневого цвета, начало температуры разложения 300 °С. Растворимо в этаноле, воде, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ДМФА, не растворимо в ацетоне, хлороформе.

Идентификацию продуктов синтеза проводили методом TCX по известной методике и данными элементного анализа. Синтезированные соединения не подвергаются гидролизу в концентрированной соляной кислоте.

Для доказательства строения синтезированных соединений были измерены ИК спектры.

Анализ ИК спектров показал, что в спектрах соединений (IV,V) сохраняются характерные полосы для соединения (I). Полосы поглощения 3445 и 3190 см<sup>-1</sup>, свидетельствуют о наличие межмолекулярных водородных связей, которые относятся к амино- или иминогруппе. В ИК спектре присутствует интенсивная полоса деформационных колебаний первичной аминогруппы при 1627 см<sup>-1</sup>. Поглощения в интервале 1352-837 см<sup>-1</sup> обусловливаются, в основном, колебаниями органической молекулы, содержащей одинарные С-С и С-N связи и колебания связи С-S [9].



При замыкании в цикл значительных изменений в ИК спектре не наблюдается. Обнаруживаются полосы поглощения валентных колебаний иминогруппы - 3450-3125 см<sup>-1</sup>. Сохраняются полосы поглощения, характерные для арилендиаминов, что подтверждает сопряженное строение арилендиаминов и макрогетероциклических соединений. При комплексообразовании обнаруживаются также колебания иминогруппы – 3397-3223 см<sup>-1</sup>.



Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединения (IV): а – в ДМФА; б – в конц.  $H_2SO_4$ 

Fig. 2. Electron absorption spectra of compound (IV): a - in DMF;  $\delta$  - in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Учитывая сложность ИК спектров, мы ограничились лишь сравнительным анализом с це-

лью выявления отдельных функциональных групп.

Электронные спектры поглощения измерены в воде, этаноле, ДМФА, 20 %-ной и концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Особенностью полученных

соединений является то, что они растворимы в воде. Интенсивная полоса при 404-408 нм вызвана электронными переходами в системе циклогексанового кольца, сопряженного с остатка диамина.



Рис. 3. Электронные спектры поглощения соединения (VI): а –в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б - в 20 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Fig. 3. Electron absorption spectra of compound (VI): a - in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б - in 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Рис. 4. Электронные спектры поглощения в воде: а - соединение (IV); б – соединение (VI) Fig. 4. Electron absorption spectra in water: a – compound (IV); δ – compound (VI)

Электронные спектры поглощения в концентрированной серной кислоте характеризуются двумя полосами поглощения: 463 и 491 нм для соединения (IV). Наблюдается батохромный сдвиг Q-полосы. Аналогичное наблюдается для соединений (V,VI,VII). По-видимому, это происходит вследствие протонирования соединений по атому азота. В 20 %-ной серной кислоте спектр становится исходным.

Замыкание в цикл не приводит к каким-

либо существенным изменениям в спектре.

Сложность и многообразие структур макрогетероциклов определяет специфику проведения этих соединений в химических реакциях и физико-химических процессах, имеющих место в растворах. Взаимодействие макроцикл—растворитель может быть обусловлено двумя видами сольватации: специфической (обусловлено более сильным донорно-акцепторным взаимодействием частиц) и универсальной (обусловлено более слабым межмолекулярным взаимодействием). Природа растворителя определяет так называемый «выбор» центра сольватации. Центрами сольватации в молекуле макроциклов, в зависимости от природы растворителя может быть: сопряженная система  $\pi$ -электронов макрокольца в целом, различные функциональные заместители. Имеющиеся в молекуле макроцикла центры специфической и универсальной сольватации определяют ее специфику и поведение в растворе [10].

Методом изотермического насыщения определена растворимость соединений (V,VII) в воде, ДМФА и этаноле в интервале температур 298,15-318,15 К, а также рассчитаны термодинамические характеристики растворения.

#### Таблица 1

Растворимость соединений с фрагментами циклопента[cd]феналена и 1,3,4-тиадиазола *Table 1*. The solubility of compounds with fragments of cyclopenta [cd] phenalen and 1,3,4-thiadiazole

| Соединение | Раство-<br>ритель | lg ε | λ,<br>нм | S·10 <sup>3</sup> ,<br>моль/л<br>(298,15 K) | S·10 <sup>3</sup> ,<br>моль/л<br>(308,15 К) | S·10 <sup>3</sup> ,<br>моль/л<br>(318,15 K) |
|------------|-------------------|------|----------|---|---|---|
|            | Вода              | 2.97 | 405      | 1.05  | 1.61  | 7.14  |
| v          | Этанол            | 3.66 | 408      | 9.34  | 8.01  | 2.49  |
| v          | ДМФА              | 3.29 | 407      | 7.71  | 8.45  | 11.5  |
|            | Вода              | 2.98 | 401      | 1.79  | 3.64  | 7.44  |
| VП         | Этанол            | 3.60 | 405      | 4.28  | 5.72  | 6.63  |
| ۷II        | ДМФА              | 3.30 | 404      | 1.14  | 4.88  | 28.9  |

Примечания: погрешность измерения составляет 10-15 % как среднее из трех опытов

Note: measurement error is 10-15% . The error was determined on the base of 3 experiments

В результате взаимодействия соединений с этанолом за счет образования водородной связи растворимость 10<sup>-3</sup> моль/л. При замыкании в цикл происходит перераспределение электронной плотности и растворимость уменьшается приблизительно в 2 раза. Процесс растворения соединения (V) экзотермичен и упорядочивание системы за счет сольватации преобладает над разупорядочиванием за счет разрушения кристалла.

Растворение соединения (VII) во всех изученных растворителях эндотермично и происходит повышение энтропии, по сравнению с незамкнутым соединением (V).

В воде растворение изученных соединений имеет положительную температурную зависимость. С ростом температуры растворимость соединения резко возрастает. Процесс растворения эндотермичен и сопровождается ростом энтропии растворения. В твердом состоянии упорядочение системы больше, а при растворении порядок нарушается.

Таблица 2

Термодинамические характеристики растворения соединений с фрагментами циклопента[cd]феналена и 1,3,4-тиадиазола

*Table 2.* The thermodynamic characteristics of dissolution of the compounds with fragments of cyclopenta [cd] phenalene and 1.3.4-thiadiazole

| Соединение | Растворитель | S·10 <sup>3</sup> ,<br>моль/л<br>(298,15 K) | ∆Н <sup>0</sup> <sub>раств</sub> ,<br>кДж/моль | ΔG <sup>0</sup> <sub>раств</sub> ,<br>кДж/моль | ΔS <sup>0</sup> <sub>раств.</sub> ±8,<br>Дж/моль∙К |  |  |
|------------|--------------|---|--|--|--|--|--|
|            | Вода         | 1.05  | 65.0±4.1                                       | 16.3   | 164  |  |  |
| V          | Этанол       | 9.34  | -53.0±2.7                                      | 11.6   | -217   |  |  |
|            | ДМФА         | 7.71  | -75.9±2.7                                      | 12.1   | -295   |  |  |
|            | Вода         | 1.79  | 114.2±5.8                                      | 21.4   | 412  |  |  |
| VII        | Этанол       | 4.28  | 17.2±4.0                                       | 13.5   | 12.5   |  |  |
|            | ДМФА         | 1.14  | 90.3±12  | 16.8   | 246  |  |  |

Таким образом, имеющиеся в молекуле соединений центры специфической и универсальной сольватации определяют ее специфику и поведение в растворе.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов Р.П., Березина Г.Р., Колесников Н.А., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 7. С. 3;
   Smirnov R.P., Berezina G.R., Kolesnikov N.A., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 7. P. 3 (in Russian).
- Березина Г.Р., Колесников Н.А., Смирнов Р.П. Макрогетероциклы, содержащие остатки 1,2,4-тиадиазола и их комплексы с металлами. Синтез и электронные спектры поглощения. Иваново: ИХТИ. 1987. Деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 10.03.87. № 229-хп-87. Б.У. ВИНИТИ № 6. 1987. С. 151;

Berezina G.R., Kolesnikov N.A., Smirnov R.P. Macroheterocycles containing residues-containing 1,2,4-thiadiazole and their metallocomplexes. Synthesis and absorption electronic spectra. Ivanovo: ICTI. 1987. Dep. ONIITEKhim in Cherkassy 03.10.87.Number 229-xp-87. B.U. VINITI N 6. 1987. P.151 (in Russian).

- Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 1998. Т.68. Вып.6. С. 1018;
   Berezina G.R., Vorobyov Yu.G., Smirnov R.P. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 1998. V.68. N 6.P. 1018 (in Russian).
- Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 1915;
   Berezina G.R., Vorobyov Yu.G., Smirnov R.P. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 1999. V. 69. N 11. P. 1915 (in Russian).
- Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 5. С. 808;
   Berezina G.R., Vorobyov Yu.G., Smirnov R.P. // Zhurn. Org. Khimii. 1999. V.35. N 5. P. 808 (in Russian).
- Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г. // ЖОХ. 2004. Т. 24. Вып. 8. С. 1355;
   С. В. К. С. И. Т. С. И. Т. С. И. Т. К. К. С. И. Т. С. В. С. И. Т. 24. Вып. 8.

Berezina G.R., Vorobyev Yu.G. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2004. V. 24. N 8. P. 1355 (in Russian).

 Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: Госхимиздат. 1963. С. 493; **Donaldson N.** Chemistry and technology of the compounds of the naphthalene series. M.: Goskhimizdat. 1963. P. 493 (in Russian).

8. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1567;

Berezina G.R., Vorobyov Yu.G. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2003. V. 73. N 9. P. 1567 (in Russian).

9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.;

НИИ Макрогетероциклических соединений, кафедра технологии тонкого органического синтеза

Gordon A., Ford R. Chemist Satellite. M.: Mir. 1976. 541 p. (in Russian).

 Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П., Сироткина В.В. // ЖОХ. 2000. Т. 74. Вып. 10. С. 1782;
 Berezina G.R., Vorobyov Yu.G., Smirnov R.P., Sirotkina V.V. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2000. V. 74. N 10. P. 1782 (in Russian).

УДК 542.954:547.794.3

# М.С. Филатов, Т.В. Кудаярова, Е.А. Данилова, М.К. Исляйкин

# СИНТЕЗ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ БИС(5-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)МЕТАНА

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

Конденсацией бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана (фрагмент AA) с фталонитрилом (фрагмент B) получено новое макроциклическое соединение AABAAB-типа с увеличенной координационной полостью. Соединение охарактеризовано данными массспектрометрии (MS FAB), ИК, электронной, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопии. Методом DFT/B3LYP/6-31G(d,p) изучено пространственное строение соединения. Выявлены наиболее устойчивые конфигурации. С помощью критерия NICS проведена оценка ароматичности отдельных контуров сопряжения макроциклической системы.

Ключевые слова: макрогетероциклическое соединение, бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метан, фталонитрил, увеличенная координационная полость, квантово-химические расчеты DFT, критерий NICS

В последнее время достигнуты определенные успехи в синтезе макроциклических соединений (Мс), остов которых состоит из 6 малых гетероциклов, соединенных между собой мостиками из атомов азота [1-6]. Наиболее изученными из них являются Мс, содержащие три тиадиазольных и три изоиндольных фрагмента, которые были названы нами гемигексафиразинами [7,8]. Их строение подтверждено данными газовой электронографии и рентгеноструктурного анализа [9-12]. Такие Мс имеют увеличенную координационную полость, способную вмещать до 3 атомов металла [13-15], обладают высокой термической устойчивостью [16], проявляют интересные электрохимические и фотофизические свойства [12] и представляют интерес как объекты супрамолекулярной химии.

В продолжение этих исследований настоящая работа посвящена синтезу нового макрогетероциклического соединения ААВААВ-типа (1) на основе двухъядерного диамина - бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана (2).

Исходное соединение 2 практически не растворяется в органических растворителях при комнатной температуре, при повышенной температуре имеет растворимость в феноле и этиленгликоле. При использовании этих растворителей возникает необходимость их удаления из реакционной массы после завершения реакции, что в случае фенола является весьма трудоемким, в случае этиленгликоля - трудностей не возникает.

Поэтому макрогетероциклическое соединение **1** получено конденсацией бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана **2** с фталонитрилом (**3**) в среде кипящего этиленгликоля (схема).

После исчерпывающего разбавления реакционной массы водой выпавший осадок отфильтровывали, многократно промывали гексаном и горячим этанолом. Получали порошок коричневого цвета, не растворимый в большинстве органических растворителей.



Соединение **1** охарактеризовано данными масс-спектрометрии (MS FAB), <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С ЯМР, ИК, электронной спектроскопии.

В масс-спектре **1** наблюдается сигнал 582.1 m/z, что соответствует молекулярному иону  $[M]^+$ , а также сигнал 583.1 m/z, отвечающий молекулярному иону  $[M+H]^+$ .

Ввиду низкой растворимости **1**, в большинстве органических растворителей спектры ЯМР измерены для растворов в дейтерированной трифторуксусной кислоте. В спектре <sup>1</sup>Н ЯМР присутствует синглет при 3.72 м.д., вызванный резонансом протонов метиленовой группы. Уширенный мультиплет в области 4.5 м.д. соотнесен с резонансом протонов периферийных иминогрупп. Мультиплеты в области 7.56-8.12 м.д. обусловлены резонансом протонов фениленовых колец.

Обнаружить сигналы протонов внутрициклических иминогрупп в спектре <sup>1</sup>Н ЯМР не удалось, что может быть связано с сильным протонирующим воздействием растворителя.

В спектре <sup>13</sup>С NMR соединения **1** присутствует семь сигналов (20 (**a**), 124 (**e**), 125 (**f**), 126 (**g**), 135 (**b**), 137 (**c**), 155 (**d**)м.д.), отнесенных к резонансу соответствующих атомов углерода (рис. 1).

В ИК спектре исходного диамина 2, измеренном в КВг, присутствуют полосы поглощения валентных колебаний циклических иминогрупп в области 3163 см<sup>-1</sup>, а так же наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний связи N-H аминогрупп (3393 и 3304 см<sup>-1</sup>). В ИК спектре 1 полос поглощения валентных колебаний связей N-H аминогрупп не наблюдается, но присутствуют полосы поглощения в области 3189 и 3290 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям связи N-H периферийных и внутрициклических иминогрупп, а также полосы поглощения связей С-С в области 1645 см<sup>-1</sup>, валентных колебаний связей С-H метиленовых и фениленовых групп при 2907 и 3056 см<sup>-1</sup>, и деформационных колебаний С-H - в области 1474 и 1539 см<sup>-1</sup>.



Электронный спектр поглощения раствора **1** в ДМФА (рис. 2) представляет собой уширенную полосу поглощения с максимумом в области 322 нм и две полосы меньшей интенсивности при 366 и 387 нм.



Fig. 2. UV-vis spectrum of Mc 1 (DMF,  $c_1=2.61 \cdot 10^{-4}$  mol/L)

Молекула 1 состоит из двух сопряженных трехзвенных фрагментов, каждый из которых включает изоиндольный и прилегающие к нему триазольные ядра. Ввиду пространственной близости, атом водорода иминогруппы изоиндольного звена может образовывать трехцентровую водородную связь с атомами азота триазольных колец. Данное обстоятельство должно способствовать уплощению этих фрагментов, которые соединены между собой метиленовыми группами. Поэтому молекула макроцикла должна иметь вид «раскрытой книги». В структурную нежесткость молекулы могут вносить вклад таутомерные превращения, связанные с переносом протонов. В результате этого соединение 1 может существовать в виде различных изомеров.

С целью получения информации о пространственном строении молекулы 1 нами выполнены квантово-химические расчеты с использованием теории функционала плотности DFT/B3LYP5 и базисного набора 6-31G(d,p). Выявлено, что оптимизированная молекула 1 имеет неплоскостное строение. Атомы водорода иминогрупп изоиндольных ядер пространственно сближены с атомами азота триазольных фрагментов на расстояние 2.209 Å, что свидетельствует об образовании трехцентровых водородных связей. В результате этого, а так же проявления эффекта сопряжения формируются два фрагмента, состоящие из двух триазольных и изоиндольного ядер и имеющие практически плоскостное строение. Угол между усредненными плоскостями фрагментов составляет 112.4 град. (программа Mercury 3.0 [17] (рис. 3).



Рис.3. Вид молекулы 1, оптимизированной методом DFT/B3LYP5/6-31G(d,p); длины водородных связей приведены в Å Fig. 3. View of molecule 1 optimized by DFT/B3LYP5/6-31G(d,p) method; hydrogen bond (dot lines) lengths are given in Å

Принимая во внимание, что триазольные фрагменты могут вращаться относительно одинарных связей и участвовать в таутомерии, было проведено изучение конфигураций, отвечающих этим превращениям. В результате изучения различных изомеров нами обнаружены две устойчивые конфигурации **1a** и **1b**, в каждой из которых



Рис.4. Вид молекул **1a** и **1b**, оптимизированных методом DFT/B3LYP5/6-31G(d,p); длины водородных связей приведены в (Å)

Fig. 4. View of molecules **1a** and **1b** optimized by DFT/B3LYP5/6-31G(d,p) method; hydrogen bond (dot lines) lengths are given in Å

реализуются по четыре внутримолекулярных водородных связи. Причем **1а** стабилизирована относительно **1** на 4,24 ккал/моль, в то время как **1b** имеет большую энергию по сравнению с **1** на 6,25 ккал/моль. Конфигурации **1**, **1а**, **1b** имеют подобное строение: углы между усредненными плоскостями фрагментов, включающими изоиндольный и два примыкающих к нему триазольных фрагмента, определены с помощью программы Mercury 3.0 и составляют 139.9 (**1a**) и 140.6 (**1b**) градуса соответственно (рис. 4).

Методом TDDFT/B3LYP/6-31G выполнен расчет теоретического спектра поглощения наиболее устойчивой конфигурации **1а**. Получены две полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра 321 и 356 нм (рис. 5), расположение которых коррелирует с экспериментальными данными.





Puc. 6. Критерии ароматичности NICS молекулы 1 Fig. 6. NICS criteria of aromaticity of molecule 1

Критерии ароматичности NICS были рассчитаны для центров триазольных циклов (63), (66), пирроленинового (64), и бензольного циклов (65), в точке (67), расположенной на середине между мостиковыми метиленовыми группами, а также в центре молекулы Mc **1** (68) (рис. 6). Высокие значения критерия в центрах 63, 65 и 66 показывают, что триазольные и бензольные кольца в значительной мере сохраняют свою локальную ароматичность, тогда как положительные значения NICS в центре молекулы и на середине расстояния между CH<sub>2</sub>-спейсерами свидетельствуют об отсутствии ароматической системы макрокольца.

Таким образом, конденсацией бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана 2 с фталонитрилом 3 получено новое макрогетероциклическое соединение ААВААВ-типа 1. Мс 1 охарактеризовано данными масс-спектрометрии (MS FAB), ИК, электронной, <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопии. С помощью методов квантовой химии показано, что соединение 1 может существовать в виде различных конфигураций в зависимости от числа и характера внутримолекулярных водородных связей.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе AVATAR 360 FT IR в области 600-4000 см<sup>1</sup> в таблетке КВг, электронные спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Specord M-40 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 250-700 нм в центральной спектральной лаборатории ИГХТУ. Масс-спектры получены на приборе Bruker Reflex III, спектры <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С ЯМР измерены на приборе Bruker DRX-500 Мадридского автономного университета.

Особенности электронного и геометрического строения соединения **1** и его изомеров изучены методами квантовой химии [DFT/B3LYP5/6-31G(d,p), PCGAMESS v.7.1.E [18,19]. Электронные спектры поглощения рассчитаны методом TDDFT.

1H,7H,16H,22H-10:13,25:28-Диимино-3,30:5,8:15,18:20,23-тетрациано-[h,a']-дибензододеказа-1,2,6,7,9,14,16,17,21,22,24,29-триаконтоктен-2,5,9,13,17,20,24,28 (1). Бис(5-амино-1,2, 4-триазол-3-ил)метан\* 2 (0.7 г, 3.9 ммоль) растворяли в 17 мл этиленгликоля при температуре 60 -80 °С, затем добавляли фталонитрил 3 (0.5 г, 3.9 ммоль) и выдерживали при кипении растворителя в течение 50 ч. Полученную массу выливали в 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали гексаном, а затем горячим этанолом. Получали порошок коричневого цвета.

Выход: 0.72 г (63%). MS FAB *m*/z 582.1 [M]<sup>+</sup>, 583.1 [M+H]<sup>+</sup>, вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>18</sub> MM = 582.2; <sup>1</sup>H ЯМР (500 MHz, CF<sub>3</sub>COOD) δ, м.д.: 3.72 (с, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 4.5 (уш. м., =NH), 7.56-8.12 (м, 8H, -

<sup>\*</sup> Бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метан любезно предоставлен д.х.н. Чернышовым В.М.

CH=);<sup>13</sup>С ЯМР (500 MHz, CF<sub>3</sub>COOD) δ, м.д.: 320, 124, 125,126, 135, 137, 155. ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3290, 3189, 3056, 2907, 1645, 1539, 1474, 1376, 1312, 1207, 1101, 1046, 763, 684. ЭСП (ДМФА, C=2,61·10<sup>-4</sup> моль/л) λ, нм: 322, 366, 387.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-00364-а.

## ЛИТЕРАТУРА

- Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Zakharov A.V., Islyaikin M.K. // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 33-37.
- 2. Danilova E. A., Bumbina N., V., Islyaikin M. K. // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 47-49 (in Russian).
- Eckert A.K., Trukhina O.N., Rodriguez-Morgade M.S., Danilova E.A., Islyaikin M.K., Torres M. // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. P. 192-194.
- 4. Rodriguez-Morgade M.S., Cabezon B., Esperanza S., Torres T. // Chem. Eur. J. 2001. V. 7.I. 11. P. 2407-2411.
- Исляйкин М.К., Хелевина О.Г., Данилова Е.А., Ломова Т.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 35-45;
   Islyaikin M.K., Khelevina O.G., Danilova E.A., Lomova T.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 5. P. 35-45 (in Russian);
- Sessler J. L., Seidel D. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 5134 – 5175.
- Трухина О.Н. Синтез и физико-химические свойства алкоксизамещенных гемигексафиразанов на основе 2,5диамино-1,3,4-тиадиазола. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2010.138 с.;

Trukhina O.N. Synthesis and physico-chemical properties of alkoxysubstituted hemihexaphyrazine based on 2,5-

diamino-1,3,4-thiadiazole. Candidate dissertation on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2010. 138 p. (in Russian);

- Danilova E. A., Islyaikin M.K. // Macroheterocycles. 2012.
   V. 5. N 2. P. 157-161.
- Zakharov A.V., Shlykov S.A., Bumbina N.V., Danilova E. A., Krasnov A.V., Islyaikin M.K., Girichev G.V. // Chem. Comm. 2008. V. 30. P. 3573-3575.
- Zakharov A.V., Shlykov S.A., Danilova E.A., Krasnov A.V., Islyaikin M.K., Girichev G.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 8570–8579.
- Zhabanov Yu.A., Zakharov A.V., Shlykov S.A., Trukhina O.N., Danilova E.A., Koifman O.I., Islyaikin M.K. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2013. V. 17. P. 221–228.
- Trukhina O.N., Salomé Rodríguez-Morgade M., Wolfrum S., Caballero E.S., Danilova E.A., Gutiérrez-Puebla E., Islyaikin M.K., Guldi Dirk M., Torres T. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 12991-12999.
- Lomova T.N., Suslova E.E., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // Russ. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. N 2. P. 201-206.
- Lomova T.N., Mozhzhukhina E.G., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. N 11. P. 837–840.
- Lomova T.N., Mozhzhukhina E.G., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. N 10. P. 1694–1700.
- Trukhina O.N., Zhabanov Yu.A., Krasnov A.V., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // J. Porphyrins Phthalocya-nines. 2011. V. 15. P. 1287–1291.
- 17. http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury.
- 18. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html
- ChemCraft(Jurko G.A., www.chemcraftprog.com) was applied for preparation of input data files, as well as for rocessing and visualization of the computed results.

Международная научно-исследовательская лаборатория наноматериалов, НИИ макрогетероциклических соединений,

кафедра технологии тонкого органического синтеза

# В.А. Ионова, А.В. Великородов, Е.А. Мелентьева, Н.Н. Степкина, М.А. Мокляк СИНТЕЗ ОСНОВАНИЙ ШИФФА С ФЕНИЛКАРБАМАТНЫМ ФРАГМЕНТОМ И СПИРОСОЕДИНЕНИЙ С 4-ОКСОТИАЗОЛИДИНОВЫМ ЦИКЛОМ

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

Взаимодействием эквимольных количеств бензил-N-(4-аминофенил)карбамата с изатином в воде при комнатной температуре и непрерывном перемешивании в течение 8 ч и 11H-индано[1,2-b]хиноксалин-11-оном при кипячении в этаноле в течение 6 ч в присутствии каталитического количества ледяной уксусной кислоты получены соответствующие основания Шиффа с карбаматной функцией. Кипячением иминов с меркаптоуксусной кислотой в воде получены спиросоединения с 4-оксотиазолидиновым циклом. Строение новых соединений подтверждено методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>С спектроскопии, масс-спектрометрии и элементным анализом.

Ключевые слова: бензил-N-(4-аминофенил)карбамат, гетероциклические кетоны, реакции конденсации, спирогетероциклические соединения, производные 4-оксотиазолидина

Основания Шиффа обладают значительным потенциалом фармакологической активности. Среди них найдены соединения с антиконвульсивной [1], кардиотонической [2], антипролиферативной [3], противогрибковой [4], противоопухолевой [5], противомикробной [6] активностью. Они также служат полупродуктами в синтезе различных биологически активных соединений, в частности, производных тиазолидинона, азетидинона, формазона, арилацетамида и многих других [7–9]. В этой связи, синтез новых функционально замещенных азометинов, в частности, с карбаматной функцией, а также синтез на их основе спирогетероциклических соединений представлялись важной задачей.

В последнее время в органическом синтезе наметилась тенденция проведения разнообразных реакций в «зеленых» растворителях, к числу которых принадлежит вода [10,11].

С целью синтеза оснований Шиффа с фенилкарбаматным фрагментом нами изучено взаимодействие эквимольных количеств изатина (1) с бензил-N-(4-аминофенил)карбаматом (2) в воде при комнатной температуре и непрерывном перемешивании в течение 8 ч и кетоном (3) при кипячении в этаноле в течение 6 ч в присутствии каталитического количества ледяной уксусной кислоты.

Отметим, что 11*H*-индано[1,2-*b*]хиноксалин-11-он (**3**) получали по методике, приведенной в работе [12].





С помощью методов ИК, ЯМР<sup>1</sup>Н спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа установлено, что продуктами этих реакций являются соответствующие основания Шиффа (**4**,**5**).

В масс-спектрах соединениий **4,5** присутствуют малоинтенсивные пики молекулярных ионов с *m/z* 371 и 456 соответственно.

Нами изучено взаимодействие полученных иминов (4,5) с меркаптоуксусной кислотой. Реакцию осуществляли кипячением эквимольной смеси реагентов в воде в течение 5-6 ч. Продукт реакции после охлаждения реакционной массы отфильтровывали и перекристаллизовывали из водных растворов этанола или диоксана.

Методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н, <sup>13</sup>С спектроскопии и элементного анализа установлено, что продуктами реакций являются соответствующие спирогетероциклические соединения (**6**,**7**):



ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014 том 57 вып. 7







Рис. 2. Масс-спектр бензил N-[4-(11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-илиденамино)фенил]карбамата (5) Fig.2. Mass-spectrum of benzyl N-[4-(11*H*-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-ylidenamino)phenyl]carbamate (5)

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н протоны  $CH_2$  - группы 4-тиазолидинонового цикла проявляются в виде двух дублетных сигналов в области 4,02-4,04 и 4,18-4,19 м.д., а в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С сигнал этого атома углерода находится при 32,7-32,8 м.д., что не противоречит литературным данным [12].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н получены на спектрометре Bruker DRX-500 (500.13 МГц) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт – ТМС. Спектры ЯМР <sup>13</sup>С регистрировали на приборе Bruker DRX-500 (125,76 МГц) в ДМСО-d<sub>6</sub> при полном подавлении спин-спинового взаимодействия С-Н. ИК спектры измерены на ИК Фурье-спектрофотометре InfraLUM FT-02 в интервале 4000-400 см<sup>-1</sup> в КВг. Контроль чистоты полученных соединений осуществляли методом TCX на пластинках Silufol UV-254, про-явление в парах иода.

Бензил 4-(2-оксоиндолин-3-илиденамино)фенилкарбамат (4). Смесь 0,147 г (1 ммоль) изатина (1), 0,242 г (1 ммоль) бензил-N-(4аминофенил)карбамата (2) в 10 мл воды перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. Образующийся продукт желтого цвета отфильтровывали, промывали на фильтре водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из этанола. Получили 0,36 г (96%) имина (4), т. пл. 150-153 °С. *R*<sub>f</sub> 0,64 (хлороформ – диэтиловый эфир, 1:2). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3430-3330 (NH), 1710, 1680, (C=O),1630 (C=N), 1615, 1580, 1575 (С<sup>----</sup>С<sub>аром</sub>.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 5,18 с (2H,CH<sub>2</sub>Ph), 6,75 д (1H, H<sub>аром.</sub>, J 7,8 Гц), 7,22 т (1H, Н<sub>аром.</sub>, Ј 7,8 Гц), 7,25-7,29 м (6Н, Н<sub>аром.</sub>), 7,46-7,49 м (2Н, Н<sub>аром.</sub>), 7,64-7,72 м (3Н, Н<sub>аром.</sub>), 9,78 уш. с (1Н, NHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph), 10,68 c (1H, NHCO).

Найдено, %: С 71,35; Н 4,47; N 11,20. С<sub>22</sub>Н<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 71,16; Н 4,58; N 11,32. *М* 371.

Бензил 4-(11Н-индено[1,2-b]хиноксалин-11-илиденамино)фенилкарбамат (5). Смесь 0,232 г (1 ммоль) 11*Н*-индано[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (3), 0,242 г (1 ммоль) амина (2) в 5 мл абсолютного этанола, содержащем 2 капли ледяной уксусной кислоты кипятили 5 ч, охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 5 мл холодного этанола и перекристаллизовывали из диоксана. Получили 0,41 г (89%) соединения (5) в виде красных перламутровых пластинок, т.пл. 196-198 °С. R<sub>f</sub> 0,52 (хлороформ – диэтиловый эфир, 1:2). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3330 (NH), 1715 (C=O),1628 (C=N), 1610, 1575 (С<sup>....</sup>С<sub>аром</sub>.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 5,20 с (2H, C<u>H</u><sub>2</sub>Ph), 7,28-7,39 м (8H, H<sub>аром.</sub>), 7,55 д (2H, H<sub>аром.</sub>, J 8,7 Гц), 7,60 д (2Н, Наром., Ј 8,7 Гц), 7,74-7,87 м (4Н, Наром.), 7,97 д (1Н, Наром, Ј 7,7 Гц), 9,74 уш. с (1Н, NHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph).

Найдено, %: С 76,28; Н 4,37; N 12,08. С<sub>29</sub>Н<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 76,32; Н 4,39; N 12,28. *М* 456.

Бензил 4-(2,4'-диоксоспиро[индолин-3,2'тиазолидин]-3'-ил)фенилкарбамат (6). Смесь 0,371 г (1 ммоль) имина (4), 0,07 мл (1,2 ммоль) меркантоуксусной кислоты в 10 мл воды кипятили 5 ч. Реакционную массу охлаждали, избыток кислоты нейтрализовали гидрокарбонатом натрия, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из 70 % водного этанола. Получили 0,39 г (88%) соединения (6) в виде кристаллов светло-желтого цвета, т.пл. 80-82 °С. R<sub>f</sub> 0,42 (диоксан – диэтиловый эфир, 1:1). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3310, 3445 (NH), 1715, 1689 (С=О), 1610, 1575 (С-Саром.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 4,04 д (1Н, CH<sub>2</sub>, J 15,5Гц), 4,19 д (1Н, СН<sub>2</sub>, J 15,5 Гц), 5,20 с (2Н, С<u>Н</u><sub>2</sub>Ph), 6,92-7,02 м (3H, H<sub>аром.</sub>), 7,28-7,39 м (8H, H<sub>аром.</sub>), 7,58 т (1Н, Наром, Ј 7,8 Гц), 7,84 д (1Н, Наром, Ј 7,7 Гц), 9,54 ym. c (1H, NHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph), 10, 78 c (1H, NHCO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 32,80 (CH<sub>2</sub>), 67,02 (CH<sub>2</sub>Ph), 87,59 (спироатом), 112,21, 115,55, 118,98, 121,45, 123,19, 127,05, 127,70, 127,86, 135,21, 135,43, 136,54, 142,02 (C<sub>Ar</sub>), 152,90 (NHCO2CH2Ph), 162,79 (NHCO), 169,85 (С=О тиазолидинона).

Найдено, %: С 64,68; Н 4,25; N 9,38. С<sub>24</sub>Н<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 64,72; Н 4,27; N 9,44.

Бензил 4-(4'-оксоспиро[индено[1,2-b]хиноксалин-11,2'-тиазолидин]-3'-ил)фенилкарбамат (7). Смесь 0,41 г (0,9 ммоль) имина (5), 0,06 мл (1,1 ммоль) меркаптоуксусной кислоты в 10 мл воды кипятили 6 ч. Реакционную массу охлаждали, избыток кислоты нейтрализовали гидрокарбонатом натрия, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из 80% водного диоксана. Получили 0,44 г (92%) соединения (7) в виде кристаллов оранжевого цвета, т.пл. 175-178 °С. R<sub>f</sub> 0,32 (диоксан – диэтиловый эфир, 1:1). ИК спектр, v, cm<sup>-1</sup>: 3330 (NH), 1715, 1690 (C=O), 1610, 1575 (С<sup>....</sup>С<sub>аром</sub>.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), б, м.д.: 4,02 д (1H, CH<sub>2</sub> J 15,6 Гц), 4,18 д (1H, CH<sub>2</sub>, J 15,8 Гц), 5,21 с (2H, C<u>H</u><sub>2</sub>Ph), 7,05 д (2H, H<sub>аром.</sub>, J 8,7 Гц), 7,17 д (2H, H<sub>аром.</sub>, J 8,7 Гц), 7,19-7,28 м (6H, H<sub>аром.</sub>), 7,53 т (2H, Н<sub>аром.</sub>, J 8,9 Гц), 7,63 т (1H, Н<sub>аром.</sub>, J 6,7 Гц), 7,74-7,82 м (2H, H<sub>аром.</sub>), 7,89 д (1H, H<sub>аром.</sub>, J 8,9 Гц), 8,10 д (1Н, Н<sub>аром.</sub>, Ј 7,2 Гц), 9,54 уш. с (1Н, NHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph). Chektp  $\text{MMP}^{-13}$ C ( $\text{ДMCO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 32,70 (CH<sub>2</sub>), 67,02 (CH<sub>2</sub>Ph), 87,62 (спироатом), 116,55, 118,96, 123,56, 125,30, 126,41, 127,59, 127,78, 128,19, 130,15, 131,30, 131,53, 134,69, 136,32, 136,71, 137,25, 137,72 (C<sub>Ar</sub>), 145,73, 146,85 (C=N), 152,90 (NHCO2CH2Ph), 170,89 (C=O тиазолидинона).

Найдено, %: С 69,98; Н 4,16; N 10,49.  $C_{31}H_{22}N_4O_3S.$  Вычислено, %: С 70,19; Н 4,15; N 10,57.

# ЛИТЕРАТУРА

 Kelley J.L., Koble C.S., Davis R.G., McLean M.S., Soroko F.E.B., Cooper R. // J. Med. Chem. 1995. V. 38. P. 4131-4134.

- 2. Mosti L., Menozzi G., Schenone P., Gaion R.M., Belluco P. // Farmaco. 1992. V. 47. P. 427-437.
- 3. Adsule S., Barve V., Chen D., Ahmed F., Dou Q.P., Padhye S. // J. Med. Chem. 2006. V. 49. P. 7242-7246.
- 4. **Hojo M., Tanaka Y., Katayama O., Teramoto N.** // Arzneim. Forsch. 1993. V. 43. P. 847-851.
- Swiatek P., Malinka W. // Acta. Pol. Pharm. 2004. V. 6. P. 98-101.
- 6. Vibhute A.Y., Junne S.B., Gurav V.M., Vibhute Y.B. // J. Chem. Pharm. Res. 2010. V. 2. N 2. P. 300-303.
- 7. Junne S.B., Kadam A.B., Zangade S.B., Shinde S.L., Vibhute Y.B. // Int. Multidiscip. Res. 2012. V. 2. P. 44-49.

Кафедра органической и фармацевтической химии

- Sayyed M.A., Nalwar Y.S., Mokle S.S., Vibhute, A.Y., Khansole S.V., Vibhute Y.B. // Int. J. Chem.Tech. Res. 2009. V. 1. N 3. P. 606-609.
- Shreenivas M.T., Chetan B.P., Bhat A.R. // J. Pharm. Sci. Technol. 2009. V. 1. N 2. P. 88-94.
- Etman H.A., Metwally H.M., Elkasaby M.M., Khalil A.M., Metwally M.A. // Am. J. Org. Chem. 2011. V. 1. N 1. P. 10-13.
- 11. Dicks A.P. // Green Chem. Lett. Rev. 2009. V. 2. N 1. P. 9-21.
- Panda S.S., Jain S.C. // Monatsh. Chem. 2012. V. 143. P.1187-1194.

УДК 547.834.3+543.422+541.63

# Т.К. Искакова\*, А.Е. Малмакова\*\*, К.Д. Пралиев\*, Т.М. Сейлханов\*\*\*

# СИНТЕЗ НОВЫХ 3,7-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]-НОНАН-9-ОНОВ И ИХ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

(\*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, \*\*Казахстанско-Британский технический университет, \*\*\*Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова) e-mail: tynyshtyk53@mail.ru

Двойной конденсацией по Манниху получены новые 3,7-дизамещенные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оны, восстановлением последних по Хуан-Минлону получены соответствующие 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны. На основании анализа спектров ЯМР<sup>1</sup>Н доказано, что синтезированные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оны и бицикло[3.3.1]нонаны существуют в конформации «кресло-кресло».

Ключевые слова: 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оны, биспидины, стереохимия

Среди многообразия производных гетероциклов можно выделить ряд таких, для которых вероятность обнаружения полезных биологических свойств столь высока, что позволяет даже говорить о фармакофорности их гетероциклических ядер. В качестве примера можно упомянуть об интенсивно развивающейся химии биспидина (3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана) [1-4]. Ранее нами был разработан метод синтеза 3-алкоксиалкил-7-(алкоксиалкил-, гетероциклил-)замещенных биспидинонов, синтетическая модификация которых доказала перспективность плодотворного поиска среди соединений этого класса новых веществ с полезными свойствами и, в первую очередь, обладающих биологической активностью. Удачная комбинация теоретических прогнозов, направленного синтеза и фармакологических испытаний позволила синтезировать биологически активные соединения широкого спектра действия [5-11].

Для создания новых синтонов потенци-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014 том 57 вып. 7

ально фармакологически активных веществ мы использовали реакцию одновременной конденсации по Манниху. Изостерическая замена заместителей при атомах азота в молекуле биспидина осуществлена взаимодействием 1-(3-изопропоксипропил)-4-оксопиперидина **1** с параформом и различными первичными аминами:



строение синтезированных *3*,7-дизамещенных 3,7-диазабицикло[3.3.1]-нонан-9-онов (**2-7**) определено с помощью данных ИК и ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С спектроскопии.

В ИК спектрах 3,7-дизамещенных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов **2**, **3** наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний карбонильной группы в области 1735 см<sup>-1</sup>.

В спектре ЯМР <sup>13</sup>С 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов 2, 3 самый слабопольный синглетный сигнал при 214,3 и 214,8 м.д. относится к мостиковому атому С<sub>9</sub>, дублетный сигнал при 46,5 и 46,6 м.д. соответствует атомам углерода С<sub>1.5</sub> бициклической системы. Также однозначно определяются атомы углерода функциональных групп при атомах азота, химические сдвиги которых равны 22,2; 71,4 (71,3); 67,0, 27,8 (27,9), 52,3 (52,2) и 53,6 (53,4) м.д. и относятся к СН<sub>3</sub>; СН-О; О-СН<sub>2</sub>: С-СН<sub>2</sub>\*-С, СН<sub>2</sub>-N(3) 3-изопропоксипропильного заместителя в соединениях 2 (3). Характерные для 7-(3-индолил)пропильного и 7-(2пирилино)этильного заместителей сигналы атомов углерода проявляются при 119,0; 137,5; 129,3; 28,2; 58,7 и 123,3; 136,4; 121,2; 149,1 160,2, 36,0, 58,3 м.д. соответственно.

Пространственное строение бициклических кетонов 2 и 3 установлено на основании спектров ЯМР <sup>1</sup>Н, анализ которых показал, что сигналы с химическими сдвигами 2,61; 2,71 и 2,86; 2,91 м.д. 2, а также 2,63; 2,71 и 2,93 м.д. 3 принадлежат аксиальным и экваториальным метиленовым протонам диазабициклононанового фрагмента.

Следует отметить, что в спектре ЯМР <sup>1</sup>Н биспидинонов **2**, **3** метиленовые протоны биспидинового цикла проявляются в виде дублетов дублетов с геминальной константой 10,8 и 11,0 и вицинальной 2,6 и 2,7 (экваториальные) и 5,0 и 6,0 Гц (аксиальные), а метиновые протоны при  $C_{1,5}$  наблюдаются в виде уширенного мультиплета с полушириной около 15 Гц. Согласно приведенным выше данным, можно заключить, что синтезированные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оны **2**, **3** в растворе CDCl<sub>3</sub> имеют «кресло-кресло» сочленение пиперидиновых колец.

Принимая во внимание тот факт, что 3,7дизамещенные 3,7-диазабициклононаны обладают широким спектром фармакологического действия, была осуществлена реакция восстановления биспидинонов 2, 3 по Хуан-Минлону, заключающаяся в исчерпывающем восстановлении карбонильной группы гидразин-гидратом в присутствии КОН в среде триэтиленгликоля, что позволяло осуществить реакцию в достаточно мягких условиях.

Полноту декарбонилирования оценивали с помощью тонкослойной хроматографии. В результате получены соответствующие 3,7-диазабициклононаны 4 и 5. В ИК спектрах бициклических аминов 4, 5 отсутствуют полосы поглощения карбонильной группы.



В спектре ЯМР <sup>13</sup>С соединений **4** и **5** отсутствовали сигналы углерода карбонильной группы и наблюдались сигналы, которые относились к метиленовой группе в положении С<sub>9</sub>. Сопоставление спектров исходных кетонов и бициклононанов **4** и **5** показало, что сигнал С<sub>1,5</sub> после декарбонилирования сместился в сильнопольную область, что также является свидетельством образования целевых продуктов.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н присутствовало по два сигнала метиленовых протонов цикла, а также наблюдались дублеты дублетов, относящиеся к метиленовым протонам при С<sub>9</sub>. Анализ спектральных данных показал, что конформация двойного «кресла» пиперидиновых колец в молекулах 3,7-диазабициклононанов **4**, **5** сохраняется.

Для создания на основе синтезированных соединений 4, 5 новых потенциальных лекарственных средств использовано комплексообразование с β-циклодекстрином. Благодаря способности к образованию комплексов включения типа «гость-хозяин», возрос интерес к исследованиям β-циклодекстрина, к неоспоримым достоинствам которого относятся низкая токсичность, биоразлагаемость, дешевизна, хорошая растворимость в воде, возможность снижать токсичность, увеличивать биодоступность, растворимость, устойчивость, маскировать вкус и запах, пролонгировать действие введенного в комплекс активного вещества. Первичным фармакологическим скринингом выявлены вещества, обладающие обезболивающим действием.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны в тонком слое на спектрометре «Nicolet 5700» фирмы «Thermo Electron Corporation». Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С зарегистрированы на спектрометре JNM-ECA 400 «JEOL» (400 и 100,8 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – ГМДС.

3-(3-Изопропоксипропил)-7-(3-имидазолопропропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он 2. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой деоксигенизируют 80 мл метанола под током азота. Через 30 мин вносят смесь 10,49 г (0,08 моль) 1-(3-аминопропил)имидазола, 9,6 г (0,64 моль) параформа, 4,2 мл концентрированной соляной кислоты, 6,0 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивают в течение 15 мин в атмосфере азота. Добавляют по каплям раствор 14,0 г (0,08 моль) 1-(3-изопропоксипропил)пиперидин-4-она 1 и 6,0 мл ледяной уксусной кислоты в 21 мл метанола. После 10-ти часового нагревания реакционной смеси при 60-65°С добавляют второй эквивалент параформа и выдерживают еще 12 ч при той же температуре. В течение всей реакции реакционная смесь продувается током азота. Растворитель упаривают, остаток растворяют в 30 мл воды. Экстракцию нейтральных продуктов осуществляют диэтиловым эфиром. Водный слой при охлаждении подщелачивают NaOH до pH 12, экстрагируют хлороформом, сушат над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, полученный остаток очищают колоночной хроматографией на окиси алюминия III ст. активности, элюент бензол:диоксан, взятые в соотношении 5:1. Получают 15,34 г (62,7% от тео-3-(3-изопропоксипропил)-7-(3-имидазолорет.) пропропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она 2 с R<sub>f</sub> 0,44 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол: изопропанол, взятые в соотношении 6:1).

Найдено, %: С – 65,25; Н – 8,95; N – 16,63. С<sub>19</sub>Н<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Вычислено,%: С – 65,52; Н – 9,19; N – 16,09. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1130, (С-О-С), 1735 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (СDСl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 1,02 (д, *J*=6,4, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,59 [квинтет, *J*=6,9, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>\*-CH<sub>2</sub>-N(7)], 1,74 (квинтет, *J*=6,4, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>\*-CH<sub>2</sub>, i-PrOPr), 2,12 (т, *J*=6,4, 2H, N(3)-CH<sub>2</sub>), 2,34 (т, *J*=6,9, 2H, N(7)-CH<sub>2</sub>), 2,45 [уш. с, 2H, H(1,5)], 2,61 (дд, <sup>2</sup>J=11,0, <sup>3</sup>J =5,0, 2H, H(2,4)<sub>ax</sub>), 2,71 (дд, <sup>2</sup>J=10,8, <sup>3</sup>J =6,0, 2H, H(6,8)<sub>ax</sub>), 2,86 (дд, <sup>2</sup>J=11,0, <sup>3</sup>J =2,7, 2H, H(2,4)<sub>eq</sub>), 2,91 (дд, <sup>2</sup>J=10,8, <sup>3</sup>J =2,6, 2H, H(6,8)<sub>eq</sub>), 3,33 (т, *J*=6,4, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3,41 (гептет, *J*=6,4, 2H, O-CH), 3,89 (т, *J*=6,9, 2H, CH<sub>2</sub>-N-имидазол), 6,78 (т, *J*=1,0, N-CH=CH имидазол), 6,91 (т, 1H, *J*=1,0, CH=CH\*-N имидазол), 7,36 (с, 1H, N-CH=N имидазол).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 22,2 (квартет, CH<sub>3</sub>), 27,9 и 28,2 (т, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>\*–CH<sub>2</sub>,), 46,5 (д, C<sub>1,5</sub>); 52,3 и 53,6 (т, CH<sub>2</sub>–N); 58,1 и 58,8 (т, C<sub>2,4</sub> и C<sub>6,8</sub>); 67,0 (т, CH<sub>2</sub>-O), 71,4 (д, O–CH); 119,0, 129,3 и 137,5 (д, имидазол), 214,3 (С=О).

3-(3-Изопропоксипропил)-7-(2-пиридино-

этил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он 3. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой деоксигенизируют 80 мл метанола под током азота. Через 30 мин вносят смесь 8,53 г (0,08 моль) 2-(2аминоэтил)пиридина, 9,6 г (0,64 моль) параформа, 4,2 мл концентрированной соляной кислоты, 6,0 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивают в течение 15 мин в атмосфере азота. Добавляют по каплям раствор 14,0 г (0,08 моль) 1-(3-изопропоксипропил)пиперидин-4-она 1 и 6,0 мл ледяной уксусной кислоты в 21 мл метанола. После 10-ти часового нагревания реакционной смеси при 60-65°С добавляют второй эквивалент параформа и выдерживают еще 12 ч при той же температуре. В течение всей реакции реакционная смесь продувается током азота. Растворитель упаривают, остаток растворяют в 30 мл воды. Экстракцию нейтральных продуктов осуществляют диэтиловым эфиром. Водный слой при охлаждении подщелачивают NaOH до pH 12, экстрагируют хлороформом, сушат над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, полученный остаток очищают колоночной хроматографией на окиси алюминия III ст. активности, элюент бензол: диоксан, взятые в соотношении 5:1. Получают 10,55 г (42,7% от теорет.) 3-(3изопропоксипропил)-7-(2-пиридиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он 3 с R<sub>f</sub> 0,42 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол : изопропанол, взятые в соотношении 6:1).

Найдено (%): С – 69,25; Н – 8,68; N – 12,23. С $_{20}H_{31}N_3O_2.$ 

Вычислено (%): С – 69,57; Н – 8,99; N – 12,17.

ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1130 (С-О), 1735 (С=О).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 0,99 (д, *J*=6,4, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,51 (квинтет, *J*=6,4, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>\*-CH<sub>2</sub>), 2,23 (т, *J*=6,4, CH<sub>2</sub>-N(3), 2,41 [уш. c, 2H, H(1,5)], 2,63 (дд, <sup>2</sup>J=11,0, <sup>3</sup>J =5,0, 2H, H(2,4)<sub>ax</sub>), 2,71 (дд, <sup>2</sup>J=10,8, <sup>3</sup>J =6,0, 2H, H(6,8)<sub>ax</sub>), 2,93 (дд, <sup>2</sup>J=11,0, <sup>3</sup>J =2,6, 4H, H(2,4,6,8)<sub>eq</sub>), 3,29 (т, *J*=6,4, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3,38 (гептет, *J*=6,4, 2H, O-CH), 6,97 (д, *J*=6,0, 1H, o), 7,45 (тд, *J*=7,0, 2H), 8,36 (д, 1H, *J*=5,0, м-C=C-N).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 22,2 (квартет, CH<sub>3</sub>), 27,8 (т, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>\*-CH<sub>2</sub>), 46,5 (д, C<sub>1,5</sub>); 52,2 и 53,4 (т, CH<sub>2</sub>-N); 58,2 и 58,3 (т, C<sub>2,4</sub> и C<sub>6,8</sub>); 67,0 (т, CH<sub>2</sub>-O), 71,3 (д, O-CH); 121,2, 123,3, 136,4 и 149,1 (пиридин), 214,8 (С=О).

3-(3-Изопропоксипропил)-7-(3-имидазолопропропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан 4. К смеси из 4 г (0,0115 моль) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(3-имидазолопропропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она 2 и 1,84 г (0,0575 моль) гидразингидрата (99%-ный р-р) в 34 мл триэтиленгликоля при 60 °С добавляют 7,98 г КОН. Реакционную смесь нагревают до 150 °С и перемешивают при этой температуре в течение 3-х часов. При температуре 190-200 °С отгоняют воду и избыток гидразина. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 57,2 мл дистиллированной воды, экстрагируют диэтиловым эфиром, сушат над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, получают 2,75 г (71,6% от теории) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(3-имидазолопропропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана **4** в виде светложелтого масла с n<sub>D</sub> 1,4810, R<sub>f</sub> 0,31 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол:изопропанол 7:1).

Найдено (%): С – 68,33; Н – 9,65; N – 16,83. С<sub>19</sub>Н<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O.

Вычислено (%): С – 68,26; Н – 9,58; N – 16,77. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1130 (С–О).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 0,98 (д, *J*=6,4, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,38 [м 2H, H(9)<sub>ax, eq</sub>], 1,61 [квинтет, *J*=6,9, 2H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub><sup>\*</sup>–CH<sub>2</sub>-N(7)], 1,77 (квинтет, *J*=6,4, 2H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub><sup>\*</sup>–CH<sub>2</sub>, i-PrOPr), 2,16 (т, *J*=6,4, 2H, N(3)–CH<sub>2</sub>), 2,34 (т, *J*=6,9, 2H, N(7)–CH<sub>2</sub>), 2,54 (дд, <sup>2</sup>J=11,0, <sup>3</sup>J =5,0, 2H, H(2,4)<sub>ax</sub>), 2,65 (дд, <sup>2</sup>J=10,8, <sup>3</sup>J =6,0, 2H, H(6,8)<sub>ax</sub>), 2,81 (дд, <sup>2</sup>J=11,0, <sup>3</sup>J =2,7, 2H, H(2,4)<sub>eq</sub>), 2,86 (дд, <sup>2</sup>J=10,8, <sup>3</sup>J =2,6, 2H, H(6,8)<sub>eq</sub>), 3,30 (т, *J*=6,4, 2H, CH<sub>2</sub>–O), 3,54 (гептет, *J*=6,4, 2H, O–CH), 3,87 (т, *J*=6,9, 2H, CH<sub>2</sub>–N-имидазол), 6,81 (т, *J*=1,0, N-CH=CH имидазол), 6,89 (т, 1H, *J*=1,0, CH=CH\*-N имидазол), 7,41 (с, 1H, N-CH=N имидазол).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 22,1 (квартет, CH<sub>3</sub>), 27,8 (т, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>\*-CH<sub>2</sub>,), 31,8 (д, C<sub>1,5</sub>); 35,1 (т, С<sub>9</sub>), 53,0 и 52,8 (т, CH<sub>2</sub>-N); 57,6 и 58,4 (т, С<sub>2,4</sub> и С<sub>6,8</sub>); 66,7 (т, CH<sub>2</sub>-O), 70,2 (д, O-CH); 119,4, 128,7, 137,2 и 149,1 (имидазол).

(3-Изопропоксипропил)-7-(2-пиридиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]-нонан 5. К смеси из 4 г (0,0116 моль) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-пиридиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он 3 и 1,86 г (0,058 моль) гидразингидрата (99%-ный р-р) в 34 мл триэтиленгликоля при 60 °C добавляют 8,06 г КОН. Реакционную смесь нагревают до 150 °С и перемешивают при этой температуре в течение 3-х часов. При температуре 190-200 °С отгоняют воду и избыток гидразина. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 57,7 мл дистиллированной воды, экстрагируют диэтиловым эфиром, сушат над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, получают 3,36 г (87,7%) теории) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2от пиридиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана 5 в виде светло-желтого масла с n<sub>D</sub> 1,4905, R<sub>f</sub> 0,29 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол : изопропанол 7:1).

Найдено (%): C – 72,37; H – 10,04; N – 12,54. C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено (%): С – 72,51; Н – 9,97; N – 12,69.

ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1130 (С–О), 1735 (С=О).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 1,04 (д, *J*=6,4, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,61 (квинтет, *J*=6,4, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub><sup>\*</sup>-CH<sub>2</sub>), 2,15 (т, *J*=6,4, CH<sub>2</sub>-N(3), 2,78 (д, <sup>2</sup>J=10,8, 2H, H(2,4,6,8)<sub>ax</sub>), 2,89 и 2,91 (д, <sup>2</sup>J=11,0, 4H, H(2,4,6,8)<sub>eq</sub>), 3,32 (т, *J*=6,4, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3,46 (гептет, *J*=6,4, 2H, O-CH), 7,04 (д, *J*=6,0, 1H, o), 7,49 (тд, *J*=7,0, 2H), 8,39 (д, 1H, *J*=6,0, м-C=C-N).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 22,2 (квартет, CH<sub>3</sub>), 27,7 (т, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>\*-CH<sub>2</sub>,), 29,8 (д, C<sub>1,5</sub>); 33,2 (С<sub>9</sub>), 52,4 и 56,3 (т, С<sub>2,4</sub> и С<sub>6,8</sub>); 59,6 и 61,2 (т, CH<sub>2</sub>-N); 66,3 (т, CH<sub>2</sub>-O), 71,5 (д, O-CH); 121,2, 123,6, 136,6 и 149,0 (пиридин), 214,8.

### ЛИТЕРАТУРА

- Garrison G.L., Berlin K.D., Scherlag B.J., Lazzara R., Patterson E., Fazekas T., Sangiah, S., Chen C. -L., Schubot F. D., van der Helm D. // J. Med. Chem. 1996. V. 39. P. 2559-2570.
- Barlocco D. // Curr. Opin. Investig. Drugs. 2004. V. 5. N 10. P. 1094-1100.
- 3. Boss C., Brotschi C., Heidmann B., Sifferlen T. // WO2013050938.2013.
- 4. **Miyahara Y., Goto K., Inazu T.** // Synthesis. 2001. N 3. P. 364–366.
- Бачурин С.О., Гаврилова С.И., Григорьев В.В., Безноско Б.К., Зефиров Н.С. Патент РФ № 2334514. 2008;
   Bachurin S.O., Gavrilova S.I., Grigoryev V.V., Beznosko B.K., Zefirov N.S. RF Patent N 2334514.2008 (in Russian).
- Пралиев К.Д., Ю В.К., Жаксибаева Ж.М., Шин С.Н. Искакова Т.К. Предварительный патент РК №14321. 2004;
   Praliyev K.D., Yu V.K., Zhaksibaeva Zh.M., Shin S.N., Iskakova T.K. KZ preliminary Patent N 14321. 2004 (in
- Russian).
  7. Жаксибаева Ж.М., Искакова Т.К., Пралиев К.Д., Ю В.К., Шин С.Н., Берлин К.Д. Предварительный патент №11198 РК. 2002;
  Zhaksibaeva Zh.M., Iskakova T.K., Praliev K.D., Yu V.K., Shin S.N., Berlin K.D. KZ preliminary Patent N 11198. 2002 (in Russian).
- 8. Пралиев К.Д., Искакова Т.К., Жаксибаева Ж.М. Предварительный патент РК №17363. 2006; Praliev K.D., Iskakova T.K., Zhaksibaeva Zh.M. KZ preliminary Patent N 17363. 2006 (in Russian).
- 9. Iskakova T.K. // The 9<sup>th</sup> Heterocyclic and Synthetic conference. Florida. USA. 2008.
- Praliev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.E., Togyzbaeva H.A., Tolysbaev E.B., Zhumash M.K.// Abstracts of XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. 2011. Volgograd. V. 1. P. 340.
- Пралиев К.Д., Искакова Т.К, Астафьев Р.В., Кемельбеков У.С., Тогызбаева Н.А., Ю В.К., Шин С.Н., Ихсанова З.А. Инновационный патент РК №21464. 2009; Praliev K.D., Iskakova T.K., Astafev R.V., Kemelbekov U.S., Togyzbaeva N.A., Yu V.K., Shin S.N., Ikhsanova Z.A. KZ Innovational Patent N 21464. 2009 (in Russian).

Лаборатория химии синтетических и природных лекарственных веществ

#### П.А. Никитина, Е.В. Фролова, В.П. Перевалов, И.И. Ткач

# СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-(2,4-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)-1-ГИДРОКСИИМИДАЗОЛОВ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: polinandrevna@yandex.ru, pvp@muctr.ru, iosif\_tkach@mail.ru

Изучено О-алкилирование 2,4-дигидроксибензальдегида. В качестве доказательства строения продуктов О-алкилирования получены 3 новых производных кумарина. Исходя из бензилоксипроизводных 2,4-дигидроксибензальдегида, синтезированы 4 ранее не описанных 1-гидроксиимидазола.

Ключевые слова: 1-гидроксиимидазолы, кумарины, 2,4-дигидроксибензальдегид, О-алкилирование

1-Гидроксиимидазолы и их бензаннелированные аналоги не только являются ценными синтонами для получения различных гетероциклических соединений [1], но и сами проявляют различные виды биологической активности [2-8]. Особый интерес представляют производные 1гидроксиимидазолов, содержащие в различных положениях атомы галогенов [4-8].



В связи с этим, целью нашей работы было получение 1-гидроксиимидазолов с объемным фторсодержащим заместителем в положении 2 имидазольного цикла.

Удобным и распространенным методом синтеза 1-гидроксиимидазолов является конденсация исходного альдегида с соответствующим оксимом и ацетатом аммония [1].

Этот метод был использован нами для синтеза производных 2-(2,4-дигидроксифенил)-1-гидроксиимидазолов *1а-с* и 2. Основной проблемой при этом стало получение индивидуальных продуктов селективного О-алкилирования 2,4-дигидроксибензальдегида 3.

Исходный 2,4-дигидроксибензальдегид **3** был получен по реакции Вильсмайера взаимодействием резорцина, ДМФА и POCl<sub>3</sub> [9]. Необходимые для его О-алкилирования *орто-* и *пара*фторбензилхлориды **6b** и **6c** были синтезированы восстановлением соответствующих альдегидов **7b,c** до спиртов **8b,c** при помощи боргидрида натрия [12] с последующей заменой гидроксигруппы на атом хлора действием пятихлористого фосфора в четыреххлористом углероде [13].



Селективное О-алкилирование резорцилового альдегида *3* бензилхлоридами *6а-с* по *пара*гидроксигруппе проводили длительным кипячением в ацетонитриле в присутствии соды и йодида калия [10,11]. Для диалкилирования с образованием 2,4-ди(4-фторбензилокси)карбальдегида *5* реакцию вели в кипящем ацетоне в присутствии поташа и двух эквивалентов *пара*-фторбензилхлорида *6с* [11].

Следует отметить, что в литературе Оалкилирование соединения **3** по одной из гидроксигрупп, а именно в *пара*-положении к альдегидной группе, объясняется только стерическими факторами, но не подтверждается экспериментально [10,11,14]. Нами для доказательства образования 4-бензилокси-2-гидроксибензальдегидов использованы химические методы.

Известно, что *орто*-гидроксибензальдегиды вступают в реакцию конденсации с диэтиловым эфиром малоновой кислоты с образованием кумаринов, тогда как *орто*-алкоксибензальдегиды приводят к производным арилиденмалоновой кислоты [15].



Таким образом, для выяснения направления О-алкилирования соединения *3* нами были проведены реакции конденсации полученных индивидуальных бензилоксипроизводных *4а-с* с диэтилмалонатом.



В результате были синтезированы кумарины *9а-с*, охарактеризованные данными масс- и <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии. Этим было доказано, что в данных условиях О-алкилирование резорцилового альдегида *3* избирательно протекает по *пара*положению.

На основе альдегидов *4а-с* и *5* были синтезированы 1-гидроксиимидазолы *1а-с* и *2*. Необходимый для этого оксим *10* был получен нитрозированием ацетоуксусного эфира нитритом натрия в ледяной уксусной кислоте [16].

Конденсацию альдегидов 4a-c и 5 с оксимом 10 и ацетатом аммония проводили в ледяной уксусной кислоте при 50-55°С. Повышение температуры реакции приводило к осмолению реакционной массы. Несмотря на длительное время выдержки, 1-гидроксиимидазолы 1a-c и 2 были получены с выходами 8 - 20%, поскольку исходные альдегиды вступали в реакцию не полностью.

Например, при синтезе 1-гидроксиимидазола 1a после обработки реакционной массы было выделено около 55% альдегида 4a. В случае получения 1-гидроксиимидазолов 1b и 1c из реакционной массы было выделено 40% исходного альдегида 4b и 75% исходного альдегида 4c соответственно. Выходы же целевых 1-гидроксиимидазолов 1b и 1c составили 8% и 12%. 1-Гидроксиимидазол 2 был получен с выходом 20%, при этом из реакционной массы также было выделено 50% исходного альдегида 5. Новые 1-гидроксиимидазолы 1a-с и 2 охарактеризованы данными масс- и <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые реактивы являются коммерчески доступными и были использованы без дополнительной очистки. Контроль хода реакций и индивидуальности полученных соединений осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254». Спектры <sup>1</sup>Н ЯМР были зарегистрированы на спектрометре «Bruker Avance TM-300» с рабочей частотой 300,13 МГц в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт -TMS. Масс-спектры были зарегистрированы на масс-спектрометре LKB-2000.

Этиловый эфир 2-[4-(бензилокси)-2-гидроксифенил]-1-гидрокси-4-метил-1Н-имидазол-**5-карбоновой кислоты** (1*a*). Смесь 1,00 г (0,0044 моль) альдегида 4a, 0,70 г (0,0044 моль) оксима 10 и 0,77 г (0,0100 моль) ацетата аммония в 10 мл ледяной уксусной кислоты перемешивают при 50-55°С 14 часов. Охлаждают до комнатной температуры и выливают в 30 мл воды. Осадок отфильтровывают, подвергают хроматографической очистке (силикагель, элюент – СНСl<sub>3</sub>; затем СНСl<sub>3</sub>:СН<sub>3</sub>ОН 100:1), собирают фракцию, содержащую индивидуальный продукт. Остаток, полученный после отгонки растворителя, обрабатывают эфиром и перекристаллизовывают из толуола, получая 0,33 г (20%) продукта 1а в виде розоватого порошка с т. пл. 181-183°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 12,67 (уш. s, 1H, OH); 12,18 (уш. s, 1H, OH); 8,22 (d, J = 8,8 Гц, 1H, H-Ar); 7,50–7,30 (m, 5H, H-Ar); 6,67–6,53 (m, 2H, H-Ar); 5,09 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4,46 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,44 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Macc:  $m/z = 368 [M]^+$ . В процессе очистки также было выделено 0,55 г исходного альдегида 4а.

Этиловый эфир 2-[4-(2-фторбензилокси)-2-гидроксифенил]-1-гидрокси-4-метил-1Н-имидазол-5-карбоновой кислоты (*1b*). Смесь 0,50 г (0,0020 моль) альдегида *4b*, 0,32 г (0,0020 моль) оксима *10* и 0,24 г (0,0030 моль) ацетата аммония, в 5 мл ледяной уксусной кислоты перемешивают при температуре 50-55°C 30 ч. Охлаждают до комнатной температуры, выливают в 15 мл воды, экстрагируют 30 мл хлороформа, промывают 3% раствором NaCl, водой, сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученное масло подвергают хроматографической очистке (силикагель, элюент СНСІ<sub>3</sub>; затем СНСІ<sub>3</sub>:СН<sub>3</sub>ОН 50:1), собирают фракцию, содержащую индивидуальный продукт и после отгонки растворителя получают 0,06 г (8%) продукта 1b в виде розоватого порошка с т. пл. 124-128°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: 12,67 (уш. s, 1H, OH); 8,19 (s, 1H, H-Ar); 7,60-6,95 (m, 4H, H-Ar); 6,70–6,40 (m, 2H, H-Ar); 5,14 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4,43 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,40 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Macc: m/z=386 [M]<sup>+</sup>. В процессе очистки также было выделено 0.20 г исходного альдегида 4b.

Этиловый эфир 2-[4-(4-фторбензилокси)-2-гидроксифенил]-1-гидрокси-4-метил-1*H*-имидазол-5-карбоновой кислоты (*1c*) получают аналогично *1a*. Время выдержки 50 часов. Из 0,40 г (0,0016 моль) альдегида *4c* получают 0,07 г (12%) продукта *1c* в виде розоватого порошка с т. пл. 178-180°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 8,24 (d, *J*= 8,8 Гц, 1H, H-Ar); 7,50–7,40 (m, 2H, H-Ar); 7,15–7,05 (m, 2H, H-Ar); 6,67–6,55 (m, 2H, H-Ar); 5,06 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4,49 (q, 2H, C<u>H<sub>2</sub></u>CH<sub>3</sub>); 2,48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,46 (t, 3H, CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>3</sub></u>). Масс: m/z = 386 [M]<sup>+</sup>. В процессе очистки также было выделено 0,30 г исходного альдегида *4c*.

Этиловый эфир 2-[2,4-бис(4-фторбензилокси)фенил]-1-гидрокси-4-метил-1Н-имидазол-5-карбоновой кислоты (2) получают аналогично *Ia*. Время выдержки 34 часа. Из 0,20 г (0,0006 моль) альдегида 5 получают 0,06 г (20%) продукта 2 в виде белого порошка с т.пл. 168-170°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 12,72 (уш. s, 1H, OH); 8,10 (d, *J* = 8,8 Гц, 1H, H-Ar); 7,54–7,38 (m, 4H, H-Ar); 7,14–7,03 (m, 4H, H-Ar); 6,64 (d, *J* = 2,2 Гц, 1H, H-Ar); 6,53 (dd, *J*<sub>1</sub> = 8,8 Гц, *J*<sub>2</sub> = 2,2 Гц, 1H; H-Ar); 5,11 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>); 5,06 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>); 4,42 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,43 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Масс: m/z = 494 [M]<sup>+</sup>. В процессе очистки также было выделено 0,10 г исходного альдегида 5.

**2,4-Дигидроксибензальдегид (3)**. По методике [9] из 22,00 г (0,2000 моль) резорцина получают 9,00 г (33%) продукта **3** в виде белого порошка с т.пл. 134-136 °С. Лит. т.пл. 135°С [9].

**4-Бензилокси-2-гидроксибензальдегид** (*4a*). По методике [10] из 4,00 г (0,0290 моль) альдегида **3** получают 3,70 г (56%) продукта *4a* в виде белого порошка с т. пл. 70-73°С. Лит т.пл. 76-78°С [10]. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 11,26 (s, 1H, OH); 9,71 (s, 1H, C<u>H</u>O); 7,5-7,25 (m, 6H, H-Ar); 6,7-6,5 (m, 2H, H-Ar); 5,11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

### 4-(фторбензилокси)-2-гидроксибензаль-

дегиды. Смесь 2,00 г (0,0145 моль) альдегида 3, 1,75 г (0,0165 моль) бикарбоната натрия и 0,24 г (0,0015 моль) йодида калия в 19 мл ацетонитрила нагревают до 60°С и добавляют 2,72 г (0,0188 моль) фторбензилхлорида (*6b* или *6c*). Перемешивают при кипении до исчезновения исходного альдегида. Осадок отфильтровывают, растворитель упаривают, полученное масло подвергают хроматографической очистке (силикагель, элюент - CHCl<sub>3</sub>; затем CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH 50:1). Собирают фракции, содержащие индивидуальный продукт. Для выделения дополнительных количеств осадок от реакции кипятят в 20 мл этилацетата, профильтровывают, фильтрат упаривают.

**4-[(2-фторбензил)окси]-2-гидроксибензаль**дегид (*4b*). Выход 2,84 г (80%). Т.пл. 72-74°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 11,46 (s, 1H, OH); 9,72 (s, 1H, CHO); 7,50-7,30 (m, 3H, H-Ar);7,05-7,20 (m, 2H, H-Ar); 6,62 (dd, *J*=8,4 и 2,6Гц; 1H, H-Ar); 6,53 (d, *J*=2,2 Гц; 1H, H-Ar); 5,18 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) Масс: m/z =246 [M]<sup>+</sup>.

**4-[(4-фторбензил)окси]-2-гидроксибенз**альдегид (4c). Выход 3,00 г (84%). Т. пл. 94-98°С. Лит. т. пл. 101-102°С [11]. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 11,47 (s, 1H, OH); 9,73 (s, 1H, CHO); 7,50–7,35 (m, 3H, H-Ar); 7,15–7,05 (m, 2H, H-Ar); 6,60 (dd, J = 8,8 и 2,2 Гц; 1H; H-Ar); 6,50 (d, J = 2,2 Гц; 1H, H-Ar); 5,07 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). Масс: m/z = 246 [M]<sup>+</sup>.

2.4-Бис(4-фторбензилокси)бензальдегид (5). К смеси 0,69 г (0,0050 моль) альдегида 3 и 0,69 г (0,0050 моль) карбоната калия в 5 мл ацетона добавляют 1,45 г (0,010 моль) бензилхлорида 6с. Перемешивают при кипении 62 часа, охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают, фильтрат упаривают, полученное масло подвергают хроматографической очистке (силикагель, элюент – CHCl<sub>3</sub>), собирая фракции, содержащие индивидуальный продукт. Остаток после отгонки растворителя перекристаллизовывают из этанола, получая 0,42 г (24%) альдегида 5 в виде белого порошка с т.пл. 103-105°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 10,36 (s, 1H, CHO); 7,84 (d, *J* = 8,1 Гц, 1Н, Н-Аг); 7,44–7,35 (m, 4H, H-Аг); 7,14–7,03 (m, 4H, H-Ar); 6,64 (dd,  $J_1 = 8,8 \Gamma \mu$ ,  $J_2 = 2,2 \Gamma \mu$ , 1H, H-Ar); 6,56 (d, J = 8,8  $\Gamma$ u, 1H, H-Ar); 5,10 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>); 5,07 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>). Macc:  $m/z = 354 [M]^+$ .

**2-Фторбензилхлорид** (*6b*). По методике [13] из 26,60 г (0,2110 моль) спирта *8b* получают 15,05 г (49%) соединения *6b* в виде бесцветной жидкости (т. кип. 75-78°С/15 мм. рт. ст.). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7,48-7,25 (m, 2H, H-Ar); 7,20-7,02 (m, 2H, H-Ar); 4,64 (s, 2H, C<u>H</u><sub>2</sub>Cl). Масс: m/z = 146, 144 (соотношение интенсивностей 1:3).

**4-Фторбензилхлорид** (6с) получают аналогично 6b. Из 42,30 г (0,3360 моль) спирта 8с по-

лучают 17,64 г (37%) продукта *6с* в виде бесцветной жидкости (т. кип. 106-110°C/15 мм.рт.ст). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7,40–7,30 (m, 2H, H-Ar); 7,10–6,97 (m, 2H, H-Ar); 4,56 (s, 2H, C<u>H</u><sub>2</sub>Cl). Масс: m/z = 146, 144 (соотношение интенсивностей 1:3).

**2-Фторбензиловый спирт** (*8b*). По методике [12] из 25,00 г (0,2010 моль) альдегида *7b* получают 20,00 г (79%) продукта *8b* (бесцветная жидкость).

**4-Фторбензиловый спирт** (8с) получают аналогично 8b. Из 46,37 г (0,3700 моль) альдегида 7c получают 42,30 г (90%) продукта 8c (бесцветная жидкость).

Этиловый эфир 7-(бензилокси)-2-оксо-2*H*-хромен-3-карбоновой кислоты (9*a*). Смесь 0,60 г (0,0026 моль) альдегида 4*a*, 0,46 г (0,0029 моль) диэтилмалоната и 0,38 г (0,0026 моль) свежеприготовленного ацетата пиперидиния в 10 мл этанола кипятят при перемешивании 2 часа, охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают. Получают 0,25 г (29%) продукта 9*a* в виде белого порошка с т. пл.151-153°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 8,49 (s, 1H, H4-Ar); 7,50 (d, J = 8,8 Гц, 1H, H5-Ar); 7,45–7,32 (m, 4H, H-Ar); 6,96 (dd, J = 8,8 и 2,2 Гц, 1H, H6-Ar); 6,88 (d, J = 2,2 Гц, 1H, H8-Ar); 5,16 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 4,40 (q, 2H, C<u>H</u><sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,40 (t, 3H, CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>3</sub></u>). Масс: m/z = 324 [M]<sup>+</sup>.

Этиловый эфир 7-(2-фторбензилокси)-2оксо-2H-хромен-3-карбоновой кислоты (9b) получают аналогично 9a. Из 0,50 г (0,0020 моль) альдегида 4b получают 0,25 г (36%) продукта 9b в виде белого порошка с т. пл.114-118°С. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 8,50 (s, 1H, H4-Ar); 7,51 (d, J = 8,8 Гц, 1H, H5-Ar); 7,48–7,32 (m, 2H, H-Ar); 7,22–7,07 (m, 2H, H-Ar); 6,97 (dd, J = 8,8 и 2,2 Гц, 1H, H6-Ar); 6,91 (d, J = 1,5 Гц, 1H, H8-Ar); 5,22 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 4,40 (q, 2H, C<u>H</u><sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,40 (t, 3H, CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>3</sub></u>). Mace: m/z = 342 [M]<sup>+</sup>.

Этиловый эфир 7-(4-фторбензилокси)-2оксо-2H-хромен-3-карбоновой кислоты (9c) получают аналогично 9a. Из 0,50 г (0,0020 моль) альдегида 4c получают 0,3 г (43%) продукта 9c в виде белого порошка с т. пл. 144-146°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 8,50 (s, 1H, H4-Ar); 7,51 (d, J = 8,1 Гц, 1H, H5-Ar); 7,45–7,37 (m, 2H, H-Ar); 7,15–7,05 (m, 2H, H-Ar); 6,95 (dd, J = 8,8 и 2,2 Гц, 1H, H6-Ar); 6,88 (d, J = 2,2 Гц, 1H, H8-Ar); 5,11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 4,40 (q, 2H, C<u>H<sub>2</sub></u>CH<sub>3</sub>); 1,40 (t, 3H, CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>3</sub></u>). Mace: m/z = 342 [M]<sup>+</sup>.

Этиловый эфир 2-(гидроксиимино)-3-

оксобутановой кислоты (10). По методике [16] из 20 мл (20,50 г; 0,1580 моль) ацетоуксусного эфира получают 18,10 г (72%) продукта 10 в виде желтого масла.

### ЛИТЕРАТУРА

 Никитина Г.В., Певзнер М.С. // ХГС. 1993. Вып. 2. С.147-175.;
 Niliting C.V. Baymer M.S. // ЦСS. 1992. N.2. В. 147-175.

**Nikitina G.V., Pevzner M.S.** // HGS. 1993. N 2. P. 147-175 (in Russian).

- Stensbøl T.B., Uhlmann P., Morel S., Eriksen B.L., Felding J., Kromann H., Hermit M.B., Greenwood J.R., Braüner-Osborne H., Madsen U., Junager F., Krogsgaard-Larsen P., Begtrup M., Vedsø P. // J. Med. Chem. 2002. V.45. P. 19-31.
- Aguirre G., Boiani M., Cerecetto H., Gerpe A., González M., Sainz Y. F., Denicola A., de Ocáriz C.O., Nogal J.J., Montero D., Escario J.A. // Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem. 2004. V. 337. P. 259-270.
- Bowser T.E., Bartlett V.J., Grier M.C., Verma A.K., Warchol T., Levy S.B., Alekshun M.N. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2007. V. 17. P. 5652-5655.
- 5. Witschel M. // Bioorg. Med. Chem. 2009. V. 17. P. 4221-4229.
- Kim O.K., Garrity-Ryan L.K., Bartlett V.J., Grier M.C., Verma A.K., Medjanis G., Donatelli J.E., Macone A.B., Tanaka S.K., Levy S.B., Alekshun M.N. // J. Med. Chem. 2009. V. 52. P. 5626-5634.
- Grier M.C., Garrity-Ryan L.K., Bartlett V.J., Klausner K.A., Donovan P.J., Dudley C., Alekshun M.N., Tanaka S.K., Draper M.P., Levy S.B., Kim O.K. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2010. V. 20. P. 3380-3383.
- da Silva R.B., Loback V.B., Salomão K., de Castro S.L., Wardell J.L., Wardell S.M.S.V., Costa T.E.M.M., Penido C., de Henriques M.G.M.O., Carvalho S.A., da Silva E.F., Fraga C.A.M. // Molecules. 2013. V. 18. P. 3445-3457.
- Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия. 1974. 376 с.; Agronomov A.E., Shabarov Yu.S. Laboratories in organic practical work. M.: Khimiya. 1974. 376 p. (in Russian).
- 10. Mendelson W.L., Holmes M., Dougherty J. // Synth. Comm. 1996. V. 26. N 2. P. 593-601.
- Bhattarai B. R., Kafle B., Hwang J-S., Ham S.W., Lee K-H., Park H., Han I-O., Cho H. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2010. V. 20. N 22. P.6758-6763.
- 12. Frank R., Bahzenberg G. // Pat. WO 2010127855 A1.
- Онысько П.П., Ким Т.В., Киселева Е.И., Синица А.Д. // Журн. общ.хим. 1987. Т.57. №6. С. 1233-1240;
   Onys'ko P.P., Kim T.V., Kiselyova E.I., Sinitza A.D. // Zh. Obshch. Khim. 1987. V. 57. N 6. P. 1233-1240 (in Russian).
- He L., Kong E-J., Liu Y.-M., An Y., Zhang W.-S., Shi D.-H., Tan R.-X. // Chin. J. Chem. 2006. V. 24. N 3. P. 401-408.
- Ли Дж.Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 456 с.; Li J.J. Name Reactions.M.: BINOM. Laboratoria znaniy. 2006. 456 p.
- 16. Nikitina P.A., Kuz'mina L.G., Perevalov V.P., Tkach I.I. // Tetrahedron. 2013. V. 69. N 15. P. 3249-3256.

Кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей

# А.Ю. Трохименко, О.А. Запорожец

# ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАПТОПРИЛА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

(Киевский национальный университет им. Tapaca Шевченко) e-mail: annatrohimenko@univ.kiev.ua; zaporozh@big.mir

Предложена методика иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения каптоприла в фармацевтических препаратах путем окисления каптоприла избытком иода с последующим извлечением непрореагировавшего иода пенополиуретаном и его спектрофотометрическим детектированием на поверхности сорбента. Линейность градуировочного графика соблюдается до концентрации каптоприла 40 мкмоль/дм<sup>3</sup>, предел обнаружения, рассчитанный по 3*σ*-критерию, равен 0,9 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Вещества-наполнители в количествах, превышающих их содержание в лекарственных формах каптоприла, не влияют на определение.

Ключевые слова: иодометрия, твердофазная спектрофотометрия, каптоприл, пенополиуретан

Титриметрическая и спектрофотометрическая иодометрия используются для определения как неорганических серусодержащих анионов (тиоцианат, сульфид, сульфит, тиосульфат, политионаты), так и для определения действующих органических серусодержащих веществ в ряде лекарственных форм [1,2], в частности каптоприла (Captopril), 1-[(2S)-3-меркапто-2-метилпропионил]-L-пролина, показания к применению которого описаны в [3].

Для определения каптоприла стандартной является титриметрическая методика [3], основанная на титровании каптоприла иодом в кислой среде с использованием крахмала в качестве индикатора. Методика проста в исполнении, но недостаточно чувствительна. Кроме того, требуется ежедневное приготовление свежего раствора индикатора, а образующийся иод-крахмальный комплекс сорбируется на стенках сосудов, что осложняет работу. Иодометрический спектрофотометрический метод определения каптоприла в лекарственных препаратах основан на измерении светопоглощения иод-крахмального или трииодидного комплексов. Применение в качестве индикатора крахмала ограничено зависимостью светопоглощения и молярного коэффициента иод-крахмального комплекса от наличия сопутствующих компонентов, а применение перманганата, как окислителя каптоприла, требует ежедневной стандартизации его растворов. Наиболее чувствительной является стандартная методика определения на основе ВЭЖХ [4]. Основными ее ограничениями является необходимость использования дорогостоящего и сложного оборудования и большой расход органических растворителей.

Другие методики определения каптоприла в лекарственных препаратах также основываются, преимущественно, на использовании его восстановительных свойств [5-9]. В одних из этих методик используются катионы металлов (Co(II)) [7], в других – органические реагенты (2,2'-дипиридил-2пиридилгидразон, люминол, формальдегид) [5,7,9]. Методика [8] является двустадийной (окисление каптоприла иодатом и взаимодействие избытка иодата с введенным иодидом). Применение перманганата [9], как окислителя, требует ежедневной стандартизации его растворов.

Комбинированные спектрофотометрические методы, сочетающие сорбционное концентрирование с последующим детектированием непосредственно в фазе сорбента, характеризуются меньшим пределом обнаружения и большей избирательностью по сравнению со спектрофотометрическим методом. Одним из таких методов является твердофазная спектрофотометрия (ТСФ) [10-13]. В качестве сорбентов в ТСФ наиболее широкое применение нашли кремнеземы и пенополиуретаны (ППУ) [14]. Благодаря химической устойчивости, доступности, слабому поглощению в видимой области ППУ является удобной матрицей для извлечения аналита из раствора с последующей инструментальной или визуальной регистрацией аналитического сигнала.

Цель данной работы – разработка методики иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения каптоприла в фармацевтических препаратах путем окисления каптоприла избытком иода с последующим извлечением непрореагировавшего иода пенополиуретаном и его спектрофотометрическим детектированием на поверхности сорбента.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы каптоприла (Merck) необходимой концентрации получали разбавлением исходного 5,0.10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>, приготовленного растворением 0,1086 г каптоприла в 100 см<sup>3</sup> воды. Стандартный 1,26.10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> раствор иодата калия готовили растворением 0,1348 г КІО<sub>3</sub> в 1,0 дм<sup>3</sup> воды. Для получения рабочей смеси иодата и иодида (рабочая смесь) в мерную колбу на 1,0 дм<sup>3</sup> вносили 10 см<sup>3</sup> 1,26.10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> раствора иодата калия, прибавляли около 200 см<sup>3</sup> воды и 1,66 г иодида калия, встряхивали до полного растворения осадка и разбавляли водой до метки. Концентрация иодата в рабочей смеси составляла 1,26.10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> при ~800-кратном мольном избытке иодида.

Для получения стандартного раствора иода непосредственно перед анализом использовали иодат-иодидную смесь при ~800-кратном мольном избытке иодида. Эта смесь в нейтральной среде является чрезвычайно устойчивой, а при ее подкислении до pH~1, например, серной кислотой выделяется количество иода, эквивалентное содержанию иодата:

 $IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_3^- + 3H_2O$ 

Пенополиуретан марки М-40 (ППУ) на основе полиэтеров производства Киевского завода «Радикал» нарезали в форме дисков диаметром 15 мм и высотой 3 мм (средняя масса дисков составляла 0,022 – 0,023 г) и перед использованием промывали серной кислотой, водой и ацетоном [14].

Электронные спектры адсорбата на поверхности ППУ регистрировали спектрофотометром Specord M-40.

Методика эксперимента. Для минимизации потерь молекулярного иода вследствие его летучести, получение иода, его реакцию с каптоприлом, сорбцию избытка иода проводили с использованием медицинского шприца и делительной воронки. Для этого шприцом отбирали по очереди определенные объемы рабочей смеси, серной кислоты, раствора каптоприла и воды до общего объема растворов 10,0 см<sup>3</sup>. Далее раствор из шприца через септу переносили в воронку, на дне которой предварительно был закреплен диск ППУ. При этом лишний воздух из воронки вытеснялся через компенсирующую иглу-капилляр. Затем открывали кран воронки и пропускали раствор со скоростью 2,5 см<sup>3</sup>/мин через слой сорбента. Сорбент извлекали, отжимали между листами фильтровальной бумаги, помещали в кювету спектрофотометра верхней стороной в направлении детектора и фотометрировали.

**Пробоподготовка.** Для определения среднего содержания каптоприла десять таблеток

коммерческого фармацевтического препарата с определенным содержанием каптоприла тщательно измельчали в фарфоровой ступке до мелкодисперсного порошка. Далее навеску порошка образца массой около 0,1000 г смешивали с 200 см<sup>3</sup> воды и полученную суспензию встряхивали в течение 15 мин. Смесь разбавляли водой до 250 см<sup>3</sup>, тшательно перемешивали и после отстаивания фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Полученные прозрачные растворы с концентрацией каптоприла ~0,92.10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, ~1,84.10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> или ~3,68.10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> использовали, как растворы проб. До анализа их хранили в полиэтиленовых пробирках при (4±2)°С. Непосредственно перед определением растворы проб разбавляли водой до концентрации каптоприла ~50 мкмоль/дм<sup>3</sup> (~10,85 мг/дм<sup>3</sup>).

Для определения равномерности распределения каптоприла полтаблетки препарата (0,125 г) измельчали до мелкодисперсного порошка. Далее навеску порошка образца массой около 0,1000 г переносили в колбу на 250 см<sup>3</sup> и далее поступали, как описано выше.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция иода на ППУ. В основе определения каптоприла лежит его реакция с избытком трииодида в условиях точно известной концентрации избытка трииодида:

 $2C_9H_{15}NO_3S+I_3 \rightarrow H_{14}C_9NO_3S-SO_3NC_9H_{14} +3I +2H^+$ 

Непрореагировавший иод извлекают ППУ и регистрируют светопоглощение сорбата на сорбенте.

В электронных спектрах поглощения ППУ, обработанного раствором трииодида, наблюдается (рисунок, кр.1) одна полоса поглощения ( $\lambda_{max}$ =360 нм) иода, связанного с кислородом полиэтерных звеньев ППУ за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Благодаря тому, что молекулы иода образуют комплексы с переносом заряда с атомами кислорода полиэтерных групп сорбента, являющимися σ-донорами электронов [15,16], окраска дисков ППУ изменяется от белой до желтокоричневой разной интенсивности. Аналитический сигнал стабилен в течение более, чем двух суток, что свидетельствует о возможности детектирования иода на поверхности сорбента методом ТСФ. Изотерма сорбции иода на ППУ относится к изотермам типа Н1, что указывает на высокое сродство сорбата к сорбенту. Максимальная емкость ППУ на участке хемосорбции составляет 15 мкмоль/г.

При добавлении увеличивающихся количеств каптоприла к водному раствору точно из-
вестной избыточной концентрации трииодида, эквивалентная часть иода расходуется на окисление каптоприла. В результате содержание иода в водном растворе и, соответственно, на поверхности ППУ уменьшается. Из рисунка (кр. 2,3) видно, что в соответствии со стехиометрией реакции каптоприл : иод = 2:1 аналитический сигнал изменяется пропорционально концентрации каптоприла в растворе, что может быть положено в основу методики его ТСФ определения.



Рис. Электронные спектры поглощения иода на ППУ в отсутствие (1) и в присутствии (2,3) каптоприла.  $C_{I_2}=18,9$  мкмоль/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{скаптоприла}}$ , мкмоль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0; 2 – 18,8; 3 – 28,4.  $V_{\text{водного раство-ра}}=10 \text{ см}^3$ ;  $m_{\Pi\PiY}=(0,020\pm0,001)$  г, T=296 K Fig. The electronic absorption spectra of iodine on PUF in the absence (1) and in the presence (2,3) of captopril.  $C_{I_2}=18.9$  mµmol/l;  $C_{\text{scaptopril}}$ , mµmol/l: 1 – 0; 2 – 18.8; 3 – 28.4. Volume of water solution is 10 cm<sup>3</sup>;  $m_{\text{PUF}}=(0.020\pm0.001)$  g, T=296 K

Построение градуировочного графика. В шприцы емкостью  $10,0 \text{ см}^3$  отбирают  $5,0 \text{ см}^3$  PC и  $1,0 \text{ см}^3 0,5$  моль/дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты. Выдерживают 5 мин, отбирают от 0 до  $4,0 \text{ см}^3$  50 мкмоль/дм<sup>3</sup> раствора каптоприла, воду до общего объема раствора  $10 \text{ см}^3$ , перемешивают, извлекают иод на ППУ и регистрируют аналитический сигнал, как описано выше.

В качестве аналитического сигнала принимали значение  $\Delta A = A_0 - A_x$  при 360 нм, где  $A_0$ значение оптической плотности нулевой (холостой) пробы в отсутствие каптоприла при концентрации  $I_3^-$  18,9 мкмоль/дм<sup>3</sup>,  $A_x$  – значение оптической плотности ППУ при введении в систему определенного количества каптоприла. Спектры сорбатов на ППУ измеряли относительно таблетки ППУ, через которую предварительно было пропущено 10 см<sup>3</sup> РС без ее подкисления, разбавленной 1:1 водой, и обрабатывали методом гетерохроматической экстраполяции. Градуировочный график описывается уравнением  $\Delta A = (0,0936 \pm \pm 0,1152) + (1,781 \pm 0,053) \cdot C$  (R=0,9987), где C – концентрация каптоприла, мкмоль/дм<sup>3</sup>. Предел обнаружения, рассчитанный по 3*σ*-критерию, составляет 0,9 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Линейность градуировочного графика соблюдается до концентрации каптоприла в водном растворе 40 мкмоль/дм<sup>3</sup> при объеме пробы 10 см<sup>3</sup>.

Влияние веществ-наполнителей лекарственных форм каптоприла. Сопутствующие каптоприлу вещества-наполнители таблеток, такие как растворимые в воде лактоза, глюкоза и сахароза, а также малорастворимые в воде целлюлоза, стеарат магния, стеариновая кислота, крахмал не взаимодействуют с каптоприлом и не оказывают влияния на состояние иода в водном растворе. Экспериментально установлено, что ошибка определения каптоприла в присутствии веществ-наполнителей в количествах, в которых они обычно вводятся в лекарственные формы каптоприла (массовое соотношение действующего вещества и наполнителей выше 1:20) не превышает 5%.

Определение содержания каптоприла в лекарственной форме. Шприцем емкостью 10,0 см<sup>3</sup> отбирают 5,0 см<sup>3</sup> рабочей смеси и 1,0 см<sup>3</sup> 0,5 моль/дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты. Выдерживают 5 мин, отбирают 4,0 см<sup>3</sup> раствора фармацевтического препарата и воду до общего объема 10 см<sup>3</sup>. Перемешивают и далее действуют, как при построении градуировочного графика. Содержание каптоприла в растворах лекарственных форм рассчитывают по градуировочному графику.

Результаты определения каптоприла в нескольких коммерческих фармацевтических препаратах отечественных и зарубежных производителей с использованием разработанной и стандартной [4] методик представлены в таблице. Видно, что полученные результаты удовлетворительно согласуются между собой. Относительное стандартное отклонение при определении каптоприла предложенной методикой не превышало 0,05, следовательно, методика не содержит значимой систематической погрешности. Распределение действующего вещества в проанализированных образцах фармацевтических препаратов было достаточно однородным.

По чувствительности определения каптоприла предлагаемая методика сопоставима с кинетической методикой [5]. Однако избирательность определения является важнейшим показателем методик анализа фармацевтических препаратов, а матрица образцов каптоприла существенно влияет на интенсивность хемилюминесценции. Отметим, что в некоторых описанных в литературе методиках используются дорогие реагенты [6], определение осуществляют в среде 4,0 моль/дм<sup>3</sup> серной кислоты, либо при работе образуются отходы, содержащие токсичные неорганические (Co(II)) или органические (2,2'-дипиридил-2пиридилгидразон, люминол, формальдегид) соединения [5-9].

#### Таблица Определение каптоприла в коммерческих фармацевтических препаратах Table. Determination of captopril in commercial phar-

maceutical drugs

|     | Количество каптоприла, мг в таблетке |                         |                          |                   |  |  |  |
|-----|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------|--|--|--|
| _   | 3a-<br>0-                            | р-<br>ю-<br>ыл-         | ть<br>ия<br>ая           | Среднее содержа-  |  |  |  |
| 3el | рол<br>е с<br>ие                     | оде<br>едл<br>0,5       | нос<br>Іен<br>Енн<br>Ка) | ние (стандартная  |  |  |  |
| pa  | ири<br>цне<br>сан                    | e c<br>Me Me (II)<br>P= | ері<br>цел               | титриметрическая  |  |  |  |
| 00  | fills<br>for                         | (не<br>ie (<br>ая<br>(s | on<br>pe:                | методика [4] n=3, |  |  |  |
|     | D C C                                | дани<br>анн<br>енн      | NBH<br>ACIT<br>De, M6    | P=0,95)           |  |  |  |
|     | 3а<br>н                              | С]<br>жа<br>ка          | Ра<br>ра<br>П            | $(s_R)$           |  |  |  |
|     |                                      | 12 9 10 1               | 12,0±0,1                 | 12 1 10 1         |  |  |  |
| 1   | 12,5                                 | $12,8\pm0,1$            | 12,3±0,1                 | $15,1\pm0,1$      |  |  |  |
|     |                                      | (0,03)                  | 12,3±0,1                 | (0,00)            |  |  |  |
|     |                                      | 22.910.1                | 24,9±0,1                 | 24.810.2          |  |  |  |
| 2   | 25,0                                 | $23,8\pm0,1$            | 25,1±0,1                 | $24,8\pm0,2$      |  |  |  |
|     |                                      | (0,03)                  | 25,7±0,1                 | (0,03)            |  |  |  |
|     |                                      | 507102                  | 49,6±0,2                 | 51.010.2          |  |  |  |
| 3   | 50,0                                 | $50,7\pm0,2$            | 51,0±0,2                 | $51,0\pm0,3$      |  |  |  |
|     |                                      | (0,05)                  | 51,7±0,2                 | (0,05)            |  |  |  |

#### выводы

Предложенная иодометрическая ТСФ методика определения каптоприла в фармацевтических препаратах является простой, экологически безопасной и недорогой. Методика основана на химической реакции, лежащей в основе стандартной титриметрической методики, однако, превосходит ее по чувствительности. Вещества-наполнители фармацевтических препаратов не мешают определению. Реактивы, необходимые для выполнения определения, как правило, имеются в большинстве лабораторий, расходуются в микроколичествах. При выполнении методики не образуются токсичные отходы. В качестве сорбента используется материал, выпускаемый промышленностью.

Кафедра аналитической химии

## ЛИТЕРАТУРА

- Ciesielski W., Zakrzewski R. // Chem. Anal. 2006. V. 51. P. 653–678.
- 2. Schmidt Jr E., Melchert W.R., Rocha F.R.P. // J. Braz. Chem. Soc. 2009. V. 20. N 2. P. 236–242.
- Государственная фармакопея РФ 12-1. 2007 (http://ru.wikipedia.org/wiki).
   State Pharmacopoeia of the Russian Federation 12-1. 2007 (in Russian).
- European Pharmacopoeia 5; The Merk index: An Encyclopedia of chemicals, drugs and biological. 13 Ed. 2001. N 1 (http://ru.wikipedia.org/wiki)
- Economou A., Themelis D.G., Theodoridis G., Tzanavaras P.D. // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 463. N 2. P. 249–255.
- Li B., Zhang Z., Wu M. // Microchem. J. 2001. V. 70. N 2. P. 85–91.
- 7. Tzanavaras P.D., Themelis D.G., Economou A., Theodoridis G. // Talanta. 2002. V. 57. N 3. P. 575–581.
- Prior J.A.V., Santos J.L.M., Lima J.L.F.C. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 600. N 1–2. P. 163–167.
- Pulgarín J.A.M., Bermejo L.F.G., Lypez P.F. // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 546. N 1. P. 60–67.
- Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 9. С. 1547–1560;
   Brykina G.D., Krysina L.S., Ivanov V.M. // Zhurn. Anal. Khim. 1988. V. 43. N 9. Р. 1547–1560 (in Russian).
- 11. Brykina G.D., Marchenko D.Y., Shpigun O.A. // J. Anal. Chem. 1995. V. 50. N 5. P. 440–446.
- Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. N 5. P. 357–372.
- 13. Abbas M.N., AI-Assy N.B., Abdel-Moniem S. // Anal. Letters. 1989. V. 22. N 6. P. 1555–1565.
- Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: КРАСАНД. 2010. 210 с.;
   Dmitrienko S.G., Apiyari V.V. Polyurethanes: sorption properties and applications in chemical analysis. M.: KRASAND. 2010. 210 p. (in Russian).
- Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. М.: Химия. 1995. 348 с.; Ksenzenko V.I., Stasinevich D.S. Chemistry and Technology of bromine, iodine and their compounds. М.: Khimiya. 1995. 348 p. (in Russian).
- Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Болгов А.А., Сливкин Д.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 78–80;
   Slivkin A.I., Lapenko V.L., Bolgov A.A., Slivkin D.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010.

T. 53. N 4. P. 78-80 (in Russian).

## Т.С. Чмиленко, Л.А. Иваница, Т.В. Крутоголова, Ф.А. Чмиленко

## ВАЛИДАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГУАНИДИНОВЫХ АНТИСЕПТИКОВ

(Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара) e-mail: analyticdnu@mail.ru

Разработаны спектрофотометрические методики контроля содержания полигексаметиленгуанидиний хлорида (0,25–2,50 мкг/мл) и хлоргексидиния (0,5-2,5 мкг/мл) в составе лекарственных препаратов. В основу определения положено образование тройного комплекса гуанидиновых соединений с алюминием и салицилфлуороном при pH 4,6. Проведена валидация методик по параметрам: линейности, повторяемости, воспроизводимости и правильности.

Ключевые слова: полигексаметиленгуанидиний хлорид, хлоргексидиний, салицилфлуорон, спектрофотометрия, валидация

Гуанидиновые соединения, как физиологически активные вещества, входят в состав лекарств, антисептиков и фунгицидов. Их высокая биоцидная активность обусловлена катионом гуанидиния, а гидрофобные полиэтиленовые звенья способствуют адсорбции молекул на мембранах бактериальных клеток. Концентрация активного вещества в препаратах данной группы нормируется:  $LD^{50}$  при кожной аппликации для полигексаметиленгуанидиния (ПГМГ) составляет 8,9-15,5 г/кг;  $LD^{50}$  хлоргексидиния (ХГ) для мышей – 2,5 г/кг. Вопрос контроля содержания гуанидиновых соединений в фармацевтических образцах остается открытым.

Для определения содержания ПГМГ разработаны методики: спектрофотометрическая с эозином [1], йодом [2]; флуоресцентная, в основе которой – «гашение» флуоресценции комплексов ДНК с ионом этидия [3]; электрохимические, позволяющие определять ПГМГ в пределах до 1.10-4 моль/л [4-7]. Методики неразрушающего контроля ПГМГ, основанные на экстремальных и межэкстремальных областях агрегированных красителей, позволяют уменьшить систематическую ошибку определения [8]. Для количественного определения ХГ используют кислотно-основное [9] и коллоидное титрование [10], высокоэффективную жидкостную хроматографию [11,12], УФ-спектроскопию [13], экстракционно-фотометрический метод [14]. Для определения гуанидиновых антисептиков в лекарственных препаратах применяют инструментально трудоемкие методики, поэтому в данной работе предложена методика определения содержания ПГМГ и ХГ по реакции с алюминием и салицилфлуороном (СФ) в среде ацетатного буферного раствора.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали образец сравнения ПГМГ ( $M_r \approx 1.10^4$ , n=56), полученный переосаждением из 50% водного раствора в 25% раствор NaCl [15]. Раствор образца сравнения с C=50 мкг/мл получали растворением навески 0,0500 г ПГМГ в 1 л свежеперегнанной бидистиллированной воды. Стандартный раствор хлоргексидиния биглюконата с С<sub>хг</sub>=2 мг/мл готовили разбавлением 0,94 мл 20% раствора аналитического стандарта (р=1,064 г/мл) в мерной колбе на 1 л. Для приготовления 2,5·10<sup>-4</sup> М раствора Al(III) навеску Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18 H<sub>2</sub>O «ч.д.а.» растворяли в 1 л бидистиллированной воды, подкисленной серной кислотой. Раствор салицилфлуорона (2,5·10<sup>-3</sup> M) готовили по [16]. Ацетатный буферный раствор с рН 4,6 готовили из 1 М растворов ацетата натрия и уксусной кислоты марок «ч.д.а.»

Использовано оборудование: колбы мерные на 50, 100 и 1000 мл; пипетки Eppendorf одноканальные на 100, 200, 300 и 1000 мкл; иономер универсальный EB-74 со стеклянным индикаторным электродом марки ЭСЛ-6307 и хлоридсеребряным электродом сравнения марки ЭВЛ-1МЗ; спектрофотометр SPECORD М-40 (Германия); весы аналитические WA-21 (Польша).

Проверка предложенной методики проведена на объектах: глазные капли «Лакрикан» (ЗАТ «ТОП-ВЕТ»); зубной гель «Метродент» («Синмедик Лабораториз»); таблетки для рассасывания «Трахисан» («Енгельгард Арцнаймиттель»).

Методика определения содержания полигексаметиленгуанидиний хлорида в глазных каплях «Лакрикан»: в мерные колбы вместимостью 50 мл отбирали 200 мкл пробы, добавляли 10 мл бидистиллированной воды, 200 мкл 2,5·10<sup>-3</sup> М раствора СФ, 100 мкл 2,5·10<sup>-4</sup> М раствора Al(III), 3 мл ацетатного буферного раствора, доводили бидистиллированной водой до метки и перемешивали. Через 20 мин измеряли оптическую плотность растворов при 540 нм относительно воды.

Построение градуировочного графика: в мерные колбы вместимостью 50 мл отбирали 1,25; 2,50; 3,75; 5,00; 7,50; 10,00; 12,50 мкл стандартного раствора ПГМГ (С=50 мкг/мл) и далее поступали, как описано выше для пробы. Строили градуировочный график в координатах А-С<sub>ПГМГ</sub> (мкг/мл) (рис. 1,а). Содержание ПГМГ в глазных каплях «Лакрикан» рассчитывали по уравнению градуировочного графика с учетом разбавления:

$$C(\Pi\Gamma M\Gamma) = \frac{C(\Gamma.\Gamma) \cdot 50}{V_{a\pi} \cdot 1000} (Me / M\pi)$$

где  $C(\Gamma,\Gamma)$  – концентрация ПГМГ, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;  $V_{an}$  – объем пробы, мл.



Рис. 1. Градуировочные графики с доверительными интервалами линейной градуировочной характеристики для определения ХГ (а) и нелинейной характеристики для определения ΠГМГ (б). λ=540 нм, l=10 мм

Fig.1. Calibration curves with confidence intervals of linear calibration characteristic for determine of CH (a) and nonlinear characteristic for determine of PHMG (6).  $\lambda$ =540 nm, l=10 mm

Методика определения ХГ в зубном геле «Метродент» и таблетках «Трахисан»: навеску геля массой 2 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, растворяли в 50 мл этилового спирта (96%) при нагревании с добавлением 2 мл 1 М HCl. В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирали 1000 мкл спиртового раствора геля, 10 мл бидистиллированной воды, 200 мкл 2,5 $\cdot$ 10<sup>-3</sup> М раствора СФ, 100 мкл 2,5 $\cdot$ 10<sup>-4</sup> М раствора Al(III), 3 мл ацетатного буферного раствора (pH 4,6), доводили бидистиллированной водой до метки и перемешивали. Оптическую плотность растворов измеряли через 20 мин при 540 нм относительно воды.

Две таблетки «Трахисан» измельчали в фарфоровой ступке и растворяли в 50 мл этилового спирта (96%) при нагревании. В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирали 2 мл спиртового раствора таблетки, 10 мл бидистиллированной воды и вносили оставшиеся реактивы, как описано выше для геля «Метродент». Содержание ХГ в геле и таблетках рассчитывали по уравнению градуировочного графика с учетом разбавления:

$$C(X\Gamma) = \frac{C(\Gamma.\Gamma) \cdot 50 \cdot 50}{a \cdot V_{a\pi} \cdot 1000},$$

(

где  $C(\Gamma,\Gamma)$  – концентрация ХГ, найденная по градуировочному графику, мкг/мл; V<sub>ал</sub> – объем пробы, мл; а – масса пробы геля «Метродент» (г) или количество таблеток «Трахисан».

Построение градуировочного графика: в мерные колбы вместимостью 50 мл вносили 200 мкл 2,5 $\cdot$ 10<sup>-3</sup> М раствора СФ, 100 мкл 2,5 $\cdot$ 10<sup>-4</sup> М раствора Al(III), 125; 250; 400; 500; 625; 750 мкл стандартного раствора ХГ (С<sub>XГ</sub>=2 мг/мл) и далее поступали, как описано выше для пробы. Строили градуировочный график в координатах A-C<sub>XГ</sub> (мкг/мл) (рис. 1,6).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Алюминий с СФ в области рН 5–6 образует комплекс с соотношением компонентов 1:2 ( $\lambda_{max}$ =530 нм) [16], комплекс малорастворим, для его стабилизации вводят этанол. В присутствии ПГМГ и ХГ данная реакция происходит в более кислой среде (pH<sub>опт</sub> 4,6), увеличивается контрастность (максимум поглощения батохромно смещается до 540 нм). Спектры поглощения растворов СФ, его комплекса с алюминием и тройных комплексов с ПГМГ и ХГ представлены на рис. 2. Повышение концентрации гуанидиновых соединений увеличивает оптическую плотность ( $\lambda_{max}$ =540 нм) для систем ПГМГ–СФ–Аl и СФ–Al–ХГ. Комплексы стабильны в течение суток, наблюдаемое изменение оптической плотности не превышает 5 %.



Рис.2. Спектры поглощения СФ (1), комплекса Al–CФ (2) и тройных систем ПГМГ–Al–CФ (3), СФ–Al–ХГ (4). $C_{C\Phi}$ =1·10<sup>-5</sup> M,  $C_{Al}$ =C<sub>ПГМГ</sub>=5·10<sup>-6</sup> M,  $C_{XT}$ =3·10<sup>-5</sup>M. pH 4,6; l=10 мм Fig.2.The absorption spectra of SF(1), Al-SF complex (2) and ternary systems PHMG–Al–SF (3), SF–Al–CH (4). $C_{SF}$ =1·10<sup>-5</sup>M,  $C_{Al}$ =C<sub>PHMG</sub>=5·10<sup>-6</sup>M,  $C_{CH}$ =3·10<sup>-5</sup> M. pH 4.6; l=10 mm

Выход на насыщение кривой зависимости А-СПЕМГ (рис. 3) соответствует составу образующегося продукта ПГМГ:(Al·CФ<sub>2</sub>)=1:7. Состав образующегося продукта рассчитывали с учетом средней молекулярной массы ПГМГ (10000 г/моль). При числе мономерных звеньев ≈56 и соотношении макрокатион:(Al·CФ<sub>2</sub>)=1:7 рассчитанное значение повторяемости комплексов на макроцепи – через каждые 8 звеньев. При дальнейшем повышении концентрации бинарных комплексов в растворе система неустойчива и выпадает в осадок. Методом молярных отношений установлено соотношение компонентов в тройной системе с XГ, равное (Al·C $\Phi_2$ ):XГ=2:1 (рис. 3). Комплекс стабилен в области pH 4-6. При pH>6 осаждаются продукты реакции, нерастворимые в ацетоне, хлороформе, низкомолекулярных спиртах, четыреххлористом углероде.



Рис. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации ПГМГ (1) и ХГ (2).  $C_{Al}$ =5·10<sup>-6</sup>M;  $C_{C\Phi}$ =1·10<sup>-5</sup>M; pH=4,6; l=10 мм Fig. 3.The dependence of absorbance on concentration of PHMG (1) and CH (2). $C_{Al}$ =5·10<sup>-6</sup>M;  $C_{SF}$ =1·10<sup>-5</sup>M;pH =4.6; l=10 mm Валидация методик определения полигек-

саметиленгуанидиний хлорида и хлоргексидиния.

Прогноз полной неопределенности результатов анализа проводили в соответствии с требованиями [17,18]. Полная неопределенность результатов анализа  $\Delta_{As}$  определена с использованием погрешностей пробоподготовки и конечной аналитической операции для пробы ( $\Delta^{i}_{SP}$ ,  $\Delta^{i}_{FAO}$ ) и стандартного образца ( $\Delta^{st}_{SP}$ ,  $\Delta^{st}_{FAO}$ ); стандартного отклонения RSD, %; числа степеней свободы N–1; допусков содержания анализируемого компонента В(%), составляющего 10% для капель «Лакрикан», таблеток «Трахисан» и геля «Метродент» по спецификации.

Рассчитанные значения приведены в табл. 1. По [18] прогнозируемая неопределенность пробоподготовки незначима, т.к. выполняется соотношение  $\Delta_{SP} \le k \cdot \Delta_{AS}$  (k=0,32 для методики определения ПГМГ при уровне значимости 95%; k=0,46 для ХГ при Р=90%). Полная неопределенность результатов не превышает критического значения max $\Delta_{As}$ =3,2% [17], методики позволяют получать корректные результаты и в других лабораториях.

Таблица 1 Прогноз полной неопределенности методик *Table 1.* Prediction of total uncertainty of techniques

| Определяемый компонент | <b>RSD</b> <sub>range</sub> | $\Delta_{\rm FAO}$ , % | $\Delta_{\rm SP}$ , % | $\Delta_{As}$ , % |
|------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|
| ΠΓΜΓ                   | 0,679                       | 1,81                   | 0,561                 | 1,89              |
| ΧГ                     | 0,560                       | 1,53                   | 0,574                 | 1,63              |

Валидацию методики проводили по линейности, повторяемости, воспроизводимости и правильности [19]. Тип градуировочного графика (рис. 2) определяли в соответствии с ISO 8466-1:1990 и ISO 8466-2:1993. Определение линейности проводилось на 6-7 уровнях концентраций, исходя из теоретического содержания активного вещества (табл.2). Критерием приемлемости линейности является коэффициент корреляции  $(R^{2}>0,99)$  и значение величины PG  $(PG \le F_{(\alpha;f=N-3)})$ :  $PG = DS^2/s_{v_2}^2$ ;  $DS^2 = (N-2)s_{v_1}^2 - (N-3)s_{v_2}^2$ , где  $DS^2 - DS^2$ расхождение дисперсий; N-количество уровней концентраций калибровочной кривой; s<sup>2</sup><sub>y1</sub>, s<sup>2</sup><sub>y2</sub> остаточное среднее квадратичное отклонение, полученное с учетом линейной и нелинейной регрессии соответственно.

Для ХГ линейность градуировочной характеристики соблюдается в интервале концентраций 0,5–2,5 мкг/мл, который и является аналитической областью методики (PG=2,30 при  $F_{(0,01;3)}$ =34,12). Для ПГМГ в интервале концентраций 0,25–2,50 мкг/мл рассчитанное значение PG=674,79 превышает критическое значение критерия Фишера  $F_{(0,01;4)}$ =21,20, что говорит о нели-

нейности градуировочной характеристики. Процедура уменьшения концентрационного интервала, выполненная согласно ISO 8466-1:1990, не привела к улучшению статистических характеристик.

Таблица 2

Статистические характеристики градуировочных графиков для определения ХГ и ПГМГ *Table 2.* Statistical characteristics of the calibration curves for the determination of CH and PHMG

|                           | ΧГ                    | ΠΓΜΓ                  |                         |  |  |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|--|--|
| C*                        | 0,50-2,50             | 0,2                   | 5–2,50                  |  |  |
|                           | линейная <sup>1</sup> | линейная <sup>2</sup> | нелинейная <sup>3</sup> |  |  |
| $\mathbf{S}_{\mathrm{a}}$ | 0,0015                | 0,0039                |                         |  |  |
| Sb                        | 0,0010                | 0,0027                | —                       |  |  |
| Sy                        | 0,0017                | 0,0055                | 0,0005                  |  |  |
| $\mathbf{R}^2$            | 0,9957                | 0,9881                | 0,9999                  |  |  |
| S <sub>xo</sub> *         | 0,056                 | 0,099                 | 0,008                   |  |  |
| V <sub>xo</sub>           | 4,10%                 | 8,15%                 | 0,66%                   |  |  |

Примечание: \*мкг/мл; S<sub>a</sub>, S<sub>b</sub>, – стандартные отклонения свободных членов прямой; S<sub>y</sub> – остаточное среднее квадратичное отклонение градуировочной характеристики; S<sub>xo</sub> – среднее квадратичное отклонение методики; V<sub>xo</sub> – коэффициент вариации методики.<sup>1</sup>y=0,121+0,131·х; <sup>2</sup> y=0,191+0,055·х; <sup>3</sup>– y=0,178+0,082·x–0,010·x<sup>2</sup>

so primiting the second standard deviation of the calibration of technique;  $V_{xo}$  – coefficient of variation of technique.  ${}^{1}y=0,121+0,131\cdot x; {}^{2}y=0.191+0,082\cdot x-0.010\cdot x^{2}$ 

Повторяемость аналитических методик определяли по степени совпадения результатов пяти индивидуальных определений в одном образце. Критерий приемлемости (S<sub>r</sub>) свидетельствует о прецизионности методик в условиях повторяемости и воспроизводимости. Правильность методик проверяли методом добавок (табл. 3).

Таблица 3 Результаты определения ПГМГ (Р=0,95; n=5) и ХГ (Р=0,95; n=3) с СФ и Аl(III)

| Table 3. Results | of determination of PHMG (P=0.95; |
|------------------|-----------------------------------|
| n=5) and CH      | (P=0.95; n=3) with SF and Al(III) |

| Объект                   | Введено | Найдено     | S <sub>r</sub> |
|--------------------------|---------|-------------|----------------|
| Покрыкон                 | 0       | 0,192±0,006 | 0,027          |
| Лакрикан,                | 0,025   | 0,222±0,007 | 0,025          |
|                          | 0,050   | 0,249±0,027 | 0,021          |
| Thornson                 | 0       | 0,972±0,068 | 0,056          |
| трахисан,<br>С мр/тебл   | 0,875   | 1,754±0,273 | 0,124          |
| С <sub>ХГ,</sub> м1/1аол | 1,750   | 2,649±0,143 | 0,114          |
| Morrowa                  | 0       | 2,474±0,106 | 0,034          |
| $C = M r^{1} r$          | 2,5     | 4,979±0,398 | 0,064          |
| Схг,мт/ТТТЕЛЯ            | 5,0     | 7,338±0,168 | 0,134          |

Результаты определения содержания ПГМГ, предложенной и референтной методикой с эозином [1] и ХГ с медно-салицилатным комплексом [14] сведены в табл. 4. Проверка по F<sub>(P;f1;22)</sub>- и

t<sub>(P;f=f1+f2)</sub>-критерию, согласно [18], показала отсутствие значительных различий воспроизводимостей результатов методик.

Таблица 4

| Сравнение результатов определения ПГМГ и ХГ,           |
|--|
| предложенной и референтной методикой                   |
| Table 4. Comparison of the results of determination of |
| PHMG and CH by proposed and the reference tech-        |
| niques   |

| inques                    |                           |  |                          |  |  |  |
|---------------------------|---------------------------|--|--------------------------|--|--|--|
| Объект                    | Характеристики            |  |                          |  |  |  |
| «Лакри-                   | Методика                  | c Al(III) и СФ   | с эозином К<br>[1]       |  |  |  |
| кан»,                     | Найдено                   | 1,92±0,06  | 1,90±0,13                |  |  |  |
| $C_{\Pi\Gamma M\Gamma}$ , | $\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$ | 0,026  | 0,027                    |  |  |  |
| мг/10 мл                  | <b>F</b> -тест            | 1,04 <f<sub>(0,9</f<sub>                                       | <sub>5;2;4)</sub> =6,94  |  |  |  |
|                           | t-тест                    | 0,34 <t<sub>(0,9</t<sub>                                       | $_{95;6)}=2,44$          |  |  |  |
|                           | Методика                  | c Al(III) и СФ   | c Cu(II) и               |  |  |  |
| «Трахи-                   |                           |  | H <sub>2</sub> Sal [14]  |  |  |  |
| сан»,                     | Найдено                   | 0,97±0,07  | 0,98±0,19                |  |  |  |
| С <sub>ХГ</sub> ,         | $\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$ | 0,056  | 0,078                    |  |  |  |
| мг/табл                   | <b>F-тест</b>             | 1,99 <f<sub>(0,9</f<sub>                                       | <sub>5;2;4)</sub> =6,94  |  |  |  |
|                           | t-тест                    | 0,24 <t<sub>(0,9</t<sub>                                       | $_{95;6)}=2,44$          |  |  |  |
|                           | Метолика                  | c Al(III) и СФ   | c Cu(II) и               |  |  |  |
| (Marra)                   | методика                  |  | H <sub>2</sub> Sal [14]  |  |  |  |
| «Merpo-                   | Найдено                   | 2,47±0,11  | 2,48±0,12                |  |  |  |
| $C_{\rm res} Mr/1 r$      | $\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$ | 0,034  | 0,019                    |  |  |  |
| $C_{\rm XI}$ , wit/11     | <b>F</b> -тест            | 3,42 <f(0,95< td=""><td><sub>5;4;2)</sub>=19,25</td></f(0,95<> | <sub>5;4;2)</sub> =19,25 |  |  |  |
|                           | t-тест                    | $0,11 < t_{(0,95;6)} = 2,44$                                   |                          |  |  |  |

#### выводы

Разработанные методики спектрофотометрического определения полигексаметиленгуанидиния в офтальмологическом препарате и хлоргексидиния в зубном геле и таблетках для рассасывания позволяют определять активное вещество на фоне вспомогательных веществ. На основании валидации методики по параметрам линейности, повторяемости, воспроизводимости и правильности, можно сделать вывод о пригодности разработанных методик для контроля содержания гуанидиновых соединений в лекарственных препаратах.

## ЛИТЕРАТУРА

- ТУ 2499-001-36748375-97. Препарат водорастворимый антимикробный БИОР-1, Измерение массовой доли ПГМГ в продукте; TU 2499-001-36748375-97. Water soluble preparation BI-OR-1, Measurement of mass fraction of PHMG in product (in Russian)
- Бузланова М.М., Каранди И.В., Китаева Д.Х. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 63. № 4. С. 18-19;
   Видерски М.М. Каранді I.V. Кітака D.H. // Zaundi

**Buzlanova M.M., Karandi I.V., Kitaeva D.H.** // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2003. V. 63. N 4. P. 18-19 (in Russian).

Матюшина Г.П., Попков В.А., Краснюк И.К., Абрикосова Ю.Е. // Хим.-фарм. журнал. 2005. № 1. С. 48-50;

Matyushina G.P., Popkov V.A., Krasnyuk I.K., Abrikosova Yu.E. // Khim.-farm. zhurnal. 2005. N. 1. P. 48-50 (in Russian).

 Куманева М.А., Головей О.П., Малецкий М.М., Ткач В.И. // Вопросы химии и хим. технологии. 2008. № 1. С. 18-21;

Kumanyova M.A., Goloveiy O.P., Maletskiy M.M., Tkach V.I. // Voprosy khimii i khim. tekhnologii. 2008. N 1. P. 18-21 (in Russian).

- Чмиленко Ф.А., Образцов В.Б., Коробова И.В., Портретный В.П., Даниленко Л.Н.// Вопросы химии и хим. технологии. 2001. № 1. С. 40-42; Chmilenko F.A., Obraztsov V.B., Korobova I.V., Portretnyiy V.P., Danilenko L.N. // Voprosy khimii i khim. tekhnologii. 2001. N 1. P. 40-42 (in Russian).
- Руднев А.В., Джераян Т.Г. // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 10. С. 1086-1089; Rudnev A.V., Dzherayan T.G. // Zhurn. Anal. Khimii. 2006. V. 61. N 10. P. 1086-1089 (in Russian).
- 7. **Dengbai L., Jingui L., Zhou C., Luo C.** // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 6346-6350.
- Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе. Изд-во ДНУ. 2012. 224 с;
   Chmilenko T.S., Chmilenko F.A. Analytical chemistry of

polyelectrolytes and its application for analysis. Izd-vo DNU. 2012. 224 p (in Russian).

 ФС 2826-001-05 «Раствор хлоргексидина биглюконат 0,5%». Мин-во здрав. и соц. защиты ПМР. Введено 7.06.2005;

FS 2826-001-05 «Solution of bigluconate of chlorhexidine of 0.5%». – Min-vo zdrav. i soc. zashhity PMR. Vvedeno 7.06.2005 (in Russian).

 Малкова Т.Л., Чекрышкина Л.А., Эвич Н.И. // Фармация. 1998. № 3. С. 37-38;
 Malkova T.L., Chekryshkina L.A., Evich N.I. // Farma-

tsiya. 1998. N 3. P. 37-38 (in Russian).

 ФР.1.31.2012.13429. Количественное определение хлоргексидина биглюконата в лейкопластыре «Унипласт бактерицидный» и пропитанном полотне (ВЭЖХ). Свид-во № 08/94-01.00272-2012 от 28.09.2012;

FR.1.31.2012.13429. Quantitative determination of bigluconate of chlorhexidine in adhesive plaster. Sertificate № 08/94-01.00272-2012 from 28.09.2012 (in Russian).

- Benes K., Pavelek Z. // Chem. Papers. 1988. V. 42. N 5. P. 601-606.
- Методы лабораторных исследований и испытаний дезинфекционных средств для оценки их эффективности и безопасности: 3.5. Дезинфектология: Р 4.2.2643-10. М: Роспотребнадзор. 2011. 614 с; Methods of laboratory studies and tests of disinfectant agents for estimation of its efficiency and safety: 3.5. Dezinfektologija: Р 4.2.2643-10. М: Rospotrebnadzor. 2011. 614 p (in Russian).
- 14. http://www.ngmu.ru/cozo/mos/article/text\_full.php?id=418
- Гембицкий П.А., Воинцева И.И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. Запорожье: Полиграф. 1998. 44 с;
   Gembitskiy P.A., Vointseva I.I. Polymeric biocidal preparation polyhexamethyleneguanidine. Zaporozh'e: Poligraf. 1998. 44 p (in Russian).
- Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. М.: Наука. 1973. 183 с; Nazarenko V. A., Antonovich V. P. Trioxyfluorones. M: Nauka. 1973. 183 p (in Russian).
- Аналитическая химия в создании, стандартизации и контроле качества лекарственных средств: в 3-х томах. Под. ред. чл.-кор. НАН Украины В.П. Георгиевского. Харьков: HTMT. 2011. Т. 3. 520 с.;
   Analytical chemistry for creation, standardization and quality control of drugs: Ed. V.P. Georgievskiy. Khar'kov: NTMT. 2011. V. 3. 520 p (in Russian).
- Руководство для предприятий фармацевтической промышленности. Методические рекомендации. М.: Спорт и Культура-2000. 2007. Ч. I-III. 192 с.; Guide for plants of pharmaceutical industry. Methodologic guidelines. M.: Sport i Kul'tura-2000. 2007. V. I-III. 192 p. (in Russian).
- Мешковский А.П. Современные требования к организации и деятельности контрольно-аналитических лабораторий отделов контроля качества фармацевтических предприятий: Сборник. М.: 2002. С. 26-30;
   Meshkovskiy A.P. Modern requrements to organization and activity of control-analytial laborotories of departments of quality control of phrmasutical plasnts. Collection. M.: 2002.

P. 26-30 (in Russian).

## КИНЕТИКА И КОНЦЕНТРАЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА В МЕТАНЕ

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail:oa-semenova@mail.ru

Проведено исследование стационарных параметров и состава плазмы CH<sub>4</sub> в условиях тлеющего разряда постоянного тока (p = 40–200 Па, i = 30–70 мA). Получены данные по приведенной напряженности электрического поля и концентрации электронов. Проведен анализ кинетики процессов образования и гибели нейтральных частиц.

Ключевые слова: метан, константа скорости, ионизация, диссоциация

#### ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературная газоразрядная плазма СН<sub>4</sub> и его смесей с инертными и молекулярными газами применяется в технологии современной оптоэлектроники для «сухого» структурирования поверхности полупроводников типа  $A^2B^3$  и  $A^3B^5$ [1,2], а также оксидов цинка, индия и олова [3]. Основным преимуществом метансодержащих газовых систем здесь является сочетание высокой анизотропии и полирующего характера травления [4]. Кроме этого, чистый метан и смеси на его основе используются для плазмохимического осаждения поли- и монокристаллических алмазоподобных углеродных пленок [5].Эффективное использование и оптимизация всех упомянутых технологий требуют понимания механизмов физикохимических процессов, формирующих стационарные параметры и состав плазмы. Одним из инструментов получения такой информации является моделирование плазмы.

Из анализа работ [6-13] можно заключить, что плазма метана является многокомпонентной системой, стационарный состав которой формируется совокупностью радикально-цепных процессов. Существующие на текущий момент работы по моделированию плазмы метана и смесей на его основе имеют несколько недостатков. Вопервых, во всех работах используются кинетические схемы с различными наборами реакций и/или констант скоростей для близких диапазонов условий. Это затрудняет анализ вкладов различных процессов в формирование стационарных концентраций частиц. Во-вторых, авторы часто используют Максвелловскую функцию распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), что не отражает специфики неравновесных систем. И, в-третьих, отсутствие сравнения результатов расчета с экспериментом не позволяет судить о корректности результатов моделирования. Все это обусловливает необходимость дальнейших исследований параметров и состава плазмы метана.

Целью данной работы являлся анализ ки-

нетики и механизмов процессов, формирующих стационарные электрофизические параметры и состав нейтральных частиц в плазме метана в условиях тлеющего разряда постоянного тока.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Плазма тлеющего разряда постоянного тока возбуждалась в стеклянном цилиндрическом (r=1.3 см, l=54 см) проточном реакторе. В качестве источника CH<sub>4</sub> использовался природный метан. Варьируемыми параметрами разряда служили ток (i = 30-50 мА), давление (p = 40-200 Па) и расход газа (q=0.01 см<sup>3</sup>/с при нормальных условиях). Напряженность электрического поля (E) в зоне положительного столба на оси разряда измерялась методом зондов Лангмюра. Температура газа (T) определялась спектральным методом по неразрешенной вращательной структуре полосы N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>П<sub>и</sub>-В<sup>3</sup>П<sub>g</sub>, 0–2) [14]. Излучение плазмы регистрировалось с помощью спектрометра AvaSpec-2048.

Алгоритм моделирования плазмы базировался на совместном решении стационарного кинетического уравнения Больцмана, уравнений химической кинетики для нейтральных и заряженных частиц, а также уравнения электропроводности плазмы с учетом условия квазинейтральности. Решение уравнения Больцмана проводилось в однокомпонентном приближении по нейтральным невозбужденным частицам с использованием набора процессов и сечений из работы [15]. Допустимость такого подхода обусловлена низкими степенями диссоциации СН<sub>4</sub>в исследованном диапазоне условий. Кинетическая схема процессов с участием нейтральных частиц (таблица) сформирована на основе работ [11,12]. Константы скоростей R1-R35 брали из открытой базы данных [16]. Константы скоростей R36-R39 определяли по вероятностям связывания соответствующих частиц с поверхностью [11,13]. Выходными параметрами модели служили стационарные значения приведенной напряженности поля *Е/N*, ФРЭЭ, константы скоростей элементарных процессов и средние по объему плазмы концентрации частиц.

Таблица Реакции с участием нейтральных частиц в плазме CH<sub>4</sub> *Table*. Reactions of neutral particles in methane plasma

| <i>Table</i> . Reactions of neutral particles in methane plasma |   |                                |  |  |  |  |  |
|---|---|--------------------------------|--|--|--|--|--|
|   | Процесс   | $\varepsilon_{th}$ или $lg(k)$ |  |  |  |  |  |
| R1  | $CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e$               | 8.8 эВ                         |  |  |  |  |  |
| R2  | $CH_4 + e \rightarrow CH_2 + H_2 + e$             | 9.4 эВ                         |  |  |  |  |  |
| R3  | $CH_4 + e \rightarrow CH + H_2 + H + e$           | 12.5 эВ                        |  |  |  |  |  |
| R4  | $CH_3 + e \rightarrow CH_2 + H + e$               | 9.5 эВ *                       |  |  |  |  |  |
| R5  | $CH_2 + e \rightarrow CH + H + e$                 | 10.5 эВ *                      |  |  |  |  |  |
| R6  | $H_2 + e \rightarrow H + H + e$                   | 8.8, 11.2 эВ                   |  |  |  |  |  |
| R7  | $C_2H_2 + e \rightarrow CH + CH + e$              | 10.6 эВ *                      |  |  |  |  |  |
| R8  | $C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_2 + H + H + e$       | 6.5 эВ *                       |  |  |  |  |  |
| R9  | $C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_5 + H + e$           | 7.45 эВ *                      |  |  |  |  |  |
| R10   | $C_3H_8 + e \rightarrow C_2H_4 + CH_4 + e$        | 2.1 эВ *                       |  |  |  |  |  |
| R11   | $CH_4 + CH_2 \rightarrow CH_3 + CH_3$             | -10.8                          |  |  |  |  |  |
| R12   | $CH_4 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2$            | -10.7                          |  |  |  |  |  |
| R13   | $CH_4 + CH \rightarrow C_2H_5$                    | -15.0                          |  |  |  |  |  |
| R14   | $CH_4 + CH \rightarrow C_2H_4 + H$                | -11.7                          |  |  |  |  |  |
| R15   | $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$                 | -16.7                          |  |  |  |  |  |
| R16   | $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$                  | -15.4                          |  |  |  |  |  |
| R17   | $CH_3 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H$              | -10.5                          |  |  |  |  |  |
| R18   | $CH_3 + CH \rightarrow C_2H_4$                    | -15.4                          |  |  |  |  |  |
| R16   | $CH_3 + H \rightarrow CH_4$                       | -10.4                          |  |  |  |  |  |
| R20   | $CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$                 | -16.0                          |  |  |  |  |  |
| R21   | $CH_3 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_8$                | -10.2                          |  |  |  |  |  |
| R22   | $CH_3 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$         | -11.7                          |  |  |  |  |  |
| R23   | $CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$            | -10.2                          |  |  |  |  |  |
| R24   | $CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$                 | -14.0                          |  |  |  |  |  |
| R25   | $CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$                   | -10.0                          |  |  |  |  |  |
| R26   | $CH_2 + C_2H_5 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$         | -11.0                          |  |  |  |  |  |
| R27   | $CH + CH \rightarrow C_2H_2$                      | -15.0                          |  |  |  |  |  |
| R28   | $CH + H_2 \rightarrow CH_3$                       | -12.0                          |  |  |  |  |  |
| R29   | $CH + H_2 \rightarrow H + CH_2$                   | -11.0                          |  |  |  |  |  |
| R30   | $H + H \rightarrow H_2$                           | -15.6                          |  |  |  |  |  |
| R31   | $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$                   | -12.0                          |  |  |  |  |  |
| R32   | $C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6$                   | -11.0                          |  |  |  |  |  |
| R33   | $C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_4 + H_2$             | -12.0                          |  |  |  |  |  |
| R34   | $C_2H_5 + H \rightarrow CH_3 + CH_3$              | -10.2                          |  |  |  |  |  |
| R35   | $C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$             | -14.0                          |  |  |  |  |  |
| R36   | $CH_3 \rightarrow CH_{3(s)} + H \rightarrow CH_4$ | -0.6                           |  |  |  |  |  |
| R37   | $CH_2 \rightarrow CH_{2(s)} + H \rightarrow CH_3$ | 1.9                            |  |  |  |  |  |
| R38   | $CH \rightarrow CH_{(s)} + H \rightarrow CH_2$    | 2.5                            |  |  |  |  |  |
| R39   | $H \rightarrow H_{(s)} + CH_3 \rightarrow CH_4$   | 1.0                            |  |  |  |  |  |
|   | $+ CH_2 \rightarrow CH_3$                         |                                |  |  |  |  |  |
|   | $+ CH \rightarrow CH_2$                           |                                |  |  |  |  |  |
|   | $+ H \rightarrow H_2$                             |                                |  |  |  |  |  |

Примечание: размерность k - см<sup>3</sup>/с для R1–R35, с<sup>-1</sup> для R36–R39. Числовые значения констант скоростей R11– R35 приведены для T= 400 К. Сечения процессов с символом «\*» получены на основе сечения R1 с корректировкой пороговой энергии

Note: dimension of k-cm<sup>3</sup>/s for R1-R35, s<sup>-1</sup> for R36-R39. Values of R11-R35 rate constants are given for T=400 K. Cross-sections denoted by "\*" simbol were obtained on the base of R1 cross-section with the correction of threshold energy

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вид зависимости Е/N от давления газа (рис. 1) в плазме СН<sub>4</sub> является типичным для большинства молекулярных газов, при этом большая (>20%) погрешность экспериментального определения Е/N обусловлена пленкообразованием на зондах. Расчеты показали, что ФРЭЭ формируется, в основном, потерями энергии при столкновениях электронов с молекулами CH<sub>4</sub>. Изменение средней энергии электронов с ростом давления газа( $\bar{\epsilon} = 4.79-4.18$  эВ при p = 40-200 Па, i = 50 мА) согласуется с поведением *E/N* и обусловлено увеличением потерь энергии в неупругих соударениях. Противоположный характер изменения концентрации электронов (ne=4.22·10<sup>9</sup>-5.01·10<sup>9</sup> см<sup>-3</sup> при  $\hat{i}$ =30 мА и 9.60·10<sup>9</sup> – 1.20·10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup> при *i* = 70 мА, *p* = 40–200 Па) связан с более быстрым снижением частоты их диффузионной гибели по сравнению с частотой ионизации. Найденная в экспериментах и расчетах слабая зависимость Е/N от тока разряда характерна для диффузионного режима плазмы. Удовлетворительное согласие расчета с экспериментом позволяет говорить о том, что используемая модель обеспечивает корректное описание стационарных электрофизических параметров плазмы CH<sub>4</sub>.



Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля (1) и концентрация электронов (2-4) в плазме  $CH_4$ : 1, 3 - i = 50 мA, 2 - 30 мA, 4 - 70 мA. Точки – эксперимент, линии – расчет Fig. 1. Reduced electric field strength (1) and concentration of electrons (2-4) in  $CH_4$  plasma: : 1, 3 - i = 50 mA, 2 - 30 mA, 4 - 70 mA. Dots – experiment, lines – modeling

На рис. 2 представлены расчетные данные по скоростям основных процессов образованиягибели и концентрациям нейтральных частиц. Доминирующим механизмом диссоциации CH<sub>4</sub> является реакция R1 ( $k_1 = 6.55 \cdot 10^{-10} - 2.18 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с при p = 40-200 Па), при этом вклады R2 ( $k_2 = 1.82 \cdot 10^{-11} - 5.61 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с), и R3 ( $k_3 = 1.74 \cdot 10^{-12} - 3.09 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с) остаются пренебрежимо малыми во всем исследованном диапазоне условий. Атомно-молекулярные процессы R11–R15 также не оказывают принципиального влияния на кинетику диссоциации метана, при этом низкие степени разложения CH<sub>4</sub> (5–13% при *i*= 30–70 мА, *p* = 40– 200 Па) обеспечиваются быстрым восстановлением исходных молекул по R19. Из первичных продуктов диссоциации CH<sub>4</sub> наиболее заметными являются Н и CH<sub>3</sub>, которые непосредственно образуются в реакции R1. Низкие (менее 1%) концентрации этих частиц обусловлены высокой скоростью их гибели по механизму R19, а также эффективным расходованием в атомно-молекулярных процессах. Так, например, суммарная скорость расходования атомов водорода в реакциях R15 и R31-R35 соизмерима со скоростью их гетерогенной гибели по R39. Аналогично, скорость расходования радикалов CH<sub>3</sub> в реакциях R21 и R22 примерно в три раза превышает скорость их связывания с поверхностью по R36. Противоположный характер изменения концентраций СН<sub>3</sub> и Н с ростом давления газа связан с увеличением частоты гибели атомов водорода в реакции R15 с участием исходных молекул CH<sub>4</sub>. Концентрации CH<sub>2</sub> и CH ниже, по сравнению с CH<sub>3</sub>, в среднем на 4-5 порядков величины. Такая ситуация обеспечивается сочетанием низких скоростей генерации этих частиц в процессах под действием электронного удара (R2 и R4 для CH<sub>2</sub>, R13 для CH) и высоких частот гибели в атомно-молекулярных процессах (R11 и R12 для CH<sub>2</sub>, R14 и R29 для CH), скорости которых превышают скорости связывания радикалов с поверхностью.

Основными стабильными продуктами плазмохимических реакций в метане являются H<sub>2</sub>, пропан (С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>) и ацетилен (С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>). Высокие концентрации Н<sub>2</sub> связаны с прямым образованием этих молекул в реакциях под действием электронного удара (R2, R3) и атомно-молекулярных процессах (R12, R15, R35), при этом суммарная скорость последних в два раза превышает скорость гетерогенной рекомбинации атомов водорода. Пропан эффективно образуется по реакции R21, высокая скорость которой поддерживается быстрой генерацией радикалов C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в процессах R31 и R35. Основным источником ацетилена является разложение этилена ( $C_2H_4$ ) по механизму R8, при этом высокие скорости генерации самого C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> обеспечиваются процессами R12, R14 и R22. Отметим, что полученные нами степени разложения метана, а также относительные концентрации молекул и радикалов удовлетворительно согласуются с данными работ [9,10].

Эксперименты показали, что в спектре излучения плазмы  $CH_4$  присутствуют три линии атомов водорода серии Бальмера ( $H_{\alpha}$  656.4 нм,  $H_{\beta}$ 486.1 нм и  $H\gamma$  434.1), система полос Фулхера мо-





tions of neutral particles ( $\sigma$ ) in CH<sub>4</sub> plasma at i = 50 mA

лекул H<sub>2</sub> в диапазоне 570-640 нм и полоса СН 430 нм. Линия  $H_{\alpha}$  656.4 нм (3d<sup>2</sup>D $\rightarrow$ 2p<sup>2</sup>P<sup>0</sup>,  $\varepsilon_{th}$  = 12.09 эВ) часто используется для контроля концентрации атомов водорода в водородосодержащей плазме в силу прямого механизма возбуждения и излучательной дезактивации возбужденного состояния [17,18]. Такие свойства обусловливают наличие прямой пропорциональности между измеренной интенсивностью излучения I и скоростью возбуждения  $R_{exc} = k_{exc} n_e n_H$ , определяемой концентрацией атомов в основном состоянии *n<sub>H</sub>*. Из рис. З видно, что константа скорости возбуждения k<sub>exc</sub> снижается с ростом давления газа, следуя поведению є. Это снижение не компенсируется ростом n<sub>e</sub>, поэтому, аналогичным образом, изменяются эффективность ( $k_{exc}n_e = 1.04 \cdot 10^2$  –  $1.13 \cdot 10^2 c^{-1}$  при i = 50 мА и p = 40-200 Па) и скорость возбуждения. Удовлетворительная корреляция расчетной скорости возбуждения и измеренной интенсивности излучения линии Н<sub>α</sub> 656.4 нм является свидетельством корректного определения *п*<sub>*H*</sub> в нашей модели.



Рис. 3. Константа скорости (1) и скорость (2) возбуждения линии H<sub>α</sub> 656.4 нм в плазме CH<sub>4</sub> при i = 50 мА. Точками представлена экспериментальная зависимость интенсивности излучения Hα. Все данные нормированы к единице при P = 40 Па

Fig. 3. Rate constant (1) and rate (2) of the  $H_{\alpha}$  656.4 nm line excitation in CH<sub>4</sub> plasma at i = 50 mA. Points represent the experimental dependence of H $\alpha$  intensity. All data were normalized to "1" at p = 40 Pa

#### ЛИТЕРАТУРА

- Eddy C.R., Leonhardt D., Douglass S.R., Shamamian V.A., Thoms B.D., Buler J.E. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. N 3. P. 780-792.
- Kim H.K., Lin H., Ra Y. // J. Vac. Sci. Technol. 2004. A. V. 22. N 3. 598-601.
- Lim W., Voss L., Khanna R., Gila B.P., Norton D.P., Pearton S.J., Ren F. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. P. 1269-1273.

- Hyun Cho, Vartuli C.B., Donovan S.M., Abernathy C.R., Pearton S.J., Shul R.J., Constantine C. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. N 3. P. 1631-1635.
- 5. Gottardi G., Laidani N., Bartali R., Micheli V., Anderle M. // Thin Solid Films 2008. V. 516. P. 3910-3918.
- Mohasseb F., Hassouni K., Bénédic F., Lombardi G., Gicquel A. // Synth., Prop. Appl. of Ultrana-nocryst. Diamond. 2005. P. 93-108.
- 7. Dong L.-F., Ma B.-Q., Wang Z.-J. // Chin. Phys. Soc. 2005. V. 13. N 10. P. 1597-1600.
- Bera K., Farouk B., Vitello P. // J. Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 1479-1490.
- Hassouni K., Lombardi G., Duten X., Haagelar G., Silva F., Gicquel A., Grotjohn T.A., Capitelli M., Röpcke J. // Plasma Sources Sci. Technol. 2006. V. 15. P. 117-125.
- 10. Moller W. // J. Appl. Phys. 1993 V. A56. P. 527-546.
- Mao M., Bogaerts A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 205201.
- Herrbout D., Bogaerts A., Yan M., Gijbels R., Goedheer W., Dekempeneer E. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. N 2. P. 520-579.
- Yoon S.F., Tan K.H., Rusli Ahn J. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. N 1. P. 40-47.
- Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I., Choi H.-S. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2005. V. 25. N 5. P. 503-517.
- Ефремов А.М., Семенова О.А., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 44-47;
  - **Efremov A.M., Semenova O.A., Svettsov V.I.** // Izv. Vyssh. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 44-47 (in Russian).
- 16. http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp
- Barshilia H.C., Mehta B.R., Vankar V.D. // J. Mater. Res. 1996. V. 11. N 11. P. 2852-2860.
- Bogdanowicz R. // Acta Phys. Pol. A. 2008. V.114. N 6-A. P. 33-38.

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

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ТРАВЛЕНИЯ И КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ GaAs ПРИ ОБРАБОТКЕ В ПЛАЗМЕ HCl-Ar, HCl-Cl<sub>2</sub>, HCl-H<sub>2</sub>

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: dunaev-80@mail.ru, sap@isuct.ru, dim86@mail.ru

Проведено исследование влияния температуры на скорость травления GaAs в смесях HCV/Ar,  $HCV/H_2$ ,  $HCV/Cl_2$ . Найдены эффективные энергии активации процесса травления в смесях HCV/Ar,  $HCV/H_2$ ,  $HCV/Cl_2$ . Значения энергий активации для всех газовых сред характерны для реакций, лимитируемых адсорбционно-десорбционными процессами на поверхности материала. Показано, что оптимальное сочетание скорости травления и шероховатости поверхности достигается в смеси HCV/Ar. В смесях с  $H_2$  скорости травления слишком малы при хорошем качестве поверхности, а в смесях с  $Cl_2$  шероховатость поверхности превышает допустимые значения.

Ключевые слова: плазма, травление, хлористый водород, аргон, хлор, водород, качество поверхности

## ВВЕДЕНИЕ

Плазма разрядов в смесях хлористого водорода с различными газами находит применение при проведении процессов плазмохимического травления ряда полупроводников, в частности, соединений типа  $A^{III}B^{\hat{v}}$  [1,2]. Основными реагирующими частицами в такой плазме являются атомы хлора, вклад атомов водорода связан, в основном, с восстановлением поверхностных оксидов [3,4]. В технологии широкое распространение получили как смеси хлорсодержащих газов друг с другом, так и их смеси с инертными (He, Ar) и молекулярными (Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) газами. В частности, инертные газы могут выступать как в качестве просто газов-разбавителей, так и источников ионов для ионной бомбардировки поверхности в целях дополнительной ионной стимуляции десорбции продуктов взаимодействия.

Остается вопрос о методах контроля поверхности полупроводника после операции травления. С точки зрения исследования качества поверхности, одной из наиболее перспективных является атомно-силовая микроскопия (АСМ), главными достоинствами которой являются: возможность получения достоверных данных о высоте микрорельефа, отсутствие дополнительных промежуточных процедур, снижающих достоверность результатов, возможность получения нанометрового разрешения на воздухе.

Целью данной работы являлось исследование влияния температуры на процесс плазмохимического травления GaAs в смесях HCl-Ar, HCl-Cl<sub>2</sub> и HCl-H<sub>2</sub> в условиях тлеющего разряда постоянного тока, а так же качества поверхности образцов полупроводника, после обработки в указанных смесях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

экспериментального исследования Для взаимодействия плазмы HCl и его смесей с молекулярными и инертными газами с GaAs в условиях тлеющего разряда постоянного тока использовался цилиндрический проточный плазмохимический реактор (внутренний диаметр d = 3.4 см, длина зоны разряда l = 40 см). Исследования проводились при токах  $i_p = 10-60$  мА и давлении плазмообразующего газа *p* = 100 Па. Для получения HCl был использован химический метод, основанный на реакции между хлористым натрием и серной кислотой [5]. В качестве второго компонента газовой смеси в работе использовались аргон, водород и хлор. Аргон набирали из баллонов с маркой "чистый" (МРТУ 51-77-66), содержание основного газа не менее 99.985%. Для получения водорода использовался метод, в основе которого лежит химическая реакция между Zn и HCl, реакция проводилась в аппарате Кипа [5]. Хлор получали термическим разложением хлорной меди в вакууме [5]. Чистота газов предварительно контролировалась по спектрам излучения разряда, измерение давления газа проводили U-образным масляным манометром. Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты полированных пластин GaAs (толщина 400 мкм). Образцы располагались в области положительного столба разряда, температура образца контролировалась по температуре подложкодержателя остеклованной медь-константановой термопарой. Определение скоростей травления осуществлялось гравиметрически, по изменению массы образца до и после обработки (кинетические зависимости фиксировались посредством гравиметрического метода с предварительным удалением продуктов реакции с поверхности образца, а микроскопические измерения – сразу после извлечения пластины арсенида галлия из реактора). Контроль рельефа поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO, который позволяет исследовать поверхность образцов на участках размером до 50×50 мкм. Минимальный шаг сканирования 0.006 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно проведенным экспериментам, заметное взаимодействие плазмы смесей HCl-Ar, HCl-Cl<sub>2</sub> и HCl-H<sub>2</sub> с GaAs наблюдается даже при существенной доле газа-добавки без дополнительного прогрева образца. Серия кинетических зависимостей (убыль массы – время) для всех трех смесей показала, что разбавление хлороводорода данными газами не изменяет их характера – при постоянных внешних параметрах и фиксированном составе они сохраняют линейность, т.е. убыль массы пропорциональна времени обработки (рис. 1). Это свидетельствует о том, что в смесях протекает плазменный гетерогенный процесс, лимитируемый химическим взаимодействием активных частиц плазмы с чистой поверхностью материала.



Рис. 1. Кинетические зависимости травления GaAs в HCl и его смесях с Ar, Cl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>: 1 -чистый HCl, 2 - смесь HCl-Ar 80/20, 3 - смесь HCl-Cl<sub>2</sub> 80/20, 4 - смесь HCl-H<sub>2</sub> 80/20 Fig. 1. Kinetic dependences of GaAs etching in HCl and its mixtures with Ar, Cl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>: 1 - HCl, 2 – mix of HCl-Ar 80/20, 3 mix of HCl-Cl<sub>2</sub> 80/20, 4 - mix of HCl-H<sub>2</sub> 80/20

Необходимо отметить, что с увеличением тока разряда скорость травления арсенида галлия, в рассматриваемых смесях, возрастает нелинейно. Данные по влиянию тока разряда для всех трех смесей показаны на рис. 2. Корреляция между скоростью травления и потоком атомов хлора на поверхность при малом изменении температуры [6] свидетельствует о том, что во всех трех смесях не происходит смены порядка реакции по сравнению с плазмой чистого HCl – она все также протекает по первому кинетическому порядку относительно концентрации частиц хлора в газовой фазе разряда:

$$\begin{array}{l} \text{GaAs}_{(s)} + \text{Cl}_{(g)} \rightarrow \text{GaCl}_{3(s)},\\ \text{AsCl}_{3(s)} \rightarrow \text{GaCl}_{3(g)}, \text{AsCl}_{3(g)} \end{array} \tag{1}$$



Рис. 2. Зависимости скорости травления арсенида галлия от тока разряда с указанной долей газа-добавки. a – Ar, H<sub>2</sub>, 1 – 40% Ar, 2 – 60% Ar, 3 – 40% H<sub>2</sub>, 4 – 60% H<sub>2</sub>; 6 – Cl<sub>2</sub>, 1 – 20 Cl<sub>2</sub>, 2 – 40 Cl<sub>2</sub>, 3 – 60 Cl<sub>2</sub>

Fig. 2. Dependencies of GaAs etching rate on the discharge current with mentioned fraction of gas additives. a - Ar,  $H_2$ , 1 - 40%Ar, 2 - 60% Ar, 3 - 40% H<sub>2</sub>, 4 - 60% H<sub>2</sub>;  $5 - Cl_2$ , 1 - 20 Cl<sub>2</sub>, 2 - 40 Cl<sub>2</sub>, 3 - 60 Cl<sub>2</sub>

Важным фактором в условиях плазмохимического травления полупроводника является температура обрабатываемого материала, т.к. она оказывает значительное влияние на вероятность взаимодействия травящей частицы и материала (а, следовательно, и скорость процесса). На рис. 3 представлены температурные зависимости скорости плазмохимического травления GaAs в чистом HCl и его смесях в аррениусовских координатах ln( $R_E$ ) =  $f(1/T_s)$  при постоянных внешних параметрах ( $p_{oби}$ =100 Па и  $i_p$  = 40 мА). Зависимости удовлетворительно линеаризуются в этих координатах в диапазоне температур (от 350 до ~ 430 K). "Эффективная" энергия активации процесса составляет 11.3 ± 1.4 в чистом HCl и 8.8 ± 0.4, 11.2 ± 1.3, 14.6 ± 4.1 кДж/моль (0.11, 0.09, 0.12и 0.15 эВ) в смесях HCl/Ar, HCl/H<sub>2</sub>, HCl/Cl<sub>2</sub> соответственно. Она "эффективна" в силу того, что характеризует весь энергетический барьер процесса, а не его отдельных стадий. Получившиеся значения для всех плазмообразующих сред достаточно близки, что означает, что природа лимитирующей стадии процесса общая и слабо зависит от типа газадобавки. Этот диапазон энергий (0.04–0.2 эВ) относят к реакциям, лимитируемым адсорбционнодесорбционными процессами на поверхности обрабатываемого материала [1, 6].



Рис. 3. Температурные зависимости скорости плазмохимического травления арсенида галлия в аррениусовских координатах в чистом HCl и его смесях указанного состава при  $p_{ofun}$  = 100 Па и  $i_p$  = 40 мА. 1 – HCl, 2 – 60HCl / 40Ar, 3 – 80HCl / 20H<sub>2</sub>, 4 – 60HCl / 40Cl<sub>2</sub>

Fig. 3. The temperature dependences of the rate of plasma etching of gallium arsenide in Arrhenius coordinates in pure HCl and mixtures of mentioned composition at  $p_{total} = 100$  Pa and  $i_d = 40$  mA. 1 – HCl, 2 – 60HCl / 40Ar, 3 – 80HCl / 20H<sub>2</sub>, 4 – 60HCl / 40Cl<sub>2</sub>

Как уже отмечалось, в технологии одним из важнейших аспектов травления является показатель качества поверхности после травления. В работах [7,8] говорилось, что плазма хлороводорода позволяет получать полирующее травление GaAs, обеспечивая лучшую равномерность и чистоту процесса за счет эффективного удаления окислов и загрязнений атомарным водородом. Данный эффект видно на микрофотографиях поверхностей, представленных в вышеуказанных статьях. Тем не менее, эффект влияния газов добавок на качество поверхности все еще остается актуальной задачей.

В таблице представлены данные по шероховатости поверхности образцов GaAs, обработанных в смеси HCl-Ar. Качество поверхности выше, чем для плазмы чистого HCl [8], – показатель средней квадратичной шероховатости (σ) составляет ~ 40 нм. Этого и следовало ожидать – в смеси скорость спонтанного химического взаимодействия ниже, поэтому и результирующая шероховатость поверхности должна быть также меньше. Однако стоит отметить, что для составов 80/20, 60/40 и 40/60HCl-Ar при  $i_p = 40$  мА наблюдается близость показателей средней квадратичной шероховатости, несмотря на существенную разницу в скоростях обработки материала. Это говорит о том, что в условиях смеси ионная стимуляция десорбции протекает гораздо эффективней, чем в случае плазмы чистого HCl, и эффект "микромаскирования" поверхности продуктами взаимодействия проявляется в меньшей степени.

Таблица

Значения средней квадратичной шероховатости (σ) поверхности от доли H<sub>2</sub>, Ar, Cl<sub>2</sub> в смеси с HCl при

 $p_{o 6 \mu u} = 100 \Pi a, i_p = 40 MA, \tau_{o 6 p} = 5 MИH$ 

*Table.* Values of mean square roughness ( $\sigma$ ) of the surface depending on the fraction of H<sub>2</sub>, Ar, and Cl<sub>2</sub> in a mixture with HCl p<sub>total</sub> = 100 Pa,  $i_4 = 40$  mA,  $\tau = 5$  min

| $\lim_{t \to 0} \lim_{t \to 0} \lim_{t$ |      |       |       |       |  |  |
|---|------|-------|-------|-------|--|--|
| % смеси   | 0    | 20    | 40    | 60    |  |  |
| $H_2$   | 99.5 | 41.4  | 5.2   | 4.1   |  |  |
| Ar  | 99.5 | 45.2  | 39.7  | 35.1  |  |  |
| Cl <sub>2</sub>   | 99.5 | 135.0 | 220.5 | 330.0 |  |  |

В отношении смеси HCl-Cl<sub>2</sub> следует отметить, что скорости травления сопоставимы со скоростями в плазме чистого хлора [7], поэтому и ожидался схожий с обработкой в чистом хлоре результат. При *i<sub>p</sub>* = 20 мА поверхность после окончания процесса заметно грубее ( $\sigma = 150$  нм), а при большем токе разряда ( $i_p$ =40 мA) скорость спонтанного химического взаимодействия увеличивается практически в 3 раза. В результате этого фиксируется крайне грубая поверхность, свойственная обработке в плазме чистого Cl<sub>2</sub> с явными следами разрушения структуры и переосаждения материала и продуктов взаимодействия на поверхности. Показатель средней квадратичной шероховатости возрастает более чем в 2-а раза ( $\sigma =$ 330 нм) (таблица).

Для образцов, обработанных в смеси HCl-H<sub>2</sub>, для состава 80/20 ( $\sigma$ ) поверхности напрямую коррелирует с изменением скорости обработки. При дальнейшем разбавлении (60/40)  $\sigma$  уже на уровне, близком к нетравленым образцам, на снимках регистрируется небольшое стравливание малого приповерхностного слоя материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Толливер Д., Новицки Р., Хесс Д. Плазменная технология в производстве СБИС.Под ред. Айнспрука Н. и Брауна Д. М.: Мир. 1987. 420 с.;
 Tolliver D., Nowicki R., Hess D. Plasma technology in the production of ULSI. Ed. Aynspruk N. and Brown D.M.: Mir. 1987. 420 p. (in Russian).

- Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат. 1987. 264 с.;
   Danilin B.S., Kireev V.Yu. The use of low-temperature plasma for etching and cleaning materials. M: Energoatomizdat. 1987. 264 p. (in Russian).
- Юдина А.В., Ефремов А.М., Лемехов С.С., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып 1. С. 36-39;
   Yudina A.V., Efremov A.M., Lemekhov S.S., Svettsov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 36-39 (in Russian).
- Куприяновская А.П., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. Вып. 12. С. 1440; Kupriyanovskaya A.P., Svettsov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1983. V. 26. N 12. P. 1440 (in Russian).
- 5. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества. Изд. 4-е. М.: Химия. 1974. 408 с.;

Karyakin Y.V. Pure chemical substances. Ed. 4 th. M.: Khimiya. 1974. 408 p. (in Russian).

- Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Семенова О.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2010. №6. С. 42-46;
   Dunaev A.V., Pivovarenok S.A., Semenova O.A., Efremov A.M., Svettsov V.I. // Fizika I Khimiya Obrabotki Materialov. 2010. № 6. Р. 42-46 (in Russian).
- Словецкий Д.И. Гетерогенные реакции в неравновесной галогенсодержащей плазме. В кн. «Химия плазмы». М.: Энергоатомиздат. 1989. Вып. 15. С. 208.;
   Slovetskiy D.I. Heterogeneous reactions in non-equilibrium halogen-containing plasma. In book. "PlasmaChemistry". M.: Energoatomizdat. 1989. N 15. P. 208 (in Russian).
- Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Нанотехника. 2011. Т.25. Вып. 1. С. 69 – 72.; Dunaev A.V., Pivovarenok S.A., Efremov A.M., Svettsov V.I. // Nanotekhnika. 2011. V. 25. N 1. P. 69-72 (in Russian).

УДК 544.773.3

## Д.В. Батов

## ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОЭМУЛЬСИЙ И МИКРОЭМУЛЬГИРОВАНИЯ *ОРТО*-КСИЛОЛА В СИСТЕМЕ ВОДА – *ОРТО*-КСИЛОЛ – ТРИТОН X-100

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

Используя термохимический цикл, установлена взаимосвязь между энтальпиями образования микроэмульсий из чистых компонентов и микроэмульгирования масла в водном растворе ПАВ. Полученные соотношения использованы для определения и анализа термохимических характеристик микроэмульсии вода – орто-ксилол – тритон X-100 (TX-100) при 288.15, 298.15 и 308.15 К.

Ключевые слова: микроэмульсии, вода, *орто*-ксилол, тритон X-100, 2-пропанол, калориметрия, энтальпия образования микроэмульсий, энтальпия микроэмульгирования

#### ВВЕДЕНИЕ

Большое разнообразие и уникальные свойства обусловливают широкое применение микроэмульсий в био- и нанотехнологиях, нефтедобыче, фармакологии, косметике, синтетической органической и аналитической химии и других областях использования [1-3]. Поэтому физико-химические свойства этих объектов интенсивно изучаются различными методами. Пристальное внимание исследователей обращено и на термодинамические свойства микроэмульсий [4-8]. Среди параметров, связанных с образованием микроэмульсий, наиболее изучены термодинамические характеристики (энергии Гиббса, энтальпии и энтропии) процессов солюбилизации, микроэмульгирования (диспергирования) и кластеризации в результате перколяции. Причем полную термодинамическую характеристику солюбилизации, микроэмульгирования и кластеризации получают, как правило, из температурной зависимости соответствующих концентраций, определенных из спектральных [9] или кондуктометрических [4] данных. В работах [10-12] для определения энтальпий микроэмульгирования составляющей используют калориметрический метод.

Нами для изучения термодинамической природы микроэмульсий используются их энтальпии образования, т.е. тепловой эффект одновременного смешения чистых компонентов, находящихся при заданной температуре и стандартном давлении. Ранее были определены энтальпии образования микроэмульсий вода – *н*-октан – 1пентанол – додецилсульфат натрия и вода – *орто*ксилол – тритон X-100 (ТХ-100) различного состава при 298.15 К и показано, что термодинамическая устойчивость микроэмульсий может определяться как энтропийным, так и энтальпийным вкладом в изменение свободной энергии [6,13,14]. Решающее значение при этом имеет, вероятно, степень гидратации ПАВ. Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между энтальпиями образования микроэмульсий и микроэмульгирования дисперсной фазы на примере микроэмульсии вода – орто-ксилол – тритон Х-100, концентрации компонентов которой составляли, соответственно, 39.92, 2.00 и 58.08 массовых процентов. Указанная система интересна также тем, что, согласно [12], микроэмульсии на основе TX-100, характеризуются отрицательными энтальпиями диспергирования воды и положительными – масла. Для других ПАВ наблюдается обратная закономерность. Полученные гомогенные на макроуровне системы, не находящиеся в контакте ни с водой, ни с маслом, относятся к микроэмульсиям вида IV по классификации Винзора [4,15]. Исходя из соотношения компонентов, исследованная система относится к типу «масло в воде» (м/в).

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Образование микроэмульсии можно осуществить, по крайней мере, двумя путями. Первый путь - это двухстадийный процесс, представленный нижней строкой термохимического цикла на рис. 1. Для микроэмульсий типа м/в это, вопервых, образование водного раствора ТХ-100 (13) из т1 г воды и т3 г ТХ-100, характеризующееся энтальпией смешения *Д<sub>тіх</sub>H<sub>13</sub>*. Концентрации воды и ПАВ в полученном растворе составят, соответственно,  $\omega_{1(II)}$  и  $\omega_{3(II)}$  массовых долей. Вовторых, образование микроэмульсии (123) из полученного водного раствора ПАВ и m<sub>2</sub> г масла, характеризующееся энтальпией микроэмульгирования  $\Delta_m H_2$ . Концентрации воды, масла и ПАВ в полученной микроэмульсии составят, соответственно,  $\omega_{1(III)}$ ,  $\omega_{2(III)}$  и  $\omega_{3(III)}$  массовых долей.

Традиционно состав микроэмульсий выражается массовыми долями компонентов. В этом случае для термохимических расчетов будут использоваться удельные энтальпии. Следует отметить, что соответствующие расчеты можно осуществить, используя также мольные величины. Альтернативным путем образования микроэмульсии (123) является одновременное смешение трех указанных компонентов, которому соответствует энтальпия смешения  $\Delta_{mix}H_{123}$ . Это иллюстрирует верхняя строка термохимического цикла на рис. 1.



Рис. 1. Термохимический цикл, иллюстрирующий взаимосвязь энтальпий образования микроэмульсий и микроэмульгирования о-ксилола

Fig. 1. Thermochemical cycle illustrating the relationship between the enthalpy of microemulsion formation and enthalpy of microemulsification of o-xylene

Следует отметить, что мольное отношение  $n_1/n_3$  (или  $X_1/X_3$ ) сохраняется постоянным как в бинарном водном растворе TX-100, так и в тройной микроэмульсии.

Если  $\Delta_{mix}H_{123}$ ,  $\Delta_{mix}H_{13}$  и  $\Delta_mH_2$  – удельные тепловые эффекты в расчете на 1 г, соответственно, смесей 123, 13 и масла, то соотношение между ними выразится уравнением (1):

$$\Delta_{mix}H_{123} = (\omega_{1(\text{III})} + \omega_{3(\text{III})}) \Delta_{mix}H_{13} + \omega_{2(\text{III})} \Delta_m H_2 \quad (1)$$

Преобразование формулы (1) позволяет рассчитать величину  $\Delta_m H_2$  как разность энтальпий образования тройной микроэмульсии и водного раствора ПАВ (уравнение 1а):

$$\Delta_m H_2 = [\Delta_{mix} H_{123} - (\omega_{1(\text{III})} + \omega_{3(\text{III})}) \Delta_{mix} H_{13}] / \omega_{2(\text{III})}$$
(1a)

Для расчета  $\Delta_{mix}H_{123}$  в работе [14] нами использован термохимический цикл, изображенный на рис. 2 и описанный уравнением (2):

$$\Delta_{mix}H_{123} = \omega_{1(III)} \cdot \Delta_{sol}H_1^0 + \omega_{2(III)} \cdot \Delta_{sol}H_2^0$$
(2)  
+  $\omega_{3(III)} \cdot \Delta_{sol}H_3^0 - \Delta_{sol}H_{123}$ 

Здесь  $\Delta_{sol}H$  и  $\Delta_{sol}H^0$  – соответственно, энтальпия растворения микроэмульсии и стандартные энтальпии растворения ее компонентов в 2пропаноле.



Рис. 2. Термохимический цикл для расчета энтальпии образования микроэмульсии вода – о-ксилол – тритон X-100

Fig. 2.Thermochemical cycle for the calculation of the enthalpy of microemulsion formation of water - o-xylene - Triton X-100

Для расчета использовались энтальпии растворения микроэмульсии и ее компонентов в растворителе, в котором они все хорошо растворимы и ПАВ не образует мицелл. По указанным причинам в данной работе, как и ранее [13,14], в качестве такого растворителя был использован изопропиловый спирт (iPrOH). Согласно [16], мицеллообразования ПАВ в низкомолекулярных спиртах не происходит.

Значение  $\Delta_{mix}H_{13}$  можно определить, применив термохимический цикл, изображенный на рис. 3 и аналогичный использованному для расчета энтальпий образования микроэмульсий (рис. 2). В этом случае величину  $\Delta_{cM}H_{13}$  можно рассчитать по формуле (3):

$$\Delta_{mix}H_{13} = \omega_{1(II)} \cdot \Delta_{sol}H_1^0 + \omega_{3(II)} \cdot \Delta_{sol}H_3^0 - \Delta_{sol}H_{13}$$
(3)

Здесь  $\Delta_{sol}H$  и  $\Delta_{sol}H^0$  – соответственно, энтальпия растворения водного раствора ПАВ и стандартные энтальпии растворения его компонентов в 2-пропаноле.



Рис. 3. Термохимический цикл для расчета энтальпии смешения вода – тритон X-100

Fig. 3. Thermochemical cycle for the calculation of the enthalpy of mixing of water with Triton X-100

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как уже указывалось, для исследования была выбрана микроэмульсия вода/ортоксилол/ТХ-100 типа м/в с соотношением масс компонентов 39.92/2.00/58.08. Энтальпии образования указанной микроэмульсии при T=288.15, 298.15 и 313.15 К определены в работах [14,17]. Мольное отношение вода:ПАВ в тройной микроэмульсии составляет 52.2354. Был приготовлен водный раствор ТХ-100 с указанным мольным соотношением, моляльная концентрация которого составила 1.0627 моль/кг.

Для экспериментов использовали тритон X-100 марки «ч.д.а.» (содержание основного вещества в препарате составляло более 99%), 2-пропанол квалификации «х.ч.», очищенный и обезвоженный по методике [18], бидистиллированную воду (удельная электропроводность 1×10<sup>-5</sup> См/см). Содержание воды в 2-пропаноле, проконтролированное титрованием реактивом Фишера [19] не превышало 0.09 мас. %.

Тепловые эффекты растворения веществ в 2-пропаноле измеряли на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой, конструкция которого аналогична описанной в работе [20], с компьютерной регистрацией и обработкой данных [21]. Водный раствор ТХ-100 с концентрацией ТХ-100 m=1.0627 моль/кг помещали в стеклянные ампулы. Растворение осуществлялось в титановом реакционном сосуде объемом 60 см<sup>3</sup>, заполненном 2-пропанолом. Точность поддержания температуры в изотермической оболочке была не хуже  $10^{-3}$  К. Калориметр обеспечивает измерение тепловых эффектов 0.2-1.0 Дж с погрешностью не выше 1%, больше 1 Дж – с погрешностью не выше 0.6 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены энтальпии растворения водного раствора ТХ-100 в 2-пропаноле. Видно, что величины  $\Delta_{sol}H^{m}_{13}$  в пределах погрешности эксперимента не зависят от концентрации растворенного вещества. Поэтому для дальнейших расчетов использовали средние значения  $\Delta_{sol}H^{m}_{13}$ , приведенные в последней колонке табл. 1.

Таблица 1

Энтальпии растворения водных растворов TX-100 в 2-пропаноле при различных температурах *Table 1*.Enthalpies of dissolution of aqueous solutions of TX-100 in isopropanol at different temperatures

| 111 100 m hope opanior at anier the temperature to |                  |                  |                  |                           |                       |
|--|------------------|------------------|------------------|---------------------------|-----------------------|
| тк   | $n \cdot 10^5$ , | m <sub>i</sub> , | m <sub>f</sub> , | $\Delta_{sol}H^{m}_{13},$ | $\Delta_{sol}H_{13},$ |
| 1, К   | моль             | моль/кг          | моль/кг          | кДж/кг                    | кДж/кг                |
|  | 7.07             | 1.06266          | 0.00285          | 81.97                     |                       |
| 288.15   | 9.75             | 1.06266          | 0.00393          | 84.07                     | 82.9±1.1              |
|  | 9.82             | 1.06266          | 0.00393          | 82.80                     |                       |
|  | 3.60             | 1.06266          | 0.00151          | 98.56                     |                       |
| 298.15   | 5.32             | 1.06266          | 0.00228          | 97.36                     | 97.7±0.8              |
|  | 8.74             | 1.06266          | 0.00358          | 97.08                     |                       |
|  | 7.56             | 1.06266          | 0.00345          | 116.81                    |                       |
| 313.15   | 9.24             | 1.06266          | 0.00409          | 115.68                    | 116.2±0.6             |
|  | 11.4             | 1.06266          | 0.00499          | 115.97                    |                       |

Примечание: n – количество вещества TX-100 в опыте, m<sub>i</sub> - начальная концентрация TX-100 в водном растворе, m<sub>f</sub> – концентрация TX-100 в 2-пропанольном растворе,  $\Delta_{sol}H^m_{13}$  - энтальпия растворения водного раствора TX-100 в 2-пропаноле до концентации ПАВ, равной m<sub>f</sub>.  $\Delta_{sol}H_{13}$  - среднеезначение величин  $\Delta_{sol}H^m_{13}$  при даннойтемпературе Note: n - amount of the TX-100 in experiment, m<sub>i</sub> - initial concentration of TX-100 in the isopropanol solution,  $\Delta_{sol}H^m_{13}$  - enthalpies of solution of aqueous TX-100 in isopropanol until the concentration of surfactants equals to m<sub>f</sub>.  $\Delta_{sol}H_{13}$  - average values of  $\Delta_{sol}H^m_{13}$  at a given temperature

Как уже отмечалось ранее [14], процесс образования исследованной микроэмульсии типа м/в из чистых компонентов сопровождается отрицательной энтальпией (табл. 2). Данные табл. 3 подтверждают высказанное в работе [14] предположение о том, что экзотермичность процесса образования микроэмульсий из компонентов обусловлена вкладом сильного межмолекулярного взаимодействия вода – ТХ-100. Об этом свидетельствуют отрицательные значения энтальпий  $\Delta_{mix}H_{13}$ .

#### Таблица 2

Энтальпии растворения и образования трехкомпонентной микроэмульсии и стандартные энтальпии растворения ее компонентов в 2-пропаноле

*Table 2*. Enthalpies of dissolution and triple microemulsion formation and the standard enthalpies of dissolution of its components in isoppropagal

| tion of its components in isopi opanoi |                         |                           |                     |                       |        |  |  |
|--|-------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------|--------|--|--|
|  | Энт                     | л <b>П</b>                |                     |                       |        |  |  |
| Т, К                                   | в 2                     | $\Delta_{mix} \Pi_{123},$ |                     |                       |        |  |  |
|  | $\Delta_{sol}H_{3}^{0}$ | $\Delta_{sol}H^0_{\ 1}$   | $\Delta_{sol}H_2^0$ | $\Delta_{sol}H_{123}$ | қдж/кі |  |  |
| 288.15                                 | 38.4                    | 54.5                      | 32.9                | 73.1                  | -25.5  |  |  |
| 298.15                                 | 44.6                    | 88.8                      | 39.1                | 85.1                  | -14.9  |  |  |
| 313.15                                 | 46.9                    | 124.7                     | 52.1                | 111.3                 | -19.1  |  |  |
|  | n                       | 4                         | TT() 4 TT           | ) 4 770               | 4 77   |  |  |

Примечание: Значения  $\Delta_{sol}H^{0}_{1}$ ,  $\Delta_{sol}H^{0}_{2}$ ,  $\Delta_{sol}H^{0}_{3}$ ,  $\Delta_{sol}H_{123}$  и  $\Delta_{mix}H_{123}$  взяты из работы [Ошибка! Закладка не определена.]

Note: values of  $\Delta_{sol}H^0_{l}$ ,  $\Delta_{sol}H^0_{2}$ ,  $\Delta_{sol}H^0_{3}$ ,  $\Delta_{sol}H_{123}$  is  $\Delta_{mix}H_{123}$  taken from the paper [14]

Таблица З

#### Энтальпии смешения воды с ТХ-100, энтальпии микроэмульгирования *орто*-ксилола и энтальпии мицеллообразования ТХ-100

*Table 3.* Enthalpies of mixing water with the TX-100, the enthalpies of microemulsification of o-xylene and enthalpies of micellization TX-100 in an aqueous solution

| enemapres | pres of incomparison in an arqueous solution |                                      |                                      |                        |  |  |  |  |
|-----------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|--|--|--|--|
| тк        | $\Delta_{mix}H_{13},$                        | $\Delta_{\scriptscriptstyle M} H_2,$ | $\Delta_{\scriptscriptstyle M} H_2,$ | $\Delta_{mic}H^*{}_3,$ |  |  |  |  |
| 1, 1      | кДж/кг                                       | кДж/кг                               | кДж/моль                             | кДж/моль               |  |  |  |  |
| 288.15    | -35.0  | 442.4                                | 47.0                                 | 13.1                   |  |  |  |  |
| 298.15    | -26.9  | 569.9                                | 60.5                                 | 9.0                    |  |  |  |  |
| 313.15    | -23.1  | 178.7                                | 19.0                                 | 4.9                    |  |  |  |  |

Примечание:  $\overline{\Delta_{mix}H_{13}}$  - рассчитано по формуле (3).  $\Delta_{M}H_{2}$  - рассчитано по формуле (1а). Значения  $\Delta_{mic}H^{*}$  рассчитаны по данным работы [22]

Note:  $\Delta_{mix}H_{13}$  - calculated by the equation (3).  $\Delta_{xt}H_{2}$  - calculated by the equation (1a). Values  $\Delta_{mic}H^{*}$  were calculated from the data of [22]

Результаты расчета по формуле (1а), представленные в табл. 3, показывают, что микроэмульгирование *орто*-ксилола в водном растворе ТХ-100 является эндотермическим процессом. Полученные энтальпии по знаку согласуются с литературными данными по энтальпиям микроэмульгирования хлороформа в водном растворе ТХ-100 (4.8 кДж/моль при 303 К и мольном соотношении дисперсной фазы и ПАВ, равном 0.45) [12] и толуола в водном растворе Твин-80 (2 кДж/моль при 298.15 К) [9]. Однако полученные нами величины приблизительно на порядок превышают указанные литературные данные. Это может быть связано с меньшим мольным отношением дисперсной фазы и ПАВ, которое в настоящей работе составляет 0.3. Авторы [12] отмечают, что положительные энтальпии микроэмульгирования масла отличают водные растворы ТХ-100 от водных растворов исследованных ими ионогенных ПАВ: хлорида цетилпиридиния, бромида цетилтриметиламмония и бис-этилгексилсульфосукцината натрия. Обобщая полученные нами результаты и имеющиеся литературные данные [9,12], можно предположить, что положительные значения энтальпии микроэмульгирования масла характерны для водных растворов неионогенных ПАВ.

В работе [12] микроэмульгирование масла в водном растворе ПАВ моделируется четырьмя основными процессами: а) эндотермический процесс диспергирования масла; б) эндотермический процесс проникновения масла во внутрь прямых мицелл ПАВ; в) экзотермическая перестройка молекул ПАВ на поверхности раздела фаз вода/масло; д) экзотермический процесс организации проникших в мицеллу молекул масла. Результирующий тепловой эффект будет определяться соотношением указанных вкладов. По мнению авторов работы [12], положительные энтальпии лиспергирования хлороформа в волном растворе TX-100 обусловлены доминированием второго из указанных выше вкладов. Вследствие сильной гидратации, мицеллы TX-100 в водном растворе значительно структурированы. Разрушение или реорганизация этой структуры при введении хлороформа будет сопровождаться значительным эндотермическим эффектом. Все выше сказанное будет справедливо и для изученных в настоящей работе микроэмульсий вода - ТХ-100 - ортоксилол типа м/в.

В работе [12] исследования проводились только при одной температуре 303.15 К. Энтальпии солюбилизации и микроэмульгирования, определяемые из температурной зависимости солюбилизационной емкости и концентрации масла в микроэмульсии (например, толуол в смеси вода -Твин-80 [9]), как правило, не зависят от температуры. Поэтому сведений о температурной зависимости энтальпии микроэмульгирования в литературе практически нет. Исходя из полученных в настоящей работе данных, можно указать на уменьшение  $\Delta_{M}H_{2}$  орто-ксилола в смеси вода – TX-100 с ростом температуры выше 298.15 К. Согласно [22] с увеличением температуры энтальпии растворения ПАВ в воде увеличиваются, а энтальпии их мицеллообразования – уменьшаются (табл.3). Таким образом, по мнению авторов [9,22] повышение температуры приводит к дегидратации ПАВ, укрупнению мицелл и увеличению их солюбизационной емкости. Указанные процессы

логично объясняют наблюдаемый нами энтальпийный эффект усиления микроэмульгирования *орто*-ксилола в водном растворе ТХ-100 с ростом температуры.

Таким образом, в настоящей работе установлена взаимосвязь между энтальпиями образования микроэмульсий из чистых компонентов и микроэмульгирования масла в водном растворе ПАВ. Используя полученные соотношения, определены энтальпийные характеристики микроэмульсии вода – *орто*-ксилол – тритон X-100 при трех температурах. Показано, что образование микроэмульсий типа м/в из чистых компонентов может быть как эндотермическим, так и экзотермическим процессом. В то же время микроэмульгирование масла в водные растворы неионогенных ПАВ является эндотермическим процессом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Paul B.K., Moulik S.P. // Curr. Sci. 2001. V. 80. N 8. P. 990 - 1001.
- Moulik S. P., Rakshit A. K. // J. Surface Sci. Technol. 2006. V. 22. N 3-4. P. 159-186.
- Recent trends in surface and colloid science. Eds. Paul B. K., Moulik S.P., World Scientific Publishing Company: 2012. V. 12. 350 p.
- 4. Moulik S.P., Paul B.K. // Advances in Colloid and Interface Science. 1998. V. 78. N 2. P. 99 - 195.
- Ruckenstein E. // Langmuir.1994. V. 10. N 6. P. 1777 -1779.
- Moulik S.P., Das M.L., Bhattacharya P.K., Das A.R. // Langmuir.1992. V. 8. N 9. P. 2135 - 2139.
- Карцев В.Н., Полихрониди Н.Г., Батов Д.В., Штыков С.Н., Степанов Г.В. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 2. С. 220 -226;

Kartsev V.N., ShtykovS.N., Polikhronidi N.G., Batov D.V., Stepanov G.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 2. P.169 - 175.

- 8. Kartsev V.N., Shtykov S.N., Bogomolova I.V., Ryzhov I.P. // J. Mol. Liq. 2009. V. 145. N 3. P. 173 176.
- Потешнова М.В., Задымова Н.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43. № 5. С. 306 – 310; Poteshnova M.V., Zadymova N.M. // Vestn. Mosk.un-ta. Ser. 2.Khimiya.2002. Т. 43. N 5. С. 306 – 310 (in Russian).

- Ray S., Moulik S.P. // Langmuir. 1994. V. 10. N 8. P. 2511 2515.
- Ray S., Moulik S.P. // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 173. N 1. P.28 - 33.
- 12. Mukherjee K., Mukherjee D.C., Moulik S.P. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 187. N 2. P. 327 - 333.
- 13. Батов Д.В. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 1. С. 123 125;
- Batov D.V. // Colloid J. 2004. V. 66. N 1. C. 109 111.
- 14. Батов Д.В., Карцев В.Н. // Коллоид.журн. 2006. Т. 68. № 5. С. 708 710;
  Batov D.V., Kartsev V.N. // Colloid J. 2006. V. 68. N 5. С. 648 650.
- 15. Winsor P.A. // Trans. Faraday Soc. 1948. V. 44. P. 376.
- Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. 3-е изд., перераб и доп. М.: Высшая школа. 2004. 445 с.;
   Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. Colloid Che-

Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. Colloid Chemistry. M.: Vysshaya shkola. 2004. 445 P. (in Russian).

- Батов Д. В., Карцев В. Н., Штыков С.Н. // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 382;
   Batov D.V., Kartsev V.N., Shtykov S.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. N 3. Р.363 367.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: ИЛ. 1958. 520 с.;
   Vaiysberger A., Proskauer E., Riddik D., Tups E. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. М.: IL. 1958. 520 р. (in Russian).
- Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. 1967. 224 с.; Klimova V.A. Base micro methods of analysis of organic compounds. М.: Khimiya, 1967. 224 p. (in Russian).
- Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н., Крестов Г.А. // ЖФХ. 1983. Т. 57. № 2. С. 253 254;
   Korolev V.P., Batov D.V., Vandyshev V.N., Krestov G.A. // Zhurn. fizich. khim. 1983. V. 57. N 2. P. 253 254.(in Russian).
- Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф., Крестьянинов М.А., Железняк Н.И., Королев В.П. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1724 1728;
   Kustov A.V., Emeliyanov M.A., Syshchenko A.F., Krestyaninov M.A., Zheleznyak N.I., Korolev V.P. // // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. N 9. P. 1532 1536.
- Anderson B., Olofsson G. // J. Chem. Soc. FaradayTrans. I. 1988. V. 84. N 11. P. 4087 - 4095.

## З.Н. Вердиева\*, А.Б. Алхасов\*\*, У.Г. Магомедбеков\*, Н.Н. Вердиев\*\*

## ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ СМЕСИ ИЗ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, МАГНИЯ И СТРОНЦИЯ

(\*Дагестанский государственный университет, \*\*Филиал объединенного института высоких температур РАН, Махачкала) e-mail: verdiev55@mail.ru

Дифференциально-термическим методом физико-химического анализа исследована четырехкомпонентная система Li, Na, Mg, Sr//F. Ограничены объемы кристаллизаций исходных компонентов и соединения (NaMgF<sub>3</sub>) конгруэнтного плавления. Установлено, что в системе реализуются две четверные эвтектические точки, кристаллизующиеся при 600 и 636 °C, с энтальпиями фазовых переходов 590, 458 Дж/г, соответственно, которые могут быть использованы в качестве и теплоаккумулирующих материалов.

Ключевые слова: эвтектика, конгруэнтные соединения, энтальпии фазовых переходов, возобновляемые источники энергии, теплоаккумулирующие материалы

Россия является одной из обеспеченных стран по запасам традиционных топливно-энергетических ресурсов. В целях экологической безопасности и обеспечения энергией территорий, находящихся вне централизованного энергоснабжения, возникает необходимость вовлечения возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в общий энергетический баланс [1].



Рис. 1. Развертка граневых элементов системы Li, Na, Mg, Sr // F Fig. 1.Development of face elements of system Li, Na, Mg, Sr // F

Ввиду периодичности существования ВИЭ, при разработке энергетических установок на их основе необходимо предусматривать аккумулирующие устройства. Для аккумулирования средне- и высокопотенциального тепла наиболее приемлемыми являются эвтектические смеси неорганических солей из-за больших значений энтальпий плавления и их теплоемкостного эффекта [2-5]. Исходя из того, что фториды щелочных и щелочноземельных металлов, обладают большими значениями энтальпии фазовых переходов, для экспериментальных исследований выбрана система, сформированная из фторидов лития, натрия магния и стронция (рис. 1).

Работа посвящена поиску и разработке энергоемких фазопереходных материалов, перспективных для использования в качестве теплоносителей и теплонакопителей; в сообщении представлена часть результатов систематических исследований, проводимых нами за последние годы [6-8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены проекционнотермографическим методом [9] с использованием дифференциального термического анализа (ДТА) [10]. Для записи кривых охлаждения (нагревания) применяли установку ДТА на базе автоматического электронного потенциометра КСП-4 с усилением сигнала дифференциальной термопары фотоусилителем Ф116/1. Величины теплот фазовых переходов ( $\Delta H_{n\pi}$ ) определяли количественным ДТА [11].

#### Таблица 1

Характеристики исходных солей системы Li, Na, Mg, Sr // F

Table. 1. Characteristics of initial salts of system Li, Na, Mg, Sr // F

|                  |                     | 0/                              |                                 |        |
|------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------|
| Соединения       | t <sub>пл</sub> ,°C | ΔH <sub>298</sub> ,<br>кДж/моль | ∆Н <sub>пл</sub> ,<br>кДж/ моль | Лит-ра |
| LiF              | 849                 | 618                             | 27,1                            |        |
| NaF              | 996                 | 572,3                           | 33,4                            | [12]   |
| MgF <sub>2</sub> | 1263                | 1124                            | 58,5                            | [12]   |
| SrF <sub>2</sub> | 1477                | 1228                            | 28,5                            | [15]   |

Относительная точность измерения температур  $\pm$  3 °C, теплот фазовых переходов  $\pm$  8%. Использовали платиновые микротигли и платинаплатинородиевые термопары. Характеристики исходных реактивов приведены в табл. 1. Все составы выражены в эквивалентных процентах, а температуры – в градусах Цельсия.

Ограняющие элементы системы Li, Na, Mg, Sr // F

Двух- и трехкомпонентные системы, являющиеся элементами огранения системы Li, Na, Mg, Sr // F исследованы ранее:

Li, Na //F [14]. Эвтектика 652 °С и 39 экв. % фторида натрия.

Li, Mg // F [14]. Непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 742 °C и 49,5экв. % фторида магния.

Li, Sr // F [14]. Эвтектика при 761 °С и 33,5экв. % фторида стронция.

Na, Mg // F [14]. В системе образуется соединение состава NaMgF<sub>3</sub> конгруэнтно плавящееся при 1030 °C. Эвтектики при 816 и 987 °C и 40 и 78 экв. % фторида магния соответственно.

Na, Sr // F [14]. Эвтектика при 856 °C 33,5 экв. % фторида стронция.

Mg, Sr // F [15]. Эвтектика при 886 °С и 50 экв. % фторида магния.

NaMgF<sub>3</sub> – SrF<sub>2</sub> [15]. Эвтектика при 896 °С и 43 экв. % SrF<sub>2</sub>.

Li, Mg, Sr // F [16]. Поверхность ликвидуса системы состоит из поля фторида стронция и поля непрерывного ряда твердых растворов LiF – MgF<sub>2</sub>, распадающихся в тройной системе ниже 700 °C. Эвтектика при 646 °C, 36% 2LiF, 25% SrF<sub>2</sub>, 39% MgF<sub>2</sub>.

Li, Na, Sr // F [16]. Поверхность ликвидуса состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов. Эвтектика: при 624 °C, 16% SrF<sub>2</sub>, 33% 2NaF, 51% 2LiF.

Li, Na, Mg // F [17]. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов и соединения конгруэнтного плавления NaMgF<sub>3.</sub> Эвтектики:  $E_1$  при 630 °C и  $E_2$ при 684 °C.

Na, Mg, Sr // F [15]. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов и соединения конгруэнтного плавления. Эвтектики  $E_1$ ,  $E_2$  при 774, 840 °C и содержат 48% 2NaF, 24% SrF<sub>2</sub>, 28% MgF<sub>2</sub>; 5% 2NaF, 44% SrF<sub>2</sub>, 51% MgF<sub>2</sub> соответственно.

Система Li, Na, Mg, Sr // F

Система характеризуется наличием одного соединения  $NaMgF_3$  конгруэнтного плавления, что способствует разбиению диаграммы составов исследуемого объекта на два вторичных тетраэдра: 2LiF – 2NaF – SrF<sub>2</sub>–NaMgF<sub>3</sub>; 2LiF – MgF<sub>2</sub> – SrF<sub>2</sub> – NaMgF<sub>3</sub> (рис.1, 2). Исходя из того, что все четыре трехкомпонентные системы огранения являются эвтектическими, можно предположить, что в тетраздре Li, Na, Mg, Sr // F локализуются две четырехкомпонентные эвтектические точки (рис. 1). Для подтверждения данного прогноза в обоих вторичных тетраэдрах ДТА изучено по одному составу I, II (рис. 2). На термограммах составов I, II зафиксировано по три термоэффекта. В системе  $2LiF - 2NaF - SrF_2 - NaMgF_3$  кристаллизация завершается при 600 °C, а в  $2LiF - MgF_2 - SrF_2 -$ NaMgF<sub>3</sub> – при 636 °C. Согласно методу, предложенному в [18], это и является доказательством наличия в системе Li, Na, Mg, Sr // F двух нонвариантных точек с температурами плавления 600 и 636 °C.



Рис. 2. Диаграмма составов системы Li,Na, Mg, Sr // F и расположение политермических сечений: ABC; MN; C – a  $\rightarrow \overline{E_1}$ ; C – b  $\rightarrow \overline{E_2}$ ; SrF<sub>2</sub>– $\overline{E_1} \rightarrow E_1$ ; SrF<sub>2</sub>– $\overline{E_2} \rightarrow E_2$ Fig. 2. Diagram of compositions of system Li, Na, Mg, Sr // F and arrangement of polythermal sections: ABC; MN; C –  $a \rightarrow \overline{E_1}$ ; C –  $b \rightarrow \overline{E_2}$ ; SrF<sub>2</sub>– $\overline{E_1} \rightarrow E_1$ ; SrF<sub>2</sub>– $\overline{E_2} \rightarrow E_2$ 

Проведенный анализ показывает, что вершина  $SrF_2$  является общей для обоих вторичных тетраэдров, обладает наибольшими полями, следовательно, и большим объемом кристаллизации, при планирования эксперимента в его объеме выбрано двухмерное политермическое сечение АВС, где A – 55% SrF<sub>2</sub> + 45% MgF<sub>2</sub>, B – 55% SrF<sub>2</sub> + 45% 2NaF, C – 55% SrF<sub>2</sub> + 45% 2LiF (рис. 2, 3). На стороны сечения АВС нанесены центральные проекции трехкомпонентных эвтектик  $\overline{E_1}$ ,  $\overline{E_2}$ ,  $\overline{E_3}$  и  $\overline{E_4}$ , а плоскость проекции четырехкомпонентных нонвариантных точек  $\overline{E_1}$  и  $\overline{E_2}$  (рис. 3). Экспериментально ДТА изучен одномерный политермический разрез MN, где M - 55% SrF<sub>2</sub> + 30% 2LiF + 15% 2NaF, N - 55% SrF<sub>2</sub> + 30% 2LiF +15% MgF<sub>2</sub>, расположенный на сечении АВС (рис. 3). В результате исследований выявлены точки а и b, показывающие соотношения фторидов натрия и магния в четырехкомпонентных эвтектиках Е<sub>1</sub> и Е<sub>2</sub> (рис. 2, 3). Диаграмма состояния разреза MN характеризуется наличием двух плавных кривых первичной и вторичной кристаллизаций и пересечением ветвей третичной кристаллизации с эвтектическими прямыми при 600 и 636 °C в точках a и b, соответствующих двойным проекциям четырехкомпонентных эвтектик Е1 и Е2 (рис. 4). Составы четырехкомпонентных эвтектик Е1 и Е2, определенные последовательным изучением ДТА одномерных политермических разрезов:  $C - a \rightarrow \overline{E_1}$ ;  $C - b \rightarrow \overline{E_2}$ ; SrF<sub>2</sub>- $\overline{E_1} \rightarrow E_1$ ; SrF<sub>2</sub>- $\overline{E_2} \rightarrow E_2$  (рис. 2, 3). Данные по содержанию исходных компонентов в четырехкомпонентных эвтектиках и их выявленные теплофизические характеристики, приведены в табл. 2.









**30% 2LiF** Рис. 4. Диаграмма состояния системы Li, Na, Mg, Sr // F в разрезе MN

Fig. 4. The diagram of state of system Li, Na, Mg, Sr // F in section MN

Таблица 2 Характеристики нонвариантных составов системы Li, Na, Mg, Sr // F

| Table. 2. | Characteristics of non-variant compositions |
|-----------|---|
|           | of system Li, Na, Mg, Sr // F               |

| N⁰   | Характер                    | Состав, экв.% |      |         |         | t <sub>пл</sub> , | $\Delta H_{nn}$ , |
|------|-----------------------------|---------------|------|---------|---------|-------------------|-------------------|
| п.п. | состава                     | 2LiF          | 2NaF | $MgF_2$ | $SrF_2$ | °C                | Дж/г              |
| 1    | Эвтектика<br>Е <sub>1</sub> | 37            | 34   | 16      | 13      | 600               | 590               |
| 2    | Эвтектика<br>Е <sub>2</sub> | 35            | 3    | 38      | 24      | 636               | 458               |

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований построена фазовая диаграмма системы Li, Na, Mg, Sr // F, ограничены объемы кристаллизаций исходных компонентов и соединения NaMgF<sub>3</sub>, установлено, что в системе реализуются две четверные эвтектики, плавящиеся при 600, 636 °C, с  $\Delta H_{nn}$  фазового перехода 590, 458 Дж/г соответственно. Выявленные составы обладают достаточными значениями энтальпий фазовых переходов и могут быть использованы в качестве теплонакопителей и теплоносителей при создании тепловых аккумуляторов на основе возобновляемых источников энергии. Ряд составов системы, предложенные в качестве качестве в качестве в качестве в качестве в качестве в качестве в качестве.

стве теплоаккумулирующих смесей, защищены авторским свидетельством и патентом РФ [19, 20].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Попель О.С., Фортов Е.И. // Материалы V школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». Махачкала. 2013. С. 2-15;
   Popel O.S., Fortov E.I. // Proceedings of V school of young scientists by E.E.Shpilrayn "Actual problems of development of renewable energy resources". Makhachkala. 2013. P. 2-15
- (in Russian).
   2. Гаркушин И.К., Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М. ПатентРФ № 2478115. 2013;
   Garkushin I.K., Ignatyeva E.O., Dvoryanova E.M. RF Patent №. 2478115. 2013 (in Russian).
- 3. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Кондратюк И.М., ПрохоровА.В., Максимов А.Е. ПатентРФ № 2272822. 2006;

Garkushin I.K., Gubanova T.V., Kondratyuk I.M., Prokhorov A.V., Maksimov A.E. RF Patent N 2272822. 2006 (in Russian).

 Кондратюк И.М. Фазовые равновесия в системах из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Автореф. дис... д.х.н. Самара. 2008. 46 с.;
 Кондратисть I.М. Высо страйской странатор в составляется и различие и составляется и составл

**Kondratyuk I.M.** Phase equilibria in systems from halogenides of alkaline and alkali-earth metals. Extended abstract of. dissertation for doctor degree on chemical sciences. Samara. 2008. 46 p. (in Russian).

- Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Малышева Е.И. Патент РФ № 2010145425. 2012;
   Garkushin I.K., Gubanova T.V., Malysheva E.I. RF Patent N 2010145425. 2012 (in Russian).
- Вердиев Н.Н. Арбуханова П.А. Искендеров Э.Г. // Журн. неорган. химии. 2012. Т.57. № 6.С.966-969;
   Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2012. V. 57. N 6. Р. 966-969 (in Russian).
- Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г., Зейналов М.Ш. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 15 – 18;
   Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G., Zeiynalov M.Sh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim Tekhnol. 2007. V. 50. N 12. P. 15 – 18 (in Russian).
- Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г., Раджабова М.М. // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 2011.Т. 54. № 8. С. 17 20;
   Verdiev N.N., Verdieva Z.N., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G., Radzhabova M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 17 20 (in Russian).
- Космынин А.С. Проекционно-термографический метод определения гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах: Автореф. дис. ... к.х.н. Москва. 1977. 17 с;

**Kosmynin A.S.** Projective and thermographic method of determination of heterogeneous equilibria in a condensed multicomponent systems: Extended abstract of candidate dissertation for chemical science.Moscow. 1977. 17 p. (in Russian).

 Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара: Самарскийгос. техн. ун-т, 1996. 270 с.; **Egunov V.P.** Introduction to the thermal analysis. Samara: Samara State. Techn.un-t, 1996. 270 p. (in Russian).

- 11. Вертоградский В.А., Егорова Л.С., Трунин А.С., Мощенский Ю.В. А.С. СССР. 776225 // Б.И. 1982. № 9; Vertogradskiy V.A., Egorova L.S., Trunin A.S., Moshchenskiy Yu.V. USSR invention certificate N 776225 // В.I 1982. N 9 (in Russian).
- Глушко В.П. Термические константы веществ // Вып. XXI. Таблицы принятых значений: Li, Na. M.: АН СССР. ВИНИТИ. Институт высоких температур. 1981. 300 с.; Glushko V.P. Thermal constants of substances // V.XXI.Tables of the accepted values: Li, Na. M: AN USSR. VINITI. Institute of High Temperatures. 1981. 300 p. (in Russian).
- Глушко В.П.Термические константы веществ // Вып. XXI. Таблицы принятых значений: Ве, Mg, Sr, Ba, Ra. M.:AH СССР. ВИНИТИ. Институт высоких температур. 1979. 574 с.;
   Glushko V.P. Thermal constants of substances // V XXI Tables of the accepted values: Be, Mg, Sr, Ba, Ra, M;

V.XXI.Tables of the accepted values: Be, Mg, Sr, Ba, Ra. M: AN USSR. VINITI. Institute of High Temperatures.1979. 574 p.(inRussian).

- Справочник по плавкости солевых систем .Под ред. Н.К. Воскресенской. М.- Л.: АН СССР. Т.1. 1961. 845 с; Handbook on fusibility of salt systems. Ed.. K.Voskresenskaya. M.- L.: AN USSR. V.1. 1961. 845 p. (in Russian).
- 15. Вердиев Н.Н. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 670 – 672;
  Verdiev N.N. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2007. V. 52. N 4. Р. 670 – 672 (in Russian).
  16. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник
- Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные системы) Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой М.: Химия. 1977. 324 с; Fusibility diagrams of salt systems: Handbook (threefold systems). Ed. V.I. Posypaiyko, E.A. Alekseeva. M: Khimiya. 1977. 324 p. (in Russian).
- Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева, Н.А. Васина. М.: Металлургия. 1977. 208 с; Fusibility diagrams of salt systems. Handbook. Double systems with the common cation. Ed. V.I. Posypaiyko, E.A. Alekseeva, N.A. Vasin.. M: Metallurgy. 1977. P. III . 208 p.
- (in Russian).
  18. Трунин А.С. Дифференциация реальных многокомпонентных систем. М.: Деп.ВИНИТИ 26.05.82. № 261-82. 26 с.;
  Trunin A.S. Differentiation of real multicomponent systems.

M.: Dep VINITI 26.05.82. N 261–82. 26 p. (in Russian).

- Дибиров М.А., Вердиев Н.Н., Султанов Ю.И., Гаркушин И.К. А.С. СССР. №1432084. Опубликовано:23.10.1988;
   Dibirov M.A., Verdiev N.N., Sultanov Yu.I. Garkushin I.K. USSR invention certificate N 1432084.23.10.1988 (in Russian).
- Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н., Мустафаев Н.А., Магомедова Х.Г. Патент РФ. № 2011108916. 2012;
   Verdiev N. N., Verdieva Z.N., Mustafaev N. A., Magomedova H.G. RF Patent N 2011108916. 2012 (in Russian).

## А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов, К.С. Мабаткадамова

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА(І) С 1-ФОРМИЛ-И 1-АЦЕТИЛ-3-ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ ПРИ 273-328 К

(Таджикский национальный университет)

e-mail: anjuman87@ mail.ru, sash65@ mail.ru, azimjon51@ mail.ru, kimyo 84@ mail.ru

Методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования серебра с 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в водных растворах при 273-328 К. Установлено, что при взаимодействии серебра с 1-формил и 1-ацетил-3тиосемикарбазид образуются три комплексные формы. Рассчитаны общие и ступенчатые константы устойчивости комплексов. Установлено, что, в зависимости от природы лиганда, устойчивость трехзамещенных комплексов серебра(I) с тиосемикарбазидом и его ацилпроизводными изменяется в следующем ряду: ТСК>1-Ф-3-ТСК>1-А-3-ТСК.

Ключевые слова: 1-формил-3-семикарбазид, 1-ацетил-3-семикарбазид, серебро(I), комплексообразование, константа устойчивости

В литературе имеется ряд сведений о комплексных соединениях переходных металлов с тиосемикарбазидом. Так в [1,2] описаны тиосемикарбазидные комплексы меди, никеля и кобальта. В [3] представлены данные о тиосемикарбазидных комплексах платиновых металлов. Исследованию комплексов рения(V) и молибдена(V) с тиосемикарбазидом посвящены работы [4,5]. В [6] имеются сведения о комплексообразовании ртути(II) и серебра (I) с тиосемикарбазидом в растворах. Автором [7] были изучены процессы комплексообразования рения(V) не только с тиосемикарбазидом, но и с рядом его производных, в том числе с 1формил, 1-ацетил-и 1-пропионил-3-тиосемикарбазидом. При этом установлено, что 1-формил-3тиосемикарбазид координируется к рению (V) бидентатно, а на способ координации 1-ацетил и 1пропионил-3-тиосемикарбазида оказывает влияние кислотность среды. Комплексообразование серебра(I) с ацилпроизводными тиосемикарбазида ранее не изучалось.

Цель настоящей работы – исследование процесса комплексообразования серебра (I) с 1формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в водных растворах при различных ионных силах и температурах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитрат серебра синтезировали по методике, описанной в [8] и дважды перекристаллизовывали. 1-Формил-3-тиосемикарбазид(1-Ф-3-ТСК) и 1ацетил-3-тиосемикарбазид (1-А-3-ТСК) получали действием концентрированных муравьиной и уксусной кислот на тиосемикарбазид согласно [9]. В качестве индикаторного электрода использовали пластинку из серебра, а электродом сравнения служил хлорсеребряный. Процесс комплексообразования исследовали в водных растворах с ионной силой 0,1;0,25;0,5 и 1моль/л, создаваемой NaNO<sub>3</sub>. Потенциал системы при потенциометрическом титровании измеряли с помощью компаратора напряжения P-3003 с точностью  $\pm 0,1$ мВ. Равновесное значение потенциала на индикаторном электроде устанавливалось в течение 5-10 мин. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи водяного термостата ( $\pm 0,5$  °C). Равновесную концентрацию ионов серебра определяли по уравнению:

$$\lg[Ag^+] = C_{Ag^+} - \frac{\Delta E}{59,16}$$

где  $[Ag^+]$  — равновесная концентрация ионов серебра в каждой точке титрования;  $\Delta E = E_1 - E_2$ ;  $E_1$  — начальный потенциал системы;  $E_2$  — потенциал системы в каждой точке титрования;  $C_{Ag}^+$ — аналитическая концентрация ионов серебра(I); 59,16 — коэффициент в уравнении Нернста при 298 К.

$$[L] = C_L - n(C_{Ag^+} - [Ag])$$

где: $C_L$  – аналитическая концентрация лиганда; n – среднее число лигандов, присоединенных ионом серебра(I);  $C_{Ag}^+$  – аналитическая концентрация ионов серебра;  $[Ag^+]$  – равновесная концентрация ионов серебра в каждой точке титрования.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения количества частиц, образующихся при взаимодействии серебра(I) с 1-Ф-3-ТСК и 1-А-3-ТСК нами был использован метод, предложенный Яцимирским К.Б. [10]. На рис. 1 представлены кривые зависимостей  $\Delta E=f(-lgC_L)$ , характер которых свидетельствует о ступенчатом характере комплексообразовании между ионом серебра(I)и 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом.



Рис. 1. Зависимость ∆Е=f(-lgC<sub>L</sub>) для комплексов серебра (I) с 1-Ф-3-ТСК(1) и 1-А-3-ТСК (2) при 288 К и ионной силе раствора, равной 1моль/л

Fig. 1.  $\Delta E$ -lgC<sub>L</sub> dependence for complexes of silver (I) with 1-F-3-TSK (1) and 1-A-3-TSK (2) at 288 K and solution ionic force of 1 mol/1

Угол наклона этих зависимостей при избытке органического лиганда составляет 0,19-0,20 В, что соответствует присоединению трех молекул органических лигандов к ионам серебра(I). Проведенные исследования показали, что на кривых зависимостей  $\Delta E = f(-lgC_L)$  имеются три прямолинейных участка, каждый из которых соответствует образованию индивидуально комплексной частицы.

В табл. 1. в качестве примера представлены данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I),1-Ф-3-ТСК и функции Ледена при 288 К.

Для определения общих констант устойчивости по данным потенциометрического титрования использовали метод Яцимирского [10] и Ледена [11]. Оба метода дали сходные результаты. Определенные методом Ледена общие константы устойчивости комплексов серебра(I) с 1-Ф-3-ТСК и 1-А-3-ТСК представлены в табл. 2.

Для обоих лигандов с увеличением температуры наблюдается уменьшение значений общих констант устойчивости. Температурный фактор поразному влияет на величины общих констант устойчивости. Так увеличение температуры от 273 до 328 К приводит к уменьшению  $\beta_1$  для комплекса с 1-Ф-3-ТСК в 30,09 раза, а величин  $\beta_2$  и  $\beta_3$ , соответственно, в 60 и 72 раза.

Таблица 1

Данные по определению равновесной концентрации ионов серебра (I), 1-Ф-3-ТСК и функции Ледена при 288 К; С<sub>L</sub><sup>исх</sup>=1·10<sup>-2</sup> моль/л; С<sub>Аg</sub><sup>исх+</sup>=1·10<sup>-4</sup> моль/л

*Table 1.* Data on determination of the equilibrium concentration of silver (I) ions, 1-F-3-TSK and functions of Leden at 288K:  $C_r^{sour}=1:10^{-2} \text{ mol/l}$ 

| $C_{\rm L} = 110  \text{mol/l}, C_{\rm Ag} = 110  \text{mol/l}$ |                  |                   |                    |                  |                  |                  |  |
|---|------------------|-------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|--|
| $\Delta E$ , MB   | $C_L \cdot 10^3$ | $[Ag] \cdot 10^9$ | $[L] \cdot 10^{3}$ | lgF <sub>0</sub> | lgF <sub>1</sub> | lgF <sub>2</sub> |  |
| моль/л  |                  |                   |                    |                  |                  |                  |  |
| 1   | 2                | 3                 | 4                  | 5                | 6                | 7                |  |
| 251   | 1,400            | 4,070             | 1,100              | 7,35             | 9,840            | 11,36            |  |
| 258   | 1,404            | 3,070             | 1,104              | 7,47             | 10,13            | 12,79            |  |
| 262   | 1,552            | 2,613             | 1,252              | 7,49             | 10,10            | 12,68            |  |
| 268   | 1,695            | 2,052             | 1,395              | 7,54             | 10,16            | 12,75            |  |
| 271   | 2,000            | 1,818             | 1,700              | 7,51             | 10,01            | 12,34            |  |
| 275   | 2,258            | 1,548             | 1,958              | 7,52             | 9,970            | 12,14            |  |
| 280   | 2,500            | 1,265             | 2,200              | 7,56             | 9,980            | 12,13            |  |
| 286   | 2,727            | 0,994             | 2,427              | 7,62             | 10,04            | 12,26            |  |
| 295   | 2,941            | 0,692             | 2,641              | 7,74             | 10,18            | 12,51            |  |
| 302   | 3,143            | 0,521             | 2,843              | 7,83             | 10,27            | 12,62            |  |
| 308   | 3,333            | 0,409             | 3,033              | 7,91             | 10,34            | 12,70            |  |
| 311   | 3,514            | 0,363             | 3,214              | 7,93             | 10,34            | 12,68            |  |
| 327   | 3,684            | 0,190             | 3,384              | 8,19             | 10,62            | 13,01            |  |
| 335   | 3,846            | 0,138             | 3,546              | 8,31             | 10,73            | 13,12            |  |
| 347   | 4,250            | 0,085             | 3,950              | 8,47             | 10,85            | 13,22            |  |
| 352   | 4,524            | 0,069             | 4,224              | 8,53             | 10,89            | 13,22            |  |
| 355   | 5,000            | 0,061             | 4,700              | 8,54             | 10,85            | 13,13            |  |
| 359   | 5,532            | 0,052             | 5,232              | 8,56             | 10,82            | 13,06            |  |
| 362   | 5,882            | 0,046             | 5,582              | 8,59             | 10,82            | 13,03            |  |
| 366   | 6,364            | 0,039             | 6,064              | 8,62             | 10,82            | 12,99            |  |
| 370   | 6,667            | 0,033             | 6,366              | 8,67             | 10,85            | 13,00            |  |
| 374   | 6,923            | 0,028             | 6,623              | 8,72             | 10,89            | 13,03            |  |
| 384   | 7,143            | 0,019             | 6,842              | 8,88             | 11,04            | 13,18            |  |
| 380   | 7,333            | 0,022             | 7,033              | 8,80             | 10,94            | 13,06            |  |
| 381   | 7,500            | 0,021             | 7,200              | 8,81             | 10,95            | 13,05            |  |

Для 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов изменение температуры от 273 до 328К приводит к уменьшению  $\beta_1$  в 7,76 раза, а  $\beta_2$  и  $\beta_3$ , соответственно, в 7,24 и 15,91 раза. Другими словами, температурный фактор при замене формильной группы на ацетильную в молекуле тиосемикарбазида оказывает влияние на устойчивость комплексов серебра (I) в меньшей степени.

Таблица 2

Таблица 3

#### Значения общих констант устойчивости комплексов Ag(I) с 1-Ф-3-ТСК и 1-А-3-ТСК при 273-328К и ионной силе 1 моль/л *Table 2.* Values of total constants stability of 1-F-3-TSK

and 1-A-3-TSK complexes of Ag(I) at 273-328K and ionic force of 1 mol/l

| 1-А-3-ТСК |                   |                     |                      | 1-Ф-3-ТСК         |                      |                      |  |  |
|-----------|-------------------|---------------------|----------------------|-------------------|----------------------|----------------------|--|--|
| T,K       | β <sub>1</sub>    | $\beta_2$           | β3                   | $\beta_1$         | β <sub>2</sub>       | β3                   |  |  |
| 273       | $3,09.10^{6}$     | $1,0.10^9$          | $2,88 \cdot 10^{11}$ | $1,58 \cdot 10^7$ | $1,02 \cdot 10^{10}$ | $3,98 \cdot 10^{12}$ |  |  |
| 288       | $1,66.10^{6}$     | $5,89.10^{8}$       | $1,02 \cdot 10^{11}$ | $1,48 \cdot 10^7$ | 6,61·10 <sup>9</sup> | $1,99 \cdot 10^{12}$ |  |  |
| 298       | $1,0.10^{6}$      | $5,01 \cdot 10^8$   | $1,0.10^{11}$        | $1,41 \cdot 10^7$ | $1,74 \cdot 10^9$    | $1,73 \cdot 10^{12}$ |  |  |
| 308       | $5,62 \cdot 10^5$ | $2,13 \cdot 10^{8}$ | $5,13 \cdot 10^{10}$ | $1,29.10^{7}$     | $8,71 \cdot 10^9$    | $1,15 \cdot 10^{13}$ |  |  |
| 318       | $5,01 \cdot 10^5$ | $1,51 \cdot 10^{8}$ | $3,16\cdot10^{10}$   | $5,75 \cdot 10^5$ | $4,07.10^{8}$        | $1,07 \cdot 10^{11}$ |  |  |
| 328       | $3,98 \cdot 10^5$ | $1,38.10^{8}$       | $1,81 \cdot 10^{10}$ | $5,25 \cdot 10^5$ | $1,70.10^{8}$        | $5,50.10^{10}$       |  |  |

В интервале температур 273-328 К устойчивость комплексов серебра (I) с 1-А-3-ТСК меньше, чем комплексов с1-Ф-3-ТСК. Сравнение наших данных с данными, приведенными в [6], показало, что общая константа устойчивости трёхзамещённого тиосемикарбазидного (TC) комплекса ( $5,7\cdot10^{12}$ ) больше, чем для аналогичного 1формил-3-тиосемикарбазидного комплекса серебра(I). Установлено, что, в зависимости от природы лиганда, устойчивость трехзамещенных комплексов серебра(I) с TC и его ацилпроизводными изменяется в следующем ряду: TC>1-Ф-3-TCK>1-А-3-TCK.

Значение ступенчатых констант устойчивости комплексов Ag(I) с 1-Ф-3-ТСК и 1-А-3-ТСК при 288-328 К *Table 3*. Value of stepwise constants of stability of 1-F-3-TSK and 1-А-3-ТSK complexes of Ag(I) at 288-328 K

| 1-A-3-TCK |                     |                   |                   | 1                    | -Ф-3-TC           | К                 |  |
|-----------|---------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------|--|
| T,K       | К1                  | К2                | К <sub>3</sub>    | К <sub>1</sub>       | К2                | К <sub>3</sub>    |  |
| 273       | $3,09.10^{6}$       | $3,20.10^2$       | $2,88 \cdot 10^2$ | $1,58 \cdot 10^7$    | $6,4.10^{2}$      | $3,90.10^2$       |  |
| 288       | $1,66.10^{6}$       | $3,57 \cdot 10^2$ | $1,70.10^2$       | $1,48 \cdot 10^7$    | $4,46 \cdot 10^2$ | $3,0.10^2$        |  |
| 298       | $1,0.10^{6}$        | $5,01 \cdot 10^2$ | $2,0.10^2$        | $1,41 \cdot 10^7$    | $1,23 \cdot 10^2$ | $1,0.10^2$        |  |
| 308       | $5,62 \cdot 10^5$   | $3,80.10^3$       | $2,41 \cdot 10^2$ | $1,29.10^{7}$        | $6,75 \cdot 10^2$ | $1,34 \cdot 10^3$ |  |
| 318       | $5,01 \cdot 10^5$   | $3,01 \cdot 10^3$ | $2,09.10^2$       | $5,75 \cdot 10^{5}$  | $7,10.10^2$       | $2,63 \cdot 10^2$ |  |
| 328       | $3,98 \cdot 10^{5}$ | $3,47 \cdot 10^2$ | $1,31 \cdot 10^2$ | 5,25·10 <sup>5</sup> | $3,20.10^2$       | $3,24 \cdot 10^2$ |  |

На основании общих констант устойчивости нами были рассчитаны ступенчатые константы устойчивости для всех трех комплексных частиц, образующихся при взаимодействии Ag(I) с 1Ф-3-ТСК и 1-А-3-ТСК делением общих констант на предыдущие и методом Бьеррума [7]. Как для 1-формил-3-тиосемикарбазидных так и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов наблюдается тенденция уменьшения ступенчатых констант с увеличением числа присоединенных молекул лигандов (табл.3). Если общие константы устойчивости комплексов серебра(I) с 1-Ф-3-ТСК и 1-А-3-ТСК с возрастанием температуры закономерно уменьшаются, то в изменении ступенчатых констант такая закономерность наблюдается только для монозамещенных комплексов.

Найденные при различных ионных силах концентрационные константы устойчивости были использованы для определения термодинамических констант комплексов Ag(I) графическим методом по уравнению Васильева [12].

$$\lg K_0 = \lg K_c - \frac{\Delta v z^2 A \sqrt{J}}{1 + 1.6\sqrt{J}} + bJ,$$

где  $\Delta v z^2 = \Delta v z^2_{\text{пр.р.}} - \Delta v z^2_{\text{исх.в.}}$ 

Константы равновесия изозарядных реакций ( $\Delta v z^2 = 0$ ), к которым относятся и изученные нами реакции

$$\begin{split} & [Ag(H_2O)_4]NO_3+L \leftrightarrow [Ag(H_2O)_3L]NO_3+H_2O\\ & [Ag(H_2O)_3L]NO_3+L \leftrightarrow [Ag(H_2O)_2L_2]NO_3+H_2O\\ & [Ag(H_2O)_2L_2]NO_3+L \leftrightarrow [Ag(H_2O)L_3]NO_3+H_2O\\ & Зависят \end{split}$$

от ионной силы в значительно меньшей степени. Поскольку для изученных нами системы  $\Delta v z^2 = 0$ , то член

$$\frac{\Delta v z^2 A \sqrt{J}}{1+1.6\sqrt{J}}$$

в уравнении Васильева становится равным нулю. Поэтому для определения термодинамических констант построили зависимости lgKc= f(J). В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости lgKc= f(J) для комплексов Ag(I) c1-Ф-3-TCK.



Рис. 2. Графическое определение термодинамических констант устойчивости комплексов Ag(I)с 1-Ф-3-ТСК в растворах нитрата натрия при 298К: 1-[Ag(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L]<sup>+</sup>; 2-[A(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 3-[Ag(H<sub>2</sub>O)L<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Fig. 2.Graphic determination of thermodynamics constants of stability of Ag(I) complexes in solutions of sodium nitrate at

298K: 1-  $[Ag(H_2O)_3L]^+$ ; 2- $[Ag(H_2O)_2L_2]^+$ ; 3- $[Ag(H_2O)L_3]^+$ 

Из рис. 2 видно, что изменение ионной силы незначительно влияет на величины общих констант устойчивости. Найденные значения термодинамических констант устойчивости при 298К для 1-формил-3-тиосемикарбазидных комплексов Ag(I) оказались следующими:  $lgK_1=6,81 \pm 0,65$ ;  $lgK_2=3,31\pm0,88$ ;  $lgK_3=2,58\pm0,20$ , а для ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов:  $lgK_1=6,55\pm0,31$ ;  $lgK_2=2,83\pm0,85$ ;  $lgK_3=2,35\pm0,90$ .

С использованием метода температурного коэффициента были рассчитаны термодинамические функции процесса образования монозамещенных комплексов серебра(I) с 1-Ф-3-ТСК и 1-А-3-ТСК. Определенные величины  $\Delta$ H и  $\Delta$ S, а также рассчитанная по уравнению  $\Delta$ G= $\Delta$ H-T $\Delta$ S, величина энергии Гиббса процесса образования монозамещенных комплексов серебра(I) с 1-Ф-3-ТСК и 1-А-3-ТСК представлены в табл. 4.

Таблица 4 Термодинамические функции процесса образования монозамещённых комплексов с1-Ф-3-ТСК и 1-А-3-ТСК

*Table 4.* Thermodynamic functions of the formation of mono substituted complexes with 1-F-3-1 and TSK-A-3-TSC

| Состав соединения  | ∆Н,<br>кДж/мол | ∆G,<br>кДж/мол | ∆S,<br>Дж/мол∙К |
|--|----------------|----------------|-----------------|
| [Ag(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (1-A-3-<br>TCK)]NO <sub>3</sub> | -29,14         | -17,16         | -34,26          |
| [Ag(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (1-Ф-3-<br>TCK)]NO <sub>3</sub> | -50,03         | -38,10         | -38,61          |

Переход от 1-формил-3-тиосемикарбазидных к 1-ацетил-3-тиосемикарбазидным комплексам серебра(I) характеризуется возрастанием величины  $\Delta G$ , что связано со стерическими факторами при вхождении молекул указанных органических лигандов во внутреннюю сферу.

С целью определения области доминирования всех комплексных форм образующихся в системах серебро(I)–1-Ф-3-ТСК(1-А-3-ТСК)–H<sub>2</sub>O, были построены их диаграммы распределения. Полученные данные о распределении комплекс-

Кафедра неорганической химии

ных форм в зависимости от концентрации органического лиганда были использованы при синтезе комплексов Ag(I) с 1-ацетил-3- тиосемикарбазидом и 1-формил-3-тиосемикарбазидом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Jencen, K.A., Rancke E., Madsen Z. Anorg. Chem. 219. 243.1934.
- 2. Jencen, K.A. Anorg.Chem. 221. 219. (1934).
- 3. Jencen, K.A., Madsen Z. Anorg. Chem. 221. 6. 1934.
- Аминджанов А.А., Ахмедов К.У., Курбанов Н.М. // Журн. неорг. химии. 1990. Т.34. Вып. 10. С. 2557-2563; Amindzhanov А.А., Akhmedov K.U., Kurbanov N.M. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1990. V. 34. N 10. P. 2557-2563 (in Russian).
- Аминджанов А.А. Азизкулова О.А. // Журн. неорган. химии. 2000. Т.45. №8. С.1325-1328;
   Amindzhanov А.А., Azizkulova О.А. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2000. V. 45. N 8. P.1325-1328 (in Russian).
- Торопова В.Ф., Кириллова Л. С. // Журн. неорг. химии. 1960. Т. 5. Вып. 3. С.566;
   Тогороvа V.F., Kirillova L.S. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1960.V.5. N 3. P.566 (in Russian).
- Аминджанов А.А. Комплексные соединения рения(V) с амидными и тиоамидными лигандами. Автореф. дисс.... д.х.н. Иваново. ИХТИ. 1992. 42 с.;
   Amindzhanov A.A. Complex compounds of renium (V) with amida and thioamida ligandae. Extanded abstrat of doc

with amide and thioamide ligandes. Extended abstrat of doctor dissertation for shemical science. Ivanovo. 1992. 42 p. (in Russian).

- Карякин Ю.В.Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 209 с.;
   Karyakin Yu.V. Pure chemial reagents. 1974. 209 p. (in Russian).
- Carl-F. Kroger, W. Sattler. Umsetzung methyl substituierter Thiosemicarbazide mitaliphatischen Carbon-Sauren Liebigs. Ann. Chem. 196Bd. 643. P.128-135.
- Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Харьковский университет. 1972. 217 с.;
   Novakovskiy M.C. Laboratory works on chemistry of complex compounds. Kharkov University. 1972. 217 p. (in
- Russian).
  11. Хартли Ф., Бергес К., Олкок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир. 1983. 365 с.;
  Hartly F., Berges K., Olkok R. Equilibria in solutions. М.: Mir. 1983. 365 р. (in Russian).
- Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа.1982. 319 с.; Vasiliev V.P. Thermodynamic proiperties of electrolyte solutions. M.: Vysshaya Shkola. 1982. 319 p. (in Russian).

## Е.Н. Короткова, А.Г. Поливанова, Л.В. Коваленко, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков

## ОСОБЕННОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ ВОДНЫМИ РАСТВО-РАМИ НА ЧАСТОТЕ 2455 МГЦ. II. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: yulyart@muctr.ru, shcherb@muctr.ru

Проведен анализ высокочастотной электропроводности водных растворов ацетона, ацетонитрила, диметилформамида и диметилсульфоксида. При повышении концентрации неэлектролита предельная высокочастотная электропроводность проходит через минимум, а высокочастотная электропроводность на частоте 2455 МГц и скорость нагревания на этой частоте – через максимум. Установлено, что предельная высокочастотная электропроводность увеличивается, а высокочастотная электропроводность на частоте 2455 МГц уменьшается с ростом температуры.

Ключевые слова: высокочастотная электропроводность, вода, ацетон, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, высокочастотный нагрев

Воздействие высокочастотного (ВЧ) электромагнитного излучения позволяет повысить эффективность различных химических процессов [1]. Изменяя параметры ВЧ-облучения, можно избирательно воздействовать на различные компоненты реакционной смеси. ВЧ-облучение позволяет существенно повысить скорость органических реакций [2]. Значительное число химических процессов протекает в индивидуальных и смешанных полярных растворителях. Для определения оптимальных условий проведения этих процессов необходим анализ влияния частоты поля, температуры и состава смешанного растворителя на электромагнитные свойства растворов.

Энергия ВЧ электромагнитного поля, которая поглощается веществом, прямо пропорциональна величине его ВЧ удельной электропроводности (ЭП)  $\kappa'$ . При этом, поглощаемая электрическая мощность *P* связана с напряженностью электрического поля *E* соотношением [3]:

$$P = \kappa' E^2 \tag{1}$$

В работах [4,5] проанализирована зависимость ВЧ ЭП воды, некоторых полярных растворителей и водных растворов неорганических электролитов от частоты электромагнитного поля, температуры и состава. В этих работах показано, что в ВЧ ЭП растворов и растворителей увеличивается с ростом частоты. При этом увеличение концентрации растворов неорганических электролитов приводит к уменьшению ВЧ проводимости. В результате, поглощаемая растворами электролитов ВЧ электромагнитная энергия должна уменьшаться с ростом концентрации электролита. Данное предположение было экспериментально подтверждено результатами ВЧ-нагревания водных растворов NaCl, MgCl<sub>2</sub>, KOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на частоте 2455 МГц: в концентрированных (*c*>1 моль/л) растворах скорость ВЧ-нагревания уменьшается при увеличении концентрации электролита [5].

В настоящей работе рассматривается ВЧ ЭП водных растворов ацетона, ацетонитрила, диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФА), а также проводится анализ результатов экспериментальных исследований ВЧ нагревания этих растворов на частоте 2455 МГц.

Высокочастотная проводимость растворов неэлектролитов

В дипольной релаксационной области зависимость активной  $\kappa'$  составляющей комплексной ЭП полярного растворителя от круговой частоты  $\omega$  и времени диэлектрической релаксации  $\tau$ описывается выражением [6]:

$$\kappa' = \frac{\kappa_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \cdot (\omega\tau)^2, \qquad (2)$$

в котором величина  $\kappa_{\infty}$  – предельная ВЧ ЭП полярного растворителя. Предельная ВЧ ЭП определяется отношением статической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_s$  к времени дипольной диэлектрической релаксации  $\tau$  [7]:

$$\kappa_{\infty} = \frac{e_s e_0}{\tau} \tag{3}$$

При повышении частоты электромагнитного поля происходит увеличение активной составляющей ВЧ ЭП  $\kappa'$ , которая при условии  $\omega \tau >> 1$  достигает своего предельного максимального значения, равного  $\kappa_{\infty}$  [8].

Для установления оптимальных условий поглощения исследуемыми смешанными растворителями энергии ВЧ-излучения в настоящей работе проанализирована ВЧ ЭП смесей воды с ацетоном, ацетонитрилом, ДМСО и ДМФА в зависимости от их состава и температуры. Необходимые для расчета  $\kappa_{\infty}$  и  $\kappa'$  значения  $\varepsilon_s$  и  $\tau$  растворов взяты из работ [9-14]. В таблице в качестве примера приводятся значения времени диэлектрической релаксации  $\tau$ , предельной ВЧ ЭП  $\kappa_{\infty}$ , а также рассчитанной по уравнению (2) величины активной ВЧ-проводимости  $\kappa'$  на частоте 2455 МГц смеси воды с ацетоном при температурах 10, 25 и 40°С.

#### Таблица

Время диэлектрической релаксации  $\tau$  (пс), предельная высокочастотная электропроводность  $\kappa_{\infty}$  (См/м) и высокочастотная электропроводность  $\kappa'$  (См/м) на частоте 2455 МГц смесей воды с ацетоном *Table*. The time of dielectric relaxation  $\tau$  (ps), limit high-frequency conductivity  $\kappa_{\infty}$  (S/m) and high-frequency conductivity  $\kappa'$  (S/m)at the frequency of 2455 MHz for mixtures of water with aceton

| Объемн.   | t=10°C |                   |      |  |  |
|-----------|--------|-------------------|------|--|--|
| % ацетона | τ      | $\kappa_{\infty}$ | κ′   |  |  |
| 0         | 12.3   | 60.4              | 2.08 |  |  |
| 10        | 14.9   | 46.5              | 2.33 |  |  |
| 20        | 18.6   | 34.4              | 2.61 |  |  |
| 30        | 21.9   | 26.7              | 2.73 |  |  |
| 40        | 22.6   | 23.4              | 2.54 |  |  |
| 50        | 22.9   | 20.7              | 2.30 |  |  |
| 60        | 20.8   | 20.2              | 1.88 |  |  |
| 70        | 18.1   | 20.2              | 1.46 |  |  |
| 80        | 13.9   | 22.3              | 0.98 |  |  |
| 90        | 9.3    | 27.6              | 0.55 |  |  |
| 100       | 5.5    | 35.9              | 0.26 |  |  |
|           |        | t=25°C            |      |  |  |
| 0         | 8.3    | 83.5              | 1.34 |  |  |
| 10        | 10.1   | 64.1              | 1.52 |  |  |
| 20        | 12.1   | 49.5              | 1.65 |  |  |
| 30        | 13.9   | 39.1              | 1.73 |  |  |
| 40        | 14.3   | 34.6              | 1.60 |  |  |
| 50        | 14.4   | 30.8              | 1.44 |  |  |
| 60        | 13.6   | 28.8              | 1.21 |  |  |
| 70        | 12.3   | 27.7              | 0.96 |  |  |
| 80        | 9.5    | 30.5              | 0.64 |  |  |
| 90        | 6.2    | 38.4              | 0.35 |  |  |
| 100       | 3.2    | 56.7              | 0.14 |  |  |
|           |        | t=40°C            |      |  |  |
| 0         | 5.8    | 111               | 0.88 |  |  |
| 10        | 7.0    | 92.7              | 1.07 |  |  |
| 20        | 8.7    | 69.7              | 1.22 |  |  |
| 30        | 9.8    | 58.0              | 1.29 |  |  |
| 40        | 10.1   | 50.0              | 1.19 |  |  |
| 50        | 10.4   | 39.9              | 1.00 |  |  |
| 60        | 9.7    | 36.0              | 0.79 |  |  |
| 70        | 8.5    | 35.8              | 0.61 |  |  |
| 80        | 6.5    | 37.2              | 0.37 |  |  |
| 90        | 4.3    | 46.5              | 0.20 |  |  |
| 100       | 2.4    | 70.8              | 0.10 |  |  |

Как следует из приведенных в таблице данных, при добавлении к воде ацетона наблюдается снижение предельной ВЧ ЭП водноорганической смеси. Следовательно, уменьшается и поглощение ВЧ энергии на частотах, удовлетворяющих условию wt>>1. При высоком содержании органического компонента в водных растворах неэлектролитов наблюдается минимум  $\kappa_{\infty}$ . При концентрации ~70 объемн.% предельная ВЧ ЭП начинает увеличиваться с ростом содержания ацетона (таблица). Таким образом, в богатых органическими компонентами смешанных растворителях будет происходить увеличение поглощаемой ВЧ энергии с ростом концентрации. Поскольку для всех исследуемых водно-органических смесей предельная ВЧ ЭП повышается с ростом температуры, то наиболее эффективным окажется воздействие ВЧ-облучения на эти смеси при условии ωτ>>1 в области повышенных температур.

При ВЧ-облучении исследуемых водноорганических смесей на частоте 2455 МГц наблюдается несколько иная картина. С ростом содержания органической компоненты активная ВЧ ЭП проходит через максимум во всех исследуемых водно-органических смесях. Поэтому наиболее эффективным окажется ВЧ-воздействие на растворы, содержащие ~30 объемн.% ацетона (таблица). Повышение температуры приводит к снижению ВЧ ЭП к' во всех рассматриваемых водно-органических смесях. Поэтому воздействие ВЧ поля на процессы, протекающие в рассматриваемых смешанных растворителях при повышенных температурах, на частоте 2455 МГц будет менее эффективным. С целью проверки установленных закономерностей были изучены процессы ВЧ нагревания исследуемых систем на частоте 2455 МГц.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетические кривые ВЧ-нагревания исследовались с использованием микроволновой системы Discover Bench Mate, описанной в работе [5]. ВЧ-нагревание проводилось в специальном сосуде-пробирке с магнитной мешалкой. Объем раствора составлял 5.0 мл. Температура контролировалась бесконтактным инфракрасным датчиком и записывалась через каждые 10 секунд. Мощность ВЧ установки составляла 10 Вт.

Обработка результатов эксперимента проводилась анализом графика зависимости температуры t (°C) от времени нагрева  $\tau$  (с). Для проверки воспроизводимости кривых  $t=f(\tau)$  исследование каждого раствора повторялось два – три раза. При этом во всех случаях кривая ВЧ-нагревания воды снималась в начале, в середине и в конце каждой серии эксперимента. Относительная ошибка определения скорости ВЧ-нагревания не превышала 3%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые ВЧ-нагревания смесей вода-ацетонитрил различного состава. Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о существовании практически линейной зависимости температуры раствора от времени ВЧ-облучения. При этом кривые  $t=f(\tau)$  растворов располагаются как выше (рис. 1, кр. 2 и 3,), так и ниже (рис. 1, кр. 4 и 5) аналогичной зависимости для воды (кр. 1).



Рис. 1. Кривые высокочастотного нагревания водных растворов ацетонитрила (АН); *1* – вода, *2* – 30, *3* – 50, *4* – 90, *5* – 100 % объем АН

Fig. 1. Curves of high-frequency heating of water solutions of acetonitrile (AN); 1 -water, 2 - 30, 3 - 50, 4 - 90, 5 - 100% is AN volume

В результате обработки кривых  $t = f(\tau)$  методом наименьших квадратов были получены значения скорости ВЧ-нагревания. Зависимость ско-ВЧ-нагревания исследованных воднорости органических смесей приведена на рис. 2а и 3. Во всех водно-органических смесях скорость ВЧнагревания при повышении содержания в этих смесях органической компоненты проходит через максимум. Максимальная скорость нагревания (0.50 град/с) наблюдается в водно-органических смесях, содержащих 30 объемных % ацетона и 50 объемных % ацетонитрила (рис. 2а). В водных растворах ДМФА и ДМСО максимальная скорость ВЧ-нагревания (0.43 град/с) имеет место при содержании ДМФА - 40 объемных % и ДМСО – 60 объемных % (рис. 3).

Интересным представляется оценить количество теплоты Q, которое поглощает 1 см<sup>3</sup> водно-органической смеси за одну секунду. Величина Q определялась по формуле:

$$Q = V C_{\rm p} \rho, \, \text{Дж-см}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}, \qquad (4)$$

в которой V – скорость ВЧ-нагревания,  $C_p$  – удельная теплоемкость раствора,  $\rho$  – его плотность. Значения удельной теплоемкости и плотности исследуемых систем были взяты из работы [15]. Зависимость теплоты Q от состава приведена

на рис. 26. Мы видим, что, несмотря на уменьшение удельной теплоемкости водно-органических смесей при переходе от воды к неэлектролиту почти в 2 раза [15], положения максимумов на кривых рис. 2а и 26 по оси составов не меняются.



Рис. 2. Скорость высокочастотного нагревания (а) и количество поглощаемой теплоты (б) в смесях воды с ацетоном (1,3) и ацетонитрилом (2,4)

Fig. 2. Rate of high-frequency heating (a) and quantity of absorbed heat (6) in water mixes with acetone (1,3) and acetonitrile (2,4)



Рис. 3. Зависимость скорости высокочастотного нагревания водных растворов ДМСО (1) и ДМФА (2) от концентрации неэлектролита

Fig. 3. Dependence of rate of high-frequency heating of water solutions of DMSO (1) and DMF (2) on the concentration of non-electrolyte

В исследуемых водно-органических смесях при повышении концентрации органической компоненты наблюдается максимум на зависимости времени диэлектрической релаксации [4,5] от состава. Этому максимуму соответствует экстремум ВЧ-электропроводности (ЭП) на частоте 2455 МГц. Поскольку поглощаемая раствором энергия ВЧ электромагнитного поля пропорциональна его ВЧ ЭП, становятся понятными полученные в настоящей работе экстремальные зависимости скорости нагревания от состава водно-органических смесей. Максимум скорости ВЧ-нагревания (рис.2а, 3) наблюдается при концентрациях органической компоненты, соответствующих максимальной ВЧ проводимости данной смеси.

#### выводы

При повышении концентрации водных растворов ацетона, ацетонитрила, диметилсульфоксида и диметилформамида предельная ВЧ ЭП проходит через минимум, а ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц – через максимум.

Повышение температуры приводит к возрастанию предельной ВЧ ЭП всех исследованных водно-органических смесей, в то время как ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц снижается с ростом температуры.

При повышении концентрации неэлектролита скорость ВЧ нагревания водно-органических смесей проходит через максимум, существование которого связано с наличием максимума на зависимости ВЧ ЭП – состав.

ЛИТЕРАТУРА

- Бердоносов С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. // Химическая технология. 2000. №3. С. 2-8.; Berdonosov S.S., Berdonosova D.G., Znamenskaya I.V. // Khim. Tekhnologiya. 2000. N 3. P. 2-8 (in Russian).
- 2. Lindstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J. // Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 9225-9283.
- Нетушил А.В., Жуховицкий Б.Я., Кудин В.Н., Парини Е.П. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1959. 480 с.; Netushil A.V., Zhukhovitskiy B.Ya., Kudin V.N., Parini E.P. High-frequency heating of dielectrics and semiconductors. M.-L.: Gosenergoizdat. 1959. 480 p. (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

- Щербаков В. В., Артемкина Ю. М.// Химическая технология. 2013. № 5. С. 765 769;
   Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M. //Khim. Tekhnologiya. 2013. N 5. Р. 765-769 (in Russian).
- 5. Артемкина Ю.М., Ермаков В.И., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н. Поливанова А.Г., Щербаков В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014, Т. 57, №. 6 Стр. 86-90. Artemkina Yu.M., Ermakov V.I., Kovalenko L.V., Korotkova E.N., Polivanova A.G., Shcherbakov V.V.

//Izv. Vyssh.Uchebn.Zaved.Khim.Khim.Tekhnol. 2014, V. 57, N 6. P. 86-90 (in Russian).

- Щербаков В.В. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 11. С. 1367-1373;
   Shcherbakov V.V. // Russ. J. Electrochem. 1994. V. 30. N 11. P. 1249-1255.
- Шербаков В.В. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 11. С. 1349 -1353;
   Shcherbakov V.V. // Russ. J. Electrochem. 1998. V. 34.
- № 11. Р. 1217 -1222.
  8. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. // ЖФХ.2013. Т. 87. № 6. С. 1058 1061;
  - Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M. // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. N 6. P. 1048-1051.
- Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука. 1977. 400 с.;
   Akhadov Ya.Yu. Dielectric properties of binary solutions. M.: Nauka. 1977. 400 p (in Russian).
- Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф., Шевчук Т.С. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 5. С. 828-833. Lyashchenko А.К., Lileev A.S., Borina А.F., Shevtchuk T.S. // Zhurn. Fiz. Khim. 1997. V. 71. N 5. P. 828-833 (in Russian).
- Kaatze U., Pottel R., Schafer M. // J. Phys. Chem. 1989.
   V. 93. P. 5623-5627.
- 12. Lu Z., Manias E., Macdonald D.D., Lanagan M. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 12207-12214.
- Кесслер Ю.М., Ястремский П.С., Борода Ю.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. Вып. 3. С. 364-370; Kessler Yu.M., Yastremskiy P.S., Boroda Yu.P. // Izv.

Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1978. V. 21. N 3. P. 364-370 (in Russian).

- Puranik M.S., Kumbharkhan A.C., Mehrotra S.C. // J. Mol. Liquids. 1991. V. 50. P. 143-153.
- Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия. 1981. 264 с.;
   Belousov V.P., Morachevskiy A.G., Panov M.Yu. Thermal

properties of non-electrolytes solutions. L.: Khimiya. 1981. 264 p. (in Russian).

## С.В. Шилова, Т.С. Фалалеева, О.А. Зинурова, А.Я. Третьякова, В.П. Барабанов

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БУТАНОЛА-1 НА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет) e-mail: s\_shilova74@mail.ru

Изучено влияние добавок бутанола-1 на мицеллообразование додецилсульфата натрия в водных растворах. Установлено, что с увеличением содержания спирта критическая концентрация мицеллообразования поверхностно-активного вещества снижается. Рассчитаны количественные характеристики мицелл – числа агрегации, радиус мицелл, площадь поверхности, занимаемой головной группой, и критический параметр упаковки. Показано, что в присутствии добавок бутанола-1 в водных растворах додецилсульфата натрия формируются мицеллы смешанного типа с размером меньшим, чем размер мицелл в отсутствие спирта.

Ключевые слова: мицеллообразование, додецилсульфат натрия, бутанол-1, критическая концентрация мицеллообразования, пирен

#### ВВЕДЕНИЕ

Свойства водных растворов поверхностноактивных веществ (ПАВ) могут существенно изменяться в присутствии других низко- и высокомолекулярных соединений (уменьшение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и поверхностного натяжения, рост агрегатов и др.) [1-4]. В некоторых случаях введение добавок сопровождается появлением синергетических эффектов.

Спирты рассматриваются, с одной стороны, как сорастворители, позволяющие изменять свойства смешанного растворителя. Данный подход характерен для низших спиртов (метанол, этанол, пропанол). В этом случае спирт ослабляет гидрофобные взаимодействия, увеличивают растворимость углеводородных радикалов ПАВ, что приводит к росту ККМ ПАВ [5,6]. С другой стороны, спирты являются дифильными молекулами и выступают как соПАВ. Это относится к спиртам со средней длиной цепи (начиная с пентанола) и выше. Добавки этих спиртов способствуют повышению устойчивости мицеллярной фазы и снижению ККМ [6-8].

Однако вопрос о состоянии мицелл ПАВ в водных растворах, содержащих добавки короткоцепочечных спиртов, до сих пор является дискуссионным. По одним данным [9], добавление бутанола-1 в мицеллярные растворы ПАВ не вызывает изменения размеров мицелл, по другим [10] – приводит к их уменьшению.

Метод флуоресцентной спектроскопии, основанный на изменении свойств флуоресцентных зондов, в зависимости от локального микроокружения, позволяет изучать структурные и динамические свойства мицелл [11]. В качестве зонда наиболее часто применяется пирен ввиду его уникальных фотофизических свойств. Одним из них является ярко выраженная колебательная структура в спектре флуоресценции, которая чрезвычайно чувствительна к изменению микроокружения его молекул [12]. Цель данной работы заключалась в изучении влияния добавок бутанола-1 на мицеллообразование додецилсульфата натрия (ДСН) в водных растворах и определении количественных характеристик мицелл.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДСН синтезирован и очищен в НПАО «Синтез ПАВ» (г. Шебекино). Для определения ККМ концентрацию ДСН варьировали в интервале (0,4 – 20)·10<sup>-3</sup> М. Для приготовления растворов использовали смеси бидистиллированной воды с бутанолом-1 (марки «ч.д.а»). Чистоту воды контролировали по величине удельной электропроводности, которая составляла 3 мкСм/см.

В качестве флуоресцентного зонда применяли пирен («Aldrich», США). Растворителем для зонда служил дважды перегнанный ректифицированный этанол. Спектры флуоресценции пирена  $(2 \cdot 10^{-6} \text{ M})$  в растворах ДСН регистрировали при комнатной температуре на люминесцентном спектрофлуориметре Varian Cary Eclips для щелей возбуждения и эмиссии 5 нм. Возбуждение производили при длине волны 335 нм. По спектрам поглощения находили интенсивности флуоресценции при 373 нм ( $I_1$ ) и 384 нм ( $I_3$ ).

Числа агрегации мицелл определяли методом тушения флуоресценции, предложенным Туро и Екта [13]. В качестве люминесцентной пробы использовали пирен, в качестве тушителя – бромид гексадецилпиридиния. Данная пара проба– тушитель наиболее часто используется для нахождения чисел агрегации ионогенных ПАВ в мицеллярных растворах [14]. Растворы содержали постоянные количества ДСН ( $2 \cdot 10^{-2}$  М) и пирена ( $2 \cdot 10^{-6}$  М), а концентрация тушителя варьировалась в интервале (0 - 20)· $10^{-5}$  М. Зависимость отношения интенсивностей люминесценции  $I_0/I$  в отсутствие и при наличии тушителя от концентрации мицелл [*M*] описывается уравнением [13]:

$$\ln\frac{I_0}{I} = \frac{[Q]}{[M]},\tag{1}$$

где [*Q*] – концентрация тушителя.

Концентрация мицелл [M] выражается через отношение разницы общей концентрации ПАВ [S] и концентрации свободных молекул ПАВ, равной ККМ, к числу агрегации  $N_{arp}$ :

$$[M] = \frac{[S] - KKM}{N_{azp}} \tag{2}$$

Тогда, с учетом уравнения (2), уравнение (1) будет иметь следующий вид:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{N_{arp}}{[S] - KKM} [Q]$$

При измерении флуоресценции при различных концентрациях тушителя с постоянной концентрацией ПАВ [S] появляется возможность расчета чисел агрегации  $N_{acp}$  по наклону прямой, полученной путем построения зависимости ln ( $I_0/I$ ) от [Q], при условии, что известно значение ККМ.

Радиус мицелл *R* и площадь поверхности, занимаемой головной группой *a*, рассчитывали исходя из сферической формы мицелл [3]:

$$R = \left(\frac{3N_{azp} \cdot v}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{3}$$

$$a = \frac{4\pi \cdot R^2}{N_{azp}} \tag{4}$$

Для расчета объема гидрофобной цепи в мицелле v и критической длины цепи  $l_c$  использовали следующие уравнения [15]:

$$v=27,4+26,9n$$
 (5)

$$l_c = 1, 5 + 1, 265n$$
 (6)

где *n* – число атомов углерода в углеводородной цепи ПАВ (для ДСН *n*=12).

По значениям *v*,  $l_c$  и *a* определяли критический параметр упаковки (КПУ) =*v*/*a*·*l*<sub>*c*</sub> [3].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры флуоресценции пирена в водно-мицеллярном растворе ДСН в отсутствие (кр. *1*) и в присутствии 1–5 об. % бутанола-1 (кр. *2-4*). Как видно из рисунка, характерная тонкая вибрационная структура спектра пирена не изменяется в присутствии бутанола. Однако наблюдается изменение отношения интенсивностей первого (373 нм) и третьего (384 нм) пиков колебательной структуры в спектре.



Рис. 1. Спектры флуоресценции пирена (2·10<sup>-6</sup> M) в водномицеллярных растворах ДСН (2·10<sup>-2</sup> M) в отсутствие (1) и в присутствии 1 (2), 3 (3) и 5 (4) об.% бутанола-1

Fig. 1. Fluorescence spectra of pyrene  $(2 \cdot 10^{-6} \text{ M})$  in the aqueous micellar solutions of SDS  $(2 \cdot 10^{-2} \text{ M})$  without (1) and in the presence of 1 (2) 3 (3) and 5 (4) vol. % of butanol-1

Известно, что отношение интенсивности первого и третьего пиков I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub> в спектре флуоресценции пирена чрезвычайно чувствительно к диэлектрической проницаемости среды в микроокружении зонда [12]. В полярной среде (в воде) «параметр полярности» I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub> = 1,4-1,6, в неполярной среде (например, в гексане) – 0,6. При введении бутанола-1 в водно-мицеллярный раствор ДСН ( $2 \cdot 10^{-2}$  М) отношение I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub> снижается до 0,86, что указывает на уменьшение полярности микроокружения молекул пирена. В работе [16] показано, что эффективная диэлектрическая проницаемость єм микроокружения пирена при содержании бутанола 0-5 об. % в мицеллярном растворе ПАВ уменьшается от 30 до 20. В присутствии бутанола-1 снижение полярности микроокружения пирена объясняется его проникновением вглубь мицеллы [17] или выходом молекул пирена из мицелл и сольватацией молекулами бутанола.

ККМ ДСН в водно-бутанольных средах определяли по зависимости параметра полярности микроокружения пирена  $I_1/I_3$  от концентрации ПАВ (рис. 2). Из рисунка видно, что при низких концентрациях ДСН, в отсутствие мицелл, параметр полярности микроокружения пирена не изменяется, оставаясь в пределах 1,4-1,6. В водных средах пирен солюбилизируется во внешних слоях мицелл, которые находятся ближе к полярным группам и характеризуются относительно высокой полярностью [18]. Затем в некотором диапазоне концентраций ДСН параметр полярности микроокружения пирена снижается до 0,9-1. Это

свидетельствует об образовании мицелл ДСН, в которых пирен, являясь сильно гидрофобным веществом, солюбилизируется.



Рис. 2. Зависимость отношения  $I_1/I_3$  пирена от концентрации ДСН в растворах с различным содержанием бутанола-1: 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 об. % (4)

Fig. 2. Dependence of the pyrene intensity ratio  $I_1/I_3$  on the concentration of SDS in solutions with different content of butanol-1: 0 (1), 1 (2), 3 (3) and 5 vol. % (4)

Критическую концентрацию мицеллообразования ДСН находили как концентрацию, которая соответствует перегибу зависимости параметра полярности микроокружения пирена от концентрации ДСН. Значения ККМ ДСН в воднобутанольных растворах приведены в таблице. Величина ККМ ДСН в воде составляет 8,3.10<sup>-3</sup> М, что согласуется с литературными данными, полученными другими методами [3]. В присутствии бутанола образование мицелл ДСН начинается при более низких концентрациях ПАВ. Снижение ККМ ДСН в присутствии добавок бутанола-1 обнаружено и в работе [8]. Бутанол способствует усилению мицеллообразования в системе, повидимому, благодаря проникновению его молекул с поверхности вглубь мицелл, т.е. образованию смешанных мицелл на основе ДСН и бутанола.

Таблица

Критическая концентрация мицеллообразования ДСН и количественные характеристики мицелл ДСН в смешанных водно-бутанольных растворах *Table*. Micelle critical concentration of SDS and quantitative characteristics of SDS micelles in mixed aqueous butanol solutions

| X, об. %<br>ВиОН | ККМ,<br>мМ | $N_{acp}\pm 3$ | <i>R</i> , Å | $a, Å^2$ | $v/a \cdot l_c$ |
|------------------|------------|----------------|--------------|----------|-----------------|
| 0                | 8,3        | 64             | 16,7         | 62,8     | 0,33            |
| 1                | 6,4        | 54             | 16,5         | 63,6     | 0,33            |
| 3                | 4,3        | 42             | 15,2         | 69,1     | 0,30            |
| 5                | 2,5        | 25             | 12,8         | 82,0     | 0,26            |

На рис. 3 представлены зависимости ln (I<sub>0</sub>/I) от концентрации тушителя для водно-

мицеллярных растворов ДСН с добавками бутанола. Для всех исследованных систем отмечается линейная зависимость ln (I<sub>0</sub>/I) от концентрации тушителя, что отвечает уравнению (1). По наклону прямых, используя полученные значения ККМ ДСН, были рассчитаны числа агрегации (таблица). Для мицелл ДСН в отсутствие спирта число агрегации составило 64, что совпадает со справочными значениями [3].



Рис. 3. Зависимость  $\ln (I_0/I)$  от концентрации тушителя в растворах 0,02 М ДСН в отсутствие (1) и в присутствии 1 (2), 3 (3) и 5 (4) об.% бутанола-1

Fig. 3. Plots of  $\ln (I_0/I)$  versus concentrations of quencher in solutions of 0.02 M of SDS without (1) and in the presence of 1 (2), 3 (3) and 5 (4) vol. % of butanol-1

С ростом содержания бутанола числа агрегации уменьшаются. Бутанол изменяет структуру воды вокруг мицелл, при этом, по-видимому, происходит процесс замещения молекул воды в сольватном слое головных групп ДСН на молекулы бутанола. В результате данных процессов в растворе формируются небольшие агрегаты с высоко сольватированными головными группами ПАВ. По уравнениям (3) и (4) были рассчитаны количественные характеристики смешанных мицелл на основе ДСН и бутанола: радиус мицелл и площадь поверхности, занимаемой гидрофильной группой. По этим данным определяли критический параметр упаковки, величина которого позволяет охарактеризовать форму мицелл [2,3]. Рассчитанные параметры смешанных мицелл приведены в таблице. Значение критического параметра упаковки меньше 1/3, что характерно для сферических мицелл. Увеличение содержания бутанола приводит к уменьшению радиуса мицелл и критического параметра упаковки, а также увеличению площади, занимаемой гидрофильной группой, что согласуется с вышесказанным.

Таким образом показано, что в присутствии добавок бутанола-1 в водно-мицеллярном растворе додецилсульфата натрия формируются сферические мицеллы смешанного типа, размер и числа агрегации которых меньше, чем в отсутствие спирта, что можно объяснить усилением сольвофобного эффекта.

## ЛИТЕРАТУРА

Смирнова Н.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 2. 1. C. 138-154; Smirnova N.A. // Uspekhi Khimii. 2005. V. 74. N 2. P. 138-

154 (in Russian).

- Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Sur-2 factants and Polymers in Aqueous Solution. England: J. Wiley & Sons. 2003. 528 p.
- Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. Canada: 3. John Wiley & Sons. 2004. 444 p.
- Shilova S.V., Tret`yakova A.Ya., Barabanov V.P. // Po-4. lymer Science. 2010. V. 52. N. 12. P. 1283-1291.
- Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B.-I., Isemura T. 5. Colloidal Surfactants, Some Physicochemical Properties. London: Academic Press. 1963. 358 p.
- 6. Akbaş H., Kartal C. // Colloid Journal. 2006. V. 68. N 2. P. 125-130.
- Kabir M.H., Motin M.A., Huque M.E. // Physics and 7. Chemistry of Liquids. 2004. V. 42. N 3. P. 279-290.
- Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш. // Изв. вузов. Химия и 8. хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 70-74;

Кафедра физической и коллоидной химии

Arkhipov V.P., Idiyatullin Z.Sh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. C. 70-74 (in Russian).

- 9. Rubio D.A.R., Zanette D., Nome F. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 1151-1154.
- 10. Bostrom G., Backlund S., Blokhus A.M., Hoiland H.J. // Colloid Interface Sci. 1989. V.128. N 1. P. 169-173.
- 11. Lakowicz J. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum Press. 1983. 496 p.
- 12. Almgren M., Grieser F., Thomas J.K. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. N 9. P. 3188-3193.
- 13. Turro N.J., Yekta A. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5951-5952
- 14. Tringali A.E., Kim S.K., Brenner H.C. // J. Luminescence. 1999. V. 81. P. 85-100.
- 15. Valeur B. Molecular Fluorescence. Principles and Applications. Weinheim: Wiley VCH. 2002. 381 p.
- 16. Мельников Г.В., Заев Е.Е., Косарев А.В., Лобачев М.И. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 4. С. 659-662; Melnikov G.V., Zaev E.E., Kosarev A.V., Lobachyov M.I. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2004. V. 78. N 4. P. 659-662 (in Russian).
- 17. Заев Е.Е., Лаптева Т.И. // Коллоидный журнал. 1984. T. 46. № 3. C. 564-567; Zaev E.E., Lapteva T.I. // Colloid Zhurn. 1984. V. 46. N 3.
- P. 564-567 (in Russian). 18. Tanford C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. New York: J. Wiley & Sons. 1980. 223 p.

УДК 547.466 : 543.2

## Д.В. Быковский\*, Г.В. Шаталов\*, Н.Я. Мокшина\*\*, В.А. Кузнецов\*, Т.Н. Пояркова\* ЭКСТРАКЦИЯ МЕТИОНИНА В ДВУХФАЗНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДАМИ

(\*Воронежский государственный университет,

\*\*Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина) e-mail: vms159@mail.ru

Изучена экстракция незаменимой аминокислоты – метионина из водно-солевых растворов поли-N-винилпирролидоном и поли-N-винилкапролактамом с различными значениями величины молекулярной массы. Рассчитаны степень извлечения и коэффициенты распределения метионина в двухфазных системах, установлены оптимальные условия экстракции.

Ключевые слова: поли-N-винилпирролидон, поли-N-винилкапролактам, метионин, экстракция

#### ВВЕДЕНИЕ

В ряду незаменимых аминокислот особое место занимает метионин H<sub>3</sub>CSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)-СООН (Met), который входит в состав белков и участвует в синтезе ряда биологически активных веществ. Важной задачей является выделение Met из различных водных сред с целью его последующего использования. Для извлечения и концентрирования метионина применяют жидкостную экстракцию в сочетании с электрохимическими методами определения аминокислот [1]. В последнее время с целью исключения токсичных органических растворителей в качестве экстрагентов используют различные водорастворимые полимеры [2,3]. Перспективными являются поли-Nвинилпирролидон (ПВП) и поли-N-винилкапролактам (ПВК), которые, как нами показано ранее [4-6], эффективно экстрагируют биологически активные вещества:



#### ПВК

Отличаясь низкой токсичностью, эти полимеры способны к комплексообразованию со многими соединениями. Экстракция Met с использованием ПВП и ПВК ранее не проводилась.

Цель работы – изучение межфазного распределения Меt в двухфазных водно-солевых системах с ПВП и ПВК и влияния на количественные характеристики экстракции величины молекулярной массы полимеров.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали метионин коммерческий с Т<sub>пл</sub>=282-284℃. В качестве экстрагентов применяли полимеры, различающиеся величинами средневязкостной молекулярной массы М<sub>п</sub> в интервале 18·10<sup>3</sup>-94·10<sup>3</sup> (ПВП) и 12·10<sup>3</sup>-50·10<sup>3</sup> (ПВК). Полимеры получали радикальной полимеризацией в изопропиловом спирте с выходом 70-75 % при варьировании концентрации мономера в интервале 0,07-2,82 моль/дм<sup>3</sup>, в течение 8 часов и температуре 65 °С. Концентрация инициатора азодиизобутиронитрила составляла 1·10<sup>-2</sup>моль/дм<sup>3</sup>. Средневязкостную величину молекулярной массы полимеров М<sub>η</sub> вычисляли по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [7], учитывая экспериментально найденные величины характеристической вязкости [n] в этиловом спирте при 25 °C.

Предварительные исследования водных растворов полимеров показали, что оптимальной концентрацией полимера с точки зрения расслоения системы и экспрессности проведения экстракции является 0,12 г/см<sup>3</sup>, поэтому все экспериментальные данные получены при такой концентрации ПВП и ПВК.

В качестве высаливателей применяли насыщенные растворы сульфата аммония и сульфита натрия, обеспечивающие наиболее полное выделение полимеров в отдельную фазу [8].

Экстракцию проводили в градуированных пробирках с пришлифованными пробками: помещали 10 см<sup>3</sup> водно-солевого раствора метионина с концентрацией 1·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>, а также от 1 до 5 см<sup>3</sup> водного раствора полимера. Экстрагировали при температуре 20±1°С в течение 5 минут на вибросмесителе. Установлено, что соотношение объемов равновесных фаз ( $r = V_{\rm B}/V_{\rm II}$ , где  $V_{\rm B}$  – объем водно-солевой и V<sub>п</sub> – полимерной фаз) отличалось от исходного вследствие частичной растворимости полимера в водно-солевой фазе. Затем отделяли полимерную фазу и анализировали раствор на содержание аминокислоты. Концентрацию метионина в водной фазе находили методом УФспектроскопии на спектрофотометре (Shima-dzu, Япония) по предварительно установленным спектральным максимумам светопоглощения аминокислоты в насыщенном водно-солевом растворе ( $\lambda_{xap}$ =209 нм). Коэффициент распределения (D) и степень извлечения (R, %) Меt вычисляли по известным уравнениям [5,8].

ИК спектры регистрировали в диапазоне частот 4000-500 см<sup>-1</sup> на ИК- спектрометре Bruker Vertex 70 с Фурье преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракцию Met из водно-солевых растворов проводили при разных соотношениях объемов фаз, изменяющихся в интервале 10:1 - 10:5, с полимерами, различающимися величиной M<sub>n</sub>. Установлено, что оптимальным соотношением фаз с учетом степени извлечения R аминокислоты как в системах с ПВП, так и с ПВК является соотношение 10:4 для обоих высаливателей. Увеличение соотношения более 10:4 не приводит к улучшению экстракционных параметров. Сравнение данных для систем с ПВП и ПВК при оптимальном соотношении фаз свидетельствует, что максимальные экстракционные характеристики наблюдаются при экстракции Меt в присутствии ПВК (табл.1). Следует отметить, что ПВК, в отличие от ПВП, характеризуется стереорегулярной синдиотактической структурой и его гетероцикл имеет форму кресла [7]. Это, видимо, позволяет большему числу функциональных групп ПВК участвовать в комплексообразовании с Met, что и проявляется в более высоких экстракционных характеристиках.

Из данных зависимости максимумов светопоглощения смесей от концентрации аминокислоты (рисунок) следует, что наиболее прочные комплексы в системах ПВП-Меt и ПВК-Меt образуются при концентрации метионина 2,4·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>.
#### Таблица 1

Коэффициенты распределения (D) и степень извлечения (R) метионина при экстракции с ПВП и ПВК (соотношение фаз 10:4)

*Table 1.* The distribution coefficients (D) and the extraction degree (R) of methionine at the extraction with

| <b>PVP and PVK</b> (phase ratio is 10:4) |                          |         |                   |                                 |      |  |  |  |  |  |  |
|--|--------------------------|---------|-------------------|---------------------------------|------|--|--|--|--|--|--|
| N⁰                                       | Молек.                   |         | Высаливатель      |                                 |      |  |  |  |  |  |  |
| п/п                                      | масса,                   | (NH     | $_{4})_{2}SO_{4}$ | Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> |      |  |  |  |  |  |  |
|  | $M_{\eta} \cdot 10^{-3}$ | D       | R, %              | D                               | R, % |  |  |  |  |  |  |
|  | поли-                    | -N-вини | лпирроли          | дон                             |      |  |  |  |  |  |  |
| 1  | 10                       | 9,5     | 51,2              | 5,0                             | 42,4 |  |  |  |  |  |  |
| 2  | 18                       | 7,4     | 45,2              | 4,1                             | 37,4 |  |  |  |  |  |  |
| 3  | 26                       | 5,6     | 38,4              | 3,0                             | 30,3 |  |  |  |  |  |  |
| 4  | 52                       | 2,4     | 21,3              | 1,4                             | 17,3 |  |  |  |  |  |  |
| 5  | 70                       | 1,5     | 14,4              | 0,9                             | 11,3 |  |  |  |  |  |  |
| 6  | 94                       | 0,9     | 9,4               | 0,6                             | 8,3  |  |  |  |  |  |  |
|  | поли-                    | N-вини, | пкапролан         | стам                            |      |  |  |  |  |  |  |
| 7  | 12                       | 60,4    | 87,4              | 22,7                            | 76,8 |  |  |  |  |  |  |
| 8  | 18                       | 47,5    | 84,6              | 19,1                            | 73,6 |  |  |  |  |  |  |
| 9  | 32                       | 36,3    | 80,1              | 16,1                            | 69,3 |  |  |  |  |  |  |
| 10                                       | 50                       | 29,5    | 76,3              | 13,3                            | 64,6 |  |  |  |  |  |  |



Рис. Зависимость спектральных максимумов светопоглощения от концентрации аминокислоты в системах ПВП – метионин (1) и ПВК – метионин (2)

Fig. Spectral maxima dependence of light absorption on the amino acid concentration in the system PVP – methionine (1) and PVK – methionine (2)

Значения рН в экстракционных системах позволяют сделать заключение о преимущественном содержании в них различных форм Met. При этом следует учитывать [9], что аминокислоты в кислой среде имеют полностью недиссоциированную карбоксильную группу и протонированную аминогруппу, а в щелочной – карбоксильную группу в виде карбоксилат-аниона и аминогруппу в виде свободного основания. С учетом этого, в случае применения высаливателя Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> в системе с pH 9,7±0,3 до и после экстракции в Меt присутствуют функциональные группы в виде –СООи – NH<sub>2</sub>. В связи с этим, предполагается, что происходит взаимодействие поляризованной >C=O группы цикла полимера с NH<sub>2</sub>-группой метионина посредством образования водородной связи при участии молекул воды. Последняя, как показано в [7], способна к формированию мостиковых водородных связей. Использование в системе высаливателя (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, имеющего pH 4,2±0,3, указывает на наличие в Met недиссоциированной СООН и протонированной <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>-групп. В этом случае имеет место взаимодействие с участием поляризованной >С=О группы цикла полимера и четвертичного атома азота. Биполярная внутренняя соль, согласно [10], может находиться в широком диапазоне pH с максимальным содержанием рН~6. Не исключается также взаимодействие поляризованной >C=O группы цикла полимера с биполярными ионами, а также с недиссоциированной аминокислотой. Наряду с образованием водородных связей, возможны диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия, а также гидрофобные взаимодействия метиленовых групп основной цепи полимера и бокового заместителя с соответствующими фрагментами молекулы метионина [11].

Полученные данные ИК-спектроскопии подтверждают характер взаимодействия веществ в системе «полимер-метионин». При их рассмотрении учитывались полученные ранее результаты об отнесении полос поглощения в ИК спектрах водных растворов ПВП и ПВК [4,7,12].

Комплексообразование полимеров с аминокислотами в водной среде, как установлено ранее [4,7], происходит в результате формирования водородных связей между >С=О группами циклов ПВП, ПВК и группами СООН, СОО<sup>-</sup> и <sup>+</sup>NH<sub>3</sub> аминокислоты при участии молекул воды. В случае ПВК велика роль взаимодействия поляризованных молекул воды, которые могут находиться в виде цепочечных мостиковых ассоциатов [7,13]. На участие в образовании водородных связей между >С=О группой бокового заместителя полимера с Мет в воде указывают ИК спектры. Так, например, в системе ПВК-метионин-вода наблюдается смещение полосы валентных колебаний v<sub>C=0</sub> лактамного цикла полимера вблизи 1627 см<sup>-1</sup> в отличие от v<sub>C=0</sub> для ПВК-вода, которая проявляется при 1610 см<sup>-1</sup>. Полосы, характеризующие валентные колебания амидной >С=О цикла системы ПВП – метионин – вода и ПВП – вода, имеют, соответственно, значения 1635 и 1620 см<sup>-1</sup>. В ИК спектрах смесей присутствуют также полосы поглощения, отвечающие v<sub>C=0</sub> ионизированных групп (COO<sup>-</sup>) в области 1573 см<sup>-1</sup> [14]. Считается [7], что комплексообразование с участием атома азота циклов полимеров маловероятно в связи с проявлением стерического фактора со стороны основной цепи.

Как установлено (табл. 1), величина молекулярной массы полимеров оказывает существенное влияние на количественные характеристики экстракции. Найдено, что с увеличением молекулярной массы значения D и R уменьшаются. Скорость расслаивания системы «водорастворимый полимер – водно-солевой раствор» также зависит от молекулярной массы экстрагента: с повышением  $M_{\eta}$  уменьшается количество полимера, необходимое для образования гетерогенной системы. Эти данные находятся в соответствии с ранее выполненными нами исследованиями [4,6,8].

Изучение влияния температуры в интервале 10–30 °С на количественные характеристики экстракции (R, D) аминокислоты проводилось при соотношении фаз 10:4 в присутствии сульфата аммония. При использовании полимеров с наименьшими и близкими значениями молекулярных масс ПВП ( $10\cdot10^3$ ) и ПВК ( $12\cdot10^3$ ) установлено, что температура в исследуемом интервале не оказывает значительного влияния на экстракционные параметры (табл. 2). Однако, с увеличением температуры наблюдается незначительное уменьшение R и D, что объясняется разрушением ассоциатов, образующихся между молекулами полимера и аминокислоты в процессе экстракции.

Таблица 2

Влияние температуры на экстракционные параметры метионина

 Table 2. Effect of temperature on the extraction parameters of methionine

| № | Полимер (М <sub>η</sub> ) | T, ℃ | D    | R, % |
|---|---------------------------|------|------|------|
| 1 |                           | 10   | 10,2 | 53,4 |
| 2 | ПВП (10·10 <sup>3</sup> ) | 20   | 9,5  | 51,2 |
| 3 |                           | 30   | 8,7  | 48,9 |
| 4 |                           | 10   | 61,7 | 89,1 |
| 5 | ПВК (12·10 <sup>3</sup> ) | 20   | 60,4 | 87,4 |
| 6 |                           | 30   | 58,4 | 84,6 |

Таким образом, изучение влияния особенностей строения циклических поли-N-виниламидов и таких параметров, как соотношение водной и полимерных фаз, pH, температуры и величины молекулярной массы полимеров позволило определить оптимальные условия экстракционного извлечения метионина.

#### выводы

В результате изучения экстракции метионина в водно-солевых растворах с поли-N-винилпирролидоном и поли-N-винилкапролактамом, различающихся величинами молекулярной массы, установлены оптимальные условия выделения аминокислоты: максимальная степень извлечения достигает 87% при концентрации метионина в насыщенном растворе сульфата аммония 2,4·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, концентрации ПВК 0,12 г/см<sup>3</sup> с молекулярной массой полимера 12·10<sup>3</sup> и соотношением объемов фаз 10:4. Показано, что величина молекулярной массы ( $M_{\eta}$ ) полимеров в интервале  $10 \cdot 10^3 - 94 \cdot 10^3$  для ПВП и  $12 \cdot 10^3 - 50 \cdot 10^3$  для ПВК оказывает существенное влияние на количественные характеристики экстракции.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 1296.

#### ЛИТЕРАТУРЫ

- Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Нифталиев С.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 12. С. 83 – 86; Mokshina N.Ya., Pakhomova O.A., Niftaliev S.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 12. С. 83-86 (in Russian).
- Мокшина Н.Я., Ерина О.В., Пахомова О.А., Шаталов Г.В. 2361202 (2008) // Б.И. 2009. № 19; Mokshina N.Ya., Erina O.V., Pakhomova O.A., Shatalov G.V. 2361202 (2008) // В.І. 2009. N 19.
- Нифантьев Т.И., Шкинёв В.М., Заварзина А.Г., Дёмин В.В. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 10. С. 1030 – 1032.
   Nifantieva T.I., Shkinyov V.M., Zavarzina A.G., Dyomin V.V. // Zhurn. Analyt. Khimii. 2000. V. 55. N 10. P. 1030-
- 1032 (in Russian).
   Мокшина Н.Я. Экстракция и определение ароматических α-аминокислот и водорастворимых витаминов закономерности и новые аналитические решения Дисс...д.х.н. Воронеж, ВГТА. 2007. 330 с.;
   Mokshina N.Ya. Doctor dissertation on chemical science. Voronezh: Vorovezh State Tekh. Acad. 2007. 330 p. (in Russian).
   Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Зыков А.В., Быков-
- 5. Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Зыков А.В., Быковский Д.В., Шаталов Г.В. // ЖФХ. 2011. Т.85. №11. С. 2142 – 2146;

Korenman Ya.I., Mokshina N.Ya., Zykov A.V., Bykovskiy D.V., Shatalov G.V. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2011. V. 85. N 11. P. 2142-2146 (in Russian).

 Быковский Д.В., Шаталов Г.В., Мокшина Н.Я. // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2009. №2. С. 7 – 10; Bykovskiy D.V., Shatalov G.V., Mokshina N.Ya. // Vest-

nik VGU. Ser. Khiniya, Biologiya, Farmatsiya. 2009. N 2. P. 7-10 (in Russian).

- Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-Nвиниламиды. М.: Наука. 1998. 254 с.;
   Kirsh Yu.E. Poly-N-vynilpirrolidone and other poly-Nvynilamides. M.: Nauka. 1998. 254 р. (in Russian).
- Шляхина Ю.В., Мокшина Н.Я., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф., Шаталов Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т.49. Вып. 6. С. 20 22;
   Shlyakhina Yu.V., Mokshina N.Ya., Khokhlov V.Yu., Selemenev V.F., Shatalov G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 6. P. 20-22 (in Russian).
- Шабаров Ю.С. Органическая химия. 4-е издание, стереотипное. М.: Химия. 2002. 848 с.;
   Shabarov Yu.S. Organic Chemistry. М.: Khimiya. 2002. 848 p. (in Russian).
- Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа. 1990. 751 с.;
   Neilerd O.Y. Opraid Charity M. V. elsen Shield

**Neyiland O.Ya.** Organic Chemistry. M.: Vysshaya Shkola. 1990. 751 p. (in Russian).

11. Шкинев В.М., Мокшина Н.Я., Хохлов В.Ю., Спиваков Б.Я. // Докл. акад. наук. 2013. Т. 448. № 4. С. 427-429;

Shkinev V.M., Mokshina N.Ya. Khokhlov V.Yu. Spivakov B.Ya. // DAN. 2013. V. 448. N 4. P. 427-429 (in Russian).

 Чурилина Е.В., Шаталов Г.В. Полимеры на основе Nвинилкапролактама. Воронеж: Воронеж гос. технол. акад. 2011. 171 с.; **Churilina E.V., Shatalov G.V.** Polymers on the bases of Nvynilcaprolatam. Voronezh: Vorovezh State Tekh. Acad. 2011. 171 p. (in Russian).

- Ануфриева Е.В. Краковяк М.Г. // Высокомол. соед. Серия А. 1987. Т.29. № 2. С. 211-221; Anufrieva E.V., Krakovyak M.G. // Vysokomolek. Soed. Ser A. 1987. V. 29. N 2. P. 211-221 (in Russian).
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ. 1963. 590 с.;
   Bellami L. Infrared spectra of complex molecules. M.: IL. 1963. 590 p. (in Russian).

Кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов

УДК 669.243.824

## М.В. Васеха, Н.М. Путинцев, Д.А. Теслюк, Ю.А. Селькина

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕПТИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗИСТОГО КЕКА – ОТХОДА МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

(Мурманский государственный технический университет) e-mail: Vasyoha@rambler.ru; PutintsevNM@mstu.edu.ru; teslyuk88@bk.ru; yuliyabez@bk.ru

Дано объяснение механизма пептизации пульпы гидроксида железа(III), предложено объяснение причин, по которым обработка пептизатором позволяет снять кинетический барьер и сделать возможным процесс конверсии железистого кека медноникелевого производства при безавтоклавных условиях.

Ключевые слова: железистый кек, пептизация, кинетический барьер, термический анализ

Ранее нами была разработана безавтоклавная сульфитная технология конверсии железистого кека с использованием в качестве восстановителя сульфита натрия - побочного продукта щелочной утилизации отходящего сернистого газа [1]. Достичь восстановления железистого кека при безавтоклавных условиях удалось лишь после его предварительной пептизации. В качестве пептизаторов были опробованы хлорид натрия [2] и хлорид железа (III) [3]. Наибольшей эффективностью обладает FeCl<sub>3</sub>. При пептизации происходит разрушение структуры коагеля гидроксида железа (III), его разжижение с образованием лиозоля. Дополнительная фильтрация пептизированного железистого кека позволяет дополнительно возвратить в производственный цикл от 20 до 40% соосажденных цветных металлов. Другим следствием пептизации является снятие кинетического барьера, в результате чего становится возможной реализация процесса восстановления аморфного осадка сульфитом натрия или сернистым газом.

Явление пептизации и его механизм описаны в литературе достаточно подробно, однако для применения данного явления в различных технологических процессах, где образуются студенистые осадки или высокодисперсные суспензии необходимо научиться точно определять полноту пептизации и устанавливать количественное соотношение пептизатора и осаждаемого коагеля.

В настоящей работе посредством синхронного термического анализа дано объяснение причин, по которым обработка пептизатором позволяет снять кинетический барьер и сделать возможным процесс конверсии железистого кека медно-никелевого производства при безавтоклавных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для эксперимента был взят первичный железистый кек, отобранный в цехе электролиза никеля "ЦЭН-1" комбината Североникель ОАО "Кольская горно-металлургическая компания". Пептизация основного компонента железистого кека Fe(OH)<sub>3</sub> проводилась посредством его обработки насыщенным раствором хлорида железа(III) при постоянном перемешивании. Раствор пептизатора – хлорида железа (III) готовился из соли FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O с добавлением соляной кислоты для подавления гидролиза. Пептизатор брали в количестве 3,3 – 3,5 мол. % FeCl<sub>3</sub> по отношению к мас-

се Fe(OH)<sub>3</sub> в железистом кеке. Именно при таком количественном соотношении компонентов начинается восстановление и последующее растворение гидроксида железа (III) при обработке лиозоля раствором сульфита натрия [1]. Затем образцы – подвергнутый пептизации и образец железистого кека, не обработанный пептизатором – высушивались в эксикаторе над концентрированной серной кислотой в течение одной недели. Сухие остатки подвергались синхронному термическому анализу на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в атмосфере аргона в температурном диапазоне 30 – 400 °C в тигле из оксида алюминия. С изучаемых сухих остатков также снимались рентгенограммы на рентгеновском дифрактометре Дрон-2 и ИКспектрограммы на спектрофотометре Specol M-80. Затем образцы прокаливались при 400 °C, из них получались оксидные порошки, с которыми проводился гранулометрический анализ на аналитической рассеивающей машине Retsch AS 200 basick с набором сит 20 – 100 мкм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термического анализа показали, что при нагревании сухие остатки железистого кека ведут себя по-разному. Образец, который не обрабатывался пептизатором (лиозоль гидроксида железа(III)) в термогравиметрических измерениях (ТГ) проявляет двухступенчатый переход. Обе ступени соответствуют удалению воды – эндоэффекты на кривой ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) при 263,8 и 324,5 °C (рис. 1). Суммарная потеря массы при этом составляет 9,2 %.



Рис. 1. Синхронный термический анализ сухого остатка, полученного при высушивании железистого кека (атмосфера аргона) Fig. 1. Simultaneous thermal analysis of dry residue obtained under drying ferrous cake (argon medium)

Образец, обработанный пептизатором на ТГ-кривой дает одноступенчатый переход (рис. 2). Кроме того, наблюдается снижение температуры, при которой удаляется вода, до 246,3 °C по сравнению с температурой полного обезвоживания высушенного коагеля.





Fig. 2. Simultaneous thermal analysis of dry residue obtained by drying ferrous cake treated with peptizator (argon medium)

Различный характер ТГ кривых свидетельствует о различном типе связи воды в структуре исследуемого остатка.

ИК спектры обоих образцов в области 3800-500 см<sup>-1</sup> практически идентичны и представляют собой полосы поглощения, характерные для гематита ~900 см<sup>-1</sup>. Наличие хорошо выраженных полос поглощения на ИК-спектрограммах образцов при 3400 и 1630 см<sup>-1</sup>, характерных для воды кристаллизационного типа, свидетельствует о том, что при высушивании оба образца железистого кека формируют кристаллогидраты. Наблюдаемым различием являются полосы поглощения при 800 см<sup>-1</sup> в спектре образца, не подвергшегося пептизации.



3800 3600 3400 3200 3000 2800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 Рис. 3. ИК спектры образцов гематита: 1 – полученного из лиозоля, 2 – из феррогеля (образцы готовились прессованием таблеток с КВг)

Fig. 3. IR spectra of hematite. 1 - obtained from liozole, 2 - obtained from ferro gel (pills were preraperd by pressing with KBr)

Такие полосы образуются при наличии координационно-связанной воды, для удаление которой требуется более высокая температура.

Рентгенограммы изучаемых образцов, полученных при прокаливании до 400 °С, идентичны и свидетельствуют о том, что продуктом дегидратации как коагеля, так и лиозоля железистого кека является оксид железа (III) (рис. 4).



Однако, не смотря на одинаковый химический состав, исследуемые образцы после прокаливания имеют различную дисперсность (рис. 5).



Рис. 5. Гранулометрический состав порошка оксида железа (III), полученого при нагревании до 400 °C: а) коагеля железистого кека; б) лиозоля железистого кека

Fig. 5. Granulometric composition of the powder of iron oxide (III) obtained under heating to 400 °C: a) of koagel of ferrous cake; δ) of liozole of ferrous cake Такое различие является прямым влиянием пептизации, способствующей повышению дисперсности оксидного материала и, как следствие, положительному влиянию на кинетику различных химических процессов, в которые можно вовлечь лиозоль железистого кека.

Процесс пептизации оказывает положительное влияние на кинетику растворения гидроксида железа(III) по двум причинам. Первая заключается в разрушении устойчивой гидратной оболочки вокруг агрегатов Fe(OH)3, которая создает диффузионный барьер из координационносвязанных молекул воды, препятствующий проникновению реагентов, способных перевести Fe(III) в растворенное состояние, например, соединений сульфитного ряда – диоксида серы, различных сульфитов и пиросульфитов. Второй причиной является раздробление слипшихся агрегатов Fe(OH)<sub>3</sub> за счет мицеллообразования при переходе феррогеля железистого кека в состояние лиозоля. Исчезновение второго пика на ДСКкривой является признаком полноты пептизации. Пептизатор не влияет на химическую природу железогидратного соединения, но его влияние заметно сказывается на дисперсности твердой фазы, выделяемой в результате дегидратации.

#### выводы

Управление процессом пептизации гидроксида железа(III) открывает возможности для создания безавтоклавной технологии конверсии железистого кека, основанной на использовании различных восстановителей, а также позволяет повысить возврат в технологический процесс соосажденных цветных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-31411 мол а).

## ЛИТЕРАТУРА

- Мотов Д.Л., Bacëxa M.B. Железистый кек и проблемы его утилизации. Апатиты: Изд. Кольского Научного Центра РАН. 2007. 51 с.;
   Motov D.L., Vasyokha M.V. Ferrous cake and problems of its utilization. Apatity: KNTs Ross. Akad. Nauk. 2007. 51 p. (in Russian).
- 2. Васёха М.В. Патент РФ № 2233894. 2004.
- Vasyokha M.V. RF Patent N 2233894. 2004 (in Russian).
   Notob Д.Л. Патент РФ № 2258088. 2005.
  - Motov D.L. RF Patent N 2258088. 2005. (in Russian).

T 57 (7)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 546.722.461.2

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА (II)

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

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, дифференциального термического анализа с одновременной регистрацией выделившихся газообразных продуктов с помощью ИК- и масс-спектроскопии изучен процесс механохимического синтеза и термического разложения FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O в окислительной, инертной и восстановительной среде.

Ключевые слова: механохимический синтез, оксалат железа(II), оксиды железа, термическое разложение

#### ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсное железо и его оксиды широко используются в различных отраслях химической промышленности в качестве магнитных материалов, катализаторов, адсорбентов, армирующих активных добавок и т.д. [1-3]. С точки зрения эффективного использования высокодисперсных порошков, в химической промышленности они должны обладать определенными физикохимическими свойствами. Так, сырье для производства катализаторов не должно содержать в составе вредных примесей, обладать высокой дисперсностью и высокой удельной поверхностью.

Для синтеза высокодисперсных порошков перспективными соединениями являются оксалаты железа, так как имеют низкую температуру разложения (<300°С). Оксалаты железа получают, в основном, методами осаждения, к основным недостаткам которых относятся большое количество сточных вод и газовых выбросов. В настоящее время большой интерес у исследователей вызывает метод механохимического синтеза (МХС) с использованием в качестве сырья металлических порошков, что позволяет избежать загрязнения синтезируемого продукта, сократить число энергоемких стадий, провести совмещение стадий, обеспечить высокую экономичность технологического процесса. Применение метода МХС позволяет обойтись без растворителей или использовать их в минимальном количестве, что существенно упрощает экологические проблемы химических производств [4-6]. Анализ литературных источников показывает, что данные по использованию метода МХС для получения оксалатов весьма ограничены [7-9], кроме того, имеющиеся в литературе работы посвящены, в основном, исследованию термического разложения оксалатов в окислительной среде [10-12].

Целью настоящей работы является изучение возможности механохимического синтеза оксалата железа(II) и исследование процессов его термического разложения в окислительной, инертной и восстановительной атмосфере для получения высокодисперсных порошков.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МХС оксалата железа проводили путем совместной механической активации (МА) порошка металлического железа с размером частиц до 630 мкм и растворов щавелевой кислоты с концентрацией 5-30%, которые готовили путем растворения щавелевой кислоты в воде при температуре 60°С. МА проводили в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 с частотой колебаний 930 мин<sup>-1</sup> и достигаемом ускорении 3g. Порошок металлического железа и растворы щавелевой кислоты загружали в реактор мельницы и активировали в воздушном термостате при температуре 60°С в течение 30 мин. Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М с использованием Си<sub>ка</sub>-излучения. Термогравимет-

рический анализ выполнен на приборе синхронного термического анализа STA 449C Jupiter (скорость нагрева 5° в мин) совмещенного с ИК-Фурье спектрометром Bruker Optics и анализом газообразных продуктов на масс-спектрометре QMS – 403C Aëolos фирмы Netzch. ИК-спектроскопические данные твердых образцов в области 400-4000 см<sup>-1</sup> получены на спектрометре SPECORD M-80. Площадь поверхности измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Определение размеров вторичных частиц осуществлялось на лазерном анализаторе Analysette-22

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа рентгенограмм образцов, полученных после МА железа с растворами щавелевой кислоты в течение 30 мин, установлено, что при использовании растворов кислот концентрацией 5, 10, 15 и 20 % полного окисления фазы металлического железа не происходит. Увеличение концентрации кислоты до 25% приводит к полному исчезновению характерных рефлексов фазы железа и образованию мелкодисперсного оксалата железа FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O с размером частиц до 18 мкм (рис. 1а).



Рис. 1. Результаты седиментационного анализа: а - исходного оксалата железа(II), б - оксалата железа(II), прокаленного в среде воздуха при 300°С, в - оксалата железа(II), прокаленного в среде воздуха при 400°С, г - оксалата железа(II), прокаленного в среде аргона при 400°С, д - оксалата железа(II), прокаленного в среде водорода при 400°С

Fig. 1. Sedimentation analysis results: a - initial of iron oxalate(II),  $\delta$  - iron oxalate (II) annealed in air at 300°C, B- iron oxalate(II) annealed in air at 400°C,  $\Gamma$  - iron oxalate(II) annealed in argon at 400°C,  $\pi$  - iron oxalate(II) annealed in hydrogen at 400°C

Анализ ИК спектра, полученного  $FeC_2O_4$ :2H<sub>2</sub>O, позволяет сделать вывод, что состояние  $C_2O_4$ -групп в соединении близко к состоянию хелатных (бидентатно-связанных) оксалатогрупп. В частности, в ИК спектре непрокаленного образца обнаруживается полоса поглощения с частотой 1633 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям двойных связей C=O. Кроме того, на ИК спектрах присутствуют полосы поглощения в интервале частот 1360 – 1317 см<sup>-1</sup>, характеризующие валентные антисимметричные и симметричные колебания одинарных связей С–O. К деформационным колебаниям C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-групп могут быть отнесены довольно интенсивные полосы в области 1009 – 821 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения в интервале 531 – 492 см<sup>-1</sup> связаны, преимущественно, с колебаниями Fe–O(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Прокаливание образцов на воздухе при температуре 240 °C в течение 1 часа приводит к полному разложению оксалата железа и образованию оксида γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по реакции:

$$2FeC_2O_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t, 0.5O_2} \rightarrow \gamma - Fe_2O_3 + 2CO + 2CO_2 + 4H_2O$$
(1)

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что при увеличении температуры прокаливания размер областей когерентного рассеяния образовавшихся оксидов изменяется в диапазоне от 120 – 271 Å в интервале температур от 240 – 400°С, удельная поверхность при этом уменьшается со 120 до 70 м<sup>2</sup>/г, а максимальный размер вторичных частиц увеличивается с 15 до 28 мкм (рис.16,в). Одновременно с этим, происходит перекристаллизация  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При прокаливании полученного оксалата на воздухе ИК спектры достаточно сильно изменяются. Однако, даже при температуре 400°С, на них присутствует характерная полоса поглощения с частотой 1633 см<sup>-1</sup>, характеризующая валентные колебания карбонат-ионов. Кроме того, также присутствует характерная полоса поглощения с частотой 3438 см<sup>-1</sup>, характеризующая наличие ОН<sup>-</sup>-групп.



Рис. 2. Результаты синхронного термического анализа оксалата железа(II), проведенного в среде кислорода
Fig. 2. Results of simultaneous thermal analysis of iron oxalate (II) conducted in oxygen

Процесс прокаливания FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O в окислительной атмосфере кислорода сопровождается 4-мя тепловыми эффектами (рис. 2). Первый

– эндотермический эффект, лежащий в области температур 30-70°С, вызван удалением влаги. Совмещенные второй и третий тепловые эндо- и экзотермические эффекты, лежащие в интервалах температур 155-210 °С и 210-300°С, соответственно, обусловлены разложением FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и окислением CO до CO<sub>2</sub>. Четвертый экзотермический эффект, лежащий в области температур 365-420°С, вызван полиморфным переходом маггемита в гематит.

Для определения качественного состава газообразных продуктов реакции использовались методы ИК и масс-спектроскопии. Анализ данных ИК-спектроскопии газообразных продуктов в процессе прокаливания в атмосфере кислорода показывает, что наиболее интенсивное их выделение наблюдается в интервале температур 150 -300°С. В составе выделившихся газов обнаружены диоксид углерода и вода. Для более детального изучения газообразных продуктов использовался метод масс-спектроскопии. Как показано на рис.3, однозначно видны кривые, указывающие на выделение воды в интервале температур 30 - 70°С и 150 – 225°С. В интервале температур 175 – 285°С наблюдается выделение СО2. В газовой фазе не был зафиксирован СО, очевидно, в процессе прокаливания образовавшийся монооксид углерода очень быстро окисляется кислородом воздуха до диоксида углерода.





Fig. 3. Mass - spectra of decomposition products of iron oxalate (II) in a course of its thermolysis in oxygen. Mass- numbers characterizing the substances: a.m.u. =  $18 - H_2O$ , a.m.u.= $44 - CO_2$ 

Проведение процесса прокаливания в инертной атмосфере, не содержащей кислорода (в данном случае – в аргоне), приводит к разложению оксалата железа до мелкодисперсного вюстита (максимальный размер частиц до 30 мкм (рис.1г)) по реакции:

 $FeC_2O_4$ ·2H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{Ar,t}$  FeO+CO+CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O (2) Наряду с данной реакцией, возможно протекание и параллельных реакций

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2,$$
 (3)

$$2CO \to CO_2 + C, \tag{4}$$

 $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} \tag{5}$ 

Анализ дериватограммы показывает, что отжиг в среде аргона сопровождается потерями массы на 50%, которые изменяются в двух температурных интервалах: 150 - 200°С и 200 - 420°С (рис.4). Кроме того, процесс прокаливания сопровождается 4 тепловыми эффектами. Первый – эндотермический тепловой эффект, лежащий в области температур 25-70°С, обусловлен удалением физически адсорбируемых молекул воды. Второй - эндотермический тепловой эффект, лежащий в области температур 150-200°С, соответствует дегидратации и частичному разложению оксалата железа и сопровождается выделением газов с массовыми числами 18, 28, и 44, которые однозначно могут быть отнесены к Н<sub>2</sub>О, СО и СО<sub>2</sub> (рис.5). Третий, эндотермический эффект, лежащий в области температур 200 - 420°С, обусловлен удалением газов с массовыми числами 28 и 44, которые относятся к СО и СО2, что указывает на разложение FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> до FeO, который, в свою очередь, быстро окисляется за счет CO<sub>2</sub> до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Экзотермический эффект образования вюстита и его окисления до магнетита практически полностью перекрывается эндотермическим эффектом разложения оксалата железа, однако в области температур 415-420°С можно различить небольшой экзотермический эффект, который свидетельствует о протекании данных процессов.



Рис. 4. Результаты синхронного термического анализа оксалата железа(II), проведенного в среде аргона
Fig. 4. Results simultaneous thermal analysis of iron oxalate (II)

carried out in argon

Анализ ИК спектров газообразных продуктов разложения оксалата железа (II) в инертной среде свидетельствует о том, что в газовой фазе при температурах 20-200°С находится преимущественно вода, в температурном интервале 200-250 С – преимущественно СО<sub>2</sub>, однако на масс-спектрах четко обнаруживается СО (рис. 5). Очевидно, что монооксид углерода быстро окисляется либо непосредственно в дериватографе, либо в ИК-спектрометре, где во избежание конденсации паров температура составляет 200°С.



Рис. 5. Масс - спектры продуктов разложения оксалата железа(II), снятые в процессе его термолиза в среде аргона. Массовые числа, характеризующие вещества: а.е.м.=18 – H<sub>2</sub>O, а.е.м.=28 – CO, а.е.м.=44 – CO<sub>2</sub>

Fig. 5. Mass - spectra of the products of decomposition of iron oxalate (II) in a course of its thermolysis in argon. Mass numbers characterizing the substance: a.m.u. =  $18 - H_2O$ , a.m.u.=28 - CO, a.m.u.= $44 - CO_2$ 

С помощью обработки данных рентгеновского анализа установлено, что размер областей когерентного рассеяния магнетита, образовавшегося в результате прокаливания оксалата железа при 400°С в инертной среде аргона, составил 273 Å, максимальная величина агрегатов и удельная поверхность равны 28 мкм и 25 м<sup>2</sup>/г.

Анализ данных рентгенофазового анализа показывает, что при термическом разложении оксалата железа (II) в восстановительной среде водорода при температуре 400°С происходит образование мелкокристаллического порошка железа, на поверхности которого формируется карбид железа (реакции 6-11). Установлено, что размер областей когерентного рассеяния железа составляет 197 Å, удельная поверхность 20 м<sup>2</sup>/г, а максимальная величина вторичных частиц не превышает 18 мкм (рис. 1д). Следует отметить, что на рентгенограмме полученного образца присутствуют характерные рефлексы карбида железа Fe<sub>2</sub>C. Очевидно, в данном случае происходит разложение оксалата железа до оксидов, которые в дальнейшем восстанавливаются водородом и карбидизируются по реакциям:

 $FeO + H_2 \xrightarrow{t} Fe + H_2O$  (6)

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \xrightarrow{l} 3Fe + 4H_2O$$
 (7)

$$2\text{FeO} + 4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \xrightarrow{t} \text{Fe}_2\text{C} + 4\text{H}_2\text{O}$$
(8)

$$2\text{FeO} + 3\text{H}_2 + \text{CO} \xrightarrow{t} \text{Fe}_2\text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$$
(9)

$$\operatorname{Fe_3O_4} + 7\operatorname{H_2} + 1.5\operatorname{CO_2} \xrightarrow{\iota} 1.5\operatorname{Fe_2C} + 7\operatorname{H_2O}$$
 (10)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+11H<sub>2</sub>+1.5CO
$$\xrightarrow{t}$$
1.5Fe<sub>2</sub>C+5.5H<sub>2</sub>O (11)  
ВЫВОЛЫ

Таким образом, в работе впервые установлено, что в процессе МА порошка металлического железа с 25% раствором щавелевой кислоты и дальнейшей сушки при 100°С образуется оксалат железа FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Термолиз полученного оксалата железа в среде воздуха приводит к его разложению сначала до маггемита (у-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), который при дальнейшем увеличении температуры переходит в гематит (а -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При прокаливании  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  в инертной среде аргона происходит образование вюстита FeO, который диспропорционирует, вследствие протекания вторичных реакций, до магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Использование восстановительной среды водорода приводит к термолизу оксалата до мелкодисперсного металлического железа, на поверхности которого образуется карбид железа Fe<sub>2</sub>C.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания. Проект №1800.

## ЛИТЕРАТУРА

- Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 263 с.;
   Dzis'ko V.A. Fundamentals of catalyst preparation. Novosibirsk: Nauka. 1983.263 p. (in Russian).
- Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 9. С. 1435-1439;
   II'in А.А., II'in А.Р., Smirnov N.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2010. V. 83. N 9. P. 1435-1439 (in Russian).
- Швец Т.М., Кущевская Н.Ф., Максименко Т.С. Патент РФ № 2110366. 1998;
   Shvets Т.М., Kushchevskaya N.F. Maksimenko TS. RF Patent N 2110366. 1998 (in Russian).
- 4. 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;
  II'in A.A., Rumyantsev R.N., II'in A. P., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 103-107 (in Russian).
- Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 45-49; Il'in A.A., Rumyantsev R.N., Il'in A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 45-49 (in Russian).
- 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 Novosibirsk: Nauka. 1986. 306 p. (in Russian).
- Hermanek M., Zboril R. // Chemistry of Materials. 2008. N 20. P. 5284-5295.
- 8. **Rao V., Shashimohan A.L., Biswas A.B.** // J. Mater. Sci. 1974. N 9. P. 430-433.
- 9. Carles V., Alphonse P., Tailhades P., Rousset A. Thermochemica Acta. 1999. N 334. P. 107-113.
- Прибылов К.П., Мельниченко Г.А. // Журн. неорганич. химии. 1983. Т. 28. № 3. С. 790-793;

**Pribylov K.P., Mel'nichenko G.A.** // Zhurn. Neorg. Khimii.1983. V. 28. N 3. P. 790-793 (in Russian).

 Болдырев В.В., Невьянцев И.С., Михайлов Ю.И., Капретдинов Э.Ф. // Кинетика и катализ. 1970. Т. XI. Вып. 2. С. 367-373; **Boldyrev V.V., Nev'yantsev I.S., Mikhaiylov Yu.I., Kapretdinov E.F.** // Kinetika i kataliz. 1970. V. XI. N 2. P. 367-373 (in Russian).

 Никоненко Е.А., Маренкова И.Н. // Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 12. С. 2072-2075; Nikonenko E.A., Marenkova I.N. // Neorg. Materialy. 1985. V. 21. N 12. P. 2072-2075 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии неорганических веществ

УДК 669. 691.5(075.8)

## Осими Окил\*, И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров\*, А.Э. Бердиев

## АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АК12, ЛЕГИРОВАННОГО СУРЬМОЙ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

(\*Горно-металлургический институт Таджикистана, Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан) e-mail: berdiev75@mail.ru

Приведены результаты экспериментального исследования влияния сурьмы на анодное поведение сплава AK12 в среде электролита хлорида натрия. Показано, что добавки сурьмы в 3 раза уменьшают скорость коррозии исходного сплава AK12. С ростом концентрации хлорид-ионов в электролите NaCl потенциалы коррозии и питтингообразования смещаются в отрицательную область, скорость коррозии увеличивается.

Ключевые слова: сплав АК12, сурьма, потенциал свободной коррозии, электролит NaCl, скорость коррозии, потенциал питтингообразования

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое формообразование деталей машин и приборов чаще всего осуществляют в растворах нейтральных солей. Ниже приведены экспериментальные данные по анодному поведению сплава AK12, легированного сурьмой в различных областях анодных потенциалов.

Сплавы для исследования были получены в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-850°С с использованием силумина марки АК12 и металлической сурьмы марки СуМ1. Из полученных сплавов образцы диаметром 8 мм и длиной 140 мм отливали в графитовую изложницу. Нерабочая часть образцов покрывалась смолой (смесью 50 % канифоли и 50 % парафина). Перед погружением образца в электролит торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжиривали, травили в 10%-ном растворе NaOH, тщательно промывали в спирте и затем погружали в раствор для исследования. Температура электролита в ячейке поддерживалась постоянной -20°С с помощью термостата U-10 (погрешность ±

0.2°С). Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый.

Перед началом электрохимических измерений образцы выдерживались в растворе хлорида натрия до достижения стационарных потенциалов. Значения стационарных потенциалов устанавливаются на основании зависимостей потенциал (Е, В) – время (t, мин.). Потенциалы коррозии исследуемых сплавов устанавливаются в течение первого часа выдержки в растворе хлорида натрия. Более длительная выдержка (1-3 сут.) подтверждает установившееся значение стационарного потенциала сплавов.

Электрохимические исследования проводились на потенциостате ПИ-50.1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с с выходом на программатор ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4, в нейтральной среде. В нейтральных растворах, содержащих ионы хлора пассивная оксидная пленка на алюминии и его сплавах разрушается и протекает питтинговая коррозия. При достижении потенциала питтингообразования анодный процесс образования защитного оксида заменяется анодным процессом образования легкорастворимого соединения металла с активными анионом и гидроксидом алюминия [1]:

A1 = A1<sup>3+</sup> + 3e<sup>-</sup>;  
A1 + 3OH<sup>-</sup> = A1(OH)<sub>3</sub> + 3e<sup>-</sup>;  
A1+3C1<sup>-</sup> 
$$\rightarrow$$
 A1C1<sub>3</sub> + 3e<sup>-</sup>;

Образование этих соединений затрудняет доступ кислорода к поверхности электрода, а следовательно и пассивацию сплавов алюминия. Поэтому для прогнозирования коррозионного поведения алюминиевых сплавов, важное значение имеет степень пассивации, которую целесообразно определять тремя параметрами: силой тока в пассивном состоянии, величиной потенциала питтингообразования и протяженностью пассивной области, получаемых в результате построения потенциодинамических кривых [2-5].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор (Есв.кор. – потенциал свободной коррозии, или стационарный), до значения потенциала при котором происходит резкое возрастание плотности тока -2 А/м<sup>2</sup> (рис. 1, кр. I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала -0,600 В, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности образца (рис. 1, кр. II). Для удаления оксидной пленки с поверхности рабочего электрода образцы поляризовали в катодную область (кр. III) и обратно до достижения потенциала коррозии (без оксидной пленки) (кр. IV). Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис. 1, кр. V), при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации (Е<sub>нп</sub>).

Таким образом, на полученных потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии ( $E_{\text{корр}}$ ), потенциалы питтингообразования ( $E_{\text{п.о.}}$ ) и репассивации ( $E_{\text{реп}}$ ) плотность тока коррозии.

Расчет тока коррозии, как основного электрохимического показателя процесса коррозии, проводили по катодной кривой с учетом таффелевской наклонной  $b_{\kappa}$ =0.122 [4]. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии:

#### $K = i_{kopp} \cdot \kappa$ ,

где к – электрохимический эквивалент, среднее значение которого для алюминия составляет 0.335 г $\cdot$ A<sup>-1</sup>·r<sup>-1</sup>[4].





Fig. 1. Polarization curve (2 mV/s) of high-purity aluminum in a medium of 3% solution of NaCl



Рис. 2. Временная зависимость потенциалов свободной коррозии (-Е, В) сплава АК12 (1), содержащего сурьму, мас.%: 0.01(2), 0.05(3), 0.1(4), 0,5(5), 1,0(6) в среде электролита 0,03%(а), 0,3%(б) и 3% -ного (в) NaCl

Fig. 2. Time dependence of the free corrosion potentials (- E, V) of AK12 alloy (1) containing antimony wt . % 0.01 (2) 0.05 (3) 0.1 (4) 0.5 (5) 1.0 (6) in an electrolyte of 0.03 % (a) 0.3 % (6) and 3% (B) of NaCl

В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная кривая алюминия марки A5N (99,999%Al) в среде электролита 3%-ного NaCl.

Результаты электрохимических исследований сплава АК12, легированного сурьмой, представлены на рис. 2, 3 и в табл. 1, 2. Как видно из рис. 2, по мере разбавления электролита, т.е. снижения концентрации хлорид-ионов, потенциал свободной коррозии смещается в область положительных значений. Наиболее резкое смещение потенциала наблюдается в первые 5 минут от начала погружения. Стабилизация потенциала свободной коррозии наблюдается после 40-50 минут от начала погружения в раствор электролита, что свидетельствует о пассивации сплава и формировании защитной оксидной пленки на его поверхности.

При этом, если у нелегированного сплава стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 50 минут, то у легированных сплавов это происходит в два раза быстрее, в течение 25-30 мин, что свидетельствует об относительно высокой их пассивации под воздействием добавок сурьмы. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 0.03% NaCl потенциал коррозии нелегированного сплава составляет – 0.58 B, а у сплава, содержащего 1 мас.% сурьмы – 0.44 B.

#### Таблица 1

Изменение потенциалов питтингообразования и свободной коррозии сплава AK12, легированного сурьмой, от концентрации электролита NaCl *Table. 1.* Change in potentials of pitting formation and free corrosion of AK12 alloy doped with antimony as a function of NaCl electrolyte concentration

| Содержание      | - Е <sub>п.о.</sub> , В |       |       | е - Е <sub>п.о.</sub> , В - Е <sub>св.корр.</sub> , В |       |       | В |
|-----------------|-------------------------|-------|-------|---|-------|-------|---|
| сурьмы в сплаве | 0.03%                   | 0.3%  | 3%    | 0.03%   | 0.3%  | 3%    |   |
| АК12, мас.%     | NaCl                    | NaCl  | NaCl  | NaCl  | NaCl  | NaCl  |   |
| -               | 0.458                   | 0.544 | 0.650 | 0.580   | 0.640 | 0.715 |   |
| 0.01            | 0.436                   | 0.520 | 0.640 | 0.564   | 0.620 | 0.707 |   |
| 0.05            | 0.384                   | 0.500 | 0.620 | 0.515   | 0.610 | 0.670 |   |
| 0.10            | 0.353                   | 0.480 | 0.600 | 0.500   | 0.590 | 0.665 |   |
| 0.50            | 0.322                   | 0.460 | 0.595 | 0.480   | 0.570 | 0.644 |   |
| 1.0             | 0.318                   | 0.420 | 0.580 | 0.440   | 0.550 | 0.620 |   |

Исследовалось также влияние концентрации электролита NaCl на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов. Из табл. 1 видно, что с увеличением концентрации хлорид-ионов потенциалы коррозии и питтингообразования легированного сурьмой сплава AK12, уменьшаются, что указывает на снижение коррозионной стойкости сплавов под воздействием хлорид-ионов.

Добавки сурьмы почти в три раза снижают скорость коррозии исходного сплава АК12 независимо от концентрации электролита NaCl. Скорость коррозии сплавов с ростом концентрации хлорид-ионов увеличивается (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость скорости коррозии сплава AK12, легированного сурьмой от концентрации электролита NaCl

*Table 2.* The dependence of the corrosion rate of AK12 alloy doped antimony on concentration of NaCl electrolyte

| Содержание   | Скорость коррозии    |                                   |                      |                                   |                      |                                   |  |  |
|--------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|--|--|
| сурьмы в     | 0.03%                | NaCl                              | 0.3%                 | NaCl                              | 3% NaCl              |                                   |  |  |
| сплаве АК12, | i <sub>корр.</sub> , | K <sup>-</sup> 10 <sup>-3</sup> , | i <sub>корр.</sub> , | K <sup>-</sup> 10 <sup>-3</sup> , | i <sub>корр.</sub> , | K <sup>-</sup> 10 <sup>-3</sup> , |  |  |
| мас. %       | $A/M^2$              | г/м <sup>2</sup> ·ч               | $A/M^2$              | <i>г</i> /м <sup>2</sup> ·ч       | $A/M^2$              | г/м <sup>2</sup> ·ч               |  |  |
| -            | 0.025                | 8.37                              | 0.032                | 10.7                              | 0.038                | 12.7                              |  |  |
| 0.01         | 0.018                | 6.03                              | 0.019                | 6.36                              | 0.020                | 6.7                               |  |  |
| 0.05         | 0.014                | 4.69                              | 0.015                | 5.02                              | 0.016                | 5.36                              |  |  |
| 0.10         | 0.011                | 3.68                              | 0.013                | 4.35                              | 0.014                | 4.69                              |  |  |
| 0.50         | 0.010                | 3.35                              | 0.011                | 3.68                              | 0.013                | 4.35                              |  |  |
| 1.0          | 0.009                | 3.01                              | 0.010                | 3.35                              | 0.012                | 4.02                              |  |  |



Рис. 3. Анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) сплава AK12(1), содержащего сурьму, масс.%: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6) в среде электролита 3 %-ного NaCl при 298К

Fig. 3. Anodic polarization curves (2 mV/ s) of AK12 alloy (1) containing antimony, wt.% 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6) in an electrolyte medium of 3% NaCl solution at 298K

Уменьшение скорости коррозии сплава АК12, легированного сурьмой, объясняется снижением скорости процесса анодной коррозии сплавов с ростом концентрации легирующего компонента, что видно из анодных ветвей потенциодинамических кривых, т.е. кривые, относящиеся к легированным сплавам располагаются левее кривой исходного сплава (рис. 3).

#### выводы

С ростом концентрации сурьмы в сплаве АК12 потенциалы коррозии и питтингообразования смещаются в положительную область, а по мере роста концентрации хлорид-ионов в электролите NaCl – в отрицательную область. Сплавы, легированные сурьмой, характеризуются более низким значением скорости коррозии, чем исходный сплав AK12. Скорость коррозии сплавов с увеличением концентрации хлорид-ионов в электролите увеличиваются.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Тимонов А.М., Сысоева В.В., Беркман Е.А. // ЖПХ. 1980. № 1. С.231-233;
 Тітопоv А.М., Sysoeva V.V., Berkman E.A. //Zhurn.

Prikl. Khimii. 1980. N 1. P. 231-233 (in Russian).

Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.:Металлургия, 1986. 368 с.;

**Sinyavskiy V.S., Valkov V.D., Kalinin V.D.** Corrosion and protection of aluminum alloys. M.: Metallurgiya. 1986. 368 p. (in Russian).

- Борисова Н.В., Суров Э.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1 С. 65-68;
   Borisova N.V., Surov E.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 55. N 1. P. 65-68 (in Russian).
- Фрейман Л.И., Макаров В А., Брыськин Е.И. Потенциодинамические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. М.: Химия. 1972. 240 с.; Freiyman L.I., Makarov V.A., Bryskin E.I. Potentiodymanic methods for corrosion studies and electrochemical protection. M.: Khimiya. 1972. 240 p. (in Russian).

 Бердиев А.Э., Ганиев И.Н., Гулов С.С. Силумины, модифицированные элементами подгруппы германия и стронция. Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 152 с.; Berdiev A.E., Ganiev I.N., Gulov S.S. Silumins modified by elements of sub-group of germanium and strontium. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 152 p. (in Russian).

#### УДК 543.544-414+546.284-31+541.64:544.723.2

### А.С. Тимин, Е.В. Румянцев

## СОРБЕНТЫ БИЛИРУБИНА НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АМИНОГРУППАМИ И АЛЬБУМИНОМ

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

Золь-гель методом синтезированы органо-неорганические композиты на основе диоксида кремния с включением бычьего сывороточного альбумина (БСА). С использованием в качестве прекурсора 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) получен модифицированный аминогруппами силикагель, что позволило значительно увеличить его связывающую способность по отношению к БСА. Поверхностно-структурные характеристики синтезированных материалов определены методами электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Показано, что модифицированные материалы обладают высокой сорбционной способностью по сравнению с немодифицированным кремнеземом: введение БСА приводит к увеличению адсорбции в 2–3 раза.

Ключевые слова: билирубин, золь-гель метод, поверхностно-структурные характеристики, ИКспектроскопия, адсорбция, бычий сывороточный альбумин, 3-аминопропилтриметоксисилан

Получение нано- и мезопористых материалов из органосиликатов и алкоголятов металлов с использованием золь-гель технологии известно достаточно давно [1–3]. Золь-гель процесс является достаточно простым примером самоорганизации атомно-молекулярных систем. Регулируя условия золь-гель синтеза и используя различные типы прекурсоров, можно получить материалы любой морфологии: от органополимерного стекла до сферических наночастиц. Важным преимуществом золь-гель технологии является возможность придания новых физико-химических свойств материалу за счет введения (энтрапирования) специфичных модификаторов при сохранении исходной морфологии матрицы-носителя. Введение молекул модификаторов, непосредственно на стадии формирования неорганической полимерной матрицы, позволяет получить гель с активной фазой, равномерно распределенной по его внутренней поверхности. В настоящее время известны примеры успешного использования золь-гель технологии для энтрапирования различных биомолекул, клеточных структур и пр. в неорганические матрицы [4].

Использование в медицинской практике методов сорбционной детоксикации организма от вредных веществ делает актуальными структурный дизайн и направленное регулирование физико-химических характеристик различных сорбентов [5]. Например, в гемосорбции используются, как правило, нейтральные сорбенты: активированные угли, силикагели, алюмогели, нейтральные сополимеры [6]. Применение таких сорбентов является недостаточно эффективным из-за низкой селективности и невысокой сорбционной способности по отношению к ряду токсических веществ. Большинство из них являются микропористыми, вследствие чего они могут быть использованы только для удаления из биосред продуктов с небольшой молекулярной массой (креатинина, аминокислот, мочевой кислоты и пр.) [6]. Для удаления более крупных молекул данные типы сорбентов малоэффективны.

Настоящая работа посвящена синтезу биокомпозиционных материалов на основе кремнезема, модифицированного аминогруппами, с включением бычьего сывороточного альбумина (БСА), исследованию структурно-морфологических характеристик полученных материалов и их адсорбционной способности по отношению к билирубину – продукту окисления гема крови, являющимся гемолитическим ядом при высоких концентрациях [7].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Немодифицированный оксид кремния синтезировали по стандартной золь-гель методике [7]. В качестве прекурсора использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС) квалификации «ос.ч.» (ОАО «Экос-1»). Синтез проводили в реакционной смеси с мольным соотношением ТЭОС:Н<sub>2</sub>О = 1:4 в условиях постоянного перемешивания при комнатной температуре до образования золя (наблюдали визуально по помутнению реакционной смеси). В качестве катализатора использовали 5%ный водный раствор аммиака. Затем смесь оставляли примерно на 2 сут до завершения гидролиза и поликонденсации. Полученный порошок отфильтровывали, высушивали в вакууме при температуре 50 °С до постоянной массы.

Синтез биокомпозитов на основе SiO<sub>2</sub> и БСА проводили с таким же соотношением ТЭОС и воды в условиях, идентичных условиям получения немодифицированного SiO<sub>2</sub>. Использовали БСА (*M*= 64000) квалификации «х.ч.» («Агат-Мед»). БСА вводили на начальном этапе золь-гель процесса до полной гомогенизации раствора. Бы-

ли получены материалы с различным содержанием БСА (от 0.02 до 0.08 г на 1.33 – 1.5 г синтезированного материала).

Для синтеза аминомодифицированных силикагелей (АПТМС-модифицированные силикагели) с включением БСА использовали ТЭОС и 3аминопропилтриметоксисилан  $NH_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (АПТМС, «Sigma-Aldrich»). Катализатор – 5%-ый водный раствор аммиака. Синтез осуществлялся в реакционной смеси с мольным соотношением реагентов: ТЭОС:АПТМС:H<sub>2</sub>O = =1:0.25:4.75 в условиях постоянного перемешивания при комнатной температуре. БСА, как и в предыдущем синтезе, вводили на первой стадии в разных количественных соотношениях. Полученные материалы содержат разное количество БСА: от 0.08 до 0.12 г.

Электронно-микроскопические снимки порошков получали с помощью электронного микроскопа ЭВМ-100Л (ускоряющее напряжение 50 кВ, разрешающая способность 3 Å). Повышение контраста и выявление малых частиц проводили методом оттенения.

ИК спектры полученных материалов в таблетках КВг регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Avatar 360 FT-IRESP в частотном диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре.

Параметры пористой структуры и величины удельной поверхности материалов определяли методом низкотемпературной сорбции азота при – 195°С (анализатор Micromeritics ASAP 2020). Перед экспериментом образцы подвергались термической обработке в вакууме при 500°С в течение 8 ч. Удельная площадь поверхности была определена из уравнения BET (Brunauer–Emmett–Teller). По десорбционной ветви изотермы с использованием BJH (Barrett–Joyner–Halenda) модели было получено распределение пор по размерам. Величины удельной поверхности были рассчитаны по методу BET [8], суммарный объем пор и распределение их по размерам – по методу BJH [9].

Адсорбцию билирубина из водных растворов изучали с использованием электронной спектроскопии поглощения. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали в диапазоне длин волн 350-800 нм на спектрофотометре СФ-104 («Аквилон», Россия), управляемого с ПК при помощи программных комплексов «Spectr-1.1» и «UVWin 5.1.0». Исследования проводили в кварцевых кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 1 см. Исходные растворы пигмента готовили растворением навески пигмента в небольшом количестве раствора щелочи, а затем добавляли фосфатный буфер (рН 7.4). Концентрацию хромофора в растворах до и после добавления сорбента определяли по оптической плотности на максимуме поглощения при 438 нм. Молярный коэффициент экстинкции рассчитывался

из предварительно полученного калибровочного графика в рабочем диапазоне концентраций по закону Ламберта-Бугера-Бэра. Контакт раствора с сорбентом осуществляли в течение 1 ч при постоянном встряхивании. Количество сорбированного пигмента определяли по разнице его исходной и остаточной концентрации в растворе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические снимки синтезированных материалов показаны на рис. 1. Все частицы имеют сферическую форму. Размеры частиц, оцененные методом оттенения, лежат в пределах от 20 нм до 1 мкм. Наименьшими размерами характеризуется немодифицированный оксид кремния. Частицы материалов с высоким содержанием БСА образуют агрегаты (рис. 1б).





Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки (X38000) немодифицированного SiO<sub>2</sub> (а); снимки (X35000) SiO<sub>2</sub> с включением 0.02 г БСА (б)

Fig. 1. TEM images of the obtained materials of: (X38000) nonmodified silica (a), (X35000) BSA-modified silica with a content of BSA of 0.02 g (6)

В ИК спектре немодифицированного SiO<sub>2</sub> можно выделить следующие полосы 3470-3420, 1630, 1390, 1060–1220, 960 и 798 см<sup>-1</sup> (рис.2,3). Согласно данным [10], максимумы при 1630 и 3470 см<sup>-1</sup> принадлежат деформационным колебаниям связи О–Н адсорбированной воды и валентным колебаниям связи О–Н силанольных групп

(Si-OH) соответственно [11]. Максимум поглощения при 798 см<sup>-1</sup> вызван характеристическим колебанием связи O-Si-O в SiO<sub>2</sub> [10]. Таким образом, типичный ИК спектр аморфного силикагеля состоит из полос поглощения, соответствующих связям Si-OH, O-Si-O и Si-O-Si.



Рис. 2. ИК спектры порошков немодифицированного SiO<sub>2</sub> (1) и силикагелей с включением 0.02 г (2), 0.04 г (3), 0.06 г (4) и 0.08 г (5) БСА соответственно

Fig. 2. FTIR spectra of the non-modified SiO<sub>2</sub> (1) and silica-gels containing 0.02 g (2), 0.04 g (3), 0.06 g (4) and 0.08 g (5) of BSA, respectively



Рис. 3. ИК спектры порошков немодифицированного SiO<sub>2</sub> (1) и силикагелей, модифицированных АПТМС с включением 0.08 г (2), 0.1 г (3) и 0.12 г (4) БСА соответственно

Fig. 3. FTIR spectra of the non-modified  $SiO_2$  (1), amino-

modified silica-gels containing 0.08 g (2), 0.1 g (3) and 0.12 g (4) of BSA, respectively

ИК спектр чистого БСА содержит характеристические частоты, обусловленные, в основном, валентными колебаниями –СН<sub>2</sub>–, –СН<sub>3</sub>, – NH<sub>2</sub>, =NH и ОН связей и групп [12]. Самые интенсивные максимумы поглощения приходятся на 1650 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентному колебанию С=О и на 1540 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентному колебанию N–H. В спектрах полученных материалов, содержащих включенный альбумин, имеется четко выраженный максимум при 1650 см<sup>-1</sup>, соответствующий валентному колебанию С=О и менее выраженный пик при 1540 см<sup>-1</sup>, соответствующий валентному колебанию связи N–H. Это подтверждает закрепление биополимера в матрице полимерного SiO<sub>2</sub> с образованием биокомпозита.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота по ВЕТ (Brunauer–Emmett– Teller) и ВЈН (Barrett–Joyner–Halenda) получены параметры пористой структуры и удельной поверхности синтезированных материалов (табл. 1).

Таблица 1

Параметры пористой структуры синтезированных порошков

 Table 1. Porous structure parameters of synthesized powders

| _ |                             |               |                    |                |
|---|-----------------------------|---------------|--------------------|----------------|
|   | Тип синтезиро-              | Удельная      | Объем              | Ломинирующий   |
| № | ванного                     | поверхность*, | пор,               | пазмер пор нм  |
|   | материала                   | м²/г          | см <sup>3</sup> /г | размер пор, пм |
| 1 | $SiO_2$                     | 40            | 0.015              | 3.21           |
| 2 | АПТМС-SiO <sub>2</sub> /БСА | 102           | 0.35               | 11-14          |
| 3 | SiO <sub>2</sub> /БСА       | 346           | 0.4                | 10-14          |

Примечания:\*Погрешность в определении величин удельной поверхности не превышала 2 %

Nore: \* error in determination of values of specific surface is not more than 2%

Таким образом, полученный немодифицированный оксид кремния можно отнести к непористым материалам. Этот исследуемый образец имеет низкую удельную поверхность, малый объем пор и малый размер пор [8]. Остальные образцы, согласно IUPAC, можно отнести к мезопористым. Введение в силикатную матрицу БСА приводит к значительному увеличению удельной поверхности сорбентов и увеличению объема пор. Наибольшей удельной поверхностью и наибольшим объемом пор характеризуется силикагель с включением БСА. Модификация поверхности силикагеля аминогруппами не приводит к увеличению удельной поверхности синтезируемых материалов вследствие образования более крупных частиц материала.

Адсорбцию билирубина изучали на модельных растворах, приготовленных из сухого стандартного реагента. Количество адсорбированного пигмента на поверхности полученных материалов определяли по уравнению:

$$Q = \frac{(C_0 - C_{ads})V}{m},$$

где Q – величина адсорбции билирубина на единицу массы сорбента (мг/г),  $C_0$  и C – концентрация билирубина в исходном водном растворе и после добавления сорбента соответственно, V-объем раствора, m-масса сорбента.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции билирубина из водных растворов при рН 7.4 на синтезированных сорбентах. Формы изотерм относятся к типично Ленгмюровским изотермам адсорбции, но это еще не свидетельствует о протекании механизма сорбции по Ленгмюровской модели. Для установления характера адсорбции необходимо более детальное исследование. Полученные результаты свидетельствуют, что модификация поверхности SiO<sub>2</sub> аминогруппами приводит к увеличению адсорбционной способности материала.



Рис. 4. Изотермы адсорбции билирубина: SiO<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>, модифицированный с различным содержанием БСА (a):  $1 - SiO_2$ ,  $2 - SiO_2$ -БСА (0,02 г),  $3 - SiO_2$ -БСА (0,04 г),  $4 - SiO_2$ -БСА (0,06 г); аминомодифицированный SiO<sub>2</sub> с различным содержанием БСА (б), полученных при T =  $25\pm1$  °C

Fig. 4. Adsorption isotherms for BR adsorption on non-modified silica; silica-gels containing different amount of BSA (a):  $1 - SiO_2$ ,  $2 - SiO_2$ - BSA (0,02 r),  $3 - SiO_2$ - BSA (0,04 r),  $4 - SiO_2$ -BSA (0,06 r); APTMS-modified silica-gels containing different amount of BSA (6) obtained at T =  $25\pm1$  °C

Из результатов, представленных в табл. 2, следует, что наибольшим значением сорбционной способности к билирубину характеризуется АРТМS-модифицированный сорбент с включением 0.12 г белка. За счет модификации аминогруппами поверхности кремнезема удается закрепить большее количество альбумина, что позволяет увеличить значение сорбционной способности сорбента и повысить его эффективность.

#### Таблица 2

#### Параметры, рассчитанные из модели Ленгмюра, характеризующие сорбционную способность по отношению к билирубину

 Table 2. The adsorption capacities for bilirubin on various adsorbents and nonlinear fitting parameters of the Langmuir model

|                                     | Параметры, рассчитанные |              |       |  |  |  |
|-------------------------------------|-------------------------|--------------|-------|--|--|--|
| Тип сорбента                        | из уравнения Ленгмюра   |              |       |  |  |  |
|                                     | b                       | $Q_e$ , мг/г | $r^2$ |  |  |  |
| SiO <sub>2</sub>                    | 0.369                   | 0.466        | 0.992 |  |  |  |
| SiO <sub>2</sub> -БСА (0.02 г)      | 0.219                   | 1.171        | 0.984 |  |  |  |
| SiO <sub>2</sub> -БСА (0.04 г)      | 0.242                   | 1.340        | 0.984 |  |  |  |
| SiO <sub>2</sub> -БСА (0.06 г)      | 0.360                   | 1.350        | 0.986 |  |  |  |
| АПТМС/SiO <sub>2</sub> -БСА (0.08г) | 0.302                   | 1.361        | 0.978 |  |  |  |
| АПТМС/SiO <sub>2</sub> -БСА (0.1 г) | 0.329                   | 1.550        | 0.979 |  |  |  |
| АПТМС/SiO <sub>2</sub> -БСА (0.12г) | 0.458                   | 1.655        | 0.984 |  |  |  |

Примечания: b – адсорбционный коэффициент;  $Q_e$  – значение предельной адсорбции;  $r^2$  – коэффициент корреляции Note: b – absorption coefficient,  $Q_e$  – value of limiting adsorption,  $r^2$  – correlation coefficient

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные гибридные материалы могут быть успешно применены в качестве специфических сорбентов, предназначенных для удаления токсических веществ из биологических жидкостей организма методом гемо-

Кафедра неорганической химии

сорбции, так как имеют ряд преимуществ: высокую селективность, высокую механическую прочность и высокую химическую стабильность.

## ЛИТЕРАТУРА

- Rangel-Porras G., Ramos-Ramires E. // J. Porous Mater. 2010. V. 17. P. 69 – 74.
- Thomas B., Baccile N., Masse S. // J. Sol-gel Sci Technol. 2011. V. 58. P. 170 – 176.
- Macmillan A.M., Panek D., Colin D., Mc Guinness J.C. // J. Sol-gel Sci Technol. 2009. V. 49. P. 380 – 384.
- Menaa B., Miyagawa Y., Takahashi M. // Biopolymers. 2009. V. 91. P. 895.
- Timin A.S., Rumyantsev E. V. // J. Sol-gel Sci. Technol. 2013. V. 67. P. 297 – 303.
- Пьянова Л.Г. //Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 19. С. 113–122;
   Pyanova L.G. // Khimiya v interesakh ustoiychivogo razvitiya. 2011. N 19. P. 113 122 (in Russian).
- 7. Baydemir G., Andac M., Bereli N. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 2843–2852.
- 8. Brunauer J.S., Emmet P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
- 9. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.Новосибирск: Мир. 1965. С. 216; Nakanishi K. Infrared spectra and structure of organic compounds. Novosibirsk: Mir. 1965. P. 216 (in Russian).
- Cheng Z. H., Yasukawa A., Kandori K., Ishikawa T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. N 94.P. 1501–1505.
- 12. Xu Y., Axe L. //J. Colloid Interface Sci. 2005. N 282. P. 11.

## А.С. Федоринов\*, М.В. Винокуров\*, А.А. Васильев, С.В. Тимофеева\*, О.И. Одинцова

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОРГАНСИЛОКСАНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПОНИЖЕННОЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет, \*Ивановский институт ГПС МЧС России) e-mail: odolga@yandex.ru

Изучена возможность применения полиорганосилоксанов фирмы Dow Corning (Dow Corning 3605, Silastic 9252/250 P) для огнезащитной отделки текстильных материалов. Исследовано влияние активирующих добавок капсулированного хладона 23 (CHF<sub>3</sub>) и микродисперсного углерода на теплофизические характеристики хлопчатобумажных и хлопкополиэфирных тканей. Оптимизирован состав огнезащитной композиции.

Ключевые слова: текстильный материал, огнезащитная композиция, силоксановые каучуки, капсулированный хладон 23 (СНF<sub>3</sub>), микродисперсный углерод

Вследствие участившихся техногенных катастроф и пожаров, вызванных различными факторами, возникает серьезная опасность для здоровья и жизнедеятельности человека. В большинстве стран мира приняты законы, запрещающие применение горючих текстильных материалов для отделки помещений и транспорта, в производстве некоторых товаров бытового назначения, спецодежды. В России принимаются все более жесткие меры по предупреждению пожаров и чрезвычайных ситуаций. При выполнении функциональных задач спасателями и пожарной охраной МЧС России одежда специального назначения выходит по значимости на первое место, обеспечивая сохранение жизни человека. Однако существующая одежда не является универсальной, так как не обеспечивает достаточных теплоотражающих и огнезащитных свойств, необходимых для выполнения функциональных обязанностей.

Поэтому проблема создания текстильных материалов пониженной горючести различного волокнистого состава имеет первостепенное значение. Оптимизации функциональных характеристик текстильных материалов или придания им новых свойств можно наиболее просто добиться посредством модификации поверхности композиционными антипиренами комплексного действия. В качестве основы для разработки таких препаратов предлагается использовать жидкие силоксановые каучуки холодного отверждения производства фирмы Dow Corning (США), приведенные в табл. 2.

Выпускаемые в промышленном масштабе низкомолекулярные жидкие силоксановые каучуки СКТН содержат на концах макромолекул силанольные группы, по которым и происходит вулканизация жидких каучуков СКТН методом поликонденсации [1-2]:



Вулканизация низкомолекулярных силоксановых каучуков СКТН осуществляется по схеме [2]:



где R = -OH,  $-OCOR_2$ ,  $-NR_3$  и другие, способные к гидролизу, функциональные группы.

Огнезащитные составы готовили путем смешения жидкого силоксанового каучука холодного отверждения, отвердителя и наполнителя до образования гомогенной массы. Стабильность композиций определяли визуально по потере текучести, обусловленной началом гелеобразования. Состав наносили на хлопчатобумажную саржу или хлопкополиэфирную бязь резиновой раклей в два прохода и подвергали термообработке при 160°C в течение 2 мин. После охлаждения материал с вулканизованным силоксановым покрытием сматывали в рулон.

Анализ подобранных опытным путем огнезащитных составов позволил сделать вывод о том, что наиболее технологичными являются композиции, включающие 2 массовые части отвердителя на 10 частей органосилоксана, которые и были использованы в дальнейших исследованиях. В процессе исследования определяли качественные характеристики обработанного огнезащитной композицией текстильного материала (табл. 1).

#### Таблица 1 Нормированные показатели огнезащищенности текстильных материалов Table 1. The normalized indicators of fire protection of textile

| Показатель огнеза-<br>щиты текстильных<br>материалов | Нормативная<br>величина | Метод<br>испытания      |
|--|-------------------------|-------------------------|
| Время воспламене-<br>ния с поверхности               | Не менее 15 с           | По ГОСТ Р<br>53264—2009 |
| Время остаточного<br>горения                         | Не более 5 с            | По ГОСТ Р<br>53264—2009 |
| Длина обугленного                                    | Не более 150            | По ГОСТ Р               |
| участка  | MM                      | 50810-95                |
| <b>Коплено</b> ление                                 | Должно                  | По ГОСТ Р               |
| Каплепадение   | отсутствовать           | 50810-95                |
| Прогорание ткани                                     | Должно                  | По ГОСТ Р               |
| Прогорание ткани                                     | отсутствовать           | 50810-95                |

Воспламеняемость ткани оценивали при вертикальном расположении образца к источнику зажигания. Критериями оценки пригодности антипирена для огнезащитной отделки текстильных материалов являлись: время воспламенения, длина обугленного участка ткани; время остаточного горения ткани после удаления из пламени горелки; отсутствие или продолжительность тления.

Воспламенение необработанной хлопчатобумажной саржи наблюдалось на второй секунде (табл.2). Образец сгорел полностью в течение 1 минуты, такой текстильный материал относится к классу легковоспламеняемых. Нанесение на хлопчатобумажную ткань полиорганосилоксановых композиций значительно снижает ее пожарную опасность (время полного сгорания составило 3,5 мин), однако, чтобы классифицировать текстильный материал как трудновоспламеняемый, необходимо, чтобы время остаточного горения после удаления его из зоны воздействия пламени составляло менее 5 секунд [3].

Современные достижения в области придания текстильным материалам специальных свойств позволяют прогнозировать создание композиционных многофункциональных антипиренов посредством введения в силоксановые каучуки мелкодисперсных частиц порошков неорганических и органических соединений, например, углерода или капсулированного хладона 23 и получать силоксановые композиции, обладающие уникальными свойствами. Введение в состав композиции индивидуальных частиц капсулированного хладона 23 и мелкодисперсного углерода снижает время остаточного горения образца после удаления его из зоны воздействия пламени (табл.2), тем самым увеличивается устойчивость целлюлозных тканей к возгоранию.

При введении в силоксановые композиции мелкодисперсного углерода образуется вспучивающееся покрытие (рис. 1). Эти покрытия при воздействии огня образуют пористый пенококс, увеличивая свою толщину в десятки раз. Образующийся кокс имеет низкую теплопроводность и какое-то время защищает текстильный материал от теплового потока, а также значительно замедляет процесс термодеструкции целлюлозы.



Рис. 1. Образование пенококса на поверхности целлюлозного текстильного материала, обработанного модифицированным полиорганосилоксаном после воздействия пламени Fig. 1. Foam-coke formation on the surface of cellulosic textile material treated with a modified organopolysiloxane after flame exposure

При нанесении композиции на основе Silastic 9151/200P, содержащей определенные соотношения модификаторов, получен образец, который не горит в открытом пламени в течение нормативного времени, длина обугленного участка в этом случае составляет 45 мм (табл. 2).

Технические смесовые ткани специального назначения являются востребованными на объектах особого назначения, в зонах ЧС и поэтому исследование их свойств является актуальной задачей на сегодняшний день. Все исследуемые составы при оптимальных концентрациях модификаторов обеспечивают высокий эффект огнезащиты ткани. Длина обугленного участка при максимальном времени зажигания 15 с колеблется от 35 до 70 мм, что значительно ниже 150 мм, принятых согласно требованиям нормативно-технической документации [4].

Для хлопкополиэфирных текстильных материалов наиболее эффективны композиции на основе препарата Dow Corning 3605 с содержанием капсулированного хладона 23 и мелкодисперсного углерода от 1% (табл. 3).

| Название<br>препарата   | Наименован<br>модифи<br>Углерод | ние частиц<br>катора<br>Хлалон | Время вос-<br>пламенения, сек       | Время<br>остаточного<br>горения сек | Длина<br>обугленного<br>участка мм | Примечание   |
|-------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|
| Необработанная<br>саржа | -                               | -                              | 2                                   | Сгорел                              | -<br>-                             |  |
| Dow Corning 3605        | -                               | -                              | 5                                   | 180                                 | -                                  |  |
| Silastic 9252/250P      | -                               | -                              | 10                                  | 210                                 | -                                  |  |
| Dow Corning 3605        | 1%                              | -                              | 13 (слабое<br>горение по<br>фронту) | 40                                  | 70                                 | Обугливание,<br>спекание частиц                        |
| Dow Corning 3605        | -                               | 1%                             | 14 (слабое<br>горение по<br>фронту) | 80                                  | 100                                | Обугливание  |
| Dow Corning 3605        | -                               | 2%                             | 14                                  | 70                                  | 80                                 | Самозатухание после<br>удаления источника<br>зажигания |
| Dow Corning 3605        | 2%                              | -                              | 15 (слабое горе-<br>ние по фронту)  | 50                                  | 60                                 | Самозатухание после<br>удаления источника<br>зажигания |
| Silastic 9151/200P      | 1%                              | 1%                             | 15 (слабое ло-<br>кальное горение)  | Не горит                            | 45                                 | Самозатухание после<br>удаления источника<br>зажигания |
| Silastic 9151/200P      | 2%                              | 1%                             | Не<br>воспламеняется                | Не горит                            | 45                                 | Наблюдается<br>вспучивание частиц                      |

## Влияние состава композиции на огнестойкость хлопчатобумажной саржи *Table 2.* Effect of composition on fire protection cotton twill

Таблица З

Влияние состава отделочной композиции на огнезащитные свойства хлопкополиэфирной бязи *Table 3.* The influence of the finishing composition on flame protection properties of cellulose-polyester coarse calico

| Название<br>препарата  | Наименован<br>модифик<br>Хлалон | ие частиц<br>атора<br>Углерол | Время вос-<br>пламенения, сек | Время<br>остаточного<br>горения, сек | Длина<br>обугленного<br>участка, мм | Примечание                                  |
|------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|
| Необработанная<br>бязь | -                               | -                             | 2                             | Сгорел                               | -                                   | Воспламенение на 2 сек                      |
| Silastic 9151/200P     | -                               | -                             | 12                            | 20                                   | 80                                  | Каплепадение и<br>прожигание<br>отсутствуют |
| Dow Corning 3605       | -                               | -                             | 13                            | 55                                   | 100                                 | Каплепадение отсутствуют                    |
| Silastic 9151/200P     | -                               | 1%                            | 10                            | 40                                   | 70                                  | Каплепадение отсутствует                    |
| Dow Corning 3605       | -                               | 1%                            | 9                             | 30                                   | 60                                  | Каплепадение и<br>прожигание<br>отсутствует |
| Silastic 9151/200P     | 1%                              | -                             | 12                            | 72                                   | 80                                  | Каплепадение<br>отсутствуют                 |
| Dow Corning 3605       | 1%                              | -                             | 13                            | Сгорел                               | -                                   | Каплепадение и<br>прожигание<br>отсутствуют |
| Silastic 9151/200P     | 1%                              | 1%                            | 14                            | 25                                   | 50                                  | Каплепадение и<br>прожигание<br>отсутствуют |
| Dow Corning 3605       | 1%                              | 1%                            | Не<br>воспламеняется          | Не горит                             | 48                                  | Каплепадение и<br>прожигание<br>отсутствуют |
| Dow Corning 3605       | 2%                              | 1%                            | Не<br>воспламеняется          | Не горит                             | 35                                  | Каплепадение и<br>прожигание<br>отсутствуют |

В этом случае образцы не горят, каплепа- дение отсутствует, длина обугленного участка ко-

леблется в пределах 48 - 35 мм. Представленные результаты свидетельствуют, что при использовании полиорганосилоксанов в сочетании с активными модификаторами можно получить трудновоспламеняемые целлюлознополиэфирные текстильные материалы согласно классификации, приведенной в ГОСТ Р 50810–95.



Рис. 2. Изменение коэффициента ослабления теплового потока, пропускаемого хлопкополиэфирной бязью в зависимости от состава огнезащитной композиции: 1 – исходная ткань, 2 – 5 – Silastic 9151/200Р

Fig. 2. Change in a attenuation coefficient of heat flux transmitting cellulose-polyester fabric as a function of composition of fire protection composition: 1 – initial fabric, 2 – 5 – Silastic 9151/200P

Значимым показателем, который необходимо учитывать при разработке текстильных материалов пониженной пожарной опасности является коэффициент ослабления теплового потока,

Кафедра химической технологии волокнистых материалов

пропускаемого материалом [4].

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, совместное введение мелкодисперсного углерода и капсулированного хладона 23 в определенных соотношениях позволяет предотвратить снижение коэффициента ослабления теплового потока.

Комплексный анализ полученных результатов позволяет рекомендовать композицию полиорганосилоксанов, включающую мелкодисперсный углерод и капсулированный хладон 23, для придания огнезащитных свойств хлопчатобумажным и хлопкополиэфирным текстильным материалам специального назначения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия. 1975. 112 с.;
   Dolgov O.N., Voronkov M.G., Grinblat M.P. Organosilicon liquid rubbers and materials on their basis. L.: Khimiya. 1975. 112 p. (in Russian).
- Гофманн В. Вулканизация и вулканизующие агенты. Л.: Химия, 1968. 369 с.;
   Gofmann V. Vulcanization and agents for vulcanization. L.: Khimiya. 1968. 369 p. (in Russian).
- ГОСТ Р 50810–95. Пожарная безопасность текстильных материалов. Ткани декоративные. Метод испытания на воспламеняемость и классификация; RF State Standard R 50810–95. Fire hazard of textiles. Decorative textiles. Flammability test method and classification. (in Russian).
- ГОСТ Р 53264—2009. Техника пожарная. Специальная защитная одежда пожарного. Общие технические требования. Методы испытаний; RF State Standard R 53264—2009. Fire equipment. Special

RF State Standard R 53264—2009 .Fire equipment. Special clothing for fire-fighter. General technical requirements. Test methods. (in Russian).

## А.В. Кунин\*, С.А. Смирнов\*\*, Д.Н. Лапшин\*

## ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНЫХ ДОБАВОК И КОЛИЧЕСТВА ПОДВОДИМОЙ ЭНЕРГИИ НА ПРОЦЕСС ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ФОСФАТОВ АММОНИЯ

(\*Ивановский государственный химико-технологический университет, \*\*ЗАО «Экохимммаш») e-mail: kunin av@isuct.ru

В работе для уменьшения агрегирования фосфатов аммония в процессе измельчения применялись инертные добавки талькомагнезита, сильвинита, микроталька, галита, доломита, слюды и диоксида кремния. Показано, что в присутствии диоксида кремния в количестве 10 мас. % или талькомагнезита в количестве 5 мас. % в вибромельнице можно получить выход мелкодисперсной целевой фракции фосфатов аммония, составляющий 100,0 и 95,3 % соответственно. При этом количество подводимой к материалу энергии не должно превышать 105 Дж/г.

Ключевые слова: фосфат аммония, огнетушащий порошковый состав, белая сажа, сульфат аммония

Огнетушащие порошковые составы (ОПС) представляют собой однородную смесь нескольких компонентов с различными размерами фракции. Для тушения более эффективны мелкие частицы (от 35 до 60 мкм), однако без носителя они могут не достигнуть очага загорания и быть унесенными восходящим потоком пламени. Более крупные частицы (от 60 до 140 мкм) с большим моментом количества движения увлекают за собой в пламя мелкие частицы, эффективные при тушении [1, 2]. Измельчение компонентов до необходимого размера является одной из основных стадий технологического процесса получения огнетушащих порошков [3].

В качестве компонентов для создания ОПС могут использоваться калиевые и натриевые соли угольной и соляной кислоты (бикарбонат натрия и калия, хлориды калия и натрия и др.), фосфаты аммония и т.д. Применение последних предпочтительно, т.к. порошки, полученные на их основе, являются универсальными средствами подавления пламени и используются для тушения пожаров всех классов – АВСЕ (твердые, жидкие, газообразные горючие материалы и установки под напряжением) [3].

В производстве ОПС чаще всего применяют барабанные шаровые мельницы [4], характеризующиеся недостаточной производительностью и энергонапряженностью. Поэтому в работе для измельчения исходных компонентов была выбрана вибрационная мельница, энергонапряженность которой выше, чем шаровой.

Целью данной работы является исследование процесса диспергирования фосфатов аммония в присутствии инертных добавок и определение количества энергии, подводимой к измельчаемому материалу, необходимой для получения порошка заданного фракционного состава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Размер частиц ОПС определяли методом ситового анализа; кажущуюся плотность неуплотненных и уплотненных порошков - по отношению массы свободно засыпаемого и уплотненного вибрацией порошка к занимаемому им объему. В качестве сырья для получения огнетушащего порошка был выбран гранулированный аммофос - концентрированное комплексное фосфорно-азотное удобрение, получаемое нейтрализацией экстракционной ортофосфорной кислоты аммиаком, и состоящее из моноаммонийфосфата – NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (90-80 мас. %) при небольшом (10-20 мас. %) содержании диаммонийфосфата – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Диспергирование сырья проводили в ролико- кольцевой вибромельнице, варьируя время измельчения от 1 до 60 мин. Расчет энергонапряженности вибромельницы (количества энергии, подводимой к единице массы материала в единицу времени) выполняли по методике, представленной в работе [5]:

$$E_{th} = \frac{m_1}{2 \cdot m_2} \cdot n \cdot \tau \cdot (4 \cdot \pi \cdot n \cdot a)^2, \qquad (1)$$

где  $m_1$ - масса мелющих тел, кг;  $m_2$ - масса измельчаемого материала, кг; n – частота колебаний, Гц (1/с);  $\tau$  – продолжительность измельчения, мин; a- амплитуда, мм. Ролико-кольцевая вибромельница марки VM-4 имеет следующие характеристики: n=930 об./мин (15,5 Гц); a=10 мм;  $m_1=1,194$  кг. Масса измельчаемого материала 40 г.

$$E=1,194/(2.0,040)\cdot15,5\cdot(4.3,14\cdot15,5\cdot0,01)^{2}=$$
  
=0,878 KBT/KF

Тогда количество энергии, подводимой к

измельчаемому материалу, составляет:

в течение 1 мин  $E_{th}=0,878 \cdot 60 = 52,68 \ Дж/2;$ 60 мин  $E_{th}=0,878 \cdot 3600 = 3160,80 \ Дж/2.$ 

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что диспергирование аммофоса сопровождается его интенсивным агрегированием на стенках оборудования, которое после 60 мин достигает 74,9 % (табл. 1). Данное явление можно объяснить несколькими факторами. Вопервых, поскольку гигроскопическая точка порошковидного аммофоса, полученного из различных типов сырья, находится в пределах 53-68 % [6-9], то он относится к гигроскопичным или сильно гигроскопичным веществам [10]. Вследствие адсорбции атмосферной влаги из воздуха порошок аммофоса склонен к слеживанию и комкованию, а при диспергировании – агрегированию на стенках оборудования. Во-вторых, при измельчении, в зоне контакта мелющее тело – частица – стенка мельницы температура может достигать 700-1000 °C [11], что вызывает частичное разложение фосфатов аммония до полифосфатов с образованием стекловидного слоя, обладающего высокой адгезионной способностью (на этом и основано действие огнетушащих порошков общего назначения на основе фосфатов аммония). Втретьих, гранулы аммофоса, используемого в работе в качестве сырья, покрыты гидрофобными пленками полимеров, которые также могут способствовать агрегированию основного компонента.

#### Таблица 1

#### Изменение фракционного состава аммофоса при измельчении в вибромельнице *Table 1.* Change in a fractional composition of ammophos under grinding in a vibration mill

| phos under grinding in a vibration inin |      |      |      |        |       |       |      |      |  |
|---|------|------|------|--------|-------|-------|------|------|--|
| Doorton                                 |      | Ко   | личе | ство ф | ракци | и, ма | c. % |      |  |
| Размер                                  | 1    | 2    | 5    | 10     | 15    | 30    | 45   | 60   |  |
| фракции, мм                             | мин  | мин  | мин  | МИН    | МИН   | МИН   | МИН  | МИН  |  |
| > 1,25                                  | 0,0  | 0,0  | 0,5  | 0,6    | 1,0   | 1,0   | 1,8  | 2,0  |  |
| 1,25÷0,63                               | 1,4  | 1,3  | 6,9  | 4,7    | 2,6   | 1,4   | 2,4  | 6,2  |  |
| 0,63÷0,315                              | 5,7  | 3,5  | 10,8 | 8,1    | 5,9   | 4,4   | 7,4  | 4,9  |  |
| 0,315÷0,250                             | 3,8  | 2,7  | 9,5  | 8,1    | 7,3   | 5,4   | 2,3  | 0,8  |  |
| 0,250÷0,140                             | 29,0 | 25,2 | 15,4 | 12,9   | 11,0  | 8,4   | 5,8  | 4,3  |  |
| 0,140÷0,100                             | 33,3 | 5,1  | 10,0 | 13,4   | 6,6   | 1,7   | 1,7  | 3,1  |  |
| 0,100÷0,071                             | 3,5  | 2,7  | 6,9  | 2,1    | 2,6   | 1,7   | 1,7  | 3,1  |  |
| 0,071÷0,050                             | 5,7  | 36,7 | 8,0  | 3,1    | 2,1   | 4,6   | 4,1  | 0,7  |  |
| <0,050                                  | 0,8  | 2,7  | 0,8  | 0,6    | 0,6   | 0,4   | 0,0  | 0,0  |  |
| Агрегиро-                               |      |      |      |        |       |       |      |      |  |
| вание на                                | 16.8 | 20.1 | 31 2 | 16 A   | 60.3  | 71.0  | 778  | 74 0 |  |
| стенках,                                | 10,0 | 20,1 | 51,2 | 40,4   | 00,5  | /1,0  | 14,0 | /4,9 |  |
| мас. %                                  |      |      |      |        |       |       |      |      |  |

В процессе диспергирования, при увеличении агрегирования порошка на стенках мельницы, выход мелкодисперсного продукта (отношение массы полученной мелкодисперсной фракции к массе исходного сырья) уменьшается и после 60 мин составляет лишь 25,1 % (рис. 1).





Fig. 1. Fine-dispersed fraction yield of ammophos (B, %) vs. grinding time in a vibration mill (t, min) and quantity of energy input to a grinding material (E<sub>th</sub>, J/g)

При этом максимальное содержание частиц размером менее 71 мкм (целевая тушащая фракция) достигается после 2 мин измельчения и составляет 39,4%. Дальнейшее диспергирование приводит к агломерации частиц, о чем свидетельствует увеличение их размера и появление фракции более 1250 мкм.

Важным свойством огнетушащих порошков является кажущаяся насыпная плотность, т.к. ОПС, имеющие низкую насыпную плотность, не позволяют рационально использовать объем технических средств пожаротушения, т.е. в них можно засыпать малое количество порошка. Кажущаяся насыпная плотность измельчаемого до 5 мин аммофоса уменьшается с 0,87 до 0,75 г/см<sup>3</sup> (для уплотненного порошка) и с 0,70 до 0,57 г/см<sup>3</sup> (для неуплотненного порошка). После 5 мин (с появлением агломерации частиц и увеличением количества агрегированного на стенках оборудования порошка (табл. 1, рис. 1) она начинает увеличиваться, достигая после 30 мин 0,75 г/см<sup>3</sup> (для неуплотненного порошка) и 1,00 г/см<sup>3</sup> (для уплотненного порошка) (рис. 2).

Согласно требованиям ГОСТ Р 53280.4-2009, насыпная плотность для неуплотненного порошка должна быть не менее 700 кг/м<sup>3</sup>, а для уплотненного – не менее 1000 кг/м<sup>3</sup>. Такие значения достигаются после 30 мин измельчения аммофоса в ролико-кольцевой вибромельнице. Однако, в этом случае выход мелкодисперсной фракции незначителен, вследствие агрегирования на стенках мельницы, и составляет лишь 29,0 % от массы измельчаемого материала.



Рис. 2. Зависимость кажущейся насыпной плотности аммофоса (ρ, г/см<sup>3</sup>) от времени измельчения в вибрационной мельнице (t, мин) и количества энергии, подводимой к измельчаемому материалу (E<sub>th</sub>, Дж/г). 1 – насыпная плотность неуплотненного порошка; 2 – насыпная плотность уплотненного порошка

Fig. 2. Apparent density of ammophos ( $\rho$ , g/cm<sup>3</sup>) vs. grinding time in a vibration mill (t, min) and quantity of energy input to a grinding material (E<sub>th</sub>, J/g). 1 - apparent density of unpacked powder; 2 - apparent density of packed powder

Таким образом, получить высокий выход целевой фракции в процессе измельчения фосфатов аммония без использования добавок невозможно.

Известно, что чем ниже слеживаемость ОПС, тем выше текучесть, а также огнетушащая эффективность порошка. Уменьшения силы трения между частицами минеральной соли можно достигнуть, изменив механизм трения скольжения на трение качения. Это возможно достигнуть при введении в состав ОПС высокодисперсной добавки, размер частиц которой должен быть на 2-3 порядка меньше частиц активной поверхности [12]. Адсорбционный слой высокодисперсной добавки на поверхности основного компонента создает структурно-механический барьер, блокирующий активные центры адгезии и, тем самым, препятствующий агрегации частиц. Добавки тонкодисперсных инертных веществ уменьшают взаимное трение частиц основного компонента и улучшают текучесть ОПС [13].

В работе в качестве инертных добавок на стадии измельчения использовались талькомагнезит, микротальк марки МТ-Ш-М, галит, слюда, сильвинит, доломит и диоксид кремния (белая сажа марки БС-120).

На начальном этапе аммофос измельчался в вибромельнице в течение 5 мин с 5 мас. % каждой из добавок. Анализ фракционного состава показал (табл. 2), что введение инертных добавок в процесс измельчения, приводит к уменьшению размера частиц аммофоса. Агрегирование на стенках оборудования, по сравнению с измельчением аммофоса без добавок, уменьшается при использовании практически всех видов добавок, за исключением микроталька. При введении микроталька выход мелкодисперсного продукта уменьшается с 68,8 % до 32,0 % после 5 мин совместного измельчения в вибромельнице. Максимальный выход мелкодисперсного продукта, равный 94,3 %, можно получить при измельчении аммофоса с 5 мас. % талькомагнезита.

Таблица 2

Изменение фракционного состава порошка при совместном измельчении в вибромельнице аммофоса с 5 мас. % инертной добавки\*

Table 2. Change in a fractional composition of powderat joint grinding of ammophos with 5 %wt. of inert ad-<br/>ditive in a vibration mill

|                                   | Н          | аиме  | новал   | ние и | нертно              | ой доба   | авки                   |
|-----------------------------------|------------|-------|---------|-------|---------------------|-----------|------------------------|
| Размер<br>фракции, мм             | Микротальк | Галит | Доломит | Слюда | Талькомаг-<br>незит | Сильвинит | Аммофос<br>без добавок |
|                                   |            | Кол   | ичест   | во ф  | ракции              | , мас.    | %                      |
| >1,25                             | 1,9        | 1,5   | 0,4     | 0,8   | 1,0                 | 0,3       | 0,5                    |
| 1,25÷0,63                         | 2,8        | 2,2   | 2,2     | 1,1   | 1,8                 | 1,4       | 6,9                    |
| 0,63÷0,315                        | 7,2        | 45,7  | 0,0     | 10,4  | 18,8                | 11,1      | 10,8                   |
| 0,315÷0,250                       | 4,7        | 11,3  | 36,5    | 26,4  | 36,1                | 27,9      | 9,5                    |
| 0,250÷0,140                       | 9,2        | 15,0  | 21,7    | 20,0  | 24,3                | 44,4      | 15,4                   |
| 0,140÷0,100                       | 3,8        | 7,9   | 11,9    | 25,4  | 7,4                 | 5,6       | 10,0                   |
| 0,100÷0,071                       | 0,7        | 0,7   | 1,8     | 0,7   | 2,6                 | 0,8       | 6,9                    |
| 0,071÷0,050                       | 0,7        | 0,3   | 5,4     | 0,6   | 1,7                 | 1,4       | 8,0                    |
| <0,05                             | 1,0        | 0,0   | 1,5     | 0,4   | 0,6                 | 0,2       | 0,8                    |
| Агрегиро-<br>вание на<br>стенках, | 68,0       | 15,4  | 18,6    | 14,2  | 5,7                 | 6,9       | 31,2                   |
| Mac. 70                           | i i        |       |         |       |                     |           |                        |

Примечания: \* Время измельчения 5 мин Note: \* Grinding time is 5 min

Исходя из этого, для дальнейших исследований в качестве инертной добавки был выбран талькомагнезит. Время измельчения варьировали от 1 до 5 мин, а содержание инертной добавки –от 1 до 5 мас. %. Результаты представлены в табл. 3.

Повышение содержания талькомагнезита в составе порошка с 1 до 5 мас. % приводит к тому, что после 2 мин измельчения (количество подведенной энергии 105,32 Дж/г) содержание фракции размером менее 140 мкм увеличивается с 9,8 % (1 %

талькомагнезита) до 47,6 % (5 % талькомагнезита) (табл. 3). После 5 мин измельчения порошка (количество подведенной энергии 263,3Дж/г) содержание фракции размером менее 140 мкм составляет 14,0 % (1 % талькомагнезита) и 33,1% (5 % талькомагнезита) (табл. 3).

Таким образом, наименьший размер частиц аммофоса можно получить при его измельчении в вибромельнице в течение 2 мин (количество подведенной энергии 105,32 Дж/г) с добавлением 5% талькомагнезита. Данный эффект достигается за счет опудривания мелкой фракцией более крупных частиц аммофоса.

#### Таблица 3

Изменение фракционного состава порошка при совместном измельчении в вибромельнице аммофоса и талькомагнезита

*Table 3.* Change in a fractional composition of powder at joint grinding ammophos and talc-magnesite in a vibration mill

|                    | Содержание талькомагнезита |                            |      |      |       |      |  |  |  |  |  |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|------|------|-------|------|--|--|--|--|--|
| Donyon             |                            |                            |      |      |       |      |  |  |  |  |  |
| газмер             |                            | 2 мин                      |      |      | 5 мин |      |  |  |  |  |  |
| фракции, мм        | 1 %                        | 2 %                        | 5 %  | 1 %  | 2 %   | 5 %  |  |  |  |  |  |
|                    |                            | Количество фракции, мас. % |      |      |       |      |  |  |  |  |  |
| >1,25              | 0,6                        | 0,3                        | 0,1  | 1,0  | 0,5   | 1,0  |  |  |  |  |  |
| $1,25 \div 0,63$   | 0,8                        | 0,8                        | 0,6  | 3,3  | 1,8   | 1,8  |  |  |  |  |  |
| 0,63 ÷ 0,315       | 17,2                       | 8,1                        | 5,0  | 13,6 | 15,9  | 18,8 |  |  |  |  |  |
| 0,315 ÷0,250       | 37,8                       | 27,4                       | 10,6 | 28   | 34,1  | 36,1 |  |  |  |  |  |
| 0,250 ÷0,140       | 22,2                       | 22,8                       | 31,4 | 24,3 | 27,0  | 24,3 |  |  |  |  |  |
| $0,140 \div 0,100$ | 4,9                        | 23,9                       | 39,1 | 9,9  | 1,6   | 7,4  |  |  |  |  |  |
| $0,100 \div 0,071$ | 1,1                        | 2,6                        | 1,7  | 1,9  | 1,5   | 2,6  |  |  |  |  |  |
| $0,071 \div 0,050$ | 3,2                        | 3,3                        | 4,3  | 1,7  | 2,1   | 1,7  |  |  |  |  |  |
| <0,05              | 0,6                        | 1,5                        | 2,5  | 0,5  | 0,6   | 0,6  |  |  |  |  |  |
| Агреги-            |                            |                            |      |      |       |      |  |  |  |  |  |
| рование на         | 11.6                       | 03                         | 47   | 15.8 | 1/1 0 | 57   |  |  |  |  |  |
| стенках,           | 11,0                       | 5,5                        | ⊐,/  | 15,8 | 14,9  | 5,7  |  |  |  |  |  |
| мас. %             |                            |                            |      |      |       |      |  |  |  |  |  |

При повышении содержания инертной добавки в составе порошка с 1 до 5 мас. % агрегирование на стенках оборудования после 2 мин диспергирования уменьшается с 11,6 до 4,7 % (табл. 3). Дальнейшее увеличение количества подведенной энергии (с 105,32 до 263,4 Дж/г) приводит к уменьшению выхода мелкодисперсного продукта, что свидетельствует о процессе агрегирования частиц.

При измельчении аммофоса в вибромельнице в течение 2 мин совместно с белой сажей марки БС-120 (удельная поверхность не менее 120 м<sup>2</sup>/г) в количестве до 1 мас. %, агрегирование на стенках диспергирующего устройства не уменьшилось и составило 20,1 мас. %. Эксплуатационные свойства порошка (фракционный состав, склонность к влагопоглощению и способность к водоотталкиванию) также изменились незначи-

тельно (табл. 4). Таким образом, белая сажа в количестве до 1 % от массы аммофоса при использовании вибромельницы VM- 4 (0,878 кВт/кг) не интенсифицирует процесс измельчения аммофоса и не предотвращает слеживание измельчаемого компонента.

Увеличение содержания диоксида кремния до 10 мас. % приводит к тому, что агрегирования аммофоса на стенках оборудования не наблюдалось, и весь порошок состоял из фракции размером менее 140 мкм (табл. 4). За счет уменьшения силы трения увеличилась также текучесть порошка (время истечения из воронки снизилось с 80 до 55 с). Однако с 87° до 75° уменьшилось значение краевого угла смачивания, что свидетельствует о снижении способности к водоотталкиванию, и с 2,2 до 3,6 % увеличилась склонность к влагопоглощению. Это не удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 53280.4-2009, согласно которым склонность к влагопоглощению должна быть не более 3,0 %. Поэтому полученный порошок необходимо подвергать гидрофобизации.

#### Таблица 4

Характеристики порошков, полученных при измельчении в вибромельнице аммофоса с белой сажей\* *Table 4*. Characteristics of powders obtained under grind-

| Состав порошка |           | Способ-       | Силонноот  | Содержа-   |
|----------------|-----------|---------------|------------|------------|
| 4,000          | Белая     | ность к водо- | К ВЛАГОПОГ | ние фрак-  |
| фос, %         | сажа      | отталкива-    | лощению, % | ции менее  |
|                | БС-120, % | нию, мин      |            | 140 мкм, % |
| 100            | -         | 0             | 2,2        | 26         |
| 99             | 1         | 0             | 2,3        | 27         |
| 90             | 10        | 0             | 3,6        | 100        |

Примечания:\* Время измельчения 2 мин Note: \* Grinding time is 2 min

Таким образом, зная основные характеристики мельницы, можно рассчитать количество энергии, подводимой к материалу, с целью получения необходимого фракционного состава порошка и время измельчения. Для производства ОПС можно рекомендовать совместное измельчение аммофоса с 10 мас. % белой сажи марки БС-120 или 5 мас. % талькомагнезита, при этом количество подведенной энергии должно быть не более 105 Дж/г. Поскольку инертные добавки в процессе диспергирования влияют на размер частиц, но практически не изменяют их гидрофобных свойств, то после измельчения необходимо проводить гидрофобизацию состава, которая в промышленных условиях проводится чаще всего в смесителях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ewing C.T., Faith F.R., Romans J.B., Siegmann C.W., Ouellette R.J., Hughes J.T., Cathart H.W. // Fire Technology. 1995. V. 33. N 3. P. 195-211.
- Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 77-80; Lapshin D.N., Kunin A.V., Smirnov S.A., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53.
- N 11. P. 77-80 (in Russian).
  Баратов А.Н., Вогман Л.П. Огнетушащие порошковые составы. М.: Стройиздат. 1982. 72 с.;
  Baratov A.N., Vogman L.P. Fire Suppression Powder
- Compositions. M: Stroiyizdat. 1982. 72 р. (in Russian).
  Краснянский М.Е. Порошковая пожаровзрывозащита. Донецк. 1994. 152 с.;
  Krasnyanskiy M.E. Fire and explosion safety by Powders.
- Donetsk. 1994. 152 р. (in Russian). **Хеегн Х.** // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. 1998. № 2. Вып. 1. С. 3-9; **Неедп Н.** // Izv. SO AN USSR. 1998. N 2. V. 1. Р. 3-9. (in Russian).
- Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии). М.: Химия. 1982. 272 с.; Klassen P.V., Grishaev I.G. Basic principles of granulation (Processes and apparatus of chemical and oil technology) M.: Khimiya. 1982. 272 p. (in Russian).
- 7. Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П., Беловошин А.В. // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21. № 1. С. 83-87;

Кафедра технологии неорганических веществ

Lapshin D.N., Kunin A.V., Smirnov S.A., Ilyin A.P., Belovoshin A.V. // Pozharovzryvobezopasnost. 2012. V. 21. N 1. P. 83-87. (in Russian).

- Бабкин В.В., Бродский А.А. Фосфорные удобрения России. М.: Маргус. 1995. 460 с.; Babkin V.V., Brodskiy А.А. Phosphorus fertilizers of Russia. М.: Margus. 1995. 460 p. (in Russian).
- Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 62-66; Lapshin D. N., Kunin A. V., Smirnov S. A., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 62-66 (in Russian).
- Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия. 1989. Т. 2. 352 с.;
   Pozin M.E. Technology of mineral fertilizers. L.: Khimiya. 1989. V. 2. 352 p. (in Russian).
- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. 1986. 305 с.; Avvakumov E.G. Mechanical Methods of Activation of Chemical Processes. Novosibirsk: Nauka. 1986. 305 p. (in Russian).
- 12. Левицкий В.А., Краснов Е.В., Смирнов А.С., Агаларова С.М. // Труды НИОХИМ. 2007. Т. 75. С. 86-93; Levitskiy V.A., Krasnov E.V., Smirnov A.S., Agalarova S.M. // Trudy NIOKHIM. 2007. V. 75. P. 86-93 (in Russian).
- Смирнов С.А., Кунин А.В., Ильин А.П. // Химическая технология. 2010. № 11. С. 641-645;
   Smirnov S.A., Kunin A.V., Ilyin A.P. // Khim. Tekhnol. 2010. N 11. P. 641-645 (in Russian).

#### А.В. Митрофанов, В.Е. Мизонов, Л.Н. Овчинников

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЧАСТИЦ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

(Ивановский государственный энергетический университет, Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: mizonov46@mail.ru

Работа направлена на установление зависимости между коэффициентом трения и числом Рейнольдса при псевдоожижении. Эксперименты были выполнены с различными частицами, относящимися к группе В по классификации Гелдарта, некоторые экспериментальные результаты с частицами группы D по классификации Гелдарта были заимствованы из литературных источников. Рассмотрена процедура оценки коэффициента трения при псевдоожижении газом. На основе указанной процедуры предложена расчетная зависимость для коэффициента трения. Предложенная зависимость позволила предсказывать расширение псевдоожиженного слоя удовлетворительно согласующееся с экспериментальными значениями.

Ключевые слова: коэффициент межфазного трения, число Рейнольдса, псевдоожиженный слой, скорость осаждения частицы

Перемещение большого числа частиц и высокая стохастичность движения элементов псевдоожиженного слоя в значительной степени лимитирует использование детальных детерминированных моделей псевдоожиженного состояния в инженерной практике. Выходом из этой ситуации может стать использование ячеечных моделей, основанных на теории цепей Маркова [1] или теории клеточных автоматов [2]. Для адекватной работы подобных моделей необходимо установление связи между физическими параметрами процесса псевдоожижения и правилами переходов между ячейками.

Ранее нами была предложена модель псевдоожиженного слоя, основанная на теории цепей Маркова [1]. В разработанной модели миграции частиц между ячейками рассматривались на базе конвективно-диффузионного подхода, что является традиционным выбором для подобных моделей [3], однако, вероятности конвективного переноса рассчитывались с учётом стеснённости обтекания частиц, что делало предлагаемую модель нелинейной и определяло новизну построения. Основным фактором, определяющим величину вероятности конвективного перехода, являлась скорость осаждения одиночной частицы.

Целью настоящей работы является нахождение зависимости между коэффициентом сопротивления частиц групп В и D по классификации Гелдарта [4] и режимом их обтекания воздухом.

Ячеечная методология подразумевает рассмотрение неоднородности распределения свойств в цепи, но в настоящем исследовании эти вопросы не затрагиваются. Поэтому слой рассматривается как одна ячейка идеального смешения, режим обтекания частиц потоком воздуха в которой характеризуется числом Рейнольдса:

$$Re = \frac{Ud}{v},\tag{1}$$

где *v* – кинематическая вязкость ожижающего агента; *d* – эквивалентный диаметр частиц.

Скорость воздуха в слое определяется со-отношением

$$U = \frac{U_0}{\varepsilon}, \qquad (2)$$

где  $\varepsilon$  – среднее значение порозности псевдоожиженного слоя;  $U_0$  – фиктивная скорость воздуха (скорость в пустом сечении аппарата).

В установившемся состоянии псевдоожижения скорость обтекания частиц воздухом *U* становится равной значению скорости осаждения частиц *V<sub>S</sub>*.

С другой стороны, скорость осаждения может быть выражена через коэффициент межфазного трения между газом и частицами [5]:

$$\lambda R e^2 = \frac{4}{3} A r , \qquad (3)$$

где Ar – число Архимеда для заданного размера частиц.

Таким образом, зависимости (1)-(3) позволяют установить значения коэффициентов сопротивления частиц, которые обеспечивают расширение слоя, полученное при проведении эксперимента.

Экспериментальные данные по расширению псевдоожиженного слоя были получены в

ходе проведения собственных экспериментов, а также из литературных источников.

Собственные эксперименты были сделаны на лабораторном экспериментальном реакторе кипящего слоя, выполненном в виде цилиндрической акриловой колонны высотой 1 м с внутренним диаметром D=0,81 м. Эксперименты проводились с частицами керамзита и сорбента на основе торфа с 3% добавкой глины.

Исследуемые материалы обладали следующими массогабаритными характеристиками: керамзит – порозность неподвижного слоя  $\epsilon_0$ =0,65, кажущаяся плотность  $\rho_{\kappa}$ =1089 кг/м<sup>3</sup>, фактор формы частиц Ф=0,98; эквивалентный диаметр частиц составлял 6,9 мм. Частицы сорбента представляли собой цилиндры с высотой h=8 мм и диаметром d<sub>u</sub>=6 мм; эквивалентным диаметром d=7,6 мм и фактором формы Ф=0,46; насыпная плотность  $\rho_{\kappa}$ =1049 кг/м<sup>3</sup>; порозность неподвижного слоя  $\epsilon_0$ =0,476.

Масса загружаемого в аппарат материала составляла 100, 200 или 300 г, кроме того, изменялся расход ожижающего воздуха, что позволило получить более 20 различных режимов псевдоожижения, характеризуемых различным расширением слоя.

Из литературных источников были заимствованы данные по расширению псевдоожиженного слоя при флюидизационном замораживании продуктов питания [6]. Для обработки были использованы те из них, форма частиц которых близка к сферической. Таким образом, объектами исследования были 4 сорта частиц: горох (d=8-10 мм. средняя масса частицы m=1,2 г, порозность неподвижного слоя ε<sub>0</sub>=0,26); голубика (d=10-14 мм, средняя масса частицы m=1,2 г, порозность неподвижного слоя є<sub>0</sub>=0,47); клюква (d=8-14 мм, средняя масса частицы m=1,0 г, порозность неподвижного слоя  $\varepsilon_0=0,54$ ); черника (d=10-12 мм, средняя масса частицы m=1,0 г, порозность неподвижного слоя  $\varepsilon_0 = 0.48$ ). Скорость ожижающего агента при псевдоожижении изменялась в пределах 5-20 м/с [5].

Рассчитанные значения коэффициентов аэродинамического сопротивления частиц всех указанных материалов показаны точками на рис. 1.

Полученные значения использовались для идентификации зависимости, обеспечивающей минимальное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями. Была выбрана следующая форма искомой зависимости:

$$\lambda(Re) = \frac{A}{Re^B} \tag{4}$$



Рис. 1. Коэффициент трения частиц в псевдоожиженном слое: «– керамзит, масса навески 100 г; ◊– керамзит, масса навески 200 г; •– керамзит, масса навески 300 г; ⊽– сорбент на основе торфа; □– горох (d=8-10 мм) [6]; +– голубика (d=10-14 мм) [6]; ○– клюква (d=8-14 мм) [6]; ×– черника (d=10-12 мм) [6]

Fig. 1. The particles friction coefficient versus the Reynolds number . \* - claydite, bed mass is 100 g; ◊ - claydite, bed mass is 200 g; • - claydite, bed mass is 300 g; ∇ - peat based sorbent; □ - pea (d=8-10 mm) [6]; + - blue berry (d=10-14 MM) [6]; ○ - cranberry (d=8-14 MM) [6]; × - bilberry (d=10-12 MM) [6]



Рис. 2. Расчетное (H) и экспериментальное (Hexp) расширение псевдоожиженного слоя. ∗ – керамзит, масса навески 100 г; ◊ – керамзит, масса навески 200 г; • – керамзит, масса навески

300 г; ∇– сорбент на основе торфа; □ – горох (d=8-10 мм) [6]; + – голубика (d=10-14 мм) [6]; ○ – клюква (d=8-14 мм) [6]; × – черника (d=10-12 мм) [6]

Fig. 2. Calculated (H) expansion versus experimental (Hexp) one of fluidized bed: \* - claydite, bed mass is 100 g; ◊ - claydite, bed mass is 200 g; • - claydite, bed mass is 300 g; ∇ - peat based sorbent; □
- pea (d=8-10 MM) [6]; + - blueberry (d=10-14 mm) [6]; ○ - cranberry (d=8-14 mm) [6]; × - bilberry (d=10-12 mm) [6]

Поиск определенных значений А и В, при которых достигается наилучшее согласие между

экспериментальными результатами и величинами, рассчитанными по формуле (4), проводился методом относительных наименьших квадратов. Найденная аппроксимирующая функция

$$\lambda(Re) = \frac{46500}{Re^{1,193}}$$
(5)

позволила описать весь массив данных с достаточной для инженерных расчетов точностью, что можно видеть на рис. 2, который показывает корреляцию расчетных и экспериментальных данных по расширению слоя при псевдоожижении.

Таким образом, предложенная модель (5) может быть использована для расчета высоты псевдоожиженного слоя частиц групп В и D по классификации Гелдарта. Зависимости (1)-(3) и (5) могут в дальнейшем быть использованы в ячеечных моделях кипящего слоя для описания работы аппаратов переменного сечения (конических и т.п.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №14-01-31177 мол\_а.

Кафедра прикладной математики

#### ЛИТЕРАТУРА

- Митрофанов А.В., Огурцов А.В., Мизонов В.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 128-130; Mitrofanov A.B., Ogurtzov A.V., Mizonov V.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56.
- N 11. P. 128-130 (in Russian). 2. Бобков С.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 105-112; Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 105-112 (in Russian)
- 3. Berthiaux H., Mizonov V. // Canad. J. Chem. Eng. 2004. V. 85. N 6. P. 1. 143-1168.
- Готовский М.А. Тепломассообмен в технологических установках ЦБП. СПб: ГТУ РП. 2011. 123 с; Gotovskiy М.А. Heat-mass exchange in technological set up of CBP. SPb: GTU RP. 2011. 123 p. (in Russian)
- Разумов И.М. Псевдоожижение и пневмотранспорт сыпучих материалов. М.: Химия. 1972. 240 с.; Razumov I.M. Fluidization and pneumatic transport of bulk solids. M.: Khimiya. 1972. 240 p. (in Russian)
- Венгер К.П., Феськов О.А., Шахмеликян Г.Б., Шишкина Н.С. // Вестник Междунар. академии холода. 2007. № 3. С. 26-31;

Venger K.P., Fes'kov O.A., Shakhmelikyan G.B., Shishkina N.S. // Vestnik Mezhdunarodnoiy akademii kholoda. 2007. N 3. P. 26-31. (in Russian).

УДК 66.074.2

## А.Г. Лаптев, Е.А. Лаптева

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ПЕННОМ СЛОЕ

(Казанский государственный энергетический университет) e-mail: tvt\_kgeu@mail.ru

Рассмотрена энергетическая модель мокрого пылеулавливания аэрозольных частиц в тарельчатых газосепараторах. Использована теория турбулентной миграции частиц и получены выражения для определения эффективности газоочистки в пенном слое на провальных контактных устройствах. Даны результаты расчета эффективности газоочистки и сравнение с опытными данными.

Ключевые слова: турбулентная миграция, аэрозоли, барботаж, газоочистка, энергетическая модель

Очистка газов от аэрозольных частиц необходима во многих производственных процессах, например, при газификации топлива, нефтедобыче и нефтепереработке, для обезвреживания отходящих газов ТЭС и котельных, вентиляционных установок и т.п. Для очистки газов используют различные способы и, в том числе, мокрые фильтры. Среди них наиболее эффективными являются пенные газоочистители от твердых и жидких загрязнений. В таких аппаратах чаще используются провальные тарелки: дырчатые и щелевые (решетчатые), так как они менее подвержены отложению загрязнений. Степень очистки газов такими аппаратами обычно находится опытным путем.

Аэрозоли обычно классифицируют по размерам частичек. Большинство аэрозолей имеют размеры частичек менее 10 мкм.

Различными исследователями установлено, что эффективность аппаратов газоочистки (а также тепломассообменных) во многом определяется энергетическими затратами. В середине прошлого столетия зарубежные исследователи Лаппа и Камак установили, что эффективность мокрого пылеулавливания в аппарате существенно зависит от потери давления. Причем в общий расход энергии должен включаться и распыл жидкости форсунками. Зависимость между степенью очистки газов и затратами энергии установлена в виде [1,2]

$$\eta = 1 - \exp\left(-BA^k\right),\tag{1}$$

где A – удельные энергозатраты на осаждение частиц загрязнителя, Дж/м<sup>3</sup>; B и k – эмпирические константы, определяемые дисперсным составом пыли.

Рассмотрим полуэмпирический подход определения эффективности улавливания аэрозольных частиц в пенном слое.

Эффективность пылеулавливания по энергетической теории и вероятностно-стохастической модели [1-3]

$$\eta = \frac{C_{\rm H} - C_{\rm K}}{C_{\rm H}} = 1 - \exp(-N), \qquad (2)$$

где *N* – число единиц переноса частиц (безразмерный комплекс):

$$N = \frac{u_t F}{V_{\Gamma}},\tag{3}$$

где  $u_t$  – коэффициент переноса частиц, м/с; F – поверхность контакта фаз, м<sup>2</sup>;  $V_{\Gamma}$  – объемный расход газа, м<sup>3</sup>/с;  $C_{\mu}$ ,  $C_{\kappa}$  – начальная и конечная концентрация частиц в газе.

Так называемый коэффициент переноса частиц (в теории турбулентной миграции  $u_t$  называют скоростью турбулентного осаждения частиц [3]) характеризует интенсивность осаждения частиц из турбулентного потока на стенках (межфазной поверхности), то есть это – количество частиц (весовое или численное), осаждающихся из аэрозольного потока на 1 м<sup>2</sup> стенок за 1 сек, отнесенное к единичной концентрации частиц.

В двухфазных системах возможно возникновение неустойчивых режимов, когда параметры изменяются во времени. Также изменения могут быть периодическими или иметь стохастический характер. Тогда возникает режим развитой турбулентности обеих фаз, при котором все параметры потока стохастически изменяются во времени и пространстве.

Если пренебречь молекулярной диффузией за пределами пограничного слоя, то основными составляющими механизма переноса становятся: перемешивания за счет общих турбулентных вихрей сплошной фазы, за счет общих турбулентных вихрей малых масштабов (обусловленных стохастическим движением дисперсной фазы относительно сплошной) и продольное перемешивание за счет полной циркуляции в сплошной фазе.

При небольших концентрациях (<0,2 кг/м<sup>3</sup> или < 2%, об.) частиц преобладающим является первая составляющая переноса.

При теоретическом анализе всех форм движения аэрозольных частиц в турбулентном потоке обычно принимаются следующие предположения [3]:

1. Диаметр частиц  $d_{u}$  мал по сравнению с масштабом несущих ихпульсационных вихрей с масштабом l:

 $d_{y} << l$ 

При таком предположении каждая частица совершает движение, оставаясь в пределах несущего вихря.

Отмеченному условию удовлетворяют частицы любой дисперсности, т.е. высокодисперсные ( $d_q < 1$  мкм); тонкодисперсные ( $1 < d_q < 20$  мкм) и грубодисперсные ( $20 < d_q < 200$  мкм).

2. Обтекание частиц происходит при  $Re_d = |U_{gp}| d_{u}/v_e < 1$ , где  $U_{gp} = U - U_p$  – скорость обтекания частиц турбулентными пульсациями;  $v_e$  – коэффициент кинематической вязкости газа, м<sup>2</sup>/с.

3. Частицы имеют форму, близкую к сферической, а в случае сильного отклонения от сферы вводится коэффициент формы. Полидисперсность частиц аэрозоля рассматривается пофракционно.

4. Кроме этого частицы:

а) не стесняют движение друг друга в ходе взаимных перемещений;

б) не соударяются, не коагулируют друг с другом;

в) не показывают ощутимого влияния на турбулентные характеристики среды.

Пределом концентраций частиц при выполнении данных условий, согласно экспериментальным данным Россетки и Пфефера, можно считать С  $\leq 200$  г/м<sup>3</sup>.

5. Электростатические и другие силы не гидродинамической природы отсутствуют.

Согласно исследованиям [3] и оценкам [4], следует, что весь спектр осаждающихся частиц можно разделить на три основные группы:

I группа – частицы, полностью увлекаемые турбулентными пульсациями среды. Их диаметр должен удовлетворять условию:

$$d_{\rm q} < 0.134 \sqrt{\frac{R\mu_{\rm \Gamma}}{\rho_{\rm q} u_{*_{\rm \Gamma}}}}.$$
(4)

II группа – частицы, обладающие некоторой инерционностью по отношению к увлечению турбулентными пульсациями:

$$0,134\sqrt{\frac{R\mu_{\Gamma}}{\rho_{\mathrm{q}}u_{*_{\Gamma}}}} < d_{\mathrm{q}} < 13,4\sqrt{\frac{R\mu_{\Gamma}}{\rho_{\mathrm{q}}u_{*_{\Gamma}}}} \ . \tag{5}$$

III группа –частицы, не увлекаемые турбулентными пульсациями среды, должна удовлетворять условию

$$d_{\rm q} > 13, 4 \sqrt{\frac{R\mu_{\Gamma}}{\rho_{\rm q} u_{*_{\Gamma}}}}$$
 (6)

В выражениях (4) – (6):  $d_u$  – диаметр частиц, м; R – радиус канала, м;  $\mu_e$  – динамическая вязкость газа, Па·с;  $u_{*e}$  – динамическая скорость трения на стенке канала, м/с. В качестве радиуса канала примем  $R=d_n/2$ ;  $d_n$  – средний диаметр пузыря, м.

Каждая группа частиц характеризуется действием на них определенных сил и факторов, и тем самым, определенным поведением в турбулентном потоке.

Сделаем оценку размера частиц в барботажном слое для системы воздух – вода при температуре 20 °С и атмосферном давлении.

Скорость газа  $w_2 = 0,4$  м/с;  $v_{xc} = 10-6$  м<sup>2</sup>/с; ρ<sub>ж</sub>=1000 кг/м<sup>3</sup>; ρ<sub>2</sub>=12 кг/м<sup>3</sup>; σ=0,072 Н/м. Из расчетов получаем по формуле Кутателадзе и Стариковича газосодержание  $\varphi=0,268$ , по формуле Соколова, Доманского динамическую скорость  $u_{*2}=2,42$ м/с; средний диаметр пузырька по формуле Родионова d<sub>n</sub>=0,0057 м при диаметре отверстия в барботере  $d_0=0.003$  м; площадь сечения аппарата  $S_k=1$  м; свободное сечение для прохождения газа *F*<sub>св</sub>=10% высота статического столба жидкости  $h_{ct}$ =0,05 м;  $\rho_{y}$ =1000 кг/м<sup>3</sup>. Получаем, что частицы более 62 мкм не увлекаются турбулентными пульсациями среды; частицы от 0,62 мкм до 62 мкм обладают некоторой инерционностью к увлечению пульсациям, а менее 0,62 мкм – полностью увлекаются турбулентными пульсациями.

В работах [1,5] отмечено, что частицы размером больше 15-20 мкм улавливаются в пенных аппаратах более чем на 99%. Очевидно, что расчет эффективности сепарации необходимо выполнять для частиц меньшего размера, то есть для первой и второй группы.

Если представить хаотичное движение частиц в турбулентном потоке газа как диффузионное движение аэрозольной жидкости [3,4,6], то для таких частиц возможно использование закона Фика в форме гипотезы Буссинеска

$$j = -D_d \frac{dC}{dy} \tag{7}$$

и уравнения массоотдачи

$$j = u_t C_{\infty}, \tag{8}$$

где j – удельный поток частиц к стенке у ее поверхности, кг/(м<sup>2</sup>с);  $D_d$  – коэффициент турбулент-

ной диффузии частиц, м<sup>2</sup>/с;  $C_{\infty}$  – концентрация частиц в ядре потока, принимается средней по поперечному сечению кг/м<sup>3</sup>; у – поперечная координата к стенке (поверхности раздела фаз), м.

Известны несколько подходов к исследованию и моделированию процессов переноса в барботажных тарелках:

1. Математическое моделирование на основе использования известных моделей переноса (например, модели диффузионного пограничного слоя Ландау-Левича) или путем решения уравнения конвективной диффузии (работы С.Г. Дьяконова, Л.П. Холпанова и др.) Причем на основе данных подходов получены расчетные выражения с учетом входного (активного) участка при интенсивном барботаже.

2. Экспериментальное исследование и построение обобщающих зависимостей для расчета осредненных коэффициентов переноса, отнесенных ко всей поверхности контакта фаз, совместно с изучением величины межфазной поверхности (работы А.И. Родионова, Б.А. Ульянова и др.)

3. Экспериментальное исследование и обобщение по коэффицинтам переноса, отнесенными к рабочему объему или площади тарелки (работы Г.П. Соломахи, В.В. Дильмана и др.)

С точки зрения определения эффективности контактных устройств, все подходы равнозначны и отличаются только объемом экспериментальных исследований и вычислений.

Для определения эффективности газоочистки от тонкодисперсной фазы в пенном слое используем второй подход, т.е. вычисления осредненного коэффициента переноса частиц  $u_t$ , отнесенного к поверхности контакта фаз F.

Скорость осаждения частиц на поверхность границы раздела можно оценить по следующей методике [3,4,6,7], с использованием полуэмпирических зависимостей для расчета приведенной скорости турбулентного осаждения частиц

 $u_t^+ = \frac{u_t}{u_{*2}}$ , связанной с временем релаксации ско-

рости частиц:

$$\tau_p = \frac{d_q^2 \rho_q}{18\mu_2} = \frac{d_q^2 \rho_q}{18\rho_2 v_2}$$
(9)

где  $\tau_p$  – время релаксации, с;  $\rho_{\Gamma}$  – плотность газа, кг/м<sup>3</sup>.

Безразмерное время релаксации записывается в виде:

$$\tau^+ = \frac{\tau_p u_{*\Gamma}^2}{\nu_r},\tag{10}$$

где *и*<sub>\*Г</sub> – динамическая скорость трения (м/с), в

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014 том 57 вып. 7

данном случае в пограничном слое газовой фазы на межфазной поверхности с жидкостью.

В работе [3] приведены следующие полуэмпирические формулы различных авторов:

1. Liu и Agarwal при  $\tau^+ < 10$ 

$$u_t^+ = 6 \cdot 10^{-4} (\tau^+)^2$$
. (11)  
2. МсСоу и Hanratty

$$u_t^+ = 3,25 \cdot 10^{-4} (\tau^+)^2$$
, при  $\tau^+ \le 22,9$  (12)

$$u_t^+ = 0.17$$
 при  $\tau^+ > 22.9$  (13)

Выражения (11) - (13) полуэмпирические и получены различными авторами при движении аэрозолей в трубках и каналах. Степень согласования их с экспериментальными данными более или менее удовлетворительна лишь для мелких частиц со степенью увлечения частиц турбулентными пульсациями, близкой к единице. Однако, как отмечается в работе [3], и в этом случае расхождение с экспериментом, превышает иногда 100%. Осредненное выражение для  $u_t^+$ , которое лучше всего согласуется с известными экспериментальными данными, имеет вид [3]

$$u_t^+ = 7,25 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\tau^+}{1+\omega_{\rm E}\tau_{\rm p}}\right)^2,$$
 (14)

где  $\omega_E = u_{*T}/(0,05d_3)$  – угловая частота энергоемких пульсаций, с<sup>-1</sup>. Здесь в качестве эквивалентного диаметра канала  $d_3$  примем средний поверхностно-объемный диаметр газового пузыря.

Для барботажного слоя при скорости газа на полное сечение аппарата  $w_T > 0,1$  м/с динамическая скорость в жидкой фазе имеет вид [8]:

$$u_{**} = 2, 2 \left[ H_{*}gw_{\Gamma} \left( 1 - \varphi \right)^2 \right]^{0,25},$$
 (15)

где  $\varphi$  –среднее объемное газосодержание; н<sub>ж</sub> – коэффициент кинематической вязкости жидкости, м<sup>2</sup>/с;  $w_2$  – скорость газа на полное сечение аппарата, м/с.

Используя потоковое соотношение для границы раздела фаз  $u_{*_{\mathrm{K}}}^2 \rho_{\mathrm{K}} = u_{*_{\mathrm{\Gamma}}}^2 \rho_{\mathrm{\Gamma}}$ , получим  $u_{*_{\mathrm{\Gamma}}} = u_{*_{\mathrm{K}}} \sqrt{\rho_{\mathrm{K}} / \rho_{\mathrm{\Gamma}}}$ .

Выражение для расчета удельной поверхности контакта фаз на провальных решетчатых тарелках получено в виде [9]:

$$A = 0.14 \left(\frac{\varphi}{1 - \varphi}\right)^{1,283} \left(\frac{h_{\rm CT} \Delta P_{\rm CT}}{w_{\rm K} \mu_{\rm \Gamma}}\right)^{0,133} \left(\frac{\sigma}{\rho_{\rm W} g h_{\rm CT}^2}\right)^{-0.6}, \qquad (16)$$

где A – удельная поверхность контакта фаз, отнесенная к единице площади тарелки, м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>;  $\Delta P_{cm}$  – сопротивление столба жидкости, Н/м<sup>2</sup>;  $h_{cm}$  – высота статического столба жидкости, м;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Н/м.

Число единиц переноса (3) получит вид

$$N = \frac{u_t A}{w_{\Gamma}},\tag{17}$$

где  $u_t = u_t^+ u_{*_2} - вычисляется по выражению (14), а А – по формуле (16).$ 

#### Пример расчета

Для выше рассмотренного примера, то есть при скорости газа  $w_2=0,4$  м/с, получим для частиц 3 мкм:  $\tau^+=10,85$ ;  $\omega_E\tau_p=1,49$ ;  $u_t^+=0,014$ ;  $u_t=0,033$  м/с; A=9,53 м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>; N=0,78 и  $\eta=0,54$ .

При скорости газа  $w_2=1,2$  м/с по формуле Азбеля:  $\varphi=0,63$ ;  $u_{*2}=2,26$  м/с;  $\tau^+=9,42$ ;  $u_t^+=0,012$ ;  $u_t=0,029$  м/с; A=58,9 м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>; N=1,71 и  $\eta=0,82$ . То есть при повышении скорости с 0,4 до 1,2 м/с эффективность сепарации увеличивается с 54% до 82%, что соответствует известным экспериментальным данным. При диаметре частиц >10 мкм эффективность газоочистки приближается к 100%, а при <1 мкм резко снижается.

Результаты расчетов и сравнение с опытными данными [5] представлены на рис. 1-3. Расхождение в пределах погрешности эксперимента.

Следует отметить, что тарелки провального типа имеют небольшой интервал устойчивой работы и выбор режимных и конструктивных характеристик должен выполняться с использованием известных рекомендаций [5,9], в том числе и с учетом неравномерности распределения фаз [10].

Рассмотренная в данной статье математическая модель является дальнейшим развитием



Рис. 1. Зависимость фракционной степени улавливания гидрофильной пыли в слое пены от дисперсности частиц. Вид пыли и их плотность (г/см<sup>3</sup>): 1 – SiO<sub>2</sub>, 2,65; 2 – CaCO<sub>3</sub>, 2,9; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,0; 4 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,3. Точки – эксперимент [5]; сплошные

линии – расчет. Скорость газа w<sub>r</sub>=1,5 м/c; h<sub>cr</sub>=30 мм Fig. 1. The dependence of fractional degree of collection of hydrophilic dust in a foam layer on particles dispersion. Materials of dust and its densities (g/cm<sup>3</sup>): 1 – SiO<sub>2</sub>, 2.65; 2 – CaCO<sub>3</sub>, 2.9; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.0; 4 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5.3. Points-experiment, solid lines – calculation. Gas flow rate is w<sub>r</sub>=1.5 m/s; h<sub>cr</sub>=30 mm



Рис. 2. Влияние удельного расхода воды на эффективность улавливания пыли в аппарате с противоточной решеткой [5]; w<sub>r</sub>=1,72 м/с

Fig. 2. The influence of specific flow rate of water on efficiency of dust collection in an apparatus with a counter-flow grid [5];  $w_r$ =1.72 m/s



Рис. 3. Зависимость степени очистки газа от размера частиц гидрофильной пыли. 1 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – CaCO<sub>3</sub>; 4 – SiO<sub>2</sub>[5]. Скорость газа w<sub>r</sub>=1,5 м/с; h<sub>cr</sub>=40мм

Fig. 3. Dependence of gas purification degree on the particles size of hydrophilic dust.  $1 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $3 - \text{CaCO}_3$ ;  $4 - \text{SiO}_2[5]$ . Gas flow rate is  $w_r=1.5 \text{ m/s}$ ;  $h_{cr}=40 \text{ mm}$ 

теории турбулентной миграции частиц [3], на основе которой построены модели осаждения аэрозолей в цилиндрический каналах, насадочных нерегулярных слоях и вихревых аппаратах [4,6,11].

Разработанная математическая модель определения эффективности газоочистки в барботажном слое позволяет выполнить вычисления с использованием только результатов гидравлических исследований контактных устройств и ее можно использовать при проектировании или модернизации аппаратов в различных отраслях промышленности.

Статья выполнена в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности. Заявка №13.405.2014/К.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ужов В.Н. Очистка промышленных газов от пыли. М.: Химия. 1981. 392 с.;
   Uzhov V.N. Industrial gases purification from dust. М.:
- Кhimiya. 1981. 392 р. (in Russian). 2. Зиганшин М.Г., Колесник А.А., Посохин В.Н. Проектирование аппаратов пылегазоочистки. М.: Экопресс 3M. 1998. 505 с.; Ziganshin M.G., Kolesnik A.A., Posokhin V.N. Designing

of apparatuses for dust and gas purification. M.: Ekopress 3M. 1998. 505 p. (in Russian).

- Медников Е.П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Энергия. 1980. 176 с.; Mednikov E.P. Turbulent transport and sett and aerosols sedimantation. M.: Energiya. 1980. 176 p. (in Russian).
- Лаптев А.Г., Башаров М.М., Исхаков А.Р. // Вестник КГТУ. 2012. № 14. С. 96-100;
   Laptev A.G., Basharov M.M., Iskhakov A.P. // Vestnik Kazanskogo Gosudarstvennogo Technologicheskogo Un-
- iversiteta, 2012. N 14. P. 96-100 (in Russian). 5. Тарат Э.Я., Мухленов И.П., Туболкин А.Ф. Пенный режим и пенные аппараты. Л.: Химия. 1977. 303 с.; Tarat E.Ya, Mukhlenov I.P., Tubolkin A.F. Foaming regime and foaming apparatuses. L.: Khimia. 1977. 303 p. (in Russian).
- Лаптев А.Г., Башаров М.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 101-104; Laptev A.G., Basharov М.М. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V 56. N 6. P. 101-104 (in Russian).
- Сугак Е.В., Войнов Н.А., Николаев Н.А. Очистка газовых выбросов в аппаратах с интенсивными гидродинамическими режимами. Казань: Школа. 1999. 224 с.; Sugak E.V., Voiynov N.A., Nikolaev N.A. Treatment of gas emissions in apparatuses with intensive hydrodynamic regimes. Kazan: Shkola". 1999. 224 p. (in Russian).
- 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).
- Ульянов Б.А., Бадеников В.Я., Ликучев В.Г. Процессы и аппараты химической технологии. Учеб. пособ. Ангарск: Изд-во Ангарской гос. техн. Академии. 2006; Ulyanov B.A., Badenikov V.Ya., Likuchyov V.G. Processes and apparatuses of chemical engineering. Angarsk: Press of Angarsk State Technical Academy. 2006 (in Russian).
- Лаптев А.Г., Елизаров В.И., Дьяконов С.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 6. С. 97-101;

Laptev A.G., Elizarov V.I., Dyakonov S.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1991. V. 34. N 6. P. 97-101 (in Russian).

 Лаптев А.Г., Башаров М.М. // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 8. C. 1214-1220;
 Laptev A.G., Basharov М.М. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2013. V. 86. N 8. P. 1214-1220 (in Russian).

# ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИИ, ЭКСТРАКЦИИ, СУШКИ

(Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова) e-mail: nikma@tut.by

Предложено экспоненциальное уравнение диффузионной кинетики для адсорбции, экстракции, сушки веществ из растительного сырья с параметром у, учитывающим межчастичные взаимодействия в капиллярно-пористой анизотропной структуре твердой фазы.

Ключевые слова: сушка, адсорбция, экстракция, диффузионная кинетика, моделирование

К настоящему времени известно не менее десятка кинетических экспоненциальных уравнений с одним, двумя и даже несколькими экспоненциальными термами, преимущественно, в приложении к сушке самых различных природных и синтетических материалов [1-3,6].

В данной работе для межфазовых процессов, включая адсорбцию, экстракцию, сушку, предлагается упрощенное экспоненциальное кинетическое уравнение с безразмерным эмпирическим параметром  $\gamma$ , учитывающим отклонение системы от идеальности и связывающее относительную концентрацию подвижного компонента трехфазной системы  $E=(C_{\tau}-C_p)/(C_0-C_p)$  со временем т. Здесь  $C_0$ ,  $C_p$ ,  $C_{\tau}$ - соответственно начальная, равновесная и текущая концентрации флюида – газа, пара или жидкости системы.

Ранее для границы раздела жидкость – газ через соответствующие величины поверхностного натяжения и адсорбции авторами [4] было предложено модифицированное кинетическое уравнение с поправочным коэффициентом у:

$$(\sigma_{\tau} - \sigma_p)/(\sigma_0 - \sigma_p) = \exp(-k_c \tau)^{\gamma};$$
 (1a)

$$\Gamma_{\tau} = \Gamma_{p} \left[ 1 - \exp(-k_{c}\tau)^{\gamma} \right], \qquad (16)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение растворителя (для водных растворов – воды),  $\sigma_{\tau}$  и  $\sigma_p$  – поверхностное натяжение раствора в момент времени  $\tau$  и в условиях равновесия (статическое значение),  $\Gamma_{\tau}$  и  $\Gamma_p$  – соответственно величины адсорбции в момент времени  $\tau$  и в условиях равновесия,  $k_c$ - константа скорости идеальной адсорбции,  $\gamma$  – степенной коэффициент, учитывающий взаимодействия частиц в адсорбционном слое, т.е. отклонение исследуемой системы от идеальности.

Введем обозначение для константы скорости реального адсорбционного процесса  $k_c^* = k_c^{\gamma}$ . Обращаем внимание, что  $k_c$  – константа скорости идеального адсорбционного процесса.

$$(\sigma_{\tau} - \sigma_{p})/(\sigma_{0} - \sigma_{p}) = \exp(-k_{c} * \tau'); \qquad (2a)$$

$$\Gamma_{\tau} = \Gamma_p \left[ 1 - \exp(-k_c * \tau^{\gamma}) \right] \tag{26}$$

Уравнения «работают» при изучении кинетики адсорбции из растворов - огромного класса поверхностно-активных веществ (ПАВ), включая детергенты, флотореагенты, компоненты варки древесины (лигносульфонаты (ЛС) – в процессе сульфитной варки; талловые продукты (ТП) - сульфатной), природные ПАВ растительного и животного происхождения, биологически-активные вещества (БАВ) и другие ПАВ. Например, в результате расчета [5] значений коэффициентов у по уравнениям (1,2) из экспериментальных зависимостей  $\sigma_{\tau} = f(\tau)$  и  $\Gamma_{\tau} = f(\tau)$  нефракционированных ЛС со средней молекулярной массой 23000 было показано, что при изменении концентрации ЛС (0.5÷30г/л) коэффициенты у меняются в интервале  $0.9 \div 0.2$ :  $0.5 \epsilon/\pi \rightarrow \sigma_{\tau} = 15.0 \exp(-0.29\tau^{0.9}) + 57.0$ ;  $\underline{1,0}_{\ell/\pi} \rightarrow \sigma_{\tau} = 22,0 \exp(-0.07\tau^{0.6}) + 51,0; \underline{10,0}_{\ell/\pi} \rightarrow \sigma_{\tau} =$  $=30,1\exp(-0.48\tau^{0.3})+42,0,$  что свидетельствовало о сильных межмолекулярных взаимодействиях ЛС.

Экстракция, сушка, как и адсорбция с приведенным выше примером, по своей природе – межфазовые процессы, поэтому представляет практический интерес проверить уравнения, подобные (1-2) в приложении, например, к экстрагированию веществ из растительного сырья (PC) и к сушке компонентов PC – древесных опилок. Применительно к реальной экстракции и сушке скорость соответствующего технологического процесса по экспоненциальному кинетическому уравнению с параметром  $\gamma$ , как и в уравнениях (1a, 6 - 2a, 6) представим в форме:

$$(X_{\tau} - X_{p})/(X_{0} - X_{p}) = Bexp(-k^{*}\tau)^{\gamma},$$
 (3a)

$$(X_{\tau} - X_{p})/(X_{0} - X_{p}) = Bexp(-k_{\nu} * \tau^{\gamma})$$
 (36)

где  $X_{\tau}, X_0, X_p$ - соответственно  $C_{\tau}, C_0, C_p$  концентрация (влагосодержание) подвижного компонента системы в момент времени т, начальное и равновесное (конечное) значение,  $k^*$  – эффективная константа скорости идеализированного,  $k_{\gamma}^*=k_c^{\gamma}$  – реального процессов, *В* – константа, удовлетворяющая начальным и граничным условиям и зависящая от формы (пористости) и природы частиц твердой фазы. Для идеализированного процесса ( $\gamma$ =1):

$$E = (X_{\tau} - X_{p})/(X_{0} - X_{p}) = B \exp(-k^{*}\tau), \qquad (4)$$

здесь  $k^*$ — «эффективная» константа скорости, т.к. в левой части уравнения вместо активностей — *а* записаны концентрации — *X*, в противном случае под экспонентой поставили бы  $k_c$  — константу скорости идеального процесса.

В теории массопереноса для случая «линейной задачи нестационарной массопроводности при постоянной концентрации внешней среды» обобщенное (критериальное) уравнение массопроводности ( $X_{\tau}$ – $X_{p}$ )/( $X_{0}$ – $X_{p}$ ) =f(Fo<sub>m</sub>, Bi,  $x/\delta$ , b) [7], где x – координата данной точки в твердом теле и  $\delta$  – определяющий геометрический размер твердого тела, b – отношение суммарного объема твердых частиц к объему жидкой фазы (при условии постоянства критерия Bi (Био)) приводят к виду:

$$E=B_m \exp(-\mu^2 F o_m), \qquad (5)$$

где  $B_m$  – константа, удовлетворяющая начальным и граничным условиям рассматриваемого процесса,  $Fo_m = D_m \tau/L^2$  – диффузионный критерий Фурье,  $D_m$  – коэффициент внутренней диффузии (массопроводности);  $\tau$  – продолжительность процесса (адсорбции, экстрагирования, сушки); L – определяющий линейный размер (для пластины – половина толщины d, для шара и цилиндра – радиус R) [2,7];  $\mu$  – корень характеристического уравнения в классических решениях уравнения массопроводности для тел (для пор) канонической формы: неограниченная пластина –  $\mu = \pi/2$ , цилиндр –  $\mu = 2,4048$ , шар –  $\mu = \pi$  [2,7].

Заменив  $\mu$ ,  $Fo_m$  на явные значения формы твердой фазы (например, *«неограниченная пластина»*) получим известное выражение зависимости безразмерного симплекса концентраций – для экстракции (влагосодержания – для сушки) от времени процесса  $\tau$  [2,7]:

$$\frac{X_{\tau} - X_{p}}{X_{\mu} - X_{p}} = \frac{8}{\pi^{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^{2}} \exp(-\frac{(2n-1)^{2} \pi^{2} D^{*} \tau}{4L^{2}}) \quad (6)$$

Аналогичными заменами  $\mu$ ,  $Fo_m$  на явные значения формы частиц твердой фазы в виде шара или цилиндра получены соответствующие, широко известные в литературе, выражения зависимости  $(X_{\tau}-X_p)/(X_0-X_p)$  от  $\tau$  [2,3,7]. Если ограничиться термом (n=1), выражение (6) принимает простой вид, при этом, по оценкам ряда авторов [2,3,7,10], при  $Fo_m>0,12$  (для рассматриваемых процессов  $Fo_m>1$ ) погрешность расчетов по упрощенному уравнению (7а) не превышает погрешности расчетов по (6) более, чем на 1% [10]:

$$\frac{X_{\tau} - X_{p}}{X_{H} - X_{p}} = \frac{8}{\pi^{2}} \exp(-\frac{\pi^{2} D^{*} \tau}{4L^{2}})$$
(7a)

с учетом ү:

$$\frac{X_{\tau} - X_{p}}{X_{H} - X_{p}} = \frac{8}{\pi^{2}} \exp(-\frac{\pi^{2} D_{\gamma} * \tau^{\gamma}}{4L^{2}})$$
(76)

Сравнивая (4) и (7а), видим, что «эффективная» константа скорости идеализированного процесса (экстракции, сушки) при  $\gamma=1$ :  $k^*=\pi^2 D^{*/4}L^2$ . (8а) и, соответственно, сравнивая (3б) и (7б), видим, что «эффективная» константа скорости реального процесса ( $\gamma \neq 1$ ):

$$k_{\gamma}^{*} = \pi^{2} D_{\gamma}^{*} / 4L^{2} \tag{86}$$

Подчеркнем, что в уравнениях (4,7а, 8а) величины  $k^* u D^*$  во всех литературных источниках называют эффективными, т.к. в реальных исследованиях процессов имеют дело не с активностями *a*, а с концентрациями *C*. По этой же причине  $k_{\gamma}^*$  и  $D_{\gamma}^*$  так же являются эффективными.

#### Кинетика экстракции

Проиллюстрируем выше сказанное на примере периодического массообменного процесса экстрагирования 95 % этанолом капиллярнопористой архангельской бересты (модельные образцы бересты с фиксированными размерами частиц 2,6x2,5x1,6 мм; 2,6x7,4x1,5 мм; 7,6x2,5x1,6 мм в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях) с целью выделения бетулина и других экстрактивных веществ (ЭВ). Экспериментально выявлено [9], что скорость диффузии бетулина в продольном направлении в 6 раз меньше, а в радиальном в 16 раз меньше, чем в тангенциальном направлении:

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{(6R_2)^2} + \frac{1}{(16R_3)^2},$$

где R – приведенный радиус частиц,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  – полудлина ребра частички в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях, м.

Экстракцию бетулина проводили дефлегмационным методом в аппарате Сокслета. Выделяли бетулин из экстракта путем частичной отгонки растворителя с осаждением бетулина водой (порошок светло-бежевого цвета), либо путем полной отгонки растворителя (порошок бежевого цвета). Сушку бетулина-сырца проводили при температуре 60 °С. Качественный и количественный состав продуктов экстрагирования исследовался ранее [8]. По 20 образцам бересты экспериментально найдено начальное содержание экстрактивных веществ (Х0), составившее 34,2±0,05кг/кг. При числе оборотов мешалки в экстракторе выше 100 (Re=4000) об/мин процесс массообмена полностью переходит во внутридиффузионную область.

С увеличением размеров бересты по ширине и длине снижается скорость процесса и уменьшается степень извлечения ЭВ и бетулина (рис. 1).



Рис. 1. Кинетические кривые экстракции ЭВ (а) и бетулина (б) из бересты с линейными размерами частиц:  $\blacksquare - 2,6\times2,5\times1,6$  мм;  $\mathbf{x} - 2,6\times7,4\times1,5$  мм;  $\mathbf{x} - 7,6\times2,5\times1,6$  мм Fig. 1. Kinetic curves of extraction of EV (a) and betuline (б) from silver bark with linear sizes of particle of:  $\blacksquare - 2.6\times2.5\times1.6$  mm;  $\mathbf{x} - 2.6\times7.4\times1.5$  mm;  $\mathbf{x} - 7.6\times2.5\times1.6$  mm

По традиционному алгоритму (4), т.е. с  $\gamma=1$  при  $\tau > 600$ с зависимости  $\ln[(X_{\tau}-X_{p})/(X_{0}-X_{p})]$ от продолжительности экстракции τ для ЭВ и бетулина практически линейны (коэффициент корреляции  $R^2 \ge 0.928$ ) – область регулярного режима извлечения. Для этого идеализированного (у=1, модель частиц бересты – шар:  $L = R_3$ ) случая по формуле (8) рассчитали эффективные коэффициенты внутренней диффузии  $D^*$  экстрактивных веществ, которые для бересты с линейными размерами – 2,6x2,5x1,6 мм (и эквивалентным радиусом  $R_{2}=0,00087 M$ ) составили 7,12·10<sup>-11</sup> м<sup>2</sup>/с. Соответственно, для частиц 2,6x7,4x1,5 (R<sub>2</sub>=0,00091м) -7,79·10<sup>-11</sup>м<sup>2</sup>/с, и для частиц 7,7х2,6х1,5мм ( $R_3 =$ =0,00224м) - 47,2·10<sup>-11</sup>м<sup>2</sup>/с. В этих расчетах ярко выраженная анизотропность, модельно приготовленных частиц бересты учтена через их эквивалентные радиусы.

По предлагаемому алгоритму (3б) для зависимостей  $Y=C_{\tau}-C_{p})/(C-C_{p})=f(\tau)^{\gamma} \gamma$  легко подбираются численным методом по максимальным величинам  $R^{2}$  в уравнении аппроксимации с использованием стандартных компьютерных про-

грамм в EXCEL. Из эффективных значениий k\* в уравнениях  $Y=f(\tau)^{\gamma}$ , описывающих кинетику извлечения ЭВ из бересты с линейными размерами  $Y=0,8574\exp(-0,004\tau^{0.99}),$ -2,6x2,5x1,6: частиц  $R^2=0.987; -7.7x2.6x1.5: Y=1.0385exp(-0.008\tau^{0.44}),$  $R^2 = 0.938; -2.6x7.4x1.6: Y = 1.1023 \exp(-0.008\tau^{0.62}),$  $R^2=0.977$ , по формуле (8) при необходимости рассчитываются эффективные коэффициенты внутренней диффузии ЭВ –  $D_{\gamma}^{*}$ , но уже реального экстрактивного процесса. Из представленных данных следует, что в целом процесс извлечения ЭВ далек от идеальности (у меняется в широком интервале 0,99÷0,62). Здесь анизотропность частиц ослеживает у. Однако, извлечение ЭВ из бересты с частицами близких линейных размеров (2,6x2,5x1,6 мм) протекает более идеально (у≅1), судя по значениям предэкспоненциального коэффициента В в уравнении аппроксимации для ЭВ частиц бересты с близкими линейными размерами, по-видимому, предпочтительна модель частиц в виде «тонких пластин бесконечной длины B=0,81».

Предлагаемое уравнение позволяет численным изменением величины у легко подобрать значение коэффициента В, по которому уточняется модельная форма частиц: шар (В=0,608), пластина (В=0,81), цилиндр (В=0,692). Выбирают необходимую для данного процесса модельную форму частиц по максимальному значению  $R^2$ . Расчеты показывают, что и для частиц с линейными размерами 7,7х2,6х1,5 и 2,6х7,4х1,6 предпочтительной модельной формой является «тонкая пластина бесконечной длины». Для этой модельной формы частиц бересты (L=d/2) по формуле (8а) получим следующие расчетные значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии: частицы –<u>2,6x2,5x1,6</u> (d/2=0.0008)D\*=1,7 $\cdot$ 10<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>/c, -7,7x2,6x1,5(d/2=0,0008) $D^*=3.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{c}$ -2,6x7,4x1,6(d/2=0,0008)D\*=3,5·10<sup>-11</sup>м<sup>2</sup>/с, а по формуле (8б) для частиц с этими же эквивалентными радиусами, соответственно, значения  $D_{\gamma}^{*} = (D^{*})^{l/\gamma} \operatorname{составят:} 0,18 \cdot 10^{-11} \mathrm{m}^{2}/\mathrm{c}$ для у=0.99, 0.79·10<sup>-11</sup>м<sup>2</sup>/с для у=0.44, 0.56·10<sup>-11</sup>м<sup>2</sup>/с для γ=0,62.

## Кинетика сушки

В сравнении с процессами экстракции процессы сушки, как правило, связаны с удалением влаги из материалов самой разной природы. Обычно при анализе кривых сушки  $X=f(\tau)$  и скорости сушки  $\partial X/\partial \tau = f(\tau)$ , их условно разбивают на три периода: незначительный во времени период прогрева материала от начальной температуры  $t_0$ до температуры мокрого термометра  $t_M$ , период постоянной температуры тела – участок, дости-
гающий критического влагосодержания  $X_{\kappa p}$  и период повышающейся температуры тела – основной участок прогрева, связанный с понижением влагосодержания X тела. В третьем периоде понижение влагосодержания тела происходит по некоторой кривой, асимптотически приближающейся к равновесному с заданными внешними условиями влагосодержанию  $X_p$ , при этом влага движется к зоне испарения сначала в виде смеси воды и пара, а затем только в виде пара. Резкой границы между поверхностью испарения и последующими слоями твердого тела нет. Поэтому кривые сушки, как впрочем, и кривые экстракции изменяются плавно.

На примере сушки опилок березы рассмотрим применимость уравнений (3а, 3б) для оценки кинетических параметров лабораторного процесса.



Рис. 2. Кинетические кривые сушки опилок березы фракций: 0,5÷1,0мм – кривые 1,3 и 1,0÷3,0мм – кривые 2,4 при температурах: 60 °C – кривые 1,2 и 80 °C – кривые 3,4 Fig. 2. Kinetic curves of drying of birch chips of fractions: 0.5÷1.0 mm – curves 1,3 and 1.0÷3.0 mm – curvers 2,4at temperatures of: 60 °C – curves 1,2 and 80 °C – curves 3,4

В эксперименте использованы свежеприготовленные опилки окоренной березы с фракциями 0,5÷1,0 мм и 1,0÷3,0 мм. Сушку опилок проводили в естественном конвективном режиме в боксе с регулированием температуры ±0,5 °C при постоянных температурах 60 и 80 °C. Начальную влажность измеряли с помощью влагомера RASWAG WPS-210s. Взвешивали (масса 10 г) и затем помещали слоем 1см на латунную сетку с автоматическим взвешиванием массы (±0,001г) в специальный бокс с регулируемой температурой  $(\pm 0,5 \text{ °C})$  и снимали кинетическую кривую сушки. t<sub>0</sub> материала составляла 25 °C. При температуре сушки 60 °С *t*<sub>м</sub> составляла 35 °С и при температуре сушки 80 °С t<sub>м</sub> – 44 °С. На рис.2 представлены зависимости относительного влагосодержания (X<sub>т</sub>-X<sub>p</sub>)/(X<sub>0</sub>-X<sub>p</sub>) образцов опилок березы с фракциями 0,5÷1,0 мм и 1,0÷3,0 мм и относительной влажностью, соответственно, 68 и 72% от времени изотермической сушки. На полученных кинетических зависимостях отсутствовал выраженный первый период сушки. Критическое влагосодержание  $W_{\kappa}$ : для фракции 0,5÷1,0 мм кривые 1–0,52 кг/кг, 3–0,38 кг/кг; для фракции 0,5÷1,0 мм кривые 2–0,40 кг/кг, 4–0,32 кг/кг. Равновесное влагосодержание: кривая 1–0,12 кг/кг, 2–0,05 кг/кг, 3–0,09 кг/кг, 4–0,02 кг/кг.

В исследуемом процессе сушки опилок сравниваются идеализированный (у=1) и реальный (у≠1) процессы при температурах 60 и 80 °С. Для наглядности приводим полный алгоритм расчетов. На первом этапе вычислений исключаем у, т.е. принимаем γ=1 (традиционный подход): при температуре сушки 60 °С для фракции 0,5÷1,0мм получаем уравнения аппроксимации  $Y_{id} = 1,07 exp(-$ 0,004 $\tau^{1,0}$ ) и  $R^2$ =0,9952, для фракция 1,0÷3,0мм –  $Y_{id}$ =1,0806exp(-0,006 $\tau^{1,0}$ ) и  $R^2$ =0,9976. Затем по максимальным значениям R<sup>2</sup> получаем уравнения аппроксимации кинетических зависимостей для этих же условий процесса, в которых, как правило, ү≠1. Например, для фракции 0,5÷1,0мм - $Y=1,0129\exp(-0.02\tau^{1.095})$  и  $R^2=0,9966$ , для фракция 1,0÷3,0мм – Y=1,107ехр( $-0.003\tau^{1,107}$ ) и R<sup>2</sup> =0.9989. Аналогично ведем вычисления для 80 °С. Если значение предэкспоненциального множителя В для максимального значения  $R^2$  оказывается равным одному из значений, характерных для модели частиц, близкому к теоретическому – пластины (*B*=0,81), цилиндра (*B*=0,692) или шара (*B*=0,608) [2,7], то дальнейшие расчеты прекращаем и выбираем уравнение с соответствующей модельной формой частиц. Но, как видно, из полученных аппроксимационных зависимостей, значения В отличаются от теоретических, потому проводим второй этап вычислений, по которому численным подбором величины у последовательно «подгоняем» значения В, к теоретическим равным, соответственно, 0,81, 0,693 и 0,608. Выбор же оптимальной для данного процесса модели частиц проводим по максимальному значению  $R^2$  в уравнении аппроксимации (табл.).

Результаты расчетов показывают, что для частиц фракции  $0,5\div1,0$ мм и частиц фракции  $1,0\div3,0$ мм однозначно оптимальной моделью является «тонкая пластина бесконечной длины». Если учесть, что сушка опилок происходит в неподвижном и относительно тонком слое (l=1см), то выбранная численным методом такая модельная форма частиц выглядит вполне допустимой. На этот факт обращено внимание в ряде публикаций, посвященных сушке различных агрокультур [3,11].

#### Таблица

Уравнения аппроксимации кинетики сушки опилок березы для модельной формы частиц в виде «неог-

раниченной пластины бесконечной длины» Table. Equations for approximation of drying kinetics of birch chips for model form of particles in a form of unlimited plate of infinite length

| Модель           | Фракция 0,5÷1,0мм   | Фракция 1,0÷3,0мм   |  |  |  |
|------------------|---|---|--|--|--|
| пласт.<br>(60°С) | Y=0,8108exp(-0,0045 $\tau^{1,768}$ );<br>R <sup>2</sup> =0,9613 | Y=0,8103exp(-<br>-0,0043 $\tau^{1,768}$ );<br>R <sup>2</sup> =0,9831                |  |  |  |
| пласт.<br>(80°С) | Y=0,8106exp(-0,004 $\tau^{1,653}$ );<br>R <sup>2</sup> =0,9924  | $\begin{array}{c} Y=0,8103 exp(-\\ -0,004\tau^{1,545});\\ R^{2}=0,9734 \end{array}$ |  |  |  |

#### выводы

Предложено экспоненциальное уравнение диффузионной кинетики для *реальной адсорбции* ПАВ, включая ПАВ компонентов растительного сырья, для *реальной экстракции* веществ из растительного сырья и для *реальной сушки* материалов с параметром ү, учитывающим межчастичные (межмолекулярные) взаимодействия в капиллярнопористой анизотропной структуре твердой фазы. Рассмотрены алгоритмы расчета коэффициентов внутренней диффузии исследуемых процессов.

Авторы выражают искреннюю благодарность аспиранту Коптеловой Е.Н., и профессору Кутаковой Н.А. кафедры ХТ Ин-та теоретической и прикладной химии С(А)ФУ за помощь в получении и обработке экспериментальных данных по экстракции.

## ЛИТЕРАТУРА

Кафедра химической технологии

- Lewis W.K. // J. Ind. Eng. Chem.1921. V. 13. N 5. P. 427-432,
- 2. **Kays W.M., Crawford M.E.** Convective Heat and Mass Transfer, 4<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill. 2004. 546 p.
- 3. **Midilli A., Kucuk H., Vapar Z.** // Drying Technology. 2002. V. 20. N 7. P. 1503-1513.
- Макаревич Н.А., Дихтиевская Л.В. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 2. С. 453-457;
   Makarevich N. A., Dikhtiyevskaya L.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1991. V. 65. N 2. P. 453-457 (in Russian).
- Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.П. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург. 2005. 162 с.; Afanasyev N.I., Teltevskaya S.E., Makarevich N.A. Parfyonova L.P. Structure and physical and chemical properties of lignosulphonates. Yekaterinburg. 2005. 162 p. (in Russian).
- 6. Лыков А.В. Теория сушки. Изд. 2-е. М.: Энергия. 1968. 472 с.;
  - **Lykov A.V.** Drying theory. M: Energiya. 1968. 472 p. (in Russian).
- Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия. 1980. 248 с.; Rudobashta S.P. Mass transfer in systems with a firm (solid) phase. M: Khimya. 1980. 248 p (in Pussian).
- Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. // Лесной журнал. 2011. № 6. С. 107-111;
   Корtelova Е.N. Kutakova N.A. Tretyakov S.I. // Lesnoiy Zhurnal. 2011. № 6. Р. 107-111 (in Russian).
- Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. // Лесной журнал. 2013. № 4. С. 119–128; Корtelova Е.N. Kutakova N.A. Tretyakov S.I. // Lesnoiy Zhurnal. 2013. N 4. P. 119–128 (in Russian).
- Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. М.: Химия. 1999. 888 с.;
   Aiynstein V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A. General course of processes and devices of chemical technology. M.:
- Khimya. 1999. 888 p. (in Russian).
  11. Yaldiz O., Ertekin C. // Drying Technology. 2001. V. 19. N 7. P. 583-597.

#### С.С. Буслаев, В.И. Парфенюк

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

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

Предложен и проведен электрохимический синтез твердофазного высокопористого оксида алюминия. Методами электронной и атомной микроскопии изучены особенности получаемых структур в условиях данного процесса, рассмотрен механизм образования пористого оксида алюминия. Дана оценка коррелирующих факторов некоторых основных параметров процесса.

Ключевые слова: пористый оксид алюминия, электрохимический синтез

#### ВВЕДЕНИЕ

На воздухе и водной среде алюминий образует на своей поверхности тонкую оксидную пленку от 5 до 20 нм, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления:

2Al(тв.) +  $3/4O_2(\Gamma) \Longrightarrow$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(аморф.)  $\Delta G^0_{298} = -1308 \ \kappa Дж/моль$ 2Al(тв.) +  $3H_2O(ж) \Longrightarrow$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(аморф.) +  $3H_2(\Gamma)$ ;  $\Delta G^0_{298} = -597 \kappa Дж/моль$ 

В зависимости от условий проведения обработки поверхности электрохимическим методом возможно получить оксидные пленки алюминия, которые обычно делят на два типа: барьерные [1, 2-6] и пористые [1].

Барьерный тип пор получают из растворов органических и неорганических кислот со слабым растравливающим действием, кислотность таких растворов обычно равна 5–7. Для приготовления таких электролитов используют: борную, винную, лимонную, яблочную, янтарную, гликолевую кислоты, а также водные растворы фосфатов, хлорную кислоту с этанолом и другие электролиты [2,4,7,8]. Для получения пористых пленок используют кислоты, более агрессивные по отношению к алюминию, такие как серная, щавелевая, хромовая и фосфорные кислоты [9-13].

Параметры как пористых, так и сплошных оксидных пленок будут зависеть от используемой кислоты (или смеси) кислот, разности потенциалов (плотность тока) и температуры. Таким образом, используя электрохимический метод, представляется возможным варьировать геометрические параметры пористой оксидной структуры, что открывает обширные горизонты в процессах создания метаматериалов, устройств хранения информации с высокой плотностью записи, высокочувствительных химических сенсоров, электронных устройств, композитов, нанофильтров, наноразмерных мембранных реакторов, элементов солнечных батарей [14, 15], а также наноразмерных биохимических мембран, наноразмерных мембран для посевов микробов [15, 16].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала исходного образца использовали прокатанный алюминий (чистота 99,999%), из которого изготавливался анод с рабочей площадью 0,04 дм<sup>2</sup>. На первых этапах подготовки поверхности образец отжигался при температуре 500°С в муфельной печи в течение 5 часов и полировался пастами, на основе алмазных порошков (ГОСТ 9206-80) с поэтапным уменьшения зерна абразивной фракции.

Далее поверхность образцов химически подтравливалась с целью получения более направленного и бездефектного формирования пористой структуры на этапе электрохимического синтеза. На рис. 1 приведены фрагменты полученной поверхности образца, сделанные с помощью метода атомной силовой микроскопии (АСМ) до и после химической обработки. Снимки поверхности образцов проводили в полуконтактном режиме на микроскопе SolverP47-PRO (ЗАО «НТ-МДТ»). В качестве сканирующего кантилевера использовался кремниевый кантилевер марки - NSG11 (ЗАО «НТ-МДТ») с длиной 100 мкм и коэффициентом жесткости 11.5 Н/м. Резонансная частота свободного колебания кантилевера составляла 255 kHz. Обработка АСМ изображений сканированных объектов проводилась с помощью программного обеспечения Nova RC 1.0.26.578 для зондовых микроскопов (ЗАО «НТ-МДТ»).

Травление проводили в растворе щелочи (КОН – 95 г/л, t = 40°С) с последующим осветлением поверхности в (HNO<sub>3</sub> – 340 г/л, t = 20°С).



Рис. 1. ACM-изображения поверхности алюминиевого образца в режиме топографии: А – поверхность отожженного полированного алюминиевого образца до химического травления, В – поверхность образца алюминия после подготовки в растворе химического травления

Fig. 1. AFM images of the surface of the aluminum sample in a topography mode: A - surface of the annealed aluminum polished sample before chemical etching, B - the surface of alumina after the preparation of the sample in a chemical etching solution

Анодное окисление проводили в электролитической ячейке вертикального типа с двумя свинцовыми катодами и алюминиевым образцом анодном. В условиях динамического изменения температур возможен тепловой пробой оксидной пленки, поэтому из-за недостаточной естественной конвекции электролита процесс проводили при интенсивном перемешивании электролита, корректируя тем самым разницу температур в объемном и приэлектродном пространстве, что положительно сказалось на пористой структуре пленок и позволило сформировать в оксиде плотноупакованные ровные цилиндрические каналы (рис. 2).

В качестве электролита использовался раствор серной кислоты 0,3М, который относится к растворам с сильным растравливающим действием на оксид и позволяет формировать минимальные поры в оксидном слое, создавать пористые структуры с одним из самых тонких барьерных слоев [17], являясь тем самым перспективным структурным материалом, с точки зрения электрохимического синтеза нанокомпозитов. Анодирование проводили в гальваностатическом режиме, варьируя плотность тока, температуру и концентрацию кислоты. Продолжительность анодного окисления не превышала 95 мин, что значительно меньше, чем в большинстве известных методик.



Рис. 2. Высокопористый оксид алюминия, полученный по одностадийной методике синтеза. Данные ПЭМ
 Fig. 2. Highly porous aluminum oxide obtained by the one-step synthesis method. TEM data

Полученные образцы были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе Leo 912 Omega (Karl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ с дополнительными методами электронной дифракции и методом темного поля.

Для подготовки образцов к анализу на ПЭМ с них производились срезы. Для этого использовался ультрамикротом "Reichert-Gunt", позволяющий производить ультратонкие срезы с образца с помощью алмазного ножа "Diatome" со скоростью среза 70 мм/с. Толщина срезаемых слоев составляла около 100 нм, серия срезов проводилась со скоростью среза 0,1 – 100 мм/с. Срезы производились на поверхности воды и диспергировались в ней же, затем улавливались в медную сетку с квадратными ячейками 50 мкм с нанесенной полимерной пленкой из формвара (поливинилформаля) толщиной около 100 нм с дополнительным применением метода электронной дифракции и метода темного поля.

Механизм одностадийного синтеза мезопористой структуры поверхности оксида алюминия

Электрохимический способ формирования оксидного слоя на поверхности металлического алюминия, представляет собой сложный процесс взаимодействия электролитической среды с поверхностью образца, который значительно усложняется в условиях анодной поляризации. Несмотря на это, предложен ряд возможных моделей, объясняющих процесс формирования оксидного слоя на поверхности металлического алюминия (физико-геометрическая модель, коллоидноэлектрохимическая теория, плазменная теория и пр.), которые были приняты, как наиболее вероятные. На практике же возникает множество сложнообъяснимых моментов, как относительно применения моделей, так и относительно применения некоторых научных принципов. Основной причиной этого является одновременное протекание множества процессов, так, к примеру, сочетание электрохимических и хемосорбционных процессов существенно усложняет расчет электрохимической составляющей по закону Фарадея в силу ОДЭ (отрицательный дифференц-эффект) [18].

Таким образом, на данный момент нет общепринятой теории для объяснения механизма образования пористых структур, а процессы, протекающие при образовании оксида, рассматриваются, как правило, индивидуально и лишь частично проецируются на общепринятые модели.

Если рассматривать проблему в целом, образование мезопористой структуры на поверхности алюминия представляет собой сложный баланс растравливающего действия и образования оксидного слоя. Необходимо отметить, что формирование оксидного слоя, как в начале анодирования, так и на последующих этапах, протекает на границе с электролитом, что связано с большей подвижностью ионов алюминия, по сравнению с ионами кислорода [19]. Отследить его формирование на этапах роста-растворения оксидной пленки позволяет кинетическая кривая (рис. 3).



Рис. 3. Кинетическая кривая зависимости Е-т в водном растворе 0,3M серной кислоты, полученная при  $i_a=1,5 \text{ A/дm}^2$ . Fig. 3. The kinetic curve of the E-т in an aqueous solution of 0.3 M sulfuric acid obtained at  $i_a=1,5 \text{ A/dm}^2$ 

В первые секунды анодирования происходит резкий линейный рост потенциала и сопротивления, что связано с активным транспортом ионов- окислителей к поверхности металлического алюминия и формированием на поверхности алюминия диэлектрического барьерного слоя. В качестве ионов- окислителей могут выступать кислородсодержащие ионы серной кислоты, такие как  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^{-}$ и, главным образом, вода, т.е. ионы OH<sup>-</sup> [19].



Рис. 4. Снимок ПЭМ у границы металл – пористый оксидный слой. Поры получены из 0,3М раствора серной кислоты по методике, включающей этап предструктурирования

Fig. 4. TEM picture near the border of metal - porous oxide layer. Pores were obtained from 0.3 M solution of sulfuric acid by the

method including the step of preparation of oxide structure



Рис. 5. Продольный срез (примерная толщина 100 нм) частично разрушенного пористого оксидного слоя полученного при продолжительности анодного травления 3 ч в растворе 0,3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (данные просвечивающей электронной микроскопии)

Fig. 5. Longitudinal section (sample thickness is about 100 nm) of partially destroyed porous oxide layer obtained by anodic etching for 3 hours in a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution of 0.3 M (TEM data)

Образовавшийся барьерный слой - это плотный беспористый слой оксида, характеризующийся достаточно большим удельным сопротивлением и относительно небольшой толщиной, сопоставимой с толщиной стенок пор (рис. 4). Этот процесс протекает достаточно стремительно и характеризуется резким линейным скачком анодного потенциала при проведении процесса в гальваностатическом режиме (участок 1, рис. 3). После резкого роста потенциала системы, связанного с активным транспортом диффундирующих ионов под воздействием усилившегося внешнего электрического поля (участок 1, рис. 3), следует этап формирования пор на поверхности сплошного оксидного слоя. На этом этапе регистрируется некоторый спад потенциала на кинетической кривой (участок 2, рис. 3), который объясняется образованием в оксидном слое ячеек - углублений,

по месту образования которых, в последующем идет рост поры (рис. 4). Углубление и рост ячеистой структуры оксидного слоя (участок 3, рис. 3) идет достаточно интенсивно, что связано с усилением процессов химического растворения оксида за счет повышения температуры раствора до 25-30 °С. Также отмечено, что при более длительном времени оксидирования и повышении температуры выше тридцатиградусного порога, происходит изменение правильной геометрии пористого оксида, а при продолжительности процесса более 3 часов наблюдаются максимальное утончение пористой структуры (толщина стенок пор не превышает нескольких нанометров) (рис. 5). Выявленные закономерности образования оксидного слоя на поверхности алюминия в электролите можно связать с усилением или ослаблением растравливающего действия электролита.

Механизм этого процесса можно представить в виде условной схемы (рис. 6). Варьирование в рамках представленной схемы возможно посредством изменения температуры и концентрации, как корреляционных факторов, влияющих на конечный результат.



Рис. 6. Механизм формирования оксидной пленки при усилении и ослаблении растравливающего фактора электролита Fig. 6. The mechanism of formation of the oxide film at strengthening and weakening of etching factor of electrolyte

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью укрупнения доменных зерен металлического алюминия и получения более упорядоченной структуры в работе был введен ряд предварительных операций включающих в себя: 8 часовой отжиг алюминиевых образцов при 500 °С, полировка их поверхности алмазными пастами, а также химическое травление поверхностного слоя алюминия.

Впервые был применен метод химического травления, как способ нанесения предструктурного рисунка пор на поверхности подложки с целью формирования в процессе синтеза периодичной геометрически однородной ячеистой структуры на поверхности алюминиевой подложки. На рис. 7 приведена микрофотография отпечатка поверхностного рисунка, полученного посредством полного растворения оксидного слоя в водном растворе  $Cr_2O_3$ .

В процессе направленного одностадийного электрохимического синтеза методом анодного травления поверхности в твердофазной матрице оксида алюминия были сформированы и получены полые каналы (наноразмерные трубки со смежными стенками) с относительно низкими геометрическими дефектами и достаточно узким распределением пор по размерам (рис. 2). При естественном постепенном увеличении температур, используемый электролит позволил значительно сократить время проведения синтеза мезопористой структуры, при этом не было отмечено увеличения числа дефектов, вплоть до тридцатиградусного порога.



Рис. 7. Отпечаток оксидного слоя на поверхности металлического алюминия (данные просвечивающей электронной микроскопии) Fig. 7. Imprint of oxide layer on the surface of metallic aluminum

Fig. 7. Imprint of oxide layer on the surface of metallic aluminum (TEM data)

#### выводы

Предложен метод получения упорядоченных плотноупакованных наноразмерных цилиндрических образований — пор в образце анодноокисленного оксида алюминия.

Впервые был введен этап нанесения предструктурного рисунка пор из раствора химического травления, как прием повышения порядка пористой структуры.

Впервые получены упорядоченные твердофазные мезопористые пленки оксида алюминия при температуре среды электролита t=25-30 °C.

Проведен анализ процессов формирования, роста и разрушения пористого оксидного слоя с помощью кинетической кривой процесса и снимков просвечивающей электронной микроскопии. Обозначены основные этапы образования мезопористой структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Tajima S. // Electrochim Acta. 1977. V. 22. P. 995.
- 2. Thompson G.E., Wood G.C. // Academic Press New York.1983. V. 23. P. 205–329
- 3. Pakes A., Thompson G.E., Skeldon P., Morgan P.C., Shimizu K. // Trans. IMF. 1999. V. 77. P. 171–177.

- 4. **Despi C.A., Parkhutik V.P.** // Plenum Press. New York and London. 1989. V. 20. P. 401–503.
- Thompson G.E. // Thin Solid Films. 1997. V. 297. P. 192– 201.
- Zhu X.F., Li D.D., Song Y., Xiao Y.H. // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 3160–3163.
- 7. **Diggle J.W., Downie T.C., Goulding C.W.** // Chem. Rev. 1969. V. 69. P 365–405.
- Takahashi H., Fujimoto K., Nagayama M. // Electrochem. Soc. 1988. V. 135. 1349–1353.
- Jessensky O, Muller F., Gosele U. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 72. P.1173.
- Jaafar M., Navas D., Hernandez-Velez M., Baldonedo J.L., Vázquez M., Asenjo A. // Surface science. 2009. V. 603. P. 3155–3159
- Asoh H., Nishio K., Nakao M., Tamamura T. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. N 4. P. 152–156.
- 12. Keller F., Hunter M.S., Robinson, D.L. // J. Electrochem. Soc.1953. V. 100. P. 411–419.

- O'Sullivan J.P., Wood G.C. // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1970. V. 317. P. 511–543.
- 14. Shingubara S. // J. Nanoparticle Res. 2003. V. 5. P. 17.
- 15. **Poinern J., Ali N., Fawcett D.** // Materials. 2011. V. 4. P. 487-526.
- 16. Poinern J. // Tissue. Sci. Eng. 2012. V. 3. N 3. P. 1-7.
- Miney G., Colavita E., Schiza V., Priore J., Haibach G., Myrick L. // Electrochemical and Solid-State Letters. 2003. V. 6. N 10. P. 511–543.
- Бахвалов Г.Т. Защита металлов от коррозии. М.: Металлургия. 1964. 290 с.;
   Bahvalov G.T. Metal protection from corrosion. М.: Metallurgiya. 1964. 290 р. (in Russian).
- 19. Su Z.X., Zhou W.Z. // Adv Mater. 2008. V. 20. N 19. P. 3663–3667.

T 57 (7)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 628.31

#### Г.Г. Матафонова, Н.И. Воробьева, В.Б. Батоев

## ОКИСЛЕНИЕ БИСФЕНОЛА А В ПРИРОДНОЙ И СТОЧНОЙ ВОДЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭКСИЛАМПЫ

(Байкальский институт природопользования CO PAH) e-mail: g.matafonova@gmail.com

Изучены кинетические закономерности окисления микрополлютанта бисфенола А в природной и хозяйственно-бытовой сточной воде ультрафиолетовым излучением KrCl-эксилампы (222 нм). При прямом облучении установлена генерация гидроксильных радикалов, обеспечивающих энергоэффективное окисление бисфенола А с максимальной скоростью в сточной воде (k = 0,18 см<sup>2</sup>/мДж). Внесение пероксида водорода не привело к повышению скорости окисления.

Ключевые слова: микрополлютант, бисфенол А, природная и сточная вода, окисление, эксилампа, пероксид водорода

#### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проблема загрязнения водных экосистем синтетическими органическими микрополлютантами, присутствующими в воде на среднем уровне до 1 мкг/л [1], привлекла большое внимание зарубежных ученых, но в России остается практически неизученной. Бисфенол А (БФА) признан одним из наиболее распространенных и опасных для окружающей среды микрополлютантов с эндокринной активностью [2, 3]. Вместе с тем, БФА имеет большое промышленное значение, являясь ключевым мономером при синтезе эпоксидных смол и поликарбонатов. Из поликарбонатного пластика, как известно, производится широкий спектр потребительских товаров, например, бутыли для питьевой воды и напитков, пищевая упаковка, линзы для очков, зубные герметики, компакт-диски, электронная и бытовая техника, спортивный инвентарь, строительные материалы. Кроме того, БФА входит в состав адгезивов, термобумаги для печати чековых лент и различных защитных покрытий. Так, по оценке [4] ежегодный объем мирового производства БФА достигает 5 млн. т., причем на долю России приходится около 165 тыс. т. В Европе БФА рассматривается как вещество для включения в список приоритетных загрязнителей [5]. С 2008 г. в Канаде и США запрещено производство детских пластиковых бутылочек для кормления, в состав которых входит БФА, а в 2010 г. в США официально признали его опасность для детей [6].

Основными источниками поступления БФА в водные экосистемы являются хозяйственно-бытовые сточные воды, стоки с полигонов захоронения промышленных и твердых бытовых отходов, а также неочищенный шлам -септик танков [7]. БФА обнаруживается в хозяйственнобытовых стоках, природных поверхностных и грунтовых водах, а также в питьевой воде при максимальных концентрациях выше 1 мкг/л в странах Евросоюза, США, Канаде, Китае, Японии [4]. Исследования показали, что присутствие БФА в природной воде даже при таких относительно низких концентрациях («low-dose») вызывает ряд токсических эффектов у гидробионтов, преимущественно, репродуктивного характера [2,3,8]. Для эффективного удаления из сточных вод подобных микрополлютантов необходимы современные технологии очистки. Наиболее перспективны технологии на основе комбинированных окислительных процессов или AOP («Advanced Oxidation Processes»), в которых микрополлютанты окисляются генерированными гидроксильными радикалами (OH<sup>\*</sup>) со скоростью порядка 10<sup>8</sup>- $10^9$  М<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [9]. В частности, ОН<sup>•</sup> имеет высокую реакционную способность по отношению к БФА  $(k_{\text{OH}} = 6,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} [10])$ . Генерацию ОН<sup>•</sup>, как известно, можно осуществлять при облучении воды ультрафиолетовым (УФ) светом в присутствии пероксида водорода (УФ/Н2О2). В качестве современных источников УФ излучения в последние годы все более широкое применение находят безртутные эксилампы, излучающие в узкой полосе [11,12]. Тем не менее, большинство исследований с использованием эксиламп посвящено прямому фотолизу, в основном, хлорфенолов, в модельных водных растворах [13–15].

Цель работы – установление кинетических закономерностей окисления БФА при УФ и УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> обработке природной и сточной воды с использованием KrCl-эксилампы (222 нм). Как было показано нами ранее [16], при УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> обработке модельного водного раствора эта эксилампа обеспечивает более высокий уровень воздействия радикалов, чем XeBr-эксилампа.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы реактивы: БФА, *n*хлорбензойная кислота (*n*-ХБК) (чистота  $\geq$ 98%, Sigma-Aldrich), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, Sigma-Aldrich), ортофосфорная кислота (Merck) и метанол для хроматографии (Carlo Erba). Эксперименты проводились по описанной ранее методике [17] в природной воде (**ПВ**), хозяйственно-бытовой сточной воде после биологической очистки (**СВ**) и деионизированной воде (**ДВ**), как контрольной водной матрице. Содержание растворенного органического углерода в ПВ и СВ определяли с помощью ТОС-анализатора Shimadzu TOC-V. Содержание NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup> определяли на спектрофотометре NanoColor®VIS.

БФА вносили в очищаемую воду ( $C_0 = 1 \text{ мкM}$ ) и облучали эксилампой без или в присутствии  $H_2O_2$  ( $C_0 = 0,2 \text{ мM}$ ). В отдельной серии экспериментов оценивали уровни воздействия ОН<sup>•</sup> при УФ и УФ/ $H_2O_2$  обработке исследуемой воды по скорости окисления в ней *n*-ХБК, широко использующейся в качестве ловушки ОН<sup>•</sup> [18, 19]:

$$-\frac{d[n-X\mathbf{5}\mathbf{K}]}{dt} = k_{\text{OH, }n-X\mathbf{5}\mathbf{K}}[n-X\mathbf{5}\mathbf{K}][\text{OH}]_{\text{cp}},$$

где  $k_{OH, n-XEK}$  – константа скорости реакции n-XEK с OH' (5·10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> c<sup>-1</sup>) [20], [OH]<sub>ср</sub> – средняя концентрация OH' (М). Уровень воздействия OH' определяли как произведение [OH']<sub>ср</sub> и продолжительности облучения [18, 19]. Остаточную концентрацию БФА или n-XEK определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Ultimate®3000 с детектированием при 224 или 234 нм соответственно. Элюирование осуществляли со скоростью 0,8 мл/мин на колонке Nucleosil 100-5 C18 с использованием смеси метанола и фосфатного буфера в качестве подвижной фазы.

Интенсивность падающего УФ излучения определена актинометрически с атразином по методике [21] и составила 0,64 мВт/см<sup>2</sup>. Величину рН измеряли с помощью рН-метра Metrohm 827. После отбора пробы воды были сразу отфильтрованы (фильтры Whatman, 0,45 мкм) и хранились

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014 том 57 вып. 7

при 4°С. УФ спектры поглощения воды снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Дозы УФ излучения рассчитывали как произведение продолжительности облучения и средней интенсивности поглощенного излучения в объеме, которую, в свою очередь, определяли из интегрированной формы закона Бугера-Ламберта-Бера [22,23]. При этом учитывается интенсивность падающего на поверхность раствора излучения, поглощение облучаемого раствора при 222 нм и глубина раствора. На основе УФ доз, необходимых для окисления 90% БФА, оценены энергетические затраты (кВт·час/м<sup>3</sup>) на очистку воды методами УФ и УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с учетом КПД лампы и потребленного окислителя из расчета 10 кВт-час на 1 кг H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [23].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 видно, что скорость прямого фотолиза БФА в ДВ, не содержащей фоновое растворенное органическое вещество (РОВ), минимальна и значительно увеличивается в ПВ и СВ. Полагаем, что этот эффект обусловлен фотосенсибилизированным окислением БФА активными формами кислорода (АФК), генерирующимися при облучении фонового РОВ [24]. Содержание РОВ составило 0,9 и 5,2 мгС/л в ПВ и СВ, соответственно (в пересчете на углерод). Ранее также показано, что АФК, образующиеся при возбуждении гумусовых веществ солнечным излучением, индуцируют эффективное окисление БФА в синтетическом водном растворе [25]. Полученный результат подтверждает данные о генерации ОН (рис. 2). По разложению *n*-ХБК генерация ОН наблюдалась при прямом облучении ПВ и СВ, без



Рис. 1. Скорости окисления бисфенола A в деионизированной (ДВ), природной (ПВ) и сточной воде (СВ) при УФ (1) и УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(2) обработке.  $[БФА]_0 = 1$  мкМ,  $[H_2O_2]_0 = 0,2$  мМ, pH 8.0 Fig. 1. Rates of bisphenol A oxidation in deionized (DW), natural

(NW) and waste water (WW) under UV (1) and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2) treatment. [BPA]<sub>0</sub> = 1  $\mu$ M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.2 mM, pH 8.0

дополнительного внесения  $H_2O_2$ . Причем фоновое РОВ в CB вносило в генерацию OH' преобладаю-

щий вклад. Полагаем, что вклад нитрат- и нитритионов незначителен в силу их низкого содержания ( $NO_3^- - 6,3 \text{ мг/л}, NO_2^- - 0,074 \text{ мг/л}$ ). Тем не менее, общий уровень воздействия ОН в CB ниже, чем в ПВ, вероятно, в силу высокого содержания в ней РОВ (5,2 мгC/л). Как известно, РОВ природных и сточных вод (особенно при высоких концентрациях) одновременно связывает генерированные свободные ОН, снижая их содержание [26].

Таким образом, при прямом облучении реальной водной матрицы (без  $H_2O_2$ ) наблюдалось эффективное фотосенсибилизированное окисление БФА с константой скорости псевдо-первого порядка 0,062 и 0,18 см<sup>2</sup>/мДж в ПВ и СВ соответственно.





### (2) treatment

При внесении Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> увеличение скорости окисления БФА, по сравнению с прямым фотолизом, отмечено только в случае ДВ, т.е. в отсутствие влияния РОВ. Положительный эффект H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при обработке ПВ и СВ не установлен (рис. 1). Более того, в присутствии пероксида скорость окисления БФА в ПВ была ниже, чем при прямом облучении. Найденная при этом константа скорости (0,034 см<sup>2</sup>/мДж) в ~2 раза выше, чем при  $V\Phi/H_2O_2$  обработке ДВ, что согласуется с более высоким уровнем воздействия ОН•. Однако, в СВ установлены максимальные и практически одинаковые скорости разложения БФА без и в присутствии окислителя, несмотря на более низкое воздействие OH•. Это может быть связано с эффективным окислением БФА как другими АФК (например,  $HO_2$ •,  ${}^1O_2$ ,  $H_2O_2$ ), генерирующимися при облучении РОВ [24,26], так и самим ЗРОВ в возбужденном триплетном состоянии, при облучении УФ светом [27]. Внесение пероксида не привело к значимому повышению скорости окисления БФА в СВ и вызвало ингибирующий эффект в ПВ.

Далее нами рассчитаны дозы УФ излучения, необходимые для разложения 90% БФА в различных водных матрицах. Из рис. 3 следует, что минимальные дозы требуются для очистки CB и составляют в среднем 48 мДж/см<sup>2</sup>.



Рис. 3. Дозы УФ излучения KrCl-эксилампы (D), необходимые для разложения 90% бисфенола A в деионизированной (ДВ), природной (ПВ) и сточной воде (CB) при УФ (1) и УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2) обработке. [БФА]<sub>0</sub> = 1 мкМ, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0,2 мМ, pH = 8.0 Fig. 3. Doses of UV radiation of KrCl excilamp (D) requiring for degradation of 90% of bisphenol A in deionized (DW), natural (NW) and waste water (WW) using UV (1) and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2) treatment. [BPA]<sub>0</sub> = 1  $\mu$ M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.2 mM, pH = 8.0

Для прямого фотолиза 90% БФА в ДВ необходима высокая доза в 770 мДж/см<sup>2</sup>. Тем не менее, эта доза значительно ниже, чем найденные ранее для достижения той же эффективности разложения ртутной лампой низкого давления как в ультрачистой воде, так и в реальной воде (~4000 мДж/см<sup>2</sup>) [28]. Напротив, при переходе к ПВ и СВ наши результаты свидетельствуют о снижении требуемых доз на порядок. Как обсуждалось выше, это, по нашему мнению, обусловлено эффективным фотосенсибилизированным окислением БФА в присутствии РОВ, возбужденном при 222 нм. Рассчитанные величины электроэнергии отражают общие закономерности, выявленные при сравнении соответствующих доз (таблица).

Комбинированный метод УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> более энергоэффективен, чем прямой фотолиз, только в случае ДВ. Энергозатраты на очистку реальной воды комбинированным методом выше, чем прямым облучением за счет более высоких доз и затрат на производство H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Принимая, что величины потребляемой электроэнергии для разложения 90% загрязняющего вещества ≤ 2,65 кВт-час/м<sup>3</sup> являются экономически целесообразными [29], можно сделать вывод о высокой энергоэффективности метода очистки воды от БФА прямым облучением KrCl-эксилампой.

#### Таблица

wse-

#### Энергетические затраты (кВт·час/м<sup>3</sup>) для удаления 90% бисфенола А из различной водной матрицы с использованием KrCl-эксилампы

*Table.* Expenditure of energy (kWh/m<sup>3</sup>) for removal of 90% of bisphenol A from different water matrix using KrCl excilamp

| in or exchange           |                |                |                |              |                |  |  |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--|--|
| Деионизированная<br>вода |                | Природная вода |                | Сточная вода |                |  |  |
| УΦ                       | $Y\Phi/H_2O_2$ | УΦ             | $Y\Phi/H_2O_2$ | УΦ           | $Y\Phi/H_2O_2$ |  |  |
| 4,27                     | 0,95           | 0,24           | 0,52           | 0,25         | 0,36           |  |  |

#### выводы

Для разложения бисфенола А в деионизированной воде комбинированный метод (УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) более эффективен, чем прямой фотолиз.

Облучение растворенного органического вещества природной и сточной воды при 222 нм приводит к генерации радикалов, окисляющих бисфенол A с максимальными скоростями.

Для очистки природной и сточной воды от бисфенола А метод прямого облучения KrClэксилампой более энергоэффективен, чем облучение в присутствии пероксида водорода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-31733 мол а.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Schwarzenbach R.P., Egli T., Hofstetter T.B., von Gunten U., Wehrli B. // Annu. Rev. Environ. Resour. 2010. N 35. P. 109–136.
- 2. Flint S., Markle T., Thompson S., Wallace E. // J Environ. Manag. 2012. N 104. P. 19–34.
- Teeguarden J.G., Hanson-Drury S. // Food Chem. Toxicol. 2013. N 62. P. 935–948.
- Huang Y.Q., Wong C.K.C., Zheng J.S., Bouwman H., Barra R., Wahlstrom B., Neretin L., Wong M.H. // Environ. Int. 2012. N 42. P. 91–99.
- 5. http://eur-lex.europa.eu
- 6. http://www.fda.gov/ne vents/publichealthfocus/ucm064437.htm
- 7. Mohapatra D.P., Brar S.K., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. // Chemosphere. 2010. N 78. P. 923–941.

- Oehlmann J., Schulte-Oehlmann U., Kloas W., Jagnytsch O., Lutz I., Kusk K.O., Wollenberger L., Santos E.M., Paull G.C., Van Look K.J., Tyler C.R. // Phil. Trans. R. Soc. 2009. B 364. P. 2047–2062.
- 9. Wols B.A., Hofman-Caris C.H.M. // Water Res. 2012. N 46. P. 2815–2827.
- Peller J.R., Mezyk S.P., Cooper W.J. // Res. Chem. Intermed. 2009. N 35. P. 21–34.
- Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. Физика, техника и применения. Томск: STT. 2011. 512 с.;
   Boiychenko A.M., Lomaev M.I., Panchenko A.N., Sosnin E.A., Tarasenko V.F. Physics, Technology and Applications. Tomsk: STT. 2011. 512 p. (in Russian).
- 12. Matafonova G., Batoev V. // Chemosphere. 2012. N 89. P. 637–647.
- Gómez M., Murcia M.D., Christofi N., Gómez E., Gómez J.L. // Chem. Eng. J. 2010. N 158. P. 120–128.
- Батоев В.Б., Матафонова Г.Г., Филиппова Н.И. // Журн. прикл. хим. 2011. Т. 84. Вып. 3. С. 415–419;
   Batoev V.B., Matafonova G.G., Filippova N.I. // Russian J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 3. P. 407–411.
- Вершинин Н.О., Чайковская О.Н. // Вода: химия и экология. 2013. № 4. С. 84–91;
   Vershinin N.O., Chaiykovskaya O.N. // Voda: khim. ekol. 2013. N 4. P. 84–91 (in Russian)
- Воробьева Н.И., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б. // Вода: химия и экология. 2012. № 9. С. 32–36;
   Vorobyeva N.I., Matafonova G.G., Batoev V.B. // Voda: khim. ekol. 2012. N 9. P. 32–36 (in Russian)
- Матафонова Г.Г., Батоев В.Б. Вода: химия и экология. 2013. № 9. С. 87–92; Matafonova G.G., Batoev V.B. // Voda: khim. ekol. 2013. N 9. P. 87–92. (in Russian).
- Cho M., Chung H., Choi W., Yoon J. // Water Res. 2004.
   V. 38. P. 1069–1077.
- Mamane H., Shemer H., Linden K.G. // J. Hazard. Mater. 2007. V. 146. P. 479–486.
- Elovitz M., von Gunten U. // Ozone Sci. Eng. 1999. V. 221. P. 239–260.
- 21. Canonica S., Meunier L., von Gunten U. // Water Res. 2008. N 42. P. 121–128.
- Christensen J., Linden K.G. // J. AWWA. 2003. N 95. P. 179–189.
- 23. Katsoyiannis I.A., Canonica S., von Gunten U. // Water Res. 2011. N 45. P. 3811–3822.
- Dong M.M., Rosario-Ortiz F.L. // Environ. Sci. Technol. 2012. N 46. P. 3788–3794.
- Zhan M., Yang Xi, Xian Q., Kong L. // Chemosphere. 2006. N 63. P. 378–386.
- 26. Wenk J., von Gunten U., Canonica S. // Environ. Sci. Technol. 2011. N 45. P. 1334–1340.
- Chin Yu–P., Miller P.L., Zeng L., Gawley K., Weavers L.K. // Environ. Sci. Technol. 2004. N 38. P. 5888–5894.
- Baeza C., Knappe D.R.U. // Water Res. 2011. N 45. P. 4531–4543.
- 29. **Bolton J.R., Cater S.R.** Surface and aquatic environmental photochemistry (Chapter 33). Ed. Helz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Boca Raton, FL: CRC-Press. 1994. P. 476.

# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 57 (7)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

# СОДЕРЖАНИЕ

# ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

| Милославский Д.Г., Готлиб Е.М., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г., Пашин Д.М.                                    |
|--|
| О карбонизации эпоксидированных растительных масел и исследовании свойств получаемых                             |
| циклокарбонатов  |
| Матвеева О.В., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М.  |
| Особенности ферментативной реакции переэтерификации в сверхкритическом диоксиде углерода11                       |
| ХИМИЯ  |
| (неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  |
| коллоидная и высокомолекулярных соединений)  |
| Романовская А.О., Березина Г.Р.  |
| Синтез и физико-химические свойства макрогетероциклических соединений с фрагментами                              |
| циклопента[cd]феналена и тиадиазола16  |
| Филатов М.С., Кудаярова Т.В., Данилова Е.А., Исляйкин М.К.   |
| Синтез макрогетероциклического соединения на основе бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана21                      |
| Ионова В.А., Великородов А.В., Мелентьева Е.А., Степкина Н.Н., Мокляк М.А.                                       |
| Синтез оснований Шиффа с фенилкарбаматным фрагментом и спиросоединений с 4-                                      |
| оксотиазолидиновым циклом  |
| Искакова Т.К., Малмакова А.Е., Пралиев К.Д., Сейлханов Т.М.  |
| Синтез новых 3,7-дизамещенных 3,7-диазабицикло[3.3.1]-нонан-9-онов и их некоторых                                |
| производных  |
| Никитина П.А., Фролова Е.В., Перевалов В.П., Гкач И.И.   |
| Синтез фторсодержащих производных 2-(2,4-дигидроксифенил)-1-гидроксиимидазолов                                   |
| и рохименко А.Ю., запорожец О.А.<br>Иодоматринаское твердофазно, спектрофотоматринаское определение кантоприла в |
| арманевтических предаратах 37  |
| Чармацевтических препаратах  |
| Валилационные характеристики метолик определения гуанилиновых антисептиков 41                                    |
| Семенова О.А., Ефремов А.М., Баринов С.М., Светнов В.И.  |
| Кинетика и концентрации нейтральных частиц в плазме тлеющего разряла постоянного тока                            |
| в метане   |
| Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Капинос С.П., Мурин Д.Б.  |
| Влияние температуры на скорость травления и качество поверхности GaAs при обработке в                            |
| плазме HCl-Ar, HCl-Cl <sub>2</sub> , HCl-H <sub>2</sub>  |
| Батов Д.В.   |
| Энтальпии образования микроэмульсий и микроэмульгирования орто-ксилола в системе вода –                          |
| <i>орто</i> -ксилол – тритон Х-10053   |
| Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Вердиев Н.Н.   |
| Теплоаккумулирующие смеси из фторидов лития, натрия, магния и стронция   |
| Содатдинова А.С., Сафармамадов С.М., Аминджанов А.А., Мабаткадамова К.С.   |
| Комплексообразование серебра(I) с 1-формил-и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом при 273-328 К                          |
| Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Коваленко Л.В., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.                                   |
| Особенности поглощения электромагнитной энергии водными растворами на частоте 2455 МГц.                          |
| II. Растворы неэлектролитов  |

| Шилова С.В., Фалалеева Т.С., Зинурова О.А., Третьякова А.Я., Барабанов В.П.   |  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|
| Изучение влияния бутанола-1 на мицеллообразование додецилсульфата натрия в водных   |  |  |  |  |  |  |
| растворах методом флуоресцентной спектроскопии  |  |  |  |  |  |  |
| Быковский д.Б., шаталов Г.Б., Мокшина П.Л., Кузнецов Б.А., Пояркова Г.П.  |  |  |  |  |  |  |
| логи N рицироми водно-солевых системах с циклическими   |  |  |  |  |  |  |
| ПОЛИ-IN-ВИНИЛАМИДАМИ  |  |  |  |  |  |  |
| Исследование процесса пептизации железистого кека - отхода медно-никелевого производства  |  |  |  |  |  |  |
| ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ   |  |  |  |  |  |  |
| (неорганических и органических веществ,   |  |  |  |  |  |  |
| теоретические основы)   |  |  |  |  |  |  |
| Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Жуков А.Б., Мезенцева А.А.   |  |  |  |  |  |  |
| Исследование процесса механохимического синтеза и термического разложения оксалата железа (II)80                                |  |  |  |  |  |  |
| Осими Окил, Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Бердиев А.Э.   |  |  |  |  |  |  |
| Анодное поведение сплава АК12, легированного сурьмой в среде электролита NaCl   |  |  |  |  |  |  |
| Тимин А.С., Румянцев Е.В.   |  |  |  |  |  |  |
| Сорбенты билирубина на основе мезопористого кремнезема, модифицированного   |  |  |  |  |  |  |
| аминогруппами и альбумином  |  |  |  |  |  |  |
| Федоринов А.С., Винокуров М.В., Васильев А.А., Тимофеева С.В., Одинцова О.И.  |  |  |  |  |  |  |
| Применение полиоргансилоксанов для получения материалов пониженной пожарной опасности92   |  |  |  |  |  |  |
| Кунин А.В., Смирнов С.А., Лапшин Д.Н.   |  |  |  |  |  |  |
| Влияние инертных добавок и количества подводимой энергии на процесс диспергирования   |  |  |  |  |  |  |
| фосфатов аммония  |  |  |  |  |  |  |
| Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Овчинников Л.Н.  |  |  |  |  |  |  |
| Идентификация параметров модели аэродинамического сопротивления частиц в  |  |  |  |  |  |  |
| псевдоожиженном слое  |  |  |  |  |  |  |
| JIAIITEB A.I., JIAIITEBA E.A.   |  |  |  |  |  |  |
| Энергегическая модель пылеулавливания тонкодисперсной фазы в пенном слое  |  |  |  |  |  |  |
| макаревич п.А., вогданович п.н., гретьяков С.н.<br>Экономеницали пое киметицеское упорнение элеорбник, экотракими, очлики — 108 |  |  |  |  |  |  |
| Бустаев С С Парфенок В И  |  |  |  |  |  |  |
| Электрохимический способ получения высокопористого оксила алюминия 113  |  |  |  |  |  |  |
|   |  |  |  |  |  |  |
|   |  |  |  |  |  |  |

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

# Матафонова Г.Г., Воробьева Н.И., Батоев В.Б.

Окисление бисфенола А в природной и сточной воде ультрафиолетовым излучением эксилампы ......118

# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 57 (7)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

# **CONTENTS**

# $R \, E \, V \, I \, E \, W \, S$

| Miloslavskiy D.G., Gotlib E.M., Akhmedyanova R.A., Liakumovich A.G., Pashin D.M.                     |    |
|--|----|
| On carbonation process of epoxydized vegetable oils and studying properties of obtained              |    |
| cyclocarbonates  |    |
| Matveeva O.V., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman E.M.  |    |
| Features of enzymatic transesterification reaction in supercritical carbon dioxide                   | 11 |
| CHEMISTRY  |    |
| (inorganic organic analytical physical colloid   |    |
| and high-molecular compounds)  |    |
| and high molecular compounds)  |    |
| Romanovskaya A.O., Berezina G.R.   |    |
| Synthesis and physico-chemical properties of macroheterocyclic compounds with fragments of           |    |
| cyclopenta [cd] phenalene and thiadiazole  | 16 |
| Filatov M.S., Kudayarova T.V., Danilova E.A., Islyaikin M.K.   |    |
| Syntesis of macroheterocyclic compound based on bis(5-amino-1,2,4-triazole-3-il)metane               | 21 |
| Ionova V.A., Velikorodov A.V., Melent'eva E.A., Stepkina N.N., Moklyak M.A.                          |    |
| Synthesis of schiff bases with phenylcarbamate fragment and spirocompounds with 4-oxothiazolidine    |    |
| cycle  | 26 |
| Iskakova T.K., Malmakova A.E., Praliev K.D., Seiylkhanov T.M.  | •  |
| Synthesis of novel 3,7-disubstituted 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones and some its derivatives    | 29 |
| Nikitina P.A., Frolova E.V., Perevalov V.P., Tkach I.I.  | 22 |
| Synthesis of fluoro-containing derivatives of 2-(2,4-dinydroxyphenyl)-1-hydroxyimidazoles            |    |
| Iroknimenko A.Yu., Zaporoznets U.A.  | 27 |
| Charitantia T.S. Juanitas I.A. Kantagalaya T.V. Charitanta F.A.                                      |    |
| Validation abaracteristics of methods for determination of quaniding anticaptics                     | 41 |
| Someneys O A Efformery A M Deviney S M System V I  | 41 |
| Kinetics and concentrations of neutral particles in methane do glow discharge plasma                 | 46 |
| Dungev A V Pivovgrenok S A Kapinos S P Murin D B   | +0 |
| Effect of temperature on etching rate and surface quality of GaAs at processing in plasma            |    |
| HCl-Ar HCl-Cl <sub>2</sub> and HCl-H <sub>2</sub>  | 50 |
| Batov D.V.   |    |
| Enthalpies of microemulsions formation and microemulsification of o-xylene in system                 |    |
| water - <i>o</i> -xylene - triton X-100  | 53 |
| Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Verdiev N. N.                                       |    |
| Heat- accumulating mixtures from fluorides of lithium, sodium, magnesium and strontium               |    |
| Sodatdinova A.S., Safarmamadov S.M., Amindjanov A.A., Mabatkadamova K.S.                             |    |
| Complexation of silver (I) with 1-formyl and 1- acetyl-3-thiosemicarbazid in aqueous solution        |    |
| at 273-328 K   | 62 |
| Korotkova E.N., Polivanova A.G., Kovalenko L.V., Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V.                   |    |
| Peculiarities of absorption of electromagnetic energy with water solutions at frequency of 2455 MHz. |    |
| II. Nonelectrolytes solutions  | 66 |
| Shilova S.V., Falaleeva T.S., Zinurova O.A., Tret'yakova A.Ya., Barabanov V.P.                       |    |
| Study of effect of butanol-1 on micellization of sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions by      |    |
| fluorescence spectroscopy  | 70 |

| Bykovskiy D.V., Shatalov G.V., Mokshina N.Ya., Kuznetsov V.A., Poyarkova T.N.                |     |
|--|-----|
| Extraction of methionine in two-phase water-salt systems with cyclic poly-N-vinylamid        | 73  |
| Vasyokha M V., Putintsev N.M., Teslyuk D.A., Sel'kina Yu.A.                                  |     |
| Research of peptization process of ferrous cake - waste of copper-nickel production          | 77  |
| CHEMICAL TECHNOLOGY  |     |
| (inorganic and organic substances.   |     |
| Theoretical fundamentals)  |     |
| Rumyantsev R.N., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Zhukov A.B., Mezentseva A.A.                        |     |
| Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of iron (II) oxalate                     | 80  |
| Okil O., Ganiev I.N., Nazarov Kh.M., Berdiev A.E.  |     |
| Anodic behavior of antimony-doped alloy AK12 in medium of NaCl electrolyte                   | 84  |
| Timin A.S., Rumyantsev E.V.  |     |
| Bilirubin sorbent based on meso porous silica modofied by amino groups and albimine          | 87  |
| Fedorinov A.S., Vinokurov M.V., Vasiliev A.A., Timofeeva S.V., Odintsova O.I.                |     |
| Polyorganosiloxane application for obtaining materials of lower fire hazard                  | 92  |
| Kunin A.V., Smirnov S.A., Lapshin D.N.   |     |
| Impact of inert additives and quantity of energy input on desintegration process of ammonium |     |
| phosphates   | 96  |
| Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Ovchinnikov L.N.  |     |
| Identification of parameters of model of particles aerodynamic drag in fluidized bed         | 101 |
| Laptev A.G., Lapteva E.A.  |     |
| Energy model of dust collecting fine-disperse phase in foam layer                            | 103 |
| Makarevich N.A., Bogdanovich N.I., Tretiakov S.I.  |     |
| Exponential kinetic equation for processes of adsorption, extraction, drying                 | 108 |
| Buslaev S.S., Parfenyuk V.I.   |     |
| Electrochemical method for obtaining highly porous aluminum oxide                            |     |
| ECOLOGICAL PROBLEMS  |     |
| OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY   |     |

## Matafonova G.G., Vorobyeva N.I., Batoev V.B.

T 57 (7)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

# ABSTRACTS

# D.G. MILOSLAVSKIY, E.M. GOTLIB, R.A. AKHMEDYANOVA, A. G. Liakumovich A.G., D.M. PASHIN ON CARBONATION PROCESS OF EPOXYDIZED VEGETABLE OILS AND STUDYING PROPERTIES OF OBTAINED CYCLOCARBONATES

The published data on the synthesis of cyclic carbonates based on epoxydized vegetable oils were generalized. The analysis of influence of pressure, temperature, type and concentration of the catalyst on the carbonation process of various vegetable oils was carried out. The methods of evaluating the characteristics of the obtained cyclic carbonates were analyzed. The data on carbonation of the epoxydized rapeseed oil are presented.

Key words: cyclic carbonate, epoxydized vegetable oil, carbon dioxide, quaternary ammonium salts, tetrabutylammonium bromide

#### O.V. MATVEEVA, N.V. LAKINA, V.Yu. DOLUDA, E.M. SULMAN FEATURES OF ENZYMATIC TRANSESTERIFICATION REACTION IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

The article gives an overview of the application of different lipases in a supercritical solvent medium to produce biofuel in a transesterification reaction of triglycerides, ethyl acetate, ethylbehenate, butyl, vinyl acetate as well as the esterification of lauric acid, acetic acid. The effect of pressure, temperature, catalyst concentration and the substrate in the above processes in supercritical media was analyzed.

Key words: lipase, transesterification, biodiesel, supercritical fluids

#### A.O. ROMANOVSKAYA, G.R. BEREZINA SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS WITH FRAGMENTS OF CYCLOPENTA [cd] PHENALENE AND THIADIAZOLE

Arylendiamines, macroheterocyclic compounds and zinc-based arylendiamine with 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole were synthesized by reaction of 2,7-dihydro-7-imino-(7E)-1H-cyclopenta[cd]phenalene-5-diamine with 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole and 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazole. The data of IR- and electronic spectroscopy are presented.

Key words: cyclopenta [cd] phenalen, diamines, thiadiazole, synthesis, investigation, spectroscopy, macroheterocyclic compounds

## M.S. FILATOV, T.V. KUDAYAROVA, E.A. DANILOVA, M.K. ISLYAIKIN SYNTESIS OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUND BASED ON BIS(5-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE-3-IL)METANE

A new expanded macroheterocyclic compound of AABAAB-type was synthesized by condensation of bis(5-amino-1,2,4-triazole-3-yl)methane (part AA) with phthalonitrile (part B). The compound was characterized by mass-spectrometry (MS FAB), IR, UV-vis and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy data. Its spacial structure was studed by DFT/B3LYP/6-31G(d,p) method. The most stable configurations were revealed. The aromaticity of various conjugation contours derived from macrocyclic system was estimated using NICS criterion.

**Key words:** macroheterocyclic compounds, bis(5-amino-1,2,4-triazole-3-yl)methane, phtalonitrile, expanded macrocycles, DFT quantum chemistry calculations, NICS criterion.

#### V.A. IONOVA, A.V. VELIKORODOV, E.A. MELENT'EVA, N.N. STEPKINA, M.A. MOKLYAK SYNTHESIS OF SCHIFF BASES WITH PHENYLCARBAMATE FRAGMENT AND SPIROCOMPOUNDS WITH 4-OXOTHIAZOLIDINE CYCLE

By reaction of equimolar amounts of benzyl-N-(4-aminophenyl)carbamate with isatine in water at room temperature and stirring for 8 hours and indan-11H [1,2-b] quinoxaline-11-one in refluxing ethanol for 6 h in the presence of catalytic amount of glacial acetic acid the corresponding Schiff base with carbamate function were obtained. By boiling of imines with mercaptoacetic acid in water azaheterocycles were prepared with thiazolidinone moiety. The structure of the novel compounds was confirmed by IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C spectroscopy, mass-spectrometry, and elemental analysis.

Key words: benzyl-N-(4-aminophenyl)carbamate, heterocyclic ketones, condensation reactions, spirohete-rocyclic compounds, 4-oxothiazolidinederivatives

#### T.K. ISKAKOVA, A.E. MALMAKOVA, K.D. PRALIEV, T.M. SEIYLKHANOV SYNTHESIS OF NOVEL 3,7-DISUBSTITUTED 3,7-DIAZABICYCLO[3.3.1]NONAN-9-ONES AND SOME ITS DERIVATIVES

Novel 3,7-disubstituted 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones were obtained by double Mannich condensation and the corresponding 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes were synthesized via Huan-Minlong reduction of the last. On the basis of NMR spectra analysis synthesized 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones and 3,7diazabicyclo[3.3.1]nonanes were established to exist in «chair-chair» conformation.

Key words: 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones, bispydines, stereo chemistry

# P.A. NIKITINA, E.V. FROLOVA, V.P. PEREVALOV, I.I. TKACH SYNTHESIS OF FLUORO-CONTAINING DERIVATIVES OF 2-(2,4-DIHYDROXYPHENYL)-1-HYDROXYIMIDAZOLES

O-Alkylation of 2,4-dihydroxybenzaldehyde was studied. In order to confirm the structure of products of Oalkylation 3 new coumarin derivatives were obtained. 4 New 1-hydroxyimidazoles were synthesized starting with benzyloxyderivatives of 2,4-dihydroxybenzaldehyde.

Key words: 1-hydroxyimidazoles, coumarins, 2,4-dihydroxybenzaldehyde, o-alkylation

## A.Yu. TROKHIMENKO, O.A. ZAPOROZHETS IODOMETRIC SOLID-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CAPTOPRIL IN PHARMACEUTICAL DRUGS

The method for solid-iodometric spectrophotometric determination of captopril in pharmaceutical preparations was proposed. Captopril is oxidized by iodine. Excess of iodine is extracted on to polyurethane foam and spectrophotometric is detected on the surface of the sorbent. The linearity of the calibration curve is observed up to a concentration of captopril of 40 mµmol/l. Detection limit, calculated by  $3\sigma$ -criterion, is 0.9 mµmol/l. Filling substances in quantities exceeding their content in the drug formulations of captopril does not affect on the determination.

Key words: iodinemetry, solid phase spectrophotometry, captopril, polyurethane foam

## T.S. CHMILENKO, L.A. IVANITSA, T.V. KRUTOGOLOVA, F.A. CHMILENKO VALIDATION CHARACTERISTICS OF METHODS FOR DETERMINATION OF GUANIDINE ANTI-SEPTICS

Spectrophotometric techniques for content control of polyhexamethyleneguanidine chloride (0.25-2.50  $\mu$ g/ml) and chlorhexidine (0.5-2.5  $\mu$ g/ml) in drugs were developed. The determination is based on the formation of ternary complex of guanidine compounds with aluminum and salicylfluorone at pH of 4.6. Check of the applicability of techniques was carried out on the basis of validation of the parameters of linearity, repeatability, reproducibility and accuracy.

Key words: polyhexamethyleneguanidine chloride, chlorhexidine, salicylfluorone, spectrophotometry, validation

## O.A. SEMENOVA, A.M. EFREMOV, S.M. BARINOV, V.I. SVETTSOV KINETICS AND CONCENTRATIONS OF NEUTRAL PARTICLES IN METHANE DC GLOW DISCHARGE PLASMA

The research of the steady-state plasma parameters and composition under the conditions of  $CH_4$  direct current glow discharge (p = 40–200 Pa, i = 30–70 mA) was performed. The data on both reduced electric field and electron density were obtained. The analysis of formation and decay reaction kinetics for neutral species was carried out.

Key words: methane, rate constant, ionization, dissociation

## A.V. DUNAEV, S.A. PIVOVARENOK, S.P. KAPINOS, D.B. MURIN EFFECT OF TEMPERATURE ON ETCHING RATE AND SURFACE QUALITY OF GaAs AT PROCESSING IN PLASMA HCI-Ar, HCI-Cl<sub>2</sub>, AND HCI-H<sub>2</sub>

The study of the temperature effect on the etching rate of GaAs in mixtures of HCl/Ar, HCl/H<sub>2</sub>, HCl/Cl<sub>2</sub> was carried out. The effective activation energies of the etching process in mixtures of HCl/Ar, HCl/H<sub>2</sub>, HCl/Cl<sub>2</sub> were found. The values of the activation energies for all gases are typical for the reactions limited by adsorption-desorption processes on the surface of the material. It is shown that the optimum combination of etching rate and surface roughness is attained in a mixture of HCl/Ar. In mixtures with H<sub>2</sub> etching rate is too small for a good quality surface, and in mixtures with Cl<sub>2</sub> surface roughness exceeds the allowable value.

Key words: plasma, etching, hydrogen chloride, argon, hydrogen, surface quality

#### D.V. BATOV

### ENTHALPIES OF MICROEMULSIONS FORMATION AND MICROEMULSIFICATION OF O-XYLENE IN SYSTEM WATER - O-XYLENE - TRITON X-100

The relationship between the enthalpy of microemulsion formation from the pure components and the enthalpy of oil microemulsification in an aqueous solution of surfactante was found using thermochemical cycle. The obtained relations were used for determination of the enthalpy characteristics of water microemulsion - o-xylene -Triton X-100 at temperatures of 288.15, 298.15 and 308.15 K. Concentrations of microemulsion components were 39.92, 2.00, and 58.08 percents, respectively. It was shown that the microemulsions formation of the type o/w of the pure components can be either endothermic or exothermic. The microemulsion formation in this case is determined by the entropy change of the system.

**Key words:** microemulsion, water, o-xylene, Triton X-100, propanol, calorimetry, microemulsion formation entrophy, microemulgation enthalpy

## Z.N. VERDIEVA, A.B. ALKHASOV, U.G. MAGOMEDBEKOV, N. N. VERDIEV HEAT- ACCUMULATING MIXTURES FROM FLUORIDES OF LITHIUM, SODIUM, MAGNESIUM AND STRONTIUM

The four-component system Li, Na, Mg, Sr//F was studied by the differential and thermal method of the physical and chemical analysis. Volumes of crystallization of initial components and compound (NaMgF<sub>3</sub>) of congruent melting were limited. It was established that in a system two fourfold eutectic points are realized which are crystallized at 600 and 636 °C, with enthalpies of phase transitions of 590, 458 J/g, respectively which can be used as heat-accumulating materials.

Key words: eutectic, congruent compounds, enthalpies of phase transitions, renewable heat-accumulating materials

## A.S. SODATDINOVA, S.M. SAFARMAMADOV, A.A. AMINDJANOV, K.S. MABATKADAMOVA COMPLEXATION OF SILVER (I) WITH 1-FORMYL AND 1- ACETYL-3-THIOSEMICARBAZID IN AQUEOUS SOLUTION AT 273-328 K

By potentiometric titration a complexation of silver with 1-formyl and 1- acetyl-3-thiosemicarbazid was sudied in an aqueous solution at 273-328 K. It was established that at the interaction of silver with 1-formil and 1 acetyl-3-thiosemicarbazid three complexes are formed. The total and stepwise stability constants of complexes were calculated. Depending on the ligand nature the stability of thermodynamic complexes of silver(I) with thiosemicarbazid and its acyl derivatives was established to change in the followinf series:TSC> 1-f-3-TSC-1>3-TSC.

Key words: complexation, silver, 1-formyl-3-thiosemiarbazid, 1 -acetyl-3-thiosemiarbazid

## E.N. KOROTKOVA, A.G. POLIVANOVA, L.V. KOVALENKO, Yu.M. ARTEMKINA, V.V. SHCHERBAKOV PECULIARITIES OF ABSORPTION OF ELECTROMAGNETIC ENERGY WITH WATER SOLUTIONS AT FREQUENCY OF 2455 MHZ. II. NONELECTROLYTES SOLUTIONS

The analysis of high-frequency conductivity of water solutions of acetone, acetonitrile, dimethylformamide and a dimethyl sulfoxide was carried out. At increase in a concentration of a non-electrolyte the limit high-frequency conductivity passes through a minimum and high-frequency conductivity at a frequency of 2455 MHz and heating rate at this frequency – through a maximum. The limit high-frequency conductivity was established to increase, and high-frequency conductivity at a frequency of 2455 MHz to decreases with temperature growth.

**Key words:** high-frequency conductivity, acetone, acetonitrile, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, high-frequency heating

## S.V. SHILOVA, T.S. FALALEEVA, O.A. ZINUROVA, A.Ya. TRET'YAKOVA, V.P. BARABANOV STUDY OF EFFECT OF BUTANOL-1 ON MICELLIZATION OF SODIUM DODECYL SULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS BY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

The effect of additives of butanol-1 on micellization of sodium dodecyl sulfate in an aqueous solution was studied by fluorescence spectroscopy using pyrene as a fluorescent probe. The critical micelle concentration of the surfactant was established to decrease in increasing content of alcohol. On the basis of data on fluorescence quenching hexadecylpyridinium bromide micelle quantitative parameters - the number of aggregation, the radius of the micelles, the area of hydrophilic groups and the critical packing parameter were calculated. Spherical mixed micelles with size smaller than in water were shown to form in the presence of 1-butanol in aqueous solutions of sodium dodecyl.

**Key words:** micelle formation, sodium dodecyl sulphate, butanol-1,micelle formation critical concentration, pyrene

### D.V. BYKOVSKIY, G.V. SHATALOV, N.Ya. MOKSHINA, V.A. KUZNETSOV, T.N. POYARKOVA EXTRACTION OF METHIONINE IN TWO-PHASE WATER-SALT SYSTEMS WITH CYCLIC POLY-N-VINYLAMID

The extraction of essential amino acid - methionine from water-salt solutions of poly-N-vinylpyrrolidone and poly-N-vinylcaprolactam with different molecular weight values was studied. The degree of extraction and distribution coefficients of methionine in two-phase systems, optimal conditions of extraction was calculated. **Key words:** poly-N-vinylpyrrolidone and poly-N-vinylcaprolactam, methionine, extraction

## M.V. VASYOKHA, N.M. PUTINTSEV, D.A. TESLYUK, Yu.A. SEL'KINA RESEARCH OF PEPTIZATION PROCESS OF FERROUS CAKE - WASTE OF COPPER-NICKEL PRO-DUCTION

The explanation of the peptization mechanism of iron (III) hydroxide pulp was given. The explanation of reasons why treatment with peptizator can remove the kinetic barrier and enable the conversion of ferrous cake of copper-nickel production without the use of autoclave was proposed.

Key words: ferrous cake, peptization, kinetic barrier, thermal analysis

## *R.N. RUMYANTSEV, A.A. ILYIN, A.P. ILYIN, A.B. ZHUKOV, A.A. MEZENTSEVA* MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS AND THERMAL DECOMPOSITION OF IRON (II) OXALATE

Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O in an oxidizing, inert, and reducing environment were studied by X-ray, differential thermal, FTIR and mass-spectroscopic methods of analysis. The composition of escaping gas products was studied as well.

Key words: mechanochemical synthesis, iron oxalate (II), iron oxides, thermal decomposition

## O. OKIL, I.N.GANIEV, Kh.M. NAZAROV, A.E. BERDIEV ANODIC BEHAVIOR OF ANTIMONY-DOPED ALLOY AK12 IN MEDIUM OF NaCI ELECTROLYTE

The results of experimental study of the effect of antimony on anode behavior of AK12 alloy were presented in a medium of the sodium chloride electrolyte. The addition of antimony was shown to reduce the corrosion rate of the initial alloy AK12 by a factor 3. With the increase in the concentration of chloride ions in the NaCl electrolyte pitting corrosion potentials are shifted in the negative region and the corrosion rate is increased.

Key words: alloy AK12, antimony, free corrosion potential, NaCl electrolyte, corrosion rate, pitting corrosion potential

## A.S. TIMIN, E.V. RUMYANTSEV

## BILIRUBIN SORBENT BASED ON MESO POROUS SILICA MODOFIED BY AMINO GROUPS AND ALBIMINE

The organic-inorganic composites based on silica containing bovine serum albumin (BSA) were synthesized by sol-gel method. The 3-amino-propyl-trymethoxylsilane was used for silica surface modification. Transmission electron microscopy and nitrogen adsorption-desorption analysis were used for characterization of the obtained materials. The modified silica materials were shown to be characterized by more adsorption ability as compared with non-modified silica. BSA introduction results in the increase in an adsorption by a factor 2-3.

**Key words:** bilirubin, sol-gel method, surface-structure characteristics, IR-spectroscopy, adsorption, bovine serum albumin, 3-amino-propyl-trymethoxylsilane

## A.S. FEDORINOV, M.V.VINOKUROV, A.A.VASILIEV, S.V. TIMOFEEVA, O.I. ODINTSOVA POLYORGANOSILOXANE APPLICATION FOR OBTAINING MATERIALS OF LOWER FIRE HAZARD

The possibility of using of polyorganosiloxane produced by Dow Corning Company for the flame-retardant finishing of textile materials was studied. The influence of activating additions of encapsulated Freon 23 ( $CHF_3$ ) and fine carbon on thermal characteristics of cotton and cellulose-polyester fabrics was studied. The composition of fire protection composition was optimized.

Key words: textile, flame retardant composition, silicone rubbers, encapsulated freon 23 (CHF<sub>3</sub>), fine carbon

## A.V. KUNIN, S.A. SMIRNOV, D.N. LAPSHIN IMPACT OF INERT ADDITIVES AND QUANTITY OF ENERGY INPUT ON DESINTEGRATION PROCESS OF AMMONIUM PHOSPHATES

The research reveals that inert additives such as talc-magnesite, sylvinite, microtalc, halite, dolomite, mica and silicon dioxide have to be used in order to increase in aggregation of ammonium phosphate during its grinding.

Here we show that it is possible to obtain 100.0 and 95.3 % of fine-dispersed powder of ammonium phosphate using a vibration mill if ammonium phosphate is grinded with 10 % wt. of silicon dioxide or 5 % wt. of talc-magnesite, respectively. In order to achieve these results the energy input to the material should be not more than 150 J/g.

Key words: ammonium phosphate, fire extinguishing powder composition, silicon dioxide, ammonium sulphate

#### A.V. MITROFANOV, V.E. MIZONOV, L.N. OVCHINNIKOV IDENTIFICATION OF PARAMETERS OF MODEL OF PARTICLES AERODYNAMIC DRAG IN FLUIDIZED BED

The object of the study is to find the dependence of drag force coefficient and the Reynolds number in fluidization process. Some experiments with different types of materials were performed with particles belonging to the Geldart group B, and several experimental results with particles of the Geldart group D were borrowed from literature. The procedure of drag coefficient estimation in gas-solid fluidized bed is discussed. The fitting curve for calculating the drag force coefficient is proposed on the basis of this procedure. The proposed dependence allows predicting fluidized bed expansion which in a good agreement with the experimental data.

Key words: drag force coefficient, Reynolds number, fluidized bed, particle precipitation rate

#### A.G. LAPTEV, E.A. LAPTEVA

# ENERGY MODEL OF DUST COLLECTING FINE-DISPERSE PHASE IN FOAM LAYER

The energy model for wet dust collection of aerosol particles in disk-type gas separators was considered. The theory of turbulent migration of particles was used and expressions for determining gas treatment efficiency in a foam layer on perforated contact devices were obtained. Results of calculation of gas treatment efficiency are given as well as comparison of the results with experimental data.

Key words: turbulent migration, aerosols, barbotage, gas purification, energy model

## N.A. MAKAREVICH, N.I. BOGDANOVICH, S.I. TRETIAKOV EXPONENTIAL KINETIC EQUATION FOR PROCESSES OF ADSORPTION, EXTRACTION, DRYING

The exponential equation of diffusive kinetics for extraction of substances from vegetable raw materials with the correction parameter was offered. Algorithms of calculation are considered and the comparative assessment of coefficients of molecular diffusion of process of extraction of birch bark by a traditional method and taking into account interspatial interactions in a system is carried out. With participation of components of vegetable raw materials diffusive kinetic model adjusted for non- ideal interface processes was received.

Key words: drying, adsorption, extraction, diffusion kinetics, modeling

# S.S. BUSLAEV, V.I. PARFENYUK

# ELECTROCHEMICAL METHOD FOR OBTAINING HIGHLY POROUS ALUMINUM OXIDE

Electrochemical solid-phase synthesis of highly porous aluminum oxide was proposed and was carried out. Peculiarities of obtained structures were studied by transmission electron microscopy and atomic force microscopy under conditions of given process. The process mechanism of porous alumina formation was considered. The estimation of correlating factors of some basic parameters of the process was given.

Key words: porous aluminum oxide, electrochemical synthesis

## G.G. MATAFONOVA, N.I. VOROBYEVA, V.B. BATOEV OXIDATION OF BISPHENOL A IN NATURAL AND WASTE WATER BY ULTRAVIOLET RADIATION OF EXCILAMP

The kinetic regularities of oxidation of a micro pollutant, bisphenol A, in natural and domestic waste water by ultraviolet radiation of KrCl excilamp (222 nm) were studied. Under direct irradiation the generation of hydroxyl radicals was established. The radicals provided an energy-efficient oxidation of bisphenol A with a highest rate in waste water ( $k = 0.18 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ ). Addition of hydrogen peroxide did not enhance the oxidation rate.

Key words: micro pollutant, bisphenol A, natural and ware water, oxidation, excilamp, hydrogen peroxide

#### 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 КАЖДО-ГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian). (см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

• <u>Для журнальной статьи</u> 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).

- <u>Для книг</u> 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.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: 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.
- <u>Диссертации</u>: 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).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• <u>Депонирование:</u> Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.

#### Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: 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"; <u>формирование рисунка средствами MS Word.</u>

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 <u>только с дистрибутивами</u> <u>редакторов</u>. 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