ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 59 (3)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2016

УДК 542.943.5+547.596.4

Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов, Г.Ю. Ишмуратов

Эльвира Разифовна Латыпова (🖾), Рифкат Фаатович Талипов Кафедра органической и биоорганической химии, Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, д. 32, Уфа, Российская Федерация, 450076 E-mail: lelvirar@mail.ru (🖾), talipovrf@mail.ru

Гумер Юсупович Ишмуратов

Лаборатория биорегуляторов насекомых, Уфимский Институт химии Российской академии наук, пр. Октября, д. 71, Уфа, Российская Федерация, 450054 E-mail: insect@anrb.ru

ОЗОНОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ (R)-4-МЕНТЕН-3-ОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В НАПРАВЛЕНИИ К НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ БИОРЕГУЛЯТОРАМ

Обобщены авторские данные по озонолитической дециклизации (R)-4-ментен-3она и его алкилированных аналогов и применению неперекисных продуктов озонолиза в синтезе оптически активных низкомолекулярных биорегуляторов, в том числе феромонов насекомых и ювеноидов. Представлены результаты сравнительной реакционной способности вышеуказанного монотерпеноида в ряду а, β-ненасыщенных циклических енонов.

Ключевые слова: (R)-4-ментен-3-он, озонолиз, реакционная способность, феромоны, ювеноиды, направленный синтез

E.R. Latypova, R.F. Talipov, G.Yu. Ishmuratov

Elvira Razifovna Latypova (凶), Rifkat Faatovich Talipov Department of Organic and Bioorganic Chemistry, Bashkir State University, Zaki Validi str., 32, Ufa, Russia, 450076 E-mail: lelvirar@mail.ru (凶), talipovrf@mail.ru

Gumer Yusupovich Ishmuratov

Bioregulators of Insects Laboratory, Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Oktyabrya ave., 71, Ufa, Russia, 450054

E-mail: insect@anrb.ru

OZONOLYTIC TRANSFORMATIONS OF (R)-4-MENTHENE-3-ONE AND ITS DERIVATIVES IN DIRECTION TO LOW MOLECULAR WEIGHT BIOREGULATORS

The author's data on ozonolytic decyclization (ring opening) of (R)-4- menthene-3-one and its alkylated analogues and application of non-peroxide ozonolysis products in the synthesis of optically active low molecular weight bioregulators including the insects pheromones and juvenoids were generalized. The results of comparative reactivity of the mentioned above monoterpenoid in the set of α , β -unsaturated cyclic enones were represented.

Key words: (R)-4-menthene-3-on, ozonolysis, reactivity, pheromones juvenoids, directed synthesis

ВВЕДЕНИЕ

Доступность (R)-4-ментен-3-она 1 (схема 1) из возобновляемого сырья - основного компонента мятного масла – *l*-ментола 2 [1], высокая оптическая чистота, наличие сопряженной еноновой системы обусловливают его перспективность в органическом синтезе [2-7], в частности, при получении оптически активных низкомолекулярных биорегуляторов, в том числе феромонов насекомых и ювеноидов. Последние обычно представляют собой сравнительно простые молекулы, содержащие не более четырех асимметрических центров и не больше четырех функциональных групп. Наиболее перспективной из возможных трансформаций циклоенона 1 и его алкилированных аналогов к низкомолекулярным биоргегуляторам является озонолитическая дециклизация с выходом к α,ω-бифункциональным блок-синтонам, в том числе универсальным.

Необходимо отметить, что главным достоинством озонолитического расщепления (R)-4ментен-3-она 1 и его аналогов является сохранение абсолютной конфигурации асимметрического центра субстратов, что, безусловно, важно в химии оптически активных феромонов насекомых и ювеноидов.

Озонолитическое расщепление (R)-4-ментен-3-она и его алкилированных аналогов

Анализ литературных данных [8, 9] позволил предположить, что в (R)-4-ментен-3-оне 1 при озонолизе сопряженной еноновой системы распад примозонида 3 будет сопровождаться образованием цвиттер-иона 4. Причем проведение озонолиза в инертной среде и последующая перегруппировка интермедиата 4, которая протекает подобно реакции Байера-Виллигера, должны были привести к смешанному ангидриду (3R)-метил-5-оксопентановой и изомасляной кислот 5. В результате метанолиза последнего в кислой среде ожидалось образование соответствующих сложных эфиров 6 и 7.



Известно, что для расщепления кратной связи сопряженной еноновой системы обычно требуется, при прочих равных условиях, многократный избыток пропускаемой озоно-кислородной смеси. С учетом вышесказанного, было пропущено 3,5-кратное мольное количество O_3 на 1 моль енона **1**. Озонолиз проводился в CH₂Cl₂ при -65 °C. После выдерживания перекисных продуктов при комнатной температуре в течение 24 ч и обработки подкисленным метанолом (метод **A**, табл. 1) были получены эфир **6** и диметиловый эфир 3-метилглутаровой кислоты **8** (схема 2).



В связи с тем, что диэфир **8**, очевидно, образуется в результате доокисления формильной группы в альдегидоангидриде **5**, количество пропущенного озона было уменьшено до 1 экв. При этом также наблюдалась полная конверсия соединения **1**. Однако и в данном случае при обработке по методу **A** образовывалось соединение **8** (до 10% по отношению к ацеталеэфиру **6**).

Повышение температуры реакции до -20 °С и проведение ее в CCl₄ привело, согласно данным ИК и ЯМР спектров, которые были сняты после окончания процесса озонолиза при комнатной температуре, к соединению, которое было охарактеризовано как смешанный ангидрид **5**.

Известно, что в процессе низкотемпературного озонолиза кратных связей в присутствии МеОН стабилизация промежуточных цвиттерионов обычно осуществляется превращением в соответствующие α -метоксигидропероксиды. В наших опытах, по-видимому, через (3*R*)-6-гидроперокси-3,7-диметил-6-метокси-5-оксооктаналь **9** (схема 3). Последний при повышении температуры реакционной массы до комнатной начинает разлагаться с экзотермическим эффектом, а полное разложение завершается за 2 сут. Дальнейшее метилирование реакционной смеси (метод **Б**) должно было привести к образованию эфиров **6** и **7**. Однако в продуктах реакции даже при 0,85 мольном реакционном количестве O₃ на 1 моль циклоенона **1** наряду с ацеталеэфиром **6**, по данным ГЖХ – анализа, присутствовал диэфир 8, что, вероятно, является результатом внутри- и/или межмолекулярного окисления формильной группы в 9 гидроперекисной функцией. Данное предположение подтверждается тем, что, если метанолиз реакционной массы проводить сразу после озонолиза (метод **B**), то соединение 8 образуется лишь в следовых количествах, очевидно, вследствие защиты альдегидной функции путем полной или частичной ацетализации.



Проведение озонолиза циклоенона 1 в CCl₄ (-20 °C) в присутствии 2 мольных экв. МеOH при количестве пропущенного O_3 1 моль-экв. позволило получить после метилирования продуктов реакции (метод **B**) с высоким выходом единственный продукт – ацеталеэфир **6**.

$$1 \xrightarrow{1. \text{ O}_3/\text{CCl}_4 - \text{MeOH}, -20^{\circ}\text{C}}_{2. \text{ MeOH} - \text{TsOH}} \rightarrow 6,85\%$$
Cxema 4
Scheme 4

Повышение температуры озонолиза до 5 °C дало аналогичный результат, что позволило провести реакцию в циклогексане в присутствии метанола при том же количестве озона.

1
$$\frac{1. O_3/c-C_6H_{12} (или CCl_4) - MeOH, 5^{\circ}C}{2. MeOH - TsOH}$$
 6, 87%
Схема 5

Scheme 5

Следует отметить, что при осуществлении процесса в четыреххлористом углероде или циклогексане в присутствии метанола наблюдалось расслоение реакционной массы, что выводило пероксидные продукты из зоны реакции.

Процесс озонолиза (R)-4-ментен-3-она 1 только в метаноле при количестве пропущенного озона 0,85 экв., после метилирования продуктов реакции по методу **B**, наряду с исходным еноном 1, согласно данным ГЖХ, привел к образованию ацеталеэфира 6 и значительного количества диэфира 8.

$$1 \xrightarrow{1. O_3/MeOH, 5^{O}C} 1 \xrightarrow{1+6+8} 2. MeOH - TsOH$$
Cxema 6
Scheme 6

Вышеуказанный факт объясняется, очевидно, лучшей растворимостью α-метоксигидропероксида **9** в МеОН в сравнении с неполярными растворителями и доокислением озоно-кислородной смесью альдегидной функции до кислотной.

Выполненные эксперименты свидетельствуют о том, что стабильность образующихся перекисных продуктов озонолиза увеличивается с возрастанием полярности растворителя в ряду: CCl₄ – CH₂Cl₂ – MeOH.

Цвиттер-ион 4, по-видимому, образует относительно стабильный комплекс с CH_2Cl_2 , дипольный момент которого $\mu \sim 1,6$ D, и разложение пероксидных продуктов происходит в течение 24 ч. В то же время в CCl_4 ($\mu = 0$ D) скорость его перегруппировки значительно выше, в результате альдегидоангидрид 5 образуется непосредственно после реакции. В присутствии MeOH стабилизация 4, как было указано выше, идет за счет образования еще более устойчивого α -метоксигидропероксида 9.

В результате проведенных исследований [10] по озонолитической дециклизации (R)-4-ментен-3-она **1** найдены оптимальные условия проведения реакции: цикло-C₆H₁₂ или CCl₄ в присутствии 2 мольных экв. метанола при 5 °C с последующей обработкой подкисленным метанолом, приводящие с высоким выходом (87%) к универсальному α, ω -бифункциональному хиральному синтону – метиловому эфиру (*R*)-5,5-диметокси-3метилпентановой кислоты **6** [11-16]. Также показано, что содержащаяся в субстрате **1** двойная связь обладает повышенной реакционной способностью по отношению к озону, в сравнении с обычной сопряженной еноновой системой. Это связано, по-видимому, с положительным индукционным эффектом *i*-Pr-группы, который способствует частичному сглаживанию делокализующего кратную связь отрицательного мезомерного эффекта оксо-группы в циклоеноне **1** по сравнению с обычной сопряженной еноновой системой.

Озонолитическая дециклизация аддуктов 1,2-присоединения-окисления (R)-4-ментен-3-она 1 – 5-алкилментенонов 11а-е (схема 7) [17], протекающая с отщеплением ССНМе₂-фрагмента, и последующий метанолиз увеличивают круг хиральных блок-синтонов 12-16 на основе енона 1.

Необходимо отметить, что для полного озонолитического превращения 5-алкилментенонов **11а-е**, как и для самого (R)-4-ментен-3-она **1**, достаточно действия эквимолярного количества реагента.

Оронолитиноское респендение $(\mathbf{R})_{-}$ ментен $\mathbf{3}_{-}$ оне 1

Таблииа	1
1 иолици	1

osonosinin teckoe pacificistenie (10)-4-menten-5-ona i						
Tabl	e 1. Ozono	olytic cleavage	of (R)-4-ment	thene-3-one 1	
N⁰	Мольное			Метод	Продукты	
опы-	отноше-	Растворитель	t, °C	разло-	(соотноше-	
та	ние О ₃ и 1			жения	ние по ГЖХ)	
1	3,5	CH_2Cl_2	-65	А	6 , 8 (7:3)	
2	1	CH_2Cl_2	-65	А	6 , 8 (9:1)	
3	1	CCl_4	-20	-	7	
4	0,85	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	-65	Б	1, 6, 8 (1:3:2)	
5	1	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	-65	В	6	
6	1	CCl ₄ -MeOH	-20	В	6	
7	1	CCl ₄ -MeOH	5	В	6	
8	1	c-C ₆ H ₁₂ -MeOH	5	В	6	
9	0,85	MeOH	5	В	1, 6, 8 (2:2:1)	

Примечание: А – метанолиз через 24 ч, Б – метанолиз через 48 ч, В – метанолиз после озонолиза

Note: A – methanolysis over 24 h, B- methanolysis over 48 h, B – methanolysis after ozonolysis



scheme o

Синтетический потенциал (R)-4-ментен-3она 1 и его производных можно расширить, варьируя природу восстановителей пероксидных продуктов озонолиза. Так, последовательно проведенные озонолитическое расщепление кратной связи *транс, транс*-винилментона 17 (схема 8) [18, 19], полученного катализированным 1,4присоединением реактива Нормана к енону 1, и восстановление пероксидов боргидридом натрия привели к диолу 18 [18], тогда как обработка избытком NH₂OH·HCl дала эфирооксим 19 [19], в котором, согласно данным ЯМР ¹³С, преобладал анти-изомер (анти/син = 55:45). Другой, менее эффективный путь синтеза соединения 19 был выполнен в две стадии [18]. На первой из них предполагалось, что озонолиз транс, транс-17 в смеси MeOH-CH₂Cl₂ в присутствии NaHCO₃ при -78 °С с последующей обработкой системой Ас₂О-Et₃N должен был привести к кетоэфиру 20. Однако синтезированный продукт представлял собой хроматографически трудноразделяемую смесь соединений. Поэтому процесс озонолиза был выполнен в метанольном растворе NaOH, в результате чего с выходом 54% был получен бифункциональный хиральный синтон 20, преобразованный в оксимоэфир 19.

Известно, что азотсодержащие органические реагенты являются эффективными восстановителями пероксидных продуктов озонолиза олефинов до карбонильных соединений и их производных. С учетом этого, нами с целью выхода к новым хиральным синтонам на основе енона 1 были исследованы озонолитические трансформации (R)-4-ментен-3-она 1 в среде CH₂Cl₂ или MeOH и их смеси в присутствии азотсодержащих органических соединений (Ру, Et₃N, гидрохлорида семикарбазида) [20]. Показано, что озонолитическое расщепление енона 1 в CH_2Cl_2 с добавкой Ру приводит к дикетокислоте 21 (схема 9) с выходом 76%.



При замене CH₂Cl₂ на MeOH и сохранении остальных параметров с высоким выходом получен монометиловый эфир (3*R*)-метилглутаровой кислоты **22** (схема 10). Последний является полупродуктом для ряда биологически активных соединений: кетона Виндауза и Грундмана – синтона для витаминов D₂ и D₃, митозенов, которые проявляют фармакологическую активность против кишечной палочки и лейкемии у мышей; производных веррукарина, обладающих цитотоксической, противоопухолевой, антибактериальной, фунгицидной активностью.

Применение в качестве растворителя в процессе озонолиза смеси (1:1) CH_2Cl_2 - MeOH снизило выход соединения 22 до 63%. При этом в качестве минорных компонентов были зафиксированы дикетокислота 21, кетоэфир 23 и альдеги-доэфир 24 (схема 11).

Аналогичные результаты были получены при замене Ру на Et₃N (схема 12).

$$1 \xrightarrow{O_{3}, Py(1 \ 3KB.), 0^{\circ}C} MeOH-CH_{2}Cl_{2}(1:1)} 22, 63\% + 21, 4\% + MeO_{2}C \xrightarrow{O} + OHC \xrightarrow{O} 24, 6\% CO_{2}Me$$

$$22: 21: 23: 24 = 18.9: 1.7: 2.8: 1.0$$

$$Cxema \ 11$$

$$Scheme \ 11$$

$$1 \xrightarrow{O_{3}, Et_{3}N(1 \ 3KB.), 0^{\circ}C} MeOH-CH_{2}Cl_{2}(1:1)} 22, 65\% + 21, 5\% + 23, 6\% + 24, 4\%$$

$$22: 21: 23: 24 = 19.2: 2.3: 1.0: 1.2$$

$$Cxema \ 12$$

Scheme 12

Применение для превращения образующегося в смеси (1:1) CH₂Cl₂ - МеОН перексидного продукта озонолиза (R)-4-ментен-3-она **1** солянокислого семикарбазида дало со средним выходом ацеталеэфир **6** – ключевой синтон в синтезе целого ряда низкомолекулярных биорегуляторов насе-

комых: (S)-(+)-гидропрена, половых феромонов малого мучного (Tribolium confusum) и булавоусого (Tribolium castaneum) хрущаков, красной калифорнийской щитовки (Aonidiella aurantii), сосновых пилильщиков рода Diprion и Neodiprion [11-16].

Образование дикетокислоты 21 из пероксида 4 можно объяснить следующими вероятными превращениями:



рид 5.

Действие гидрохлорида семикарбазида в превращении гидропероксида 9 сводится, повидимому, к роли катализатора на двух стадиях: перегруппировке гидропероксида 9, сопровождаемой элиминированием молекулы МеОН, и кислотном метанолизе промежуточного смешанного ангидрида 5 в целевой ацеталеэфир 6 (схема 17).

Известно, что наличие функциональных групп в структуре исходного олефина в α-положении влияет на их реакционную способность в процессе озонолиза. Кроме того, если эти функциональные группы способны вступать в реакцию с образующимся в ходе озонолиза биполярным ионом, это взаимодействие во многих случаях становится преобладающим. Нами с целью выявления влияния гидроксильной группы в α-положении к кратной связи на ее реакционную способность по отношению к О3 и состав образующихся продуктов реакции было изучено озонолитическое расщепление (1R,3R)-п-мент-4-ен-3-ола 27 (схема 18) [21] - продукта низкотемпературного гидридного восстановления енона 1 [22].

При этом на первой стадии пиридин вы-

Альдегидоэфир 24 и моноэфир (3*R*)-метил-

23

ступает как восстановитель карбонилоксида 4 до

альдегидодикетона 25 (схема 14), на второй – об-

разует комплекс с озоном, который, в свою оче-

редь, является известным эффективным окислителем альдегидов до соответствующих кислот.

глутаровой кислоты 22 образуются по следующей вероятной схеме, при этом на первой стадии пиридин (или триэтиламин), по-видимому, катализируют превращение гидропероксида 9 в ангид-

Показано, что в присутствии эквимолярного количества Ру, независимо от природы используемого растворителя (CH₂Cl₂ или MeOH), образуется смесь (1:1, по данным ГЖХ-анализа и ЯМР ¹Н и ¹³С) эпимерных лактолов **28 а.b**.

8



Схема 19 Scheme 19

Нами предложена вероятная схема образования лактолов 28 а, b, согласно которой растворитель в формировании пероксидных продуктов озонолиза участия не принимает, и первичный продукт атаки озоном двойной связи енола 27 примозонид 29 – распадается с образованием двух региоизомерных цвиттер-ионов 30 и 31 (схема 19). Дальнейшая их стабилизация осуществляется внутримолекулярно с участием карбонильной или гидроксильной групп. В итоге, при взаимодействии с кето- и альдегидной функциями, они превращаются в один и тот же 1,2,4-триоксолан 32, в то время как внутримолекулярная атака гидроксильной группой электронодефицитного атома углерода в карбонилоксиде 30 приводит к циклическому гидропероксиду 33. Аналогичная атака в биполярном ионе 34 по известному в литературе механизму озонолиза аллильных спиртов с первоначальным образованием высоко напряженного эпоксигидропероксида 34, превращающегося в смесь 3-метилпентан-1,5-диаля 35 (либо продуктов его конденсации или метанолиза) и изомасляной кислоты 36 (в хлористом метилене) или ее метилового эфира 37 (в метаноле) через стадию

образования карбокатиона **38**, не реализуется, что доказывается отсутствием их в продуктах озонолиза циклоенола **27**.

Последующие восстановительные превращения пероксидов **32** и **33** под действием пиридина завершают синтез целевых оптически активных лактолов **28 а, b**, причем перевод **32** в **28 а,b** предполагает промежуточное образование его ациклического предшественника – оксиальдегида **39**.

Следует отметить, что аналогичные озонолитические превращения (1R,3R)-*n*-мент-4-ен-3-ола **27** в отсутствие пиридина также протекают с преимущественным образованием смеси (1:1) эпимерных лактолов **28 а,b**, однако со значительно меньшими (< 40%) выходами при увеличении длительности расщепления пероксидов с 3 до 8 дней.

Согласно спектру ¹Н ЯМР, соединения 28 а,b являются диастереомерами по хиральному центру С-2'. Сигнал протона при атоме С-2' (дд, 4,33 м.д., J 5,04 и 5,01 Гц) относится к диастереомеру **28a** с экваториальной ориентацией, сигнал (дд, 4,22 м.д., J 5,04 и 6,6 Гц) принадлежит диастереомеру **28** b с аксиальной ориентацией протона H-2'.

Различие химических сдвигов протона Н-6' в спектрах α- и β-аномеров лактолов должно составлять около 0,2-0,4 м.д. Однако в действительности резонансный сигнал этого протона лактолов 28 а, b имеет ширину всего 0,05 м.д. Узкая область сигнала протона при атоме углерода С-6' свидетельствует о том, что этот асимметрический центр в лактолах 28 а, в имеет одинаковую конфигурацию, а расщепление сигнала этого протона происходит, видимо, под влиянием хирального центра при С-2'. Величина химического сдвига (м, 5,13-5,18 м.д.) протона при С-6' свидетельствует о его экваториальной ориентации и об аксиальной ориентации гидроксильной группы. Сигналы протонов при атоме углерода С-2, удаленном от хирального центра С-2' на две связи, представляющие собой два септета (б 3,10 и 2,97 м.д., соответственно), также подтверждают различие конфигураций атома С-2' в лактолах 28 а.b.

В ходе регистрации масс-спектров лактолов **28 а,b** отмечена циклоцепная таутомерия с образованием ациклического кетоспирта **39**. Масс-спектры циклической **28 а,b** и открытой форм **39** имеют практически одинаковый набор линий, различающихся по интенсивностям, однако в спектре циклической формы присутствуют два дополнительных иона (m/z 101 и 142), соответствующие отщеплению радикала CH₂COC₃H₇ и молекулы CO₂, что можно объяснить только лишь исходя из структуры **28 а,b**.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что (R)-4-ментен-3-он **1** обладает повышенной реакционной способностью к озону в сравнении с обычными α,β -ненасыщенными циклическими еноновыми системами. Установлено, что в зависимости от природы растворителя азотсодержащие органические соединения (пиридин, триэтиламин, гидрохлорид семикарбазида) могут выступать в роли восстановителей пероксидов либо катализаторов их перегруппировки. Показано, что при озонолитической дециклизации *п*-мент-4-ен-3-ола (1*R*,3*R*)-**27** растворитель в формировании продуктов озонолиза участия не принимает, а пиридин является восстановителем пероксидных продуктов.

Сравнительный озонолиз циклических α,βненасыщенных енонов

Полученные данные о повышенной реакционной способности енона 1 в озонолитической дециклизации послужили предпосылкой для изучения методом конкурирующих реакций реакционной способности (R)-4-мент-4-ен-3-она 1, ряда его алкилированных аналогов ((S)-гексилментенона 11d, (S)-изобутилментенона 11с, (S)-фенилментенона 11е [17]), пулегона 40, вербенона 41, каренона 42 по отношению к озону в сравнении с сопряженным циклогексеноном 43 и самого стандарта 43 с циклооктеном 44.

Для этого озонировали при 0 °С растворы 0,096 г (1.0 ммоль) циклогексенона 42 и 1,0 ммоль соответствующего енона 11с-е, 40-42 или циклооктена 44 в 2 мл абсолютного CH₂Cl₂ и в 2 мл абсолютного МеОН, пока не поглотится 1,0 ммоль озона (производительность озонатора 1,5 ммоль/ч). Затем к реакционной смеси добавляли 0,5 мл (5,0 ммоль) Me₂S и выдерживали 2 ч при комнатной температуре до исчезновения перекисных соединений (проба с подкисленным водным раствором KI). Реакционную смесь анализировали методом ГЖХ (на приборе «Shimadzu» GC-9A, кварцевая капиллярная колонка DB-225 MS длиной 15 м, рабочая температура 80-280 °C, газ-носитель - гелий), определяя содержание непрореагировавших енонов 1, 11с-е, 40-43 или циклооктена 44 (внутренний стандарт – циклогексанон).

Относительная реакционная способность (OPC) определялась из отношения константы скорости расходования исследуемого олефина (k₁) к константе скорости расходования циклогексенона **43** (k₂) [23] (табл. 2).

OPC =
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{ln \frac{[A_1]}{[A_1]_0}}{ln \frac{[A_2]}{[A_2]_0}}$$

где [A₁]₀ – начальная концентрация исследуемого олефина (**1**, **11с-е**, **40-42**, **44**); [A₂]₀ – начальная концентрация циклогексенона (**43**); [A₁] – концентрация исследуемого олефина (**1**, **11с-е**, **40-42**, **44**) после реакции; [A₂] – концентрация циклогексенона (**43**) после реакции.

Таблица 2

Данные по относительной реакционной способности (OPC) соединений 1, 11с-е, 40-42, 44 в сравнении с циклогексеноном 43

Table 2. Data on the relative reactivity (OPS) of compounds 1, 11c-e, 40-42, 44 in comparison with 43 cyclohexenone

енон	[А ₁] (ммоль)	[А ₂] (ммоль) 43	OPC
(1 <i>R</i>)-каренон 42	0,66	0,34	0,4
(1 <i>R</i>)-вербенон 41	0,65	0,35	0,4
(<i>S</i>)-фенилментенон 11 е	0,55	0,45	0,8
<i>(S)</i> -изобутилментенон 11с	0,47	0,53	1,2
(<i>S</i>)-гексилментенон 11d	0,43	0,57	1,5
(<i>R</i>)-4-ментен-3-он 1	0,42	0,58	1,6
(<i>R</i>)-пулегон 40	0,24	0,76	5,2
циклооктен 44	0,16	0,84	10,5

В результате был установлен следующий ряд активности [24, 25]:



Таким образом подтверждено, что сопряженные циклические еноны 1, 11с-е, 40-42, действительно, менее реакционноспособны по отношению к озону в сравнении с нефункционализированным циклооктеном 44, а также доказана повышенная активность (R)-4-ментен-3-она 1 в реакции озонолиза, обусловленная, очевидно, более выраженным +*I*-эффектом изопропильного заместителя в α-положении. Еще более высокая реакционная способность отмечена для (R)-пулегона 40, что можно объяснить +І-эффектом двух метильных групп и меньшими стерическими затруднениями в нем по сравнению с (R)-4-ментен-3оном 1. Понижение реакционной способности для каренона 42 и вербенона 41 в сравнении с циклогексеноном 43 объясняется, по-видимому, меньшей пространственной доступностью двойной связи в этих циклических молекулах. Меньшее значение реакционной способности для (S)-фенилментенона 11е по сравнению с (R)-4-ментен-3оном 1 основывается, очевидно, на электроноакцепторных свойствах фенильного заместителя в βположении. Для (S)-изобутилментенона 11с и (S)гексилментенона 11d более низкие значения относительной реакционной способности по сравнению с (R)-4-ментен-3-оном 1 в условиях реакции озонолиза обусловлены, по-видимому, тем, что стерический фактор изобутильной и н-гексильной групп преобладает над их +*I*-эффектами.

Синтез низкомолекулярных биоргеуляторов на основе продуктов озонолитического расщепления (R)-4-ментен-3-она и его алкилированных аналогов

В заключительном разделе авторского обзора нами на конкретных примерах синтеза низкомолекулярных биорегуляторов, преимущественно феромонов насекомых и ювеноидов, продемонстрирован синтетический потенциал неперекисных продуктов озонолиза (*R*)-4-ментен-3-она **1** и его алкилированных аналогов **11а-е**.

Так, нами предложены несколько подходов к синтезу оптически чистого этилового эфира (S)-3,7,11-триметил-2E,4E-додекадиеновой кислоты [(S)-(+)-гидропрен] **45** (схема 20), являющегося биологически активным аналогом ювенильного гормона насекомых, основанные на хемо-, регио- и стереоселективных трансформациях продуктов озонолитического расщепления (R)-4-ментен-3-она **1** и его алкилированного аналога **11с**.

Один из подходов [11] к (S)-(+)-гидропрену 45 основан на использовании энантиомерно чистого метилового эфира (R)-5,5-диметокси-3метилпентановой кислоты 6. Вначале гидридным восстановлением сложноэфирной функции в нем и последующим тозилированием промежуточного спирта 46 был синтезирован ацеталетозилат 47. Катализированное Li₂CuCl₄ кросс-сочетание последнего с изобутилмагнийбромидом дало диметилразветвленный ацеталь 48, кислотный гидролиз которого привел к (S)-тетрагидроцитралю 49. На стадии введения 2,4-диеноатного фрагмента молекулы 45 применена реакция Виттига в модификации Хорнера-Эммонса: олефинирование альдегида 49 карбанионом, генерированным из диизопропилового эфира (3-этоксикарбонил-2-метил-2-пропенил)фосфоната. В результате получено целевое соединение 45 в виде смеси (9:1) (2E,4E)и (2E,4Z)-стереоизомеров, с общим выходом 41% в расчете на блок-синтон 6 (26% на исходный *l*-ментол **2**).



Кетоэфир 14, полученный озонолитическим расщеплением как (R)-4-ментен-3-она 1 в присутствии пиридина (или триэтиламина) в смеси (1:1) хлористого метилена и метанола [20], так и аддукта 1,2-присоединения-окисления енона 11с [17], также нашел применение в синтезе (S)-(+)гидропрена 45 [26, 27]. Дезоксигенирование кетоэфира 14 по Хуанг-Минлону, сопровождаемое омылением сложноэфирной группы, дало (3S)-3,7диметилоктановую кислоту 50 (схема 21), которая последовательными реакциями гидридного восстановления и окисления пиридинийхлорхроматом была переведена в альдегид **49**. Его конденсацией с аллилмагнийхлоридом с последующим окислением по Уокеру-Цудзи образовавшегося гомоаллильного спирта **51** синтезирован гидроксикетон **52**, который без выделения обработкой HCl превращен в сопряженный енон **53**. Целевой (*S*)-(+)-гидропрен **45** в виде смеси (7:3, по данным ГЖХ и ЯМР ¹Н спектра) (2E,4E)- и (2E,4Z)-стереоизомеров получен конденсацией ключевого **53** с EtOC=CMgBr по реакции Иоцича-Преображенского. Общий выход ювеноида **45** составил 20% в расчете на кетоэфир **14**.



Агрегационный феромон опасных вредителей зерновых продуктов малого (*Tribolium confusum*) и булавоусого (*Tribolium castaneum*) мучных хрущаков идентифицирован как (4R,8R)-диметилдеканаль **54**, а его (4R,8S)-изомер обладает синергическим действием: смесь изомеров (4R,8R)-**54** и (4R,8S)-**54** в соотношении 4:1 обладает на порядок большей аттрактивностью к булавоусому хрущаку (*Tribolium castaneum*), чем чистый (4R,8R)-**54**.

Нами разработан [14, 15] конвергентный подход к синтезу изомеров (4*R*,8*R*)-**54** и (4*R*,8*S*)-**54** с использованием на ключевой стадии кросссочетания двух хиронов – бромидов (*R*)- и (*S*)-**55** и тозилата **56** – продуктов хемоселективных трансформаций хирального синтона **6**.

Для синтеза первого блока ацеталеэфир **6** трансформирован в бромид (*R*)-**55** дезоксигенированием промежуточного альдегидоэфира **57** (схема 22) по Хуанг-Минлону. Протекающий при

этом гидролиз имеющейся сложноэфирной группы позволил после декарбоксилирования по Хунсдиккеру (*R*)-3-метилпентановой кислоты **58** получить ключевой бромид (*R*)-**55**.

В синтезе второго блока – тозилата **56** – использован упомянутый выше оксиацеталь **46**, в котором для дальнейших трансформаций надо было защитить гидроксильную функцию. Это достигнуто переводом его в бензиловый эфир **59**, блокирование оксо-функции в котором привело к альдегиду **60**. Последовательные реакции восстановления, а затем этерификации монозащищенного диола **61** дали необходимый (*S*)-метилразветвленный синтон **56** (схема 23).

На ключевой стадии алкилированием по тозильной группе соединения **56** реактивом Гриньяра из бромида (*R*)-**55** получен бензиловый эфир **62** (схема 24). Для достраивания углеродной цепи спирт **63** превращен в бромид **64**, последую-

щим формилированием соответствующего реактива Гриньяра которого завершен синтез (4R,8R)-**54** – целевого компонента феромона.

Синтез изомера (4R,8S)-54 может быть осуществлен по аналогичной схеме, в которой вместо изомера (*R*)-55 используется хиральный синтон (*S*)-55, получаемый из (*S*)-4-ментен-3-она (*S*)-1, являющегося в свою очередь продуктом обращения конфигурации его изомера 1. Для трансформации 1 в (*S*)-1 использовано восстановление эпоксикетона 65 (схема 25) по Вартону, протекающее с аллильной перегруппировкой и приводящее к аллильному спирту (S)-27, с последующим его окислением.

Оптически активный (S,S,S)-2-ацетокси-3,7-диметилпентадекан **66** (схема 26) является наиболее предпочтительным аттрактантом для многих видов сосновых пилильщиков родов *Diprion* и *Neodiprion*, представляющих большую опасность для хвойных лесов. Анализ имеющейся литературы и ретросинтетический анализ этого вещества показывают, что оптимальным является конвергентный синтез на основе двух хиральных синтонов **67** и **68** [28].



Если ранее блок **68** получали из (R)-пулегона **40**, то нами предложен его синтез на основе продуктов озонолиза енона **1** и его производных [16, 29]. В частности, одна из схем синтеза основана на использовании универсального хирального блок-синтона **6** [16]. Для этого ацеталебромид **69**, полученный из упомянутого выше ацеталетозилата **47**, купратно-катализированным кросс-сочетанием с реагентом Гриньяра из *н*-гексилбро-мида переведен в диметилацеталь **70** (схема 27). Последний стандартными трансформациями через альдегид **71** и спирт **72** превращен в бромид **73** с общим выходом 30% в расчете на исходный *l*-ментол **2**.

Бромид **73** был синтезирован [29] также исходя из блок-синтона **15**, продукта озонолитического расщепления-метанолиза (5*S*)-3-гексил-5метил-2-(1-метилэтил)циклогекс-2-ен-1-она **11d**. Дезоксигенирование кетоэфира **15** по Хуанг-Минлону, сопровождаемое омылением сложноэфирной функции, дало (3*S*)-3-метилундекановую кислоту **74** (схема 28). Последняя стандартными превращениями через спирт 72 переведена в бромид 73 или в его гомолог 75 по реакции Хунсдиккера-Хаака. Общие выходы соединений 73 и 75 составили соответственно 47% и 61% в расчете на циклоенон 11d.

Ацетат 3-метил-6-изопропенилдец-9-ен-1ола 76 (схема 29) (3S,6R)-конфигурации является основным компонентом полового феромона красной калифорнийской щитовки (Aonidiella aurantii), который является вредителем цитрусовых. Ретросинтетический анализ свидетельствует, что возможный подход к конвергентному синтезу может быть реализован сочетанием на ключевой стадии хирального 77 и рацемического 78 строительных блоков. Если кетоэфир 78 является продуктом алкенилирования 1-бромбут-3-еном ацетоуксусного эфира 79, то для получения второго синтона 77 использован универсальный хиральный блок-синтон 6. Основываясь на данном подходе, нами была предпринята попытка синтеза соединения 76 [12].



Для этого гидроксильная группа в оксиацетале **46** была преобразована в легко уходящую мезильную группу в соединении **80** (схема 30), а образуюшаяся после снятия защиты оксогруппа подвергнута восстановлению до спиртовой с образованием оксимезилата **81**, далее превращенного в соответствующий ацетат **77**.

Конденсация мезилата 77 с кетоэфиром 78 в присутствии катализатора межфазного переноса – дибензо-18-краун-6 – привела к ацетату 82. Попытка его мягкого декарбоксилирования под действием иодида лития в диметилформамиде не увенчалась успехом. Проведение этой операции в стандартных условиях (кипячение в водном растворе щелочи) положительных результатов также не дало, вероятно, вследствие значительных стерических затруднений, влияющих на гидролиз сложноэфирной группы при четвертичном атоме углерода. Лишь применение едкого кали в условиях межфазного катализа позволило получить с низким выходом после ацилирования реакционной массы трудноразделимую смесь кетоацетата 83 и его предшественника 82 в соотношении 2:3.

(R)-3-Метил-γ-бутиролактон **84** – ключевой полупродукт для ряда биологически активных соединений (терпена долихола и его аналогов, оптически активных витаминов Е и К) – синтезирован на основе продукта озонолитического расщепления – метанолиза (5*S*)-3,5-диметил-2-(1метилэтил)циклогекс-2-ен-1-она **11а** – кетоэфира **12** [30]. Для этого последний окислением по Байеру-Виллигеру, щелочной обработкой реакционной смеси и ее ацидолизом переведен в оптически чистый лактон **84** (схема 31).



Кетоэфир 13, доступный в результате озонолитического расщепления циклоенона 11b, нашел применение синтезе (3S)-3-метилгептановой 85 (схема 32), (4S)-4-метилоктановой 86 кислот и (S)-14-метилоктадецена 87 [31, 32] - феромонов жука Coleoptera scarabaeidae, жука-носорога Oryctes и персиковой минирующей моли (Lyonetia clerkella), соответственно. Восстановление по Хуанг-Минлону оксо-функции в хиральном синтоне 13, сопровождающееся омылением сложноэфирной группы, привело к (3S)-метилгептановой кислоте 85. Продукт ее гидридного восстановления - спирт 88 - был переведен в соответствующий бромид 89, который после превращения в реагент Гриньяра вовлечен в реакцию карбоксилирования с двуокисью углерода. В результате получен целевой оптически чистый феромон 86 с общим выходом 39% в расчете на ке-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Харисов Р.Я., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. // Химия природ. соедин. 2006. Т. 42. № 3. С. 297.
- 2. Харисов Р.Я., Вакулин И.В., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. // Ж. структ. химии. 2007. Т. 48. № 1. С. 37-41.
- 3. Ишмуратов Г.Ю., Латыпова Э.Р., Баннова А.В., Харисов Р.Я., Талипов Р.Ф., Толстиков Г.А. // Ж. орг. химии. 2008. Т. 44. № 5. С. 663-666.
- 4. Латыпова Э.Р., Тухватшин В.С., Муслухов Р.Р., Яковлева М.П., Ляпина Н.К., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. // Вестн. Башкир. ун-та. 2009. Т. 14. № 2. С. 358-360.
- 5. Харисов Р.Я., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф., Муслухов Р.Р., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А. // Химия природ. соедин. 2003. Т. 39. № 6. С. 569-572.
- 6. Ишмуратов Г.Ю., Тухватшин В.С., Латыпова Э.Р., Муслухов Р.Р., Талипов Р.Ф. // Бутлеровск. сообщ. 2012. Т. 32. № 10. С.18-21.
- 7. Ишмуратов Г.Ю., Тухватшин В.С., Муслухов Р.Р., Яковлева М.П., Аллагулова А.В., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф.// Химия природ. соедин. 2013. Т. 49. № 5. С. 743-749.
- 8. Одиноков В.Н., Толстиков Г.А. // Усп. химии. 1981. Т. 50. № 7. С. 1207-1251.
- Fliszar S. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. N 12. P. 3330-3337.
- 10. Харисов Р.Я., Газетдинов Р.Р., Боцман О.В., Муслухов Р.Р., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А. // Ж. орг. химии. 2002. Т. 38. № 7. С. 1047-1050.
- Харисов Р.Я., Газетдинов Р.Р., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А. // Химия природ. соедин. 2001. Т. 37. № 2. С. 122-124.
- Ишмуратов Г.Ю., Латыпова Э.Р., Харисов Р.Я., Газетдинов Р.Р., Баннова А.В., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф. // Вестн. Башкир. ун-та. Т. 14. № 1. 2009. С. 19-26.
- Харисов Р.Я., Газетдинов Р.Р., Боцман О.В., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 6. С. 1067.
- 14. Газетдинов Р.Р., Харисов Р.Я., Ишмуратов Г.Ю., Зорин В.В. // Башкир. хим. журн. 2003. Т. 10. № 1. С. 37-39.
- Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Газетдинов Р.Р., Зорин В.В. // Башкир. хим. журн. 2004. Т. 11. № 1. С. 39-41.
- 16. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Ганиева В.А., Харисов Р.Я., Газетдинов Р.Р., Толстиков Г.А. // Химия природ. соедин. 2006. Т. 42. № 1. С. 73-76.

тоэфир **13** [32]. Преобразование спирта **88** в тозилат **90**, дальнейшее алкилирование которого реагентом Гриньяра, полученного из 10-ундеценилбромида, позволило получить (S)-14-метилоктадецен **87** – половой феромон персиковой минирующей моли (Lyonetia clerkella) с общим выходом 15 % в расчете на ментенон **1** [31].

Итак, в авторском обзоре приведены данные по озонолитической дециклизации доступного из 1-ментола монотерпеноида (R)-4-ментен-3-она и его алкилированных аналогов, представлены результаты их сравнительной реакционной способности в ряду α , β -ненасыщенных циклоенонов, а также конкретные примеры по использованию неперекисных продуктов озонолиза в синтезе низкомолекулярных биорегуляторов, преимущественно феромонов насекомых и ювеноида (S)-(+)-гидропрена.

REFERENCES

- Kharisov R.Ya., Latypova E.R., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu. // Chem. Natur. Comp. 2006. V. 42. N 3. P. 362-363.
- Kharisov R.Ya., Vakulin I.V., Latypova E.R., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu. // J. Struct. Chem. 2007. V. 48. N 1. P. 49-53.
- Ishmuratov G.Yu., Latypova E.R., Bannova A.V., Kharisov R.Ya., Talipov R.F., Tolstikov G.A. // Russ. J. Org. Chem. 2008. V. 44. N 5. P. 652-656.
- Latypova E.R., Tykhvatshin V.S., Muslukhov R.R., Yakovleva M.P., Lyapina N.K., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu. // Vestnik Bashkir Gos. Univer. 2009. V. 14. N 2. P. 358-360 (in Russian).
- Kharisov R.Ya., Latypova E.R., Talipov R.F., Muslukhov R.R., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A. // Khimiya Prirodnykh Soedineniy. 2003. V. 39. N 6. P. 569-572.
- Ishmuratov G.Yu., Tukhvatshin V.S., Latypova E.R., Muslukhov R.R., Talipov R.F. // Butlerov Soobshcheniya. 2012. V. 32. N 10. P. 18-21 (in Russian).
- Ishmuratov G.Yu., Tukhvatshin V.S., Muslukhov R.R., Yakovleva M.P., Allagulova A.V., Latypova E.R., Talipov R.F. // Chem. Natur. Comp. 2013. V. 49. N 5. P. 864-871.
- Odinokov V.N., Tolstikov G.A. // Usp. khimii. 1981. V. 50. N 7. P. 1207-1251 (in Russian).
- Fliszar S. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. N 12. P. 3330-3337.
- Kharisov R.Ya., Gazetdinov R.R., Botsman O.V., Muslukhov R.R., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A. // Russ. J. Org. Chem. 2002. V. 38. N 7. P. 1005-1008.
- Kharisov R.Ya., Gazetdinov R.R., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A. // Chem. Natur. Comp. 2001. V. 37. N 2. P. 140-142.
- Ishmuratov G.Yu., Latypova E.R., Kharisov R. Ya., Gazetdinov R.R., Bannova A.V., Tukhvatshin V.S., Talipov R.F. // Vestnik Bashkir Gos. Univer. V. 14. N 1. 2009. P. 19-26 (in Russan).
- Kharisov R.Ya., Gazetdinov R.R., Botsman O.V., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A. // Russ. Chem. Bulletin. 2001. V. 50. N 6. P. 1117.
- Gazetdinov R.R., Kharisov R.Ya., Ishmuratov G.Yu., Zorin V.V. // Bashkir Khim Zhurn. 2003. V. 10. N 1. P. 37-39 (in Russian).

- 17. Ишмуратов Г.Ю., Баннова А.В., Латыпова Э.Р., Муслухов Р.Р, Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф. // Химия растит. сырья. 2013. № 2. С. 73-84.
- 18. Ишмуратов Г.Ю., Латыпова Э.Р., Харисов Р.Я., Муслухов Р.Р., Баннова А.В., Талипов Р.Ф. // Вестн. Башкир. ун-та. 2007. № 4. С. 12-15.
- 19. Ишмуратов Г.Ю., Баннова А.В., Латыпова Э.Р., Смольников А.А., Муслухов Р.Р., Талипов Р.Ф. // Химия природ. соедин. 2012. Т. 48. № 5. С. 705-706.
- Ишмуратов Г.Ю., Баннова А.В., Латыпова Э.Р., Тухватшин В.С., Куковинец О.С., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. // Ж. орг. химии. 2013. Т. 49. Вып. 1. С. 52-55.
- Ишмуратов Г.Ю., Тухватшин В.С., Муслухов Р.Р., Ерастов А.С., Аллагулова А.В., Баннова А.В., Толстиков Г.А. // Ж. орг. химии. 2014. Т. 50. Вып. 1. С. 141-143.
- Ишмуратов Г.Ю., Латыпова Э.Р., Тухватшин В.С., Смольников А.А, Муслухов Р.Р., Ишмуратова Н.М., Талипов Р.Ф. // Химия природ. соедин. 2012. Т. 48. № 6. С. 866-868.
- 23. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк. 1988. 391 с.
- 24. Ишмуратов Г.Ю., Латыпова Э.Р., Баннова А.В., Харисов Р.Я., Талипов Р.Ф. // Ж. орг. химии. 2008. Т. 44. № 1. С. 143-144.
- 25. Ишмуратов Г.Ю., Баннова А.В., Латыпова Э.Р., Тухватшин В.С., Муслухов Р.Р., Талипов Р.Ф. // Бутлеровск. сообщ. 2012. Т. 30. № 5. С. 71-72.
- 26. Ишмуратов Г.Ю., Латыпова Э.Р., Баннова А.В., Муслухов Р.Р., Шутова М.А., Вырыпаев Е.М., Талипов Р.Ф. // Вестн. Башкир. ун-та. 2010. Т. 15. № 1. С. 18-21.
- 27. Ишмуратов Г.Ю., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф. // Бутлеровск. сообщ. 2013. Т. 36. № 10. С. 69-72.
- Tai A., Imaida M., Oda T., Watanabe H. // Chem. Lett. 1978. P. 61-64.
- 29. Латыпова Э.Р., Баннова А.В., Муслухов Р.Р., Шутова М.А., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю. // Химия природ. соедин. 2010. Т. 46. № 3. С. 312-314.
- 30. Харисов Р.Я., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А. // Химия природ. соедин. 2004. Т. 40. № 5. С. 396-397.
- 31. Харисов Р.Я., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф., Муслухов Р.Р., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. Т. 52. № 10. С. 2146-2148.
- 32. Ишмуратов Г.Ю., Латыпова Э.Р., Баннова А.В., Шутова М.А., Муслухов Р.Р., Талипов Р.Ф. // Вестн. Башкир. ун-та. 2010. Т. 15. № 2. С. 282-284.

- Ishmuratov G.Yu., Kharisov R.Ya., Gazetdinov R.R., Zorin V.V. // Bashkir. Khim. Zhurn. 2004. V. 11. N 1. P. 39-41 (in Russian).
- Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Ganieva V.A., Kharisov R.Ya., Gazetdinov R.R., Tolstikov G.A. // Chem. Natur. Comp. 2006. V. 42. N 1. P. 92-95.
- 17. Ishmuratov G.Yu., Bannova A.V., Latypova E.R., Muslukhov R.R., Tukhvatshin V.S., Talipov R.F. // Khimiya Rastit. Syrya. 2013. N 2. P. 73-84 (in Russian).
- Ishmuratov G.Yu., Latypova E.R., Kharisov R.Ya., Muslukhov R.R., Bannova A.V., Talipov R.F. // Vestnik Bashkir Gos. Univer. 2007. N 4. P. 12-15 (in Russian).
- Ishmuratov G.Yu., Bannova A.V., Latypova E.R., Smol'nikov A.A., Muslukhov R.R., Talipov R.F. // Chem. Natur. Comp. 2012. V. 48. N 5. P. 789-790.
- Ishmuratov G.Yu., Bannova A.V., Latypova E.R., Tukhvatshin V.S., Kukovinets O.S., Muslukhov R.R., Tolstikov G.A. // Russ. J. Org. Chem. 2013. V. 49. N 1. P. 42-45.
- Ishmuratov G.Yu., Tukhvatshin V.S., Muslukhov R.R., Erastov A.S., Allagulova A.V., Bannova A.V., Tolstkov G.A. // Russ. J. Org. Chem. 2014. V. 50. N 1. P. 133-136.
- Ishmuratov G.Yu., Latypova E.R., Tukhvatshin V.S., Smol'nikov A.A., Muslukhov R.R., Ishmuratova N.M., Talipov R.F. // Chem. Natur. Comp. 2012. V. 48. N 6. P. 978-980.
- Denisov E.T. The kinetics of homogeneous chemical reactions. M.: Vyssh. Shk. 1988. 391 p. (in Russian).
- Ishmuratov G.Yu., Latypova E. R., Bannova A.V., Kharisov R.Ya., Talipov R.F. // Russ. J. Org. Chem. V. 44. N 1. 2008. P. 141-142.
- Ishmuratov G.Yu., Bannova A.V., Latypova E.R., Tukhvatshin V.S., Muslukhov R.R., Talipov R.F. // Butlerov Soobshcheniya. 2012. V. 32. N 5. P. 71-72 (in Russian).
- Ishmuratov G.Yu., Latypova E.R., Bannova A.V., Muslukhov R.R., Shutova M.A., Vyrypaev E.M., Talipov R.F. // Vestnik Bashkir Dos. Univer. 2010. V. 15. N 1. P. 18-21 (in Russian).
- 27. Ishmuratov G.Yu., Tukhvatshin V.S., Talipov R.F. // Butlerov Soobshcheniya. 2013. V. 36. N 10. P. 69-72 (in Russian).
- Tai A., Imaida M., Oda T., Watanabe H. // Chem. Lett. 1978. P.61-64.
- Latypova E.R., Bannova A.V., Muslukhov R.R., Shutova M.A., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu. // Chem. Natur. Comp. 2010. V. 46. N 3. P. 370-372.
- Kharisov R.Ya., Latypova E.R., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu., Tolstikov G.A. // Chem. Natur. Comp. 2004. V. 40. N 5. P. 482-483.
- Kharisov R.Ya., Latypova E.R., Talipov R.F., Muslukhov R.R., Ishmuratov G.Yu., Tolstikova G.A. // Russ. Chem. Bulletin. 2003. V. 52. N 10. P. 2267-2269.
- Ishmuratov G.Yu., Latypova E.R., Bannova A.V., Shutova M.A., Muslukhov R.R., Talipov R.F. // Vestnik Bashkir Gos. Univers. 2010. V. 15. N 2. P. 282-284 (in Russian).

Поступила в редакцию 12.01.2016 г. Принята к опубликованию 10.03.2016 г. T 59 (3)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2016

УДК 541.49

М.Т. Гусейнова, М.Н. Алиева, П.А. Фатуллаева, С.З. Исмаилова, Ш.И. Исмаилова

Мансура Тейфур кызы Гусейнова (🖾), Махизар Наджаф кызы Алиева

Лаборатория «Физико-химические исследования новых органических соединений, присадок и различных композиций», Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, д. 113, Баку, Азербайджан, Az1143 e-mail: huseynovamansura@gmail.com (🖂)

Пари Амрулла кызы Фатуллаева, Сабина Захид кызы Исмаилова, Шамсия Иса кызы Исмаилова Лаборатория "Молекулярные магнетиты и полупроводники" Институт катализа и неорганической химии им. Акад. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, д. 113, Баку, Азербайджан, Аz1143

КОМПЛЕКСЫ Сu (II), Co (II), Ni (II) С (2-ГИДРОКСИБЕНЗАЛИДЕН)-N,N-ДИЦИКЛОГЕКСИЛГЛИЦИЛГИДРАЗОНОМ

Синтезированы новые комплексы Си (II), Ni (II) и Со (II) с салициден-N,Nдициклогексилглицилгидразоном при отношении лиганд:металл 1:1. На основе данных ИК-, электронной спектрометрии и дериватографического анализа предложено биядерное строение для этих комплексов.

Ключевые слова: гидразон дициклогексилглицина, комплесы меди, никель, кобалът, ИК спектры, электронные спектры, строение

M.T. Guseynova, M.N. Aliyeva, P.A. Fatullayeva, S.Z. Ismailova, Sh.I. Ismailova

Mansura T. Guseynova, Makhizar N. Aliyeva

Laboratory of Analysis and Physicochemical Researches of Additives, Azerbaijan National Academy of Sciences, acad. A. Kuliyev Institute of Additives, ave. G. Javid, 113, Baku, Azerbaijan, Az1143 e-mail: huseynovamansura@gmail.com (🖂)

Pari A. Fatullayeva, Sabina Z. Ismailova, Shamsi I. Ismailova

Laboratory of Molecular magnets and semiconductors, Azerbaijan National Academy of Sciences, acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ave. G. Javid, 113, Baku, Azerbaijan, Az1143

Cu(II), Ni(II) Co(II) COMPLEXES OF (2-HYDROXYBENZYLIDENE)-N,N-DICYCLOHEXYLQLYCINEHYDRAZIDE

New metal complexes with salicylidene-N,N-dicyclohexylqlycinehydrazone derivatives were synthezed. Cu(II),Ni (II),Co(II) complexes of (2-hydroxybenzylidene)-N',N'-dicyclo-hexylqlycinehydrazide were obtained and investigated by IR, UV, VIS spectrometry and termogravimetry. It was shown, that in these complexes the metal:ligand ratio is 1:1 and complexes are binuclear.

Key words: dicyclohexylqlycine hydrazine, complexes of copper, nickel, cobalt, IR, electronic spectra, structure

Гидразоны карбоновых кислот и их комплексы с металлами обладают биологической и фармацевтической активностью как антиопухолевые [1-3], антимикробные [4-5], антималярийные [6] и антитуберкулезные препараты [7]. Интерес к этим соединениям существенно возрос также изза возможности их использования в качестве стабилизаторов и пластификаторов полимеров [8], антиоксидантов [9], аналитических реагентов [10] и др. [11].

В данной работе получено новое производное гидразона-N,N-дициклогексилглицина с салициловым альдегидом и его комплексы с ионами переходных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры образцов снимались на спектрофотометре Nicolet 1510 в вазелиновом масле, электронные спектры – с использованием спектрофотометра Evolution 60S, дериватограммы – на приборе Derivatoqraf STA 449 F3 (YupiterNetzsh, Германия).

N,N-дициклогексилглицин

Смесь 18,13 г (0,1 моля) дициклогексиламина, 9,45 г (0,1 моль) хлоруксусной кислоты и 8 г (0,2 моль) гидроксида натрия растиралась в течение 5 мин в фарфоровой ступке, и туда прибавлялось 25 мл воды. Затем в реакционную смесь добавляли еще 100 мл воды и кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 6 ч. Смесь подкисляли 10% соляной кислотой до нейтральной среды и упаривали в вакууме. Сухой остаток перекристаллизовывали из этилового спирта. $T_{nл}>250$ °C.

Найдено %;С 69,66; Н 10,43; N 6,22; О 13,69 Для С₁₄Н₂₅NO₂

Вычислено %; C 70, 25; H 10, 60; N 5, 85; O 13, 30 Гидразид N, N-дициклогексилглицина

3,62 г (0,02моль) N,N-дициклогексилглицина растворяли в 45 мл метанола и туда добавляли 6 г 70%-ного гидразингидрата после чего смесь кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 6 ч. Раствор упаривали в вакууме, сухой остаток перекристаллизовывали из этилового спирта. T_{пл}>250 °C.

> Найдено, %: С 70,66; Н 11,18; N 11,49; О 6,64 Для: С₁₄Н₂₇N₂O

Вычислено, %: С 71,17; Н 11,23; N 11,51; О 6,72

*N-(салицилиден)-N,N-дициклогексилглицин*гидразон

К раствору 0,5·10⁻¹ моль (1,26 г) N,N-дициклогексилглицинагидразида в 25 мл этанола добавляли 0,5·10⁻² моля (0,1 г) салицилового альдегида. Раствор приобретал желтую окраску. После отстаивания выпадали желтые кристаллы, которые отделяли и перекристаллизовывали из этилового спирта. Т_{пл}>250 °C.

> Найдено, %: С 70,78; Н 8,53; N 11,47; О 9,22 Для: С₂₁Н₃₁N₃O₂

Вычислено, %: С 70,55; Н 8,74; N 11,75; О 8,96 Синтез комплекса (CuL)₂

Раствор 0,01 моля лиганда LH₂ и 0,01 моля Cu(CH₃COOH)₂·5H₂O в 10 мл метанола нагревали в течение 10 мин при 50-60 °C, затем упаривали до 1/3 исходного объема. Через сутки выпадали темно-зеленые кристаллы комплекса, T_{пл}>250 °C.

Найдено, %: С 60,10; Н 7,38; Си 14,62; N 10,15; О 7,80

Для: C₂₁H₃₀CuN₃O₂

Вычислено, %: С 60,05; Н 7,20; Си 15,13; N 10,00; О 7,62

Синтез комплекса (NiL)₂

10 мл Метанольного раствора 0,01 моля лиганда M3 и 0,01 моля $Ni(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$ нагревали в течение 20 мин при 50-60 °C, затем упаривали до 1/3 исходного объема. Через сутки выпадали светло-желтые кристаллы комплекса, $T_{nn}>250$ °C.

Найдено, %: C58,83; H 5,30; Ni 15,12; N 13,20; О 7,55

Для: C₂₁H₃₀NiN₃O₂

Вычислено, %: С 58,79; Н 5,28; Ni 14,74; N 12,73; О 7,46

Синтез комплекса (CoL)₂

10 мл метанольного раствора 0,01 моля лиганда M3 и 0,01 моля $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ нагревали в течение 20 мин при 50-60 °C, затем упаривали до 1/3 исходного объема. Мгновенно наблюдалось выпадение осадка светло-оранжевого цвета, который постепенно менялся на коричневый, кристаллы комплекса, $T_{run} \approx 210$.

Найдено, %: С 60,93; Н 7,35; Со 15,29; N 10,17; О 6,26

Для: C₂₁H₃₀CoN₃O₂

Вычислено, %: С 60,72; Н 7,28; Со 14,98; N 10,12; О 6,90

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Салицилгидразид N,N-дициклогексилглицина был получен с соответствии с ниже приведенной схемой:





Было определено, что гидразид N,N-дициклогексилглицина можно получить, минуя стадию получения сложного эфира производного глицина (II стадия). Реакция протекает в мягких условиях (температура, растворитель) с высоким выходом.

Гидразон LH₂ может вести себя как тридентатный двухзарядный дианионный лиганд вследствие таутомерного равновесия кето-форма – енол:



Благодаря наличию равновесия, лиганд может образовывать комплексы металлов либо с кислородом нейтральной кето-формы, либо с депротонированной енольной формой.

В ИК-спектрах лиганда LH₂ наблюдается полоса поглощения, соответствующая азометиновой группе C=N (1621 см⁻¹). Отсутствие в спектре ИК лиганда полосы амидной группы C=O указывает на полное преобладание енольной формы в этом соединении.

В то же время при 1206 см⁻¹ обнаруживается интенсивная полоса, которую можно отнести к С–О колебаниям енольной формы.

Электронный спектр LH₂ содержит полосы поглощения с максимумами при 216,293 и 355 нм, относящимся к поглощению ароматического ядра (две первые полосы), которое и сопряжено азометиновой группой. Эта азометиновая группа легко восстанавливается при комнатной температуре с превращением исходного гидразона LH₂ в гидразиновое производное.

Лиганд LH₂ образует с ионами переходных металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) и др.) мелкокристаллические комплексные соединения, имеющие в соответствии с данными элементного анализа и дериватографии составы с отношением металл:лиганд 1:1. Это может указывать на биядерное строение полученных соединений. При комплексообразовании с ионами Cu (II) полоса поглощения азометиновой группы C=N, находящаяся в исходном лиганде при 1621 см⁻¹, смещается до 1603 см⁻¹, а колебание С–О проявляется при 1206 см⁻¹ и 1196 см⁻¹. Широкая полоса гидроксильной группы, наблюдаемая в лиганде при 2200-3500 см⁻¹, при комплексообразовании исчезает. Приведенные данные указывают на участие в комплексообразовании азометиновой, енольной и гидроксильных фенольных групп.



Рис. Изменение спектра поглощения LH₂ в растворе метанола во времени при восстановлении NaBH₄. Спектры записывались с интервалом 5 мин. 1 – исходный образец, 2 – через

5 мин после добавления NaBH4, 3 – через 10 мин и т.д. Fig. Change in LH2 absorption spectrum in methanol solution during the time at reduction of NaBH4. The spectra were recorded over intervals of 5 min. 1 – initial sample, 2 – 5 min after addition of NaBH4, 3 – 10 min after addition and etc.

of NaBH₄, 3 - 10 min after addition and etc.

В термограммах комплекса меди с лигандом LH₂ не наблюдается потери массы, связанной с уходом молекул растворителя в интервале температур 100-220 °С. После полного разложения комплекса при 900 °С оставшееся количество твердого остатка 14,7% (металлическая медь) соответствовало содержанию меди в исходном комплексе 15,13%.

На основе совокупности полученных данных можно предположить следующее строение для комплексов Cu(II) с участием фенольных атомов кислорода в образовании мостиков между ионами металла.



Аналогичное строение можно предположить и для комплексов Co(II) и Ni(II).

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

- Terzioqlu N., GürsoyA. // Eur. J. Med. Chem. 2003. 38. P. 781.
- Cocco M.T., Congiu C., Lilliu V. // Onnis, Bioorg. Med. Chem. 2006. 14. P. 366.
- Easmon J., Puerstinger G., Roth T. // Int. J. Carner. 2001. 94. P. 89.
- 4. Vicini P., Zani F., Cozzini P., Doytchinova I. // Eur. J. Med. Chem. 2007. 37. P. 553.
- Kashinath K., Durg V., Baburao K., Angadi S. D. // Interm. T. Research Pharm. and Chem. A. 2014. 3. P. 557.

- 6. Walcourt A., Loyevsky M., Lovejoy D.B. // Int. J. Biochem, Cell boil. 2004. V. 36. P. 401.
- Patole J., Sandbhor U., Padhye S., Deobagkar D.N. // Bioorg, Med. Chem. Lett. 2003. 13. P. 51.
- Külin U., Warzeska S., Pritzkow H., Kramer R. // J. Am. Chem. Soc. 2001. 123. P. 8125.
- Karlin K.D., Zubieta J. Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives, Adenine New York: Press Guilderland. 1983.
- 10. Fabian M., Palmer G. // Biochemistry. 2001. 40. P. 1867.
- Pozdnyakova I., P.W. // Stafshede, Biochemistry. 2001. 40.
 P. 13728.

Поступила в редакцию 01.12.2015 г. Принята к опубликованию 10.03.2016 г.

Ю.И. Матюшкина, А.А. Шабарин, О.П. Лазарева

Юлия Ивановна Матюшкина (⊠), Александр Александрович Шабарин, Ольга Петровна Лазарева Кафедра общей и неорганической химии, Мордовский государтсвенный университет им. Н.П. Огарева, ул. Большевистская, 68, Саранск, Республика Мордовия, Российская Федерация, 430005 E-mail: yrusyaeva@mail.ru (⊠), shab_aa@mail.ru, olgalazareva@mail.ru

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) В ОВОЩАХ И ФРУКТАХ

Показана возможность ионометрического определения железа (III) в виде его тиосульфатного комплекса. Оптимизированы условия проведения анализа. Полученная анионная электродная функция $E = f(pC_{Fe(III)})$ подчиняется уравнению Нернста в интервале 2,0-5,0 ед.pC и имеет наклон, равный 56±2 мB/pC. Селективность определения в присутствии ряда катионов и анионов изучена методом «смешанных» растворов. Методика применена для анализа на содержание железа (III) некоторых овощей и фруктов.

Ключевые слова: ионоселективный электрод, тиосульфатный комплекс железа (III), крутизна электродной функции, предел обнаружения, интервал линейности градуировочного графика, селективность определения

Yu.I. Matyushkina, A.A. Shabarin, O.P. Lasareva

Yulia Ivanovna Matyushkina (⊠), Alexandr Alexandrovich Shabarin, Olga Petrovna Lazareva Department of General and Inorganic Chemistry, N.P. Ogarev Mordovia State Universitety, Bolshevitskaya str., 68, Saransk, Republic of Mordoviya, Russia, 430005 E-mail: yrusyaeva@mail.ru (⊠), shab_aa@mail.ru, olgalazareva@mail.ru

IONOMETRICAL DETERMINATION OF IRON (III) IN VEGETABLES AND FRUITS

The ability of iron (III) ionometric determination in a form of its thiosulfate complex was shown. Conditions of analysis were optimized. The obtained anionic electrode function $E=f(pC_{Fe(III)})$ obeys to the Nernst equation in the range of 2.0 to 5.0 unit of MS and has a slope equals to $56\pm 2 \text{ mV/pC}$. The determination selectivity in the presence of a number of cations and anions was studied by the "mixed" solutions method. The method was applied for the analysis of iron (III) content in some fruit and vegetables.

Key words: ion selective electrode, Fe(III) thiosulfate complex, electrode function slope, detection limit, linearity range of calibration curve, determination selectivity

Для определения Fe(III) в различных объектах нередко используют ионоселективные электроды (ИСЭ). В большинстве случаев при изготовлении мембран в качестве электродноактивных веществ применяют краун-эфиры, халькогенидные стекла различного состава, ванадиевые бронзы, природный монокристалл пирита [1-4]. Все перечисленные, а также и другие электроды, описанные в литературе, имеют недостатки. Так, они характеризуются катионной функцией при определении железа (III). Это в определенной мере ограничивает использование подобных ИСЭ в аналитической практике, поскольку присутствие в реальных объектах некоторых анионов будет способствовать уменьшению концентрации свободных катионов железа (III) вследствие протекания побочных реакций комплексообразования, либо окислительно-восстановительных реакций. Кроме того, большинство из предложенных электродов можно использовать лишь в ограниченной области рН растворов и в отсутствие ионов меди (II).

При разработке методики с ионометрическим окончанием следует учитывать высокую склонность Fe(III) к комплексообразованию. Введение в исследуемый раствор избытка реагента, выполняющего роль лиганда, способствует образованию прочных комплексных ионов железа, легко экстрагирующихся в органическую фазу жидкостной мембраны электрода. Варьирование состава и концентрации лиганда позволит повысить селективность определения в присутствии посторонних веществ.

В данной работе показана возможность ионометрического определения железа (III) в виде его тиосульфатного комплекса в некоторых овощах и фруктах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли реактивы марок «х.ч.», «ч.д.а.». Исходный раствор железоаммонийных квасцов готовили по навеске соли с последующим установлением точной концентрации комплексонометрическим титрованием.

Потенциометрические измерения проводили с помощью универсального милливольтметра pH-метра pH-121 с электродной парой, состоящей из вспомогательного хлоридсеребряного и индикаторного электродов. В качестве последнего использовали ионоселективный электрод с жидкостной мембраной на основе нитробензольного раствора дитиосульфатоферрата(III) тетрадециламмония, изготовленный согласно [5].

 10^{-2} М нитробензольный раствор дитиосульфатоферрата(III) тетрадециламмония готовили методом ионообменной экстракции. Для этого к 5 мл 10^{-2} М нитробензольного раствора хлорида тетрадециламмония приливали 5 мл водного раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ионов железа (III) и 0,06 моль/л тиосульфат-ионов. После проведения экстракции водную фазу отделяли, а органическую использовали в качестве ионного ассоциата. Раствор 10^{-2} М хлорида тетрадециламмония получали путем растворения 0,0613 г соли в 10 мл нитробензола.

Значения pH определяли потенциометрически с применением стеклянного электрода марки ЭСЛ-43-07. Концентрацию Fe (III) в анализируемых объектах рассчитывали по формуле метода ограничивающих растворов [5]. Метод является вариантом метода градуировочного графика. В этом случае используется лишь фрагмент градуировочного графика с концентрациями, близкими к концентрации определяемого иона в исследуемом растворе. Важна последовательность измерений: сначала измеряется разность потенциалов электродов в растворе с меньшей концентрацией (С_н), затем – в исследуемом (С_х), а далее – в растворе с большей концентрацией (С_в). Для анионоселективного С_х рассчитывается по формуле:

 $lgC_x = (E_x - E_B) \cdot (pC_B - pC_H) / (E_H - E_B) - pC_B.$

где C_x , C_B , C_H – концентрация определяемого иона в исследуемом и градуировочных растворах; $C_x > C_H$; $C_x < C_B$; E_x , E_B , E_H – разность потенциалов электродов в исследуемом и градуировочных растворах.

Правильность ионометрического определения подтверждали фотоэлектроколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой с использованием спектрофотометра Юнико-2800 с длиной волны в максимуме пропускания $\lambda = 440$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что ион железа (III) с тиосульфат-ионами способен образовывать прочные комплексные соединения по реакции: Fe³⁺+nS₂O₃²⁻ \rightarrow \rightarrow [Fe(S₂O₃)_n]³⁻²ⁿ (n=1–3) [6]. В работе в качестве источника лиганда был использован тиосульфат натрия, концентрацию которого в растворе варьировали в пределах от 0,01 до 0,29 моль/л.

Установлено, что при наличии в растворах тиосульфата натрия градуировочные зависимости соответствуют анионной функции. Однако, на фоне достаточно высоких концентраций Fe(III) (10⁻³-10⁻² моль/л) и при содержании тиосульфатионов в растворе до 0,04 моль/л, градуировочные кривые имеют изгиб, отвечающий катионной функции, что может быть объяснено неполным комплексообразованием в системе $Fe(III) + S_2O_3^{2-}$. При увеличении концентрации лиганда в растворе до 0,06 моль/л происходит расширение интервала линейности градуировочного графика до 2,0-5,0 ед.рС, повышение крутизны электродной функции (табл. 1). Дальнейшее возрастание содержания тиосульфата натрия в системе до 0,29 моль/л сопровождается некоторым ухудшением электродных параметров.

Таблица 1

Влияние тиосульфата натрия на характеристики Fe (III)-CЭ

Table 1.	Sodium	thiosulfate	effect	on	the	Fe	(III)	-SE
		characte	ristics					

chur uctor istres						
C (Na ₂ S ₂ O ₃),	Xap	Характеристики ИСЭ				
моль/л	S, мB/pC	ПО, моль/л	ЛД, ед. рС			
0,01	52±2	3.10-6	2,7-5,3			
0,02	53±2	3.10-6	2,7-5,3			
0,04	53±1	5.10-6	2,3-5,0			
0,06	56±2	5.10-6	2,0-5,0			
0,09	52±1	4.10-6	2,0-5,0			
0,17	48±3	4.10-6	2,0-5,0			
0,29	45±2	2.10-5	2,0-4,7			

Оптимальной концентрацией комплексообразующего вещества в растворе выбрана 0,06 моль/л. В этих условиях линейный диапазон градуировочного графика $E = f(pC_{Fe(III)})$ составляет 2,0-5,0 ед.рС, нижний предел обнаружения равен $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, крутизна электродной функции - 56 \pm 2 мВ/рС. Это дает основание предполагать, что электрохимически активным является однозарядный анион состава [Fe(S₂O₃)₂]⁻.

Селективность определения Fe(III) в присутствии ряда анионов изучена методом «смешанных растворов» (C_j = 9·10⁻³ моль/л) (табл. 2). Установлено, что Cl⁻, Br⁻, CH₃COO⁻, HCO₃⁻ практически не влияют на результаты анализа. На фоне NO₃⁻, I⁻, SCN⁻ наблюдается уменьшение углового коэффициента градуировочного графика до 34-16 мВ/рС, сужение интервала линейности до 2,0-4, 0 ед.рС.

Общеизвестно, что для ионоселективных электродов с жидкостными мембранами на основе четвертично-аммониевый солей важнейшим фактором в определении селективности является склонность аниона к экстракции в органическую фазу. Последнее можно охарактеризовать с помощью величин стандартной энергии Гиббса образования ионов в растворе. Наиболее гидрофобными [7] в указанном ряду анионов являются иодид-, нитрат-, роданид-ионы, что и предопределяет их влияние на электродную функцию $E = =f(pC[Fe(S_2O_3)]^-).$

Роданид-ионы, кроме своей высокой гидрофобности, обладают способностью разрушить $[Fe(S_2O_3)]^-$ по реакции: $[Fe(S_2O_3)]^- + 6SCN^- \rightarrow \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-} + 2S_2O_3^{2-}$. Действительно, при добавлении к потенциалопределяющему иону некоторого количества KSCN, раствор окрашивается в интенсивно красный цвет. Это обусловлено образованием трехзарядного роданидного комплекса железа (III), о чем свидетельствует и величина крутизны электродной функции, равная $22\pm1 \text{ мB/pC}$.

Поскольку электрохимически активным является анионный комплекс железа (III), то оценка селективности в присутствии некоторых катионов проводилась формально. Методом «смешанных растворов» изучено влияние сульфатов Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Mg(II), и ацетата Pb(II) (C_i= $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Применение солей указанных металлов в форме сульфатов или ацетата обусловлено высокой гидрофильностью анионов и минимальным значением коэффициента селективности электрода на их фоне. Из всех перечисленных катионов лишь Cu(II) и Pb(II) существенным образом искажают электродные параметры: крутизна электродной функции уменьшается до 24-30 мВ/рС, линейный диапазон градуировочного графика сужается в случае сульфата меди до 2,0-3,7 ед.рС и до 2,0-4,7 – на фоне ацетата свинца (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики Fe(III)-CЭ в присутствии посторонних анионов и катионов (C_j=(9,0·10⁻³ моль/л) *Table 2*. Fe(III)-SE characteristics in the precense of extraneous anions (Ci=9.0·10⁻³mol/l)

extraneous amons (Cj=9,010° mol/1)						
ј-ион	K _{ij}	S, мB/pC	ПО, моль/л	ЛД, ед. рС		
_	1	56±2	5.10-6	2,0-5,0		
Cl-	0,0007	52±2	1.10-6	2,0-5,0		
Br-	0,001	48±2	4·10 ⁻⁶	2,0-4,7		
I-	0,002	16±1	3.10-5	2,0-4,0		
NO_3^-	0,01	34±1	3.10-5	2,0-4,0		
HCO_3^-	0,003	51±2	6.10-6	2,0-4,7		
CNS ⁻	0,001	22±1	4·10 ⁻⁵	2,0-4,0		
CH ₃ COO ⁻	0,009	50±2	1.10-6	2,0-5,0		
Cu^{2+}	0,018	30±2	5.10-5	2,0-3,7		
Zn^{2+}	0,001	47±3	2.10-6	2,0-5,0		
Cd^{2+}	0,002	51±2	4.10-6	2,0-4,7		
Ni ²⁺	0,001	51±2	2.10-6	2,0-5,0		
Mg ²⁺	0,001	54±2	2.10-6	2,0-5,0		
Pb ²⁺	0,002	24±2	6.10-6	2,0-4,7		

Основной причиной влияния катионов может быть возможность протекания конкурирующих реакций, приводящих к образованию гидрофобных тиосульфатных комплексов металлов, что в конечном итоге сопровождается уменьшением устойчивости и концентрации [Fe(S₂O₃)]⁻.

На основе проведенных исследований разработана методика ионометрического определения железа (III) в овощах и фруктах. В ходе пробоподготовки продуктов, проведенной в соответствии с ГОСТом 26929-86 [8], получена зола, содержащая в основном оксиды или нитриты натрия, магния, калия, кальция, цинка, меди, марганца, никеля, хрома, алюминия и др. Предварительный анализ справочных данных по содержанию микро- и макроэлементов в продуктах позволил рассчитать фоновую концентрацию посторонних катионов в растворе. На основе проведенных исследований сделан вывод о возможности ионометрического определения железа (III) в овощах и фруктах на фоне рассчитанных содержаний ионов металлов.

Методика определения. Навеску золы фруктов и овощей количественно переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, приливали 0,75 мл раствора (1:1) НСІ и дистиллированную воду до метки. Далее отбирали 5 мл раствора и добавляли фиксированный объем 1 М NaOH, доводя рН до 5, 0,3 мл 1 М тиосульфата натрия. Концентрацию железа (III) (С_х) определяли методом «ограничивающих растворов» [5].

Массу железа (III) в исследуемом объекте рассчитывали по формуле:

 $m(Fe^{3+}) = C_x \cdot V_{p-pa} \cdot 56 \cdot 100/m_{HaBecku},$

где m(Fe³⁺) – масса железа (III), рассчитанная на

Таблица 3

Результаты ионометрического определения Fe(III) в овощах и фруктах (n=5; P=0,95) Table 2. Fe(III) ionometric determination results for

adle 5.	Fe(111) Ionometric determination results i	U
	vegetables and fruits (n=5; P=0.95)	

Объект	Найдено Fe(III), мкг/100 г продукта	F_{pacy}	\mathbf{S}_{r}
Молино	71±4	4.00	0,04
малина	71±2*	4,09	0,024*
Тамат	41±3	2.94	0,04
Гомат	43±1*	3,84	0,010*
Черная	73±2	4.07	0,023
смородина	76±4*	4,27	0,04*
Casara	76±2	2.00	0,020
Свекла	79±1*	3,90	0,009*
U 6	132±2	2.02	0,012
Яолоко	133±1*	2,05	0,008*
Груша	134±1	2.10	0,008
	135±1*	2,10	0,008*

Примечание: * данные фотоколориметрии Note: * photocolorimetry data

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Лукьяненко Н.Г., Титова Н.Ю. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 7. С. 662-675.
- 2. Волков В.Л., Кручинина М.Б. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 9. С.1554-1558.
- 3. Волков В.Л., Кручинина М.Б. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 8. С.859-863.
- 4. Гырдасова О.И. // Завод.лаб. 1997. Т. 64. № 6. С.14-16.
- 5. Русяева Ю.И., Шабарин А.А., Лазарева О.П. // Завод. лаб. 2002. Т. 68. № 6.С. 12-14.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.
- 7. Химия экстракции. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение. 1984. 256 с.
- 8. ГОСТ 26929-86. М.: Изд-во стандартов. 1986. 85 с.

100 г продукта, г; V_{p-pa} – объем раствора золы овощей и фруктов, л; 56 – молярная масса железа, г/моль; т_{навески} – масса навески продукта, взятая для минерализации, г.

Результаты ионометрического определения железа (III) в овощах и фруктах представлены в табл. 3. Правильность полученных результатов подтверждена фотоколориметрическим методом с использованием сульфосалициловой кислоты По критерию Фишера полученные результаты совместимы: значение F_{расч.} < F_{табл.} (F_{табл.} = 5,1 (0,95; 5; 5)).

Таким образом, предлагаемый способ ионометрического определения железа (III) в виде его анионного тиосульфатного комплекса является новым. Он позволяет экспрессно, селективно и с высокой точностью проводить анализ на содержание железа (III) на уровне до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в сложных по составу жидких средах. Предлагаемый способ выгодно отличается, например, от метода атомно-адсорбционной спектроскопии простотой, доступностью и дешевизной аппаратурного оформления.

REFERENCES

- 1. Lukyanenko N.G., Titova N.Yu. // Zhurn. Analit. Khim. 1994. V. 49. N 7. P. 662-675 (in Russian).
- Volkov V.L., Kruchinina M.B. // Zhurn. Analit. Khim. 1993. V. 48. N 9. P. 1554-1558 (in Russian).
- Volkov V.L., Kruchinina M.B. // Zhurn. Analit. Khim. 1995. V. 50. N 8. P. 859-863 (in Russian).
- Gyrdasova O.I. // Zavod. laboratoriya. 1997. V. 64. N 6. P. 14-16 (in Russian).
- 5. Rusyaeva Yu.I., Shabarin A.A., Lazareva O.P. // Zavod. laboratoriya. 2002. V. 68. N 6. P. 12-14 (in Russian).
- 6. **Lurie Y.Y.** Reference book on analytical chemistry. M.: Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
- Extraction chemistru: Novosibirsk. Nauka. Siberian department.1984. 256 p. (in Russian).
- 8. GOST 26929-86. M.: Standarts. 1986. 85 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 26.12.2014 г. Принята к опубликованию 29.02.2016 г.

М.В. Ольхович, А.В. Шарапова, С.В. Блохина

Марина Васильвна Ольхович (⊠), Анжелика Валерьевна Шарапова, Светлана Витальевна Блохина Лаб. 4-1 Физическая химия лекарственных соединений, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: omv@isc-ras.ru (⊠), avs@isc-ras.ru, svb@isc-ras.ru

ВЛИЯНИЕ 2-ГИДРОКСИПРОПИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА РАСТВОРИМОСТЬ НОВЫХ ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методом УФ-спектроскопии изучены процессы комплексообразования в системах 2-гидроксипропил-β-циклодекстрин – цитотоксические вещества в интервале температур 293-315 К. Доказано образование супрамолекулярных соединений включения стехиометрического состава 1:1. Рассчитаны константы устойчивости комплексов и термодинамические параметры образования соединения включения 2-гидроксипропил-βциклодекстрин – трис(1-пентил-1ІН-индол-3-ил)метанол. Установлено, что полученный комплекс 2-гидроксипропил-β-циклодекстрин – хлорид трис(1-пентилиндол-3-ил)метилия является неустойчивым.

Ключевые слова: комплексы включения, 2-гидроксипропил-β-циклодекстрин, цитотоксичность, константа устойчивости, термодинамика

M.V. Ol'khovich, A.V. Sharapova, S.V. Blokhina

Marina V. Ol'khovich (⊠), Angelica V. Sharapova, Svetlana V. Blokhina Laborotary of Physical Chemistry of Medicinal Compounds, Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045 E-mail: omv@isc-ras.ru (⊠), avs@isc-ras.ru, svb@isc-ras.ru

EFFECT OF 2-HYDROXYPROPYL- β -CYCLODEXTRIN ON SOLUBILITY OF NOVEL CYTOTOXIC COMPOUNDS

Complexation processes in the systems of 2-hydroxylpropyl- β -cyclodextrin – cytotoxic substances within the temperature range of 293 – 315 K were studied by the UV-spectroscopy method. It was proved that complexation leads to the formation of supramolecular inclusion compounds with 1:1 component ratio. Stability constants of the complexes and thermodynamic parameters of the formation of the inclusion compound 2-hydroxylpropyl- β -cyclodextrin – tris(1-pentyl-1H-indol-3-yl)methanol were calculated. The obtained complex of 2-hydroxylpropyl- β -cyclodextrin – tris(1-pentyl-1H-indol-3-yl) methylium chloride was found to be unstable.

Key words: inclusion complexes, 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin, cytotoxicity, stability constant, thermodynamics

введение

В последние годы внимание исследователей привлекают соединения, содержащие в структуре фрагмент трифенилметана [1-5]. Среди соединений такого типа были обнаружены вещества с антипролиферативной активностью. Авторами [6] был разработан метод получения симметричных трис(1-алкилиндол-3-ил)метанов и при их окислении получена серия солей трис(1-алкилиндол-3-ил)метилиев. Наиболее высокую цитотоксичность в полученном ряду солей проявил хлорид трис(1-пентил-1Н-индол-ил)метилия. Было установлено, что данное соединение обладает противоопухолевой активностью на культурах клеток метастатической меланомы, резистентных к химиотерапии [7]. Основной проблемой клинического применения данных соединений является их низкая растворимость и плохая биодоступность. Одним из направлений на пути повышения биодоступности и расширения возможности создания парентеральных и жидких пероральных лекарственных форм является создание растворимых комплексов включения на основе циклодекстринов (ЦД). ЦД способны формировать комплексы включения с большим количеством гидрофобных соединений, и такие комплексы успешно используются для повышения химической стабильности, растворимости и биодоступности многих препаратов [8].

Из многочисленных производных циклодекстринов 2-гидроксипропил-β-циклодекстрин (2ГП-β-ЦД) имеет наибольшую растворимость в воде и биодоступность [9]. Кроме того, известны токсилогические исследования, показывающие, что 2ГП-β-ЦД хорошо переносится человеком при оральном и внутривенном введении [10].

Целью представленного исследования является получение устойчивых комплексов включения лекарственных соединений трис(1-пентил-1H-индол-3-ил)метанол и хлорид трис(1-пентилиндол-3-ил)метилия с 2-гидроксипропил-β-циклодекстрином с улучшенной растворимостью и изучение термодинамики процесса комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения трис(1-пентил-1Н-индол-3-ил)метанол (I) и хлорид трис(1-пентилиндол-3ил)метилия (II) были синтезированы по методике, описанной в работе [6]. Строение и чистота полученных соединений были подтверждены методами спектрометрии (ИК-, УФ-, ПМР-), ТСХ, ВЭЖХ, элементным анализом.

2ГП-β-ЦД был получен Aldrich (CAS Registry N 128446-35-5; ≥ 0,97 массовой доли чистоты). В качестве водной фазы использовался фосфатный буфер с pH 7,4, моделирующий среднее значение pH плазмы крови. Буферный раствор получали путем смешивания растворов соответствующих концентраций солей натрия и калия фосфорной кислоты (Na₂HPO₄·12H₂O и KH₂PO₄ марки «х.ч.»). Кислотность растворов измеряли с использованием pH-ион-электроанализатора типа OP-300, Radelkis, Будапешт, стандартизированного по значениям pH 6,86 и 9,22.

Изучение растворимости комплексов включения заключалось в количественном определении растворимости исследуемого соединения при различных концентрациях циклодекстрина. На основе полученных данных были построены диаграммы фазовой растворимости [11]. Избыточное количество исследуемого соединения добавляли в фосфатный буферный раствор с 2ГП-β-ЦД. Концентрация 2ГП-β-ЦД варьировались от 0 до 0,2 моль/л. Приготовленные растворы помещали в стеклянные пробирки и перемешивали в воздушном термостате в интервале температур 293-315 К в течение 72 ч. После установления равновесия растворы центрифугировали и отфильтровывали с применением фильтра Millex®HA (Ирландия) 0,20 µm. Концентрацию растворенных соединений определяли с помощью спектрофотометра Cary50 (Varian) с использованием 1 см кварцевой кюветы.

Стехиометрию комплексов устанавливали методом изомолярных серий (метод Джоба) [12]. Измерения проводили на серии растворов, в которых общая сумма молярной концентрации циклодекстрина и исследуемых соединений была постоянна, а их соотношение изменялось.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные формулы исследуемых соединений I и II представлены на рис. 1.



Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений Fig. 1. Structural formulae of the compounds I, II

Для изучения процессов растворения соединений I и II в присутствии 2ГП-β-ЦД были построены диаграммы растворимости данных веществ с различными концентрациями циклодекстрина. На рис. 2 представлены диаграммы фазовой растворимости исследуемых соединений при температуре 298 К. Установлено, что максимальная растворимость соединения I достигается в растворе 2ГП-В-ЦД с концентрацией 0,179 моль/л, при этом наблюдается увеличение растворимости в 37 раз. Растворимость соединения II в растворе 2ГП-β-ЦД (0,051 моль/л) увеличилась в 137 раз. Значительное увеличение растворимости свидетельствует о том, что между 2ГП-β-ЦД и препаратами происходит взаимодействие и образуются комплексы. Для всех полученных комплексов включения наблюдалось линейное увеличение растворимости соединений с возрастанием концентрации 2ГП-β-ЦД, поэтому полученные фазовые диаграммы могут быть рассмотрены как диаграммы А_L-типа [11]. Линейность данных зависимостей свидетельствует об образовании комплексов состава 1:1 между исследуемыми соединениями и 2ГП-β-ЦД.



Рис. 2. Диаграммы фазовой растворимости соединений I, II в присутствии 2ГП-β-ЦД при T = 298 К

Fig. 2. Phase-solubility diagram of compounds I, II in the presence of 2HP-β-CD in buffer at 298 K



Рис. 3. Кривые Джоба для процесса комплексообразования соединений I-II с 2ГП-β-ЦД при температуре 298 K Fig. 3. Job's curves for complexation of 2HP-β-CD with compounds I - II in buffer at 298 K

Стехиометрия полученных комплексов включения 1:1 была подтверждена методом Джоба [12]. Для этого строился график измеряемой оптической плотности раствора, пропорциональной образованию комплекса, от мольных долей обоих компонентов. На рис. 3 представлены кривые Джоба исследуемых систем, для которых при мольном соотношении 0,5 наблюдается минимум, что соответствует формированию комплекса 1:1.

По данным диаграммы растворимости, используя уравнение (1), рассчитывали константу устойчивости комплексов включения 1:1:

$$K = \frac{slope}{S_0(1 - slope)} \tag{1}$$

Константы устойчивости комплексов включения при 298 К для соединений I и II были равны 252,9±2,8 л/моль и 2404,6±5,4 л/моль соответственно.

Для проверки стабильности полученных комплексов была изучена кинетика растворения соединений I и II. Кинетические зависимости растворимости представлены на рис. 4.



Рис. 4. Кинетические зависимости растворимости соединений I и II в присутствии различных концентраций 2ГΠ-β-ЦД Fig. 4. Kinetic dependences of solubility for compounds I, II in the presence of various concentrations of 2HP-β-CD

Как видно из рис. 4, комплекс включения соединения I с 2ГП- β -ЦД устойчив в течение длительного времени. Растворимость соединения II в присутствии 2ГП- β -ЦД со временем уменьшается. Экспериментально было установлено, что соединение II в растворе буфера рН 7,4 полностью гидролизуется в течение 60 ч, и его растворимость уменьшается с 2,12·10⁻⁵ моль/л до 6,32·10⁻⁷ моль/л. В присутствии 2ГП- β -ЦД повышенная растворимость соединения II сохраняется в течение длительного времени и не опускается ниже растворимости индивидуального соединения, что можно объяснить солюбилизирующим действием циклодекстрина.

Для устойчивого комплекса включения соединения I были построены диаграммы фазовой растворимости при различных температурах. Установлено, что растворимость соединения в присутствии 2ГП-β-ЦД увеличивается с повышением температуры. Это может быть обусловлено освобождением молекул воды, связанных в полости циклодекстрина [13].

В табл. 1 представлены значения параметров уравнения 1 и константы устойчивости полученного комплекса включения соединения I при различных температурах. Установлено, что константы устойчивости уменьшаются с ростом температуры, что характерно для экзотермического процесса комплексообразования [14, 15].

Таблица 1 Значения параметров уравнения 1 и константы устойчивости комплекса 2ГП-β-ЦД с соединением I в буфере pH 7,4

Table 1. The values of the parameters of equation (1) and the stability constants of the complex 2HP-β-CD with the compound I in buffer pH 7.4

T/K	S ₀ ·10 ⁶ , моль/л	slope · 10 ³	К, л/моль	Коэффициент корреляции, R
293	2,50	1,533±0,018	$614,\!13\pm7,\!36$	0,9996
298	6,32	1,596±0,017	252,94±2,78	0,9998
303	11,30	1,637±0,018	145,12±1,59	0,9994
311	23,68	1,601±0,015	67,72±0,63	0,9991
315	39,47	$1,748\pm0,014$	44,28±0,35	0,9987

Термодинамические и структурные характеристики комплексообразования позволяют оценить солюбилизирующее и стабилизирующее действие циклодекстрина и степень изменения физико-химических свойств молекул "гостей", введенных в полость циклодекстрина. Термодинамические параметры образования комплекса включения 2ГП- β -ЦД – соединение I были получены из логарифмической зависимости константы устойчивости от обратной температуры, которое описывается уравнением: $\ln K = (30,94 \pm 2,24) + (10905 \pm 681)$ ·T с коэффициентом корреляцией R = 0,9972.

Для вычисления значений энтальпии и энтропии процесса комплексообразования использовалась интегральная форма уравнения Вант-Гоффа [16]:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R},$$
(2)

где ΔH^0 и ΔS^0 – энтальпия и энтропия процесса комплексообразования, соответственно, T – температура, R – газовая постоянная.

Изменение энергии Гиббса было рассчитано с использованием уравнения:

$$\Delta G = -RT \ln K \tag{3}$$

Полученные термодинамические параметры представлены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические параметры комплекса включения 2ГП-β-ЦД с соединением I (1:1) в буфере pH 7,4 при 298 К

Table 2. Thermodynamic parameters of the formation complex 2HP-β-CD with a compound I in buffer pH 7.4 at 208 K

at 250 K						
К,	ΔG ,	ΔH ,	$T\Delta S$,			
л/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль			
252,9±2.8	$-13,7 \pm 0,1$	$-90,7 \pm 5,2$	$-76,9 \pm 4,4$			

Отрицательные значения изменения энергии Гиббса и энтальпии показывают, что процессы взаимодействия соединения I с $2\Gamma\Pi$ - β -ЦД самопроизвольны и экзотермичны. Отрицательные значения ΔH свидетельствуют о достаточно сильных межмолекулярных взаимодействиях при комплексообразовании, которые связаны не только с силами ван-дер-Ваальса, но и с образованием водородных связей [17]. Как утверждают авторы [14, 15], эти взаимодействия являются результатом проникновения гидрофобного гостя в полость циклодекстрина, а также дегидратацией молекул гостя.

Отрицательные изменения энтропии процесса комплексообразования можно объяснить уменьшением трансляционной и вращательной степеней свободы молекулы гостя при внедрении в макрополость циклодекстрина и созданием более упорядоченной системы. Превышение (по абсолютной величине) энтальпийной составляющей над энтропийной показывает, что процесс включения является энтальпийно-определяемым.

выводы

С помощью УФ-спектроскопии было изучено поведение фармакологически активных веществ в буферном растворе, содержащем различные концентрации 2ГП-β-ЦД. Установлено, что растворимость препаратов линейно возрастает с увеличением концентрации 2ГП-В-ЦД. Линейное увеличение растворимости можно отнести к образованию комплексов включения между соединениями I, II и 2ГП-β-ЦД со стехиометрией 1:1. Выявлено, что полученный комплекс 2ГП-В-ЦД – соединение II в буферном растворе с рН 7,4 является неустойчивым. Однако, повышенная растворимость соединения II в присутствии 2ГП-β-ЦД сохраняется в течение длительного времени, что объясняется солюбилизирующим действием циклодекстрина. Для комплекса включения соединения I были рассчитаны константы устойчивости, а также основные термодинамические параметры процесса комплексообразования. Сделан вывод, что процесс образования супрамолекулярного комплекса 2ГП-β-ЦД – вещество I является экзотермическим и энтальпийно-определяемым. Результаты данного исследования показали возможность использования 2ГП-β-ЦД для значительного увеличения растворимости исследованных препаратов в водных растворах, что приведет к уменьше-

ЛИТЕРАТУРА

- Dothager R., Putt K.S., Alien B.J., Leslie B.J., Nesterenko V., Hergenrother P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8686 -8696.
- 2. **Palchaudhuri R., Henrother P.J.** // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008. V. 18. P. 5888-5891.
- 3. **Palchaudhuri R., Nesterenko V., Hergenrother P.J.** // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 10274 -10281.
- 4. Cuchelkar V., Kopečková P., Kopeček J. // Mol. Pharm. 2008. V. 5. P. 776-786.
- Al-Qawasmeh R.A., Lee Y., Cao M-Y., Gu X., Vassilakos A., Wright J.A., Young A. // Bioorg. Med. Chem. Lets. 2004. V. 14. P. 347-350.
- Lavrenov S.N., Luzikov Y.N., Bykov E.E., Reznikova M.I., Preobrazhenskaya M.N., Stepanova E.V., Glazunova V.A., Volodina Y.L., Tatarsky Jr.V.V., Shtil A.A. // Bioorg, Med. Chem. 2010. V. 18. P. 6905-6913.
- 7. Соломко Э.Ш., Лавренов С.Н., Иншаков А.Н., Абрамов М.Е., Преображенская М.Н., Степанова Е.В. // Саркома. 2012. № 3. С. 48-52.
- Del Valle E.M.M. // Process. Biochem. 2004. V. 39. P. 1088-1046.
- 9. Brewster. M.E., Loftsson T. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2007. V. 59. P.645-666.
- Gould S., Scott R.S. // Food Chem. Toxicol. 2005. V. 43. P. 1451-1459.
- 11. **Higuchi T., Connors K.A.** // Adv. Anal. Chem. Instrum. 1965. V. 4. P. 117-212.
- 12. Job P. // Ann. Chim. 1928. V. 9. P. 113-203.
- Jadhav G.S., Vavia P.R. // Int. J. Pharm. 2008. V. 352. P. 5-16.
- Tommasini S., Raneri D., Ficarra R., Calabro M.L., Stancanelli R., Ficarra P. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2004. V. 35. P. 379-387.
- Rekharsky M.V., Inoue Y. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1875-1917.
- Loftsson T., Duchêne D. // Int. J. Pharm. 2007. V. 329. P. 1-11.
- Eid E.E. M., Abdula A. B., Sulimand F. E. O., Sukarie M.A., Rasedeef A., Fataha R.S. // Carbohyd. Polym. 2011. V. 83. P.1707-1714.

нию необходимой дозировки, а, следовательно, понижению токсичности предлагаемых препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-43-03085 рег центр а).

REFERENCES

- Dothager R., Putt K.S., Alien B.J., Leslie B.J., Nesterenko V., Hergenrother P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8686 -8696.
- 2. **Palchaudhuri R., Henrother P.J.** // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008. V. 18. P. 5888-5891.
- 3. **Palchaudhuri R., Nesterenko V., Hergenrother P.J.** // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 10274 -10281.
- 4. Cuchelkar V., Kopečková P., Kopeček J. // Mol. Pharm. 2008. V. 5. P. 776-786.
- Al-Qawasmeh R.A., Lee Y., Cao M-Y., Gu X., Vassilakos A., Wright J.A., Young A. // Bioorg. Med. Chem. Lets. 2004. V. 14. P. 347-350.
- Lavrenov S.N., Luzikov Y.N., Bykov E.E., Reznikova M.I., Preobrazhenskaya M.N., Stepanova E.V., Glazunova V.A., Volodina Y.L., Tatarsky Jr.V.V., Shtil A.A. // Bioorg. Med. Chem. 2010. V. 18. P. 6905-6913.
- Solomko E.Sh, Lavrenov S.N., Inshakov A.N., Abramov M.E., Preobrazhenskaya M.N., Stepanova E.V. // Sarkoma. 2012. V. 3. P. 48-52.
- Del Valle E.M.M. // Process. Biochem. 2004. V. 39. P. 1088-1046.
- 9. Brewster. M.E., Loftsson T. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2007. V. 59. P.645-666.
- Gould S., Scott R.S. // Food Chem. Toxicol. 2005. V. 43. P. 1451-1459.
- 11. **Higuchi T., Connors K.A.** // Adv. Anal. Chem. Instrum. 1965. V. 4. P. 117-212.
- 12. Job P. // Ann. Chim. 1928. V. 9. P. 113-203.
- Jadhav G.S., Vavia P.R. // Int. J. Pharm. 2008. V. 352. P. 5-16.
- Tommasini S., Raneri D., Ficarra R., Calabro M.L., Stancanelli R., Ficarra P. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2004. V. 35. P. 379-387.
- Rekharsky M.V., Inoue Y. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1875-1917.
- Loftsson T., Duchêne D. // Int. J. Pharm. 2007. V. 329. P. 1-11.
- Eid E.E. M., Abdula A. B., Sulimand F. E. O., Sukarie M.A., Rasedeef A., Fataha R.S. // Carbohyd. Polym. 2011. V. 83. P.1707-1714.

Поступила в редакцию 26.01.2016 г. Принята к опубликованию 10.03.2016 г.

А.М. Ефремов, С.С. Шабадаров

Александр Михайлович Ефремов (🖾), Сергей Станиславович Шабадаров Кафедра Технология приборов и материалов электронной техники, НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: efremov@isuct.ru (🖾), serguny93@mail.ru

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА В BCl₃

Сформирован набор процессов под действием электронного удара и соответствующих им сечений для молекулы BCl₃. Получены модельные данные по энергетическим распределениям электронов и константам скоростей процессов при электронном ударе.

Ключевые слова: BCl₃, сечение, функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), константа скорости, ионизация, диссоциация

A.M. Efremov, S.S. Shabadarov

Alexander M. Efremov (🖾), Sergey S. Shabadarov

Dept. of Electronic Devices and Material Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: efremov@isuct.ru (⊠), serguny93@mail.ru

KINETIC CHARACTERISTIC OF ELECTRON IMPACT PROCESSES FOR BCl3

The set of electron impact processes and corresponding cross-section for BCl_3 molecule was created. The model-predicted data on electron energy distributions and rate coefficients for electron impact processes were obtained.

Key words: BCl₃, cross-section, rate coefficient, ionization, dissociation

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературная газоразрядная плазма хлорсодержащих газов (Cl₂, BCl₃, фреоны CF_xCl_y) широко применяется в технологии микро- и наноэлектроники при размерном структурировании поверхностей полупроводниковых пластин и функциональных слоев различной природы [1]. Основными достоинствами плазмы BCl₃ являются: 1) Отсутствие полимеризационных явлений; 2) Низкие, по сравнению с молекулярным хлором, степени диссоциации исходных молекул, что дает преимущество в анизотропии травления [1, 2]; 3) Высокая скорость травления оксидных пленок за счет химических реакций радикалов BCl₂ и BCl [3]. В силу последней особенности, BCl₃-содержащая плазма является незаменимым инструментом структурирования поверхности материалов, покрытых естественными окислами, например Al и GaAs [3, 4].

Оптимизация существующих и разработка новых технологических процессов с использованием плазмы BCl₃ затрудняется недостаточной изученностью механизмов физико-химических процессов, определяющих стационарные параметры и концентрации активных частиц плазмы. Одним из эффективных методов получения такой информации является моделирование плазмы. Существующие на настоящий момент времени работы по моделированию плазмы BCl₃ [5-7] используют, в основном, максвэлловскую функцию распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Такой подход не отражает специфики неравновесных систем и, следовательно, не обеспечивает корректного количественного описания параметров и состава плазмы. Нахождение реальной ФРЭЭ и, как следствие, адекватное описание кинетики процессов при электронном ударе, инициирующих образование активных частиц плазмы, требует формирования основного набора сечений элементарных процессов для молекулы BCl₃.

Целью данной работы являлось формирование набора сечений процессов под действием электронного удара для молекулы BCl₃, а также первичный анализ влияния электрофизических параметров системы на кинетику процессов при электронном ударе.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Моделирование характеристик электронного газа BCl₃ проводилось в однокомпонентном приближении по нейтральным невозбужденным частицам при решении стационарного кинетического уравнения Больцмана. Запись интеграла соударений не учитывала электрон-электронные взаимодействия и удары второго рода. Решение проводилось с помощью конечно-разностной консервативной схемы, точность решения контролировалась по балансу энергии электронов.

Выходными параметрами модели служили $\Phi P \Im f(\varepsilon)$, нормированные по условию

$$\int_0^\infty f(\varepsilon)\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon = 1,$$

скорость дрейфа (v_E) и средняя энергия (\bar{e}) электронов, приведенная подвижность (μN) и коэффициент диффузии (DN) электронов, а также константы скоростей процессов при электронном ударе (k). Подробное описание алгоритма моделирования приведено в работе [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что процессы под действием электронного удара играют ключевую роль в формировании стационарных электрофизических параметров и состава неравновесной низкотемпературной плазмы [9]. Набор таких процессов для молекулы BCl₃ был сформирован нами по данным работ [5, 10, 11] (таблица). В части неупругого взаимодействия, в него вошли реакции, типичные для большинства многоатомных электроотрицательных газов: колебательное возбуждение (R2– R4), диссоциация на нейтральные фрагменты (R5, R6), ионизация (R7), диссоциативная ионизация (R8–R10), диссоциативное прилипание (R11).

Сечения процессов под действием электронного удара для молекулы BCl₃ изучались в работах [10-17] экспериментальными и теоретическими методами. Как можно видеть из рис. 1, прямые измерения проведены лишь для сечений R7–R11. Отметим, что сечение R11 сформировано нами по данным двух работ, обеспечивающих экспериментальные данные для диапазонов энергий 0,01-0,1 эВ [12] и 0,1-1,0 эВ [18], соответственно. Хорошее согласие результатов независимых измерений позволяет говорить об удовлетворительной точности определения сечения R11 в целом. Сечение передачи импульса (R1) получено авторами [11] в ходе квантовомеханических расчетов методом Кона-Шама. Пороговые энергии и формы кривых для R2-R6 подобраны в работе [10] при решении стационарного кинетического уравнения Больцмана по условию совпадения расчетных и экспериментальных значений v_E. В качестве последних были использованы данные, измеренные в смесях BCl₃/Ar и BCl₃/He с содержанием BCl₃ менее 1% [10, 13].

Таблица

Набор процессов под действием электронного удара для молекулы BCl₃

Table.	Set of electron impact reactions for B	Cl ₃ molecule
	Промосо	a aD

	Процесс	ε_{th} , эВ
R1	$BCl_3 + e(p_1) \rightarrow BCl_3 + e(p_2)$	-
R2	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_3(V1,2) + e$	0,06
R3	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_3(V3) + e$	0,15
R4	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_3(V4) + e$	0,03
R5	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_2 + Cl + e$	4,61
R6	$BCl_3 + e \rightarrow BCl + Cl_2 + e$	5,65
R7	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_3^+ + 2e$	12,3
R8	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_2^+ + Cl + 2e$	13,2
R9	$BCl_3 + e \rightarrow BCl^+ + Cl_2 + 2e$	19,2
R10	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_2 + Cl^+ + 2e$	17,1
R11	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_2 + Cl^-$	0,14



Рис. 1. Набор сечений процессов под действием электронного удара для молекулы BCl₃. Маркировка кривых соответствуют номерам процессов в табл. 1. Линия – расчет, линия с точками – эксперимент

Fig. 1. The set of cross-sections for the electron impact processes with BCl₃ molecules. The subscriptions at curves correspond to the process numbers in Table 1. Lines correspond to the calculated data while lines with symbols are for the experimental data К сожалению, возможность однозначной верификации набора сечений, представленного на рис. 1, ограничена отсутствием экспериментальных данных по интегральным характеристикам электронного газа и таунсендовским кинетическим коэффициентам в индивидуальном BCl₃.

На рис. 2 приведены модельные расчеты долей энергий, теряемых электронами в неупругих процессах. При значениях $E/N < 2 \cdot 10^{-15} \text{ B} \cdot \text{см}^2$ ФРЭЭ формируется, в основном, потерями энергии на возбуждение колебательных (R2-R4) и диссоциирующих электронных (R5, R6) состояний молекул BCl₃, при этом в области $E/N < 8.10^{-16} \text{ B} \cdot \text{см}^2$ первый канал является абсолютно доминирующим. С ростом параметра Е/N и средней энергии электронов ($\bar{\varepsilon}$ = 3,1-7,8 эВ при E/N = 5.10⁻¹⁶-5.10⁻¹⁵ В.см²) потери энергии на R2-R6 снижаются, а на ионизационные процессы – возрастают. В результате, при $E/N > 3 \cdot 10^{-15}$ В·см² вклады R7 и R8 перестают быть пренебрежимо малыми, а при *E*/*N* > >4·10⁻¹⁵ В·см² становятся доминирующими. Форма и высокие абсолютные значения сечений колебательного возбуждения обеспечивают заметный вклад R2-R4 в формирование ФРЭЭ даже в области высоких Е/N. Этот факт обусловливает заметный «провал» ФРЭЭ в области энергий 1-3 эВ практически во всем исследованном диапазоне E/N (рис. 3). Отметим также, что в диапазоне E/N < $< (3-5) \cdot 10^{-15}$ В·см², характерном для тлеющего разряда постоянного тока в электроположительных или слабо электроотрицательных газах, потери энергии электронов на R8-R11 существенно ниже потерь энергии на R2-R6. Это позволяет в первом приближении считать ФРЭЭ независимой от кинетики процессов образования и гибели электронов.



Рис. 2. Доли энергии, теряемые электронами в неупругих процессах. Маркировка кривых соответствуют номерам процессов в таблице

Fig. 2. Relative energy losses of electrons in inelastic processes. The subscriptions at curves correspond to the process numbers in Table



Рис. 3. Функция распределения электронов по энергиям: 1–E/N=5,0·10⁻¹⁶ Всм², 2–7,0·10⁻¹⁶ Всм², 3–1,0·10⁻¹⁵ Всм², 4–4,0·10⁻¹⁵ Всм2, 5–5,0·10⁻¹⁵ Всм²

Fig. 3. Electron energy distribution function: 1–E/N=5.0·10⁻¹⁶ Vcm², 2–7,0·10⁻¹⁶ Vcm², 3–1,0·10⁻¹⁵ Vcm², 4–4,0·10⁻¹⁵ Vcm², 5–5,0·10⁻¹⁵ Vcm²



Рис. 4. Константы скоростей процессов при электронном ударе. Маркировка кривых соответствуют номерам процессов в таблице

Fig. 4. Rate coefficients for electron impact processes. The subscriptions at curves correspond to the process numbers in Table

Из рис. 4 можно видеть, что константы скоростей высокопороговых ($\varepsilon_{th} \ge \overline{\varepsilon}$) процессов коррелируют с изменением ФРЭЭ, при этом наибольшая чувствительность к изменению приведенной напряженности поля наблюдается для k₉ и k_{10} . В то же время, константы скоростей низкопороговых ($\varepsilon_{th} \ll \bar{\varepsilon}$) процессов снижаются с ростом Е/N и средней энергии электронов за счет снижения доли «медленных» электронов в ФРЭЭ. В диапазоне $E/N = 1,5-3,5\cdot10^{-15}$ В·см² распад молекул BCl₃ обеспечивается реакциями R5 и R6 с близкими значениями констант скоростей. При $E/N < 1.10^{-15} \text{ B} \cdot \text{см}^2$ основной вклад в общую скорость распада молекул переходит к R11, а у верхней границы исследованного диапазона Е/N диссоциация молекул BCl₃ в равной степени обеспечивается процессами R5, R6 и R8. Основными каналами образования положительных ионов являются R7 и R8, при этом вклады R9 и R10 пренебрежимо малы из-за высоких пороговых энергий этих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

- 1. **Coburn J.W.** Plasma etching and reactive ion etching. New York: AVS Monograph Series. 1982. 87 p.
- Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. New York: Lattice Press. 2000. 367 p.
- 3. Handbook of plasma processing technology. / Ed. by Rossnagel S. M., Cuomo J. J., Westwood W. D. New-Jersey: Park Ridge, Noyes Publications. 1990. 312 p.
- 4. **Roosmalen A.J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H.** Dry etching for VLSI. New-York: Plenum Press. 1991. 345 p.
- 5. **Meeks E., Ho P., Ting A., Buss R.J.** // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. P. 2227-2239.
- Kim M., Min N.K., Yun S.J., Lee H.W., Efremov A., Kwon K.-H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2008. V. 26. P. 344-351.
- Kim M., Min N.K., Yun S.J., Lee H.W., Efremov A., Kwon K.-H. // Microelectronic Engineering. 2008. V. 85. P. 348-354.

- Efremov A.M., Svettsov V.I., Smirnov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 48-51 (in Russian).
 Ефремов А.М., Светцов В.И., Смирнов А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. C. 48-51.
- Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc. 1994. 450 p.
- Nagpal R., Garscadden A. // Appl. Phys. Let. 1994. V. 64. P. 1626-1628.
- Marriott J., Craggs J.D. // J. Electron. Control. 1957. V. 3. P. 194-202.
- Tav C., Datskos P.G., Pinnduawage L.A. // J. Appl. Phys. 1998. V.84. P. 5805-5816.
- Mosteller D.L., Andrews Jr. M.L., Clark J.D., Garscadden A. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 2247-2249.
- Isaacs W.A., McCurdy C.W., Rescigno T.N. // Phys. Rev. A. 1998. V. 58. P. 2881-2886.
- Petrovic Z.L., Wang W.C., Suto M., Han J.C., Lee L.C. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 675-678.
- Stockdale J.A., Nelson D.R., Davis F.J., Compton R.N. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3336-3341.
- Christophorou L.G., Olthoff J.K. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 972-988.
- Buchel'nikova I.S. // Sov. Phys. JETP. 1959. V. 35. P. 783-790.

Поступила в редакцию 21.01.2016 г. Принята к опубликованию 03.03.2016 г.

Д.С. Савельев, М.К. Исляйкин, Г.В. Гиричев

Денис Сергеевич Савельев (⊠), Георгий Васильевич Гиричев (⊠) Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail (⊠): iv_den_ru@mail.ru, g.v.girichev@mail.ru

Михаил Константинович Исляйкин

Кафедра технологии тонкого органического синтеза, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: islyaikin@isuct.ru

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ З-АМИНОФТАЛИМИДА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Получен и интерпретирован ИК спектр твердого 3-аминофталимида (3-АФ). Выполнены квантово-химические расчеты структуры и колебательного спектра молекулы 3-АФ в различных приближениях. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных ИК-спектров показывает существенную неоднозначность квантово-химических методов в предсказании колебательного спектра в низкочастотной области и тонких особенностей геометрического строения молекулы 3-АФ.

Ключевые слова: колебательные спектры, молекулярная структура, электронография, квантово-химические расчеты

D.S. Savelyev, M.K. Islyaikin, G.V. Girichev

Denis S. Savelyev (⊠), Georgiy V. Girichev (⊠) Deparment of Physiks, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail (⊠): iv_den_ru@mail.ru, g.v.girichev@mail.ru

Mikhail K. Islyaikin

Department of Fine Organic Synthesis, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: islyaikin@isuct.ru

VIBRATION SPECTRUM AND MOLECULAR STRUCTURE OF 3-AMINOPHTHALIMIDE BY IR SPECTROSCOPY AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION

The IR spectra of solid 3-aminophthalimide (3-AF) were obtained and interpreted. Quantum-chemical calculations of vibration spectra were performed at different theory levels. Comparison of experimental and calculated IR spectra shows a variability of quantum chemical methods in predicting vibration spectrum in low-frequency field and fine features of geometric structure of the molecule of 3-AF.

Key words: vibrational spectra, molecular structure, electron diffraction analysis, quantum-chemical calculations

ВВЕДЕНИЕ

Геометрическое и электронное строение молекулы определяет физико-химические свойства вещества и является основой для объяснения его поведения во всевозможных химических реакциях. Одной из основных характеристик вещества, отражающей его строение и ядерную динамику, является его колебательный спектр.

Аминофталимид и его замещенные находят широкое применение в как в индустрии синтетической химии, так и в сфере научных исследований [1]. В частности, 3-аминофталимид (4амино-1Н-изоиндол-1,3(2Н)-дион, $C_8H_6N_2O_2$) используется в качестве прекурсора при синтезе веществ, способных играть роль хемилюминесцентных меток в биохимии, в частности, люминола и его замещенных [2, 3], при синтезе фунгицидов [4], в качестве модельного объекта при изучении межмолекулярного взаимодействия, обусловленного водородной связью [5], при синтезе оснований Манниха [6] и т.п.

Среди замещенных фталимидов колебательный спектр изучен лишь для N-аминофталимида. Настоящая работа посвящена ИК-спектроскопическому исследованию колебательного спектра и геометрического строения 3-аминофталимида и их теоретическому моделированию с помощью разных квантово-химических методов.



Рис. 1. Геометрическая модель молекулы 3-АФ с нумерацией атомов Fig. 1. Geometric model of molecule 3-AF with the numbering the atoms

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Препарат 3-аминофталимида (3-АФ) получен восстановлением 3-нитрофталимида хлористым оловом в соляной кислоте [6]. К раствору 49,6 г SnCl₂·2H₂O (0,22 моль) в 150 мл концентрированной соляной кислоты прибавляли 10,0 г (0,052 моль) 3-нитрофталимида. Температура реакционной массы при этом поднималась до 60 °C. Реакционную смесь охлаждали до 10 °C и добавляли 140 мл дистиллированной воды. После чего массу интенсивно перемешивали и охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, затем спиртом (10 мл) и сушили до постоянной массы. Очистку целевого продукта проводили перекристаллизацией из спирта. Получили продукт желтого цвета. Выход: 6,2 г (73,5)%, т.пл. 270-271 °C.

ИК спектры твердого 3-АФ были получены с использованием Фурье-спектрометра Avatar 360-FT-IR ESP в диапазоне частот от 400 до 4000 см⁻¹ при комнатной температуре. Спектры регистрировались для таблеток, полученных растиранием исследуемого вещества с КВг и последующим прессованием.

Квантово-химические расчеты геометрического строения и частот колебаний молекулы 3-АФ были выполнены по программе Gaussian 09 [7] методом DFT с использованием функционалов B3LYP [8], CAM-B3LYP [9], B2PLYP [10], B97D [11], PBE [12], lc-wPBE [13], M06 [14], M06-2X [14], а также методом MP2 [15]. В расчетах использовались базисные наборы $6-31++G^{**}$ [16], cc-pVTZ [17] и aug-cc-pVTZ [17], заимствованные из базы [18].

Для исследования влияния природы заместителей на геометрическое и электронное строение был квантово-химически изучен ряд: фталимид, 3-АФ, 3-НФ и 4-АФ. Визуализация геометрической структуры молекул и ИК спектров выполнялась с помощью программы ChemCraft [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 экспериментальный ИК-спектр твердого 3-АФ сопоставлен со спектрами индивидуальной молекулы 3-АФ, рассчитанными разными методами, а в табл. 1 и 2 приведены частоты с указанием распределения потенциальной энергии нормальных колебаний по внутренним координатам. При сопоставлении спектров следует учесть, что вследствие коллективных взаимодействий в кристалле экспериментальный спектр может несколько отличаться от спектра молекулы в газовой фазе, и это обстоятельство может внести дополнительный вклад в отличие расчетного положения пиков от экспериментального, вызванного неточностью соответствующего теоретического метода.

В диапазоне частот выше 600 см⁻¹, в целом, наблюдается согласие рассчитанных спектров с экспериментальным. Однако характерное для большинства квантово-химических методов расчета завышение частот колебаний по сравнению с экспериментом в случае молекулы 3-АФ прослеживается отчетливо. Наиболее заметно это проявляется для расчетов, выполненных на теоретических уровнях LC-wPBE/aug-cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ. Исключение из отмеченной тенденции представляют расчеты PBE/aug-cc-pVTZ и B97D/aug-cc-pVTZ, в которых частоты колебаний в обсуждаемом диапазоне оказались даже меньше, чем в экспериментальном спектре. Однако последнее заключение не относится к группе частот в районе 3000-4000 см⁻¹, которые данные методы также завышают, но несколько меньше, чем остальные.

Обсуждая диапазон частот 600-1600 см⁻¹ можно отметить, что лучшее согласие расчетного и экспериментального спектров среди всего набора использованных в работе теоретических методов наблюдается для B3LYP/cc-pVTZ.

Для частот нормальных колебаний, в потенциальную энергию которых основной вклад вносят внутренние координаты растяжения связей, характерна отчетливая корреляция частоты и длины связи, предсказываемых в расчетах - чем больше длина связи, тем ниже частота колебаний.

Иная картина наблюдается в диапазоне рассчитанных частот 50-600 см⁻¹. Количественное совпадение спектров отмечается лишь для двух соответствующих пар методов – САМ-B3LYP/6-31++G** и M06/сс-pVTZ, а также PBE/aug-сс-pVTZ и LC-wPBE/сс-pVTZ. В остальных случаях различие в предсказываемых частотах колебаний может достигать 30% и более. При этом выбор наиболее надежного метода расчета частот колебаний в этой области на основе сопоставления расчетного спектра с экспериментальным невозможен, поскольку последний в данной работе ограничен снизу частотой 400 см⁻¹.

Отметим, что использование единых для всего спектрального диапазона масштабирующих коэффициентов, рекомендуемых для соответствующих сочетаний метод/базис [20] не приводит к удовлетворительному согласованию расчетного спектра с экспериментальным.



Рис. 2. Экспериментальный ИК спектр молекулы 3-АФ (1) и рассчитанные различными методами: 2 – CAM-B3LYP/6-31++G**, 3 – B2LYP/6-31++G**, 4 – M06-2X/6-31++G**, 5 - M06-2X/aug-cc-pVTZ, 6 – M06/aug-cc-pVTZ, 7 – B97D/aug-ccpVTZ, 8 – PBE/aug-cc-pVTZ, 9 – B3LYP/cc-pVTZ, 10 – MP2/cc-pVTZ, 11 – LC-wPBE/cc-pVTZ Fig. 2. Experimental IR spectrum of molecule 3-AF (1) and calculated one by different methods: 2 – CAM-B3LYP/6-31++G**, 3 – B2LYP/6-31++G**, 4 – M06-2X/6-31++G**, 5 - M06-2X/aug-cc-pVTZ, 6 – M06/aug-cc-pVTZ, 7 – B97D/aug-cc-pVTZ, 8 – PBE/aug-cc-pVTZ, 9 – B3LYP/cc-pVTZ, 10 – MP2/cc-pVTZ, 11 – LC-wPBE/cc-pVTZ, 8 – PBE/aug-cc-pVTZ, 9 – B3LYP/cc-pVTZ, 10 – MP2/cc-pVTZ, 11 – LC-wPBE/cc-pVTZ

Таблииа 1

Рассчитанные значения частот (wi, см ⁻¹)	, интенсивностей (в скобках	к, км/моль) и приближенное (описание колебаний в диап:	азоне 0-600 см ⁻
Table 1. Calculated values of frequencies (ω_i ,	cm ⁻¹), intensities (in brackets,	km/mole) and approximate des	scription of vibrations in the p	range of 0-600 (

Table 1. Calculated values of frequencies (ω_i , cm ⁻¹), intensities (in brackets, km/mole) and approximate description of vibrations in the range of 0-600 cm ⁻¹												
i	2	M06-2X/	M06/	B97D/	PBE/	CAM-B3LYP/	M06-2X/	B2PLYP/	LC-wPBE/	B3LYP/	MP2/	Приближенное
	эксперим.	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	6-31++G**	6-31++G**	6-31++G**	cc-pVTZ	cc-pVTZ	cc-pVTZ	описание ^а
1		111(1)	76(48)	106(1)	100(10)	86(74)	112(2)	110(~0)	106(8)	111(1)	110(1)	twistL(N ₁₂ -H)
2		149(6)	132(19)	144(2)	134(21)	129(40)	146(13)	146(1)	143(22)	151(2)	146(1)	$fold(C_2-C_3)$
3		170(14)	170(14) 175(22)	172(8) 172(20)	172(20)	174(45)	172(12)	177(4)	170(22)	100(0)	175(3)	$fold(C_2-C_3),$
		1/9(14)	173(32)	1/5(8)	172(20)	174(43)	175(15)	177(4)	179(32)	180(8)		$OPB(N_{12})$
4						219(7)	220(25)	213(2)	210(44)	215(3)	212(1)	$\varphi(C_1C_2C_7)$
		216(9) 2220	222(3)	226(3)	203(17)							$\phi(C_4C_3C_8),$
												$\phi(HN_{16}H)$
5		241(11)	236(16)	230(3)	230(28)	239(7)	237(9)	235(5)	242(2)	239(4)	237(5)	$fold(C_2 - C_6)$
						195(43)	247(171)	372(193)	224(96)	295(189)	402(129)	$OPB(C_1-N_{16}),$
6		259(165)	192(49)	283(171)	219(77)							$\varphi(CN_{16}H),$
												$\phi(HN_{16}H)$
												$\phi(C_3C_8O_{14}),$
7	338(19)	334(15)	328(20)	321(14)	336(17)	338(19)	328(12)	337(16)	333(21)	330(10)	$\varphi(N_{12}C_8O_{14}),$	
												$\phi(C_6C_1N_{16})$
8	408	394(1) 393	393(1)	390(1)	l) 381(1)	397(1)	394(1)	390(1)	396(1)	394(1)	386(9)	$\varphi(C_2C_1N_{16}),$
Ŭ	100	57 (1)	575(1)	570(1)	501(1)	577(1)	591(1)	570(1)	570(1)	571(1)	500())	$\phi(C_2C_7O_{15})$
9		473(2)	465(1)	457(2)	454(2)	470(1)	460(1)	461(2)	478(1)	471(2)	459(1)	twistL(N_{12} -H),
-			1/5(2)			170(1)			., ((1)	., .(_)		dif(Bz)
10	500 500(7)	496(5)	484(6) 481(4)	503(5)	499(7)	495(8)	503(6)	499(6)	493(8)	def(Py), def(Bz),		
			.,									$\varphi(C_2C_1C_6)$
11	546	530(33)	549(8)	521(39)	568(12)	545(57)	526(31)	530(21)	534(24)	532(41)	574(115)	$tors(C_1-N_{16})$
12		548(100)	557(97)	533(81)	531(73)	545(91)	530(137)	527(155)	564(87)	547(92)	539(50)	$OPB(H_{13})$
13		555(11)	546(8)	539(3)	528(39)	557(11)	553(9)	551(5)	557(6)	554(10)	548(1)	def(Py), def(Bz)
14	580	570(1) 575(575(1)	575(1) 551(7)	538(1)	570(1)	559(1)	564(30)	580(13)	568(1)	530(134)	$OPB(C_1, C_3),$
	500		575(1)	551(7)	550(1)							$tors(C_1-N_{16})$

Примечание: а - приближенное описание колебательной моды составлено по данным расчета РПЭ. Первой указана координата с наибольшим вкладом в РПЭ; координаты с вкладом, меньшим ~7%, опущены. Обозначения координат: г, ф-изменения указанных в скобках длин связей или валентных углов, соответственно; def(Py) - плоская деформация пиррольного цикла; def(Bz) – плоская деформация бензольного цикла; twist - скручивание цикла, указанного в скобках; OPB – выход атома или связи, указанных в скобках, из плоскости молекулы; twistL - скручивание вокруг оси, указанной в скобках; fold - складывание молекулы по связи, указанной в скобках; tors - поворот группы вокруг связи в скобках

Note: a - approximate description of vibrational mode on calculation of DPE. As the first, the coordinate with maximal contribution in DPE is given; coordinates with contribution of less than 7% is not shown. Description of coordinates: r, φ -change of indicated in brackets bond lengths and bond angles, respectively; def(Py) - planar deformation pyrrole cycle; def(Bz)- planar deformation benzene cycle; twist - twisting cycle showed in brackets; OPB - output atom or bond showed in brackets, from the plane of molecule; twistL - twisting around axis showed in brackets; fold - folding molecule along the bond indicated in brackets; tors - turn group around the bond in brackets

ω
T	аблица	2
---	--------	---

;	Эконории	M06-2X/	M06/	B97D/	PBE/	CAM-B3LYP/	M06-2X/	B2PLYP/	LC-wPBE/	B3LYP/	MP2/	Приближенное
1	эксперим.	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	6-31++G**	6-31++G**	6-31++G**	cc-pVTZ	cc-pVTZ	cc-pVTZ	описание ^а
15	651	652(12)	644(13)	624(8)	626(10)	652(11)	651(12)	641(6)	656(13)	645(9)	642(5)	φ(CN12C),
			011(10)		020(10)	002(11)						φCCN12)
16		670(24)	664(20)	648(26)	646(20)	672(28)	668(22)	662(24)	675(24)	666(28)	663(17)	φ(CC015)
1/		696(6) 705(7)	688(9)	669(4)	669(8)	69/(/)	688(7)	685(6)	702(6)	691(4)	6/3(3)	$\phi(CC014)$
18	742	705(7)	69/(/) 760(52)	6/5(5) 720(41)	$\frac{6}{2}(6)$	699(8) 762(50)	095(7)	080(5)	715(8)	$\frac{69}{(5)}$	$\frac{68}{(6)}$	tW1st(Py+BZ)
19	142	//9(0)	700(33)	/39(41)	734(39)	762(30)	755(40)	738(40)	/8/(04)	700(31)	734(41)	OFB(C4, C3, C6)
20		811(1)	801(~0)	773(6)	769(7)	789(1)	777(1)	792(5)	817(1)	800(3)	786(2)	$\varphi(C4C3C0),$ $\varphi(CNH13)$
												OPB(C5, C6)
21		815(4)	802(1)	784(~0)	783(~0)	816(1)	810(1)	804(1)	823(1)	809(1)	804(1)	C7, C8)
22	817	859(10)	846(7)	818(8)	814(7)	831(25)	818(28)	825(17)	872(12)	843(10)	808(20)	twist(Py+Bz)
23		932(~0)	903(~0)	879(~0)	872(~0)	920(~0)	919(~0)	903(~0)	940(~0)	909(~0)	903(~0)	OPB(C4, C6)
24	951	978(3)	971(3)	946(3)	945(2)	982(5)	978(3)	968(3)	987(4)	971(4)	964(~0)	φ(CN16H),
24	951	978(3)	9/1(3)	940(3)	943(2)	982(3)	970(3)	900(3)	907(4)	971(4)	904(~0)	φ(C3C4C5)
25		1017(1	974(1)	965(~0)	957(~0)	1013(1)	1004(1)	984(~0)	1038(1)	996(~0)	974(1)	OPB(C4-H9,
		(-		,(.)		(-)				,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	···(-)	C5-H10,C6-H11)
26		1048(7)	1030(3)	990(110)	1005(71)	1054(2)	1050(3)	1041(29)	1057(3)	1041(70)	1048(21)	$\varphi(CN16H),$
										. ,	. ,	$\phi(CCH9)$
27	1066	1066(123)	1042(119)	1017(10)	1020(37)	1079(126)	1075(119)	1053(96)	1091(113)	1050(48)	1066(93)	$\varphi(CN12H),$ $\varphi(CCH) r(C-C)Bz$
												$\phi(CO1), I(C-C)BZ$
28	1108	1121(23)	1098(20)	1093(15)	1080(9)	1121(22)	1120(27)	1129(20)	1126(25)	1119(13)	1137(21)	φ(CCH11), φ(CCH11)
20	1151	1100(15)	11(1(0))	1100(15)	1144/10>	1104(44)	1101(15)	1177(21)	1102(20)	1177(22)	1104/10	φ(CCH10),
29	1151	1188(15)	1164(9)	1139(15)	1144(19)	1194(44)	1191(15)	1177(21)	1193(30)	1177(23)	1184(13)	φ(CCH11)
30		1191(24)	1177(24)	1149(7)	1156(7)	1202(7)	1194(27)	1194(5)	1203(26)	1195(7)	1192(4)	ф(ССН9)
31		1207(7)	1280(12)	1250(8)	1248(6)	1306(9)	1207(0)	1204(5)	1311(10)	1203(5)	1208(3)	φ(CCH),
51		1237(7)	1200(12)	1230(8)	1248(0)	1300(9)	1297(9)	1294(3)	1311(10)	1293(3)	1290(3)	def(Py+Pz)
32	1308/1350	1335(321)	1318(51)	1281(307)	1283(32)	1344(359)	1346(360)	1333(335)	1340(282)	1319(327)	1333(32)	def(Py+Pz)
33		1346(33)	1324(311)	1296(8)	1291(285)	1363(27)	1357(41)	1338(16)	1364(46)	1340(11)	1353(49)	φ(CCH13),
		、 <i>,</i>	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	、 ,		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	, , ,			. ,	(-)	r(C-N12)
34		1370(22)	1364(18)	1326(29)	1329(16)	1382(19)	1375(16)	1353(26)	1389(15)	1362(25)	1360(296)	r(C-N16),
												$\varphi(CCHII)$

											Прос	олжение таблиць
i	Эконории	M06-2X/	M06/	B97D/	PBE/	CAM-B3LYP/	M06-2X/	B2PLYP/	LC-wPBE/	B3LYP/	MP2/	Приближенное
1	Эксперим.	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	6-31++G**	6-31++G**	6-31++G**	cc-pVTZ	cc-pVTZ	cc-pVTZ	описание ^а
35	1415	1436(52)	1431(34)	1397(10)	1412(7)	1450(43)	1452(39)	1441(13)	1448(80)	1420(25)	1483(10)	r(C-C)Py, r(C-C)Bz
36		1505(11)	1/83(18)	1440(4)	1440(6)	1511(13)	1510(15)	1/182(5)	1526(15)	1/186(3)	1516(9)	r(C2-C3),
50		1505(11)	1403(10)	1440(4)	1440(0)	1511(15)	1510(15)	1402(3)	1520(15)	1400(3)	1510())	φ(CCH9)
37	1480	1534(61)	1517(49)	1474(47)	1476(37)	1544(54)	1540(60.7)	1518(51)	1556(47)	1520(48)	1528(54)	r(C1-N16), r(C1-C6),
						- (- /	(,- ,- ,	(-)		(-)	(-)	$r(C4-C5), \varphi(CCH)$
38	1591	1635(121)	1613(118)	1576(40)	1567(101)	1647(132)	1644(138,3)	1631(43)	1641(176)	1623(58)	1633(71)	$\varphi(\text{HN16H}), \varphi(\text{CN16H})$
												$\psi(CN10\Pi)$ r(C1 C2) r(C3 C4)
39	1645	1683(57)	1652(48)	1602(1)	1593(26)	1687(57,4)	1694(55)	1651(3)	1711(64)	1647(23)	1658(2)	m(HN16H)
40	1633	1706(153)	1682(191)	1634(283)	1626(198)	1713(197.6)	1718(176)	1677(250)	1737(137)	1671(234)	1691(172)	r(C-C)Bz
41	1720	1833(810)	1816(761)	1710(576)	1705(579)	1826(827.4)	1848(828)	1761(668)	1857(792)	1777(630)	1792(570)	r(C7-O15)
42	1750	1886(262)	1865(283)	1749(270)	1747(265)	1874(267,4)	1900(269)	1799(241)	1908(223)	1822(252)	1818(144)	r(C8-O14)
12		2179(4)	2151(7)	2101(0)	2004(7)	2205(6.7)	210((5)	2102(7)	2010(5)	21(4(7)	2202(5)	r(C-H10),
43		3178(4)	5151(7)	3101(9)	3094(7)	3205(6,7)	3190(3)	5192(7)	3212(5)	3104(7)	3203(5)	r(C-H11)
11		3194(5)	3165(12)	3119(17)	3112(11)	3224(9.8)	3212(8)	3213(10)	3230(7)	3182(13)	3223(7)	r(C-H10),
		5174(5)	5105(12)	511)(17)	5112(11)	3224(9,0)	5212(0)	5215(10)	3230(7)	5162(15)	5225(1)	r(C-H11)
45		3236(1)	3177(6)	3146(4)	3138(2)	3249(1,2)	3255(1)	3236(2)	3255(1)	3209(2)	3246(2)	r(C-H9)
46		3588(87)	3566(74)	3499(53)	3470(62)	3611(88.9)	3603(90)	3576(58)	3637(87)	3565(66)	3572(60)	r(N16-H18),
												r(N16-H17)
47		3662(119)	3625(87)	3567(74)	3544(80)	3678(115,9)	3689(127)	3658(102)	3/02(116)	3635(91)	3657(113)	r(N12-H13)
48		3735(69)	3721(66)	3642(46)	3624(56)	3762(71,3)	3758(71)	3717(51)	3778(67)	3701(50)	3714(50)	r(N16-H17),
1		. ,				,	. /	. /	. ,	. /	. ,	r(N10-H18)

Примечание: а - приближенное описание колебательной моды составлено по результатам расчета РПЭ. Первой указана координата с наибольшим вкладом в РПЭ; координаты с вкладом, меньшим ~7%, опущены. Обозначения координат: г, ф-изменения указанных в скобках длин связей или валентных углов, соответственно; def(Py) – плоская деформация пиррольного цикла; def(Bz) – плоская деформация бензольного цикла; twist - скручивание цикла, указанного в скобках; OPB – выход атома или связи, указанных в скобках, из плоскости молекулы

Note: a - approximate description of vibrational mode on calculation of DPE. As the first, the coordinate with maximal contribution in DPE is given; coordinates with contribution of less than 7% is not shown. Description of coordinates: r, ϕ -change of indicated in brackets bond lengths and bond angles, respectively; def(Py) – planar deformation of pyrrole cycle; def(Bz)– planar deformation of benzene cycle; twist – twisting cycle showed in brackets; OPB – output of atom or bond showed in brackets from the plane of molecule

Несмотря на кажущуюся простоту молекулы 3-АФ, при расчете ее структуры разные сочетания метод/базис приводят в некоторых случаях к различиям в структурных параметрах молекулы, намного превышающим погрешности, характерные для сегодняшнего состояния основных экспериментальных методов определения структуры свободных молекул – микроволновой спектроскопии и газовой электронографии. Основные структурные параметры молекулы 3-АФ, рассчитанные в разных приближениях, приведены в табл. 3.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 1, 2 и 3 показывает, что различие в предсказываемых спектрах отчетливо коррелирует с различиями в соответствующих им структурах. Например, разброс в предсказываемой средней длине связи С-С в бензольном фрагменте составляет 0,02 Å (1,386 Å по данным LC-wPBE/ccpVTZ и 1.402 Å по данным B97D и PBE с базисом aug-cc-pVTZ). Соответственно, частоты колебаний с преимущественным вкладом внутренней координаты С-С (см. например частоты 27, 32-35 в табл. 2) выше в расчетах методом LC-wPBE/ссpVTZ и ниже в двух других, и это подтверждается экспериментальным спектром. В полной мере это относится и к колебаниям связей С-Н и N-H, что отчетливо прослеживается на рис. 1 в сочетании с табл. 3, а также к частотам колебаний связей С=О, хорошо отделяющимся от остальных.

Наряду с количественными различиями в структурных параметрах молекулы 3-АФ, следует отметить различие в предсказываемом строении аминогруппы. Так, расчеты M06/aug-cc-pVTZ и САМ-B3LYP/6-31++G** дают плоскую или очень близкую к плоской конфигурацию связей атома азота во фрагменте –NH₂, в то время как расчеты В2РLYP/6-31++G** и В3LYP/сс-рVTZ приводят к пирамидальной конфигурации связей атома азота (табл. 3). Однако колебания пирамидальной инверсии аминогруппы плохо отделяются от колебаний по другим внутренним координатам, и поэтому проследить связь пирамидальности конфигурации связей при атоме азота аминогруппы сложно. Это заключение можно отнести ко всей области частот деформационных колебаний. Как видно из спектров на рис. 2, диапазон нормирующих коэффициентов для приведения расчетных значений частот к экспериментальным для этой области ожидается существенно шире, чем для области валентных колебаний.

Таблица З

Параметры	M06-2X/	M06/aug-	B97D/aug-	PBE/aug-	CAM-B3LYP/	M06-2X/	B2PLYP/	LC-wPBE/	B3LYP/	MP2/cc-
Å, град.	aug-cc-pVTZ	cc-pVTZ	cc-pVTZ	cc-pVTZ	6-31++G**	6-31++G**	6-31++G**	cc-pVTZ	cc-pVTZ	pVTZ
r(N12-C8)	1,396	1,396	1,407	1,407	1,397	1,400	1,402	1,390	1,400	1,401
r(N12-C7)	1,393	1,393	1,405	1,403	1,395	1,396	1,398	1,388	1,397	1,392
r(N16-C1)	1,361	1,353	1,367	1,363	1,361	1,364	1,372	1,356	1,363	1,373
r(C3-C8)	1,497	1,488	1,498	1,498	1,497	1,500	1,496	1,495	1,495	1,489
r(C2-C7)	1,473	1,462	1,473	1,470	1,470	1,476	1,474	1,471	1,471	1,475
r(C-C)ср.бенз.	1,391	1,388	1,402	1,402	1,395	1,396	1,399	1,386	1,395	1,395
r(C8-O14)	1,199	1,199	1,214	1,218	1,209	1,206	1,212	1,199	1,206	1,212
r(C7-O15)	1,208	1,208	1,224	1,229	1,218	1,215	1,220	1,207	1,215	1,219
r(C6-H11)	1,083	1,084	1,088	1,092	1,086	1,086	1,084	1,084	1,083	1,083
r(N12-H13)	1,007	1,006	1,010	1,015	1,010	1,010	1,008	1,006	1,007	1,008
r(N16-H17)	1,003	1,001	1,007	1,010	1,005	1,006	1,006	1,001	1,003	1,005
r(N16-H18)	1,008	1,007	1,010	1,016	1,010	1,011	1,010	1,006	1,008	1,009
r(H ₁₈ O ₁₅)	2,273	2,257	2,328	2,261	2,276	2,270	2,289	2,284	2,289	2,262
$\tau(C_6C_5C_3C_2)$	0,09	0	0,11	0,07	0,05	0,08	0,17	0,08	0,12	0,21
$\tau(\overline{C_7C_2C_3C_8})$	-0,43	0	-0,46	-0,37	-0,26	-0,47	-0,69	-0,37	-0,49	-0,76
$\tau(\overline{C_4C_3C_2C_7})$	179,1	0	179,0	179,2	179,5	179,0	178,6	179,3	178,9	178,5
$\Sigma(-NH_2)$	355,9	360,0	355,5	357,7	359,0	356,2	351,3	357,8	355,1	347,9

Квантово-химически рассчитанные структурные параметры молекулы 3-аминофталимида *Table 3.* Structural parameters of 3-anibophthalimide according to quantum-chemical calculations

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получен и интерпретирован ИК спектр молекулы 3-аминофталимида. В рамках десяти различных квантово-химических методов выполнены расчеты структуры и колебательного спектра этой молекулы. Анализ теоретических колебательных спектров и расчетами структурных параметров позволил установить корреляцию между предсказываемыми спектральными и структурными характеристиками. Показано, что квантово-химические расчеты на использованном теоретическом уровне дают разброс в предсказании спектров и геометрического строения исследуемой молекулы, существенно превышающий погрешности основных экспериментальных методов определения структуры свободных молекул как микроволновая спектроскопия и газовая электронография.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку расчетной части работы (грант № 13-03-00975а) и Российский Научный Фонд (грант №14-23-00204) за поддержку экспериментальной части.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

- 1. Sinha G. K., Mehra R.K., Kumar S. // Orient. J. Chem. 2011. V. 27. N.3. P. 1261-1264.
- Mavri-Damelin D., Wilden J., Mani A.R., Selden C., Hodgson H.J., Damelin L.H. // Bioconjug Chem. 2009. V. 20. N 2. P. 266-273.
- Neumann H., Klaus S., Klawonn M., Strubing D., Hubner S., Gordes D., Wangelin A.J., Lalk M., Beller M. // Z. Naturforsch. C: J. Biosci. 2004. V. 59b. P. 431–438.
- 4. Kumar J., Kumar Sinha G., Kumar M., Sheel R. // Internat. Multidiscipl. Research J. 2012. V. 2. N 9. P. 24-26.
- 5. Krivul'ko K.F., Klishchenko A.P. // J. Appl. Spectrosc. 2006. V. 73. N 6. P. 822-828.
- Ostrovskaya V.M., Maryashkina T.A., Lomakina L.V., Kashirina N.E. 3-anibophthalimide. Methods of obtaining chemical substancies. М.: IREA. 1970. 26 р. (in Russian).
 Островская В.М., Марьяшкина Т.А., Ломакина Л.В., Каширина Н.Е. 3-аминфоталоимид. Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА. 1970. 26 с.
- Gaussian 09, Revision A.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K.

Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- 8. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
- Yanai T., Tew D., Handy N. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. P. 51-57.
- 10. Grimme S. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 034108.
- 11. Grimme S. // J. Comp. Chem. 2006. V. 27. P. 1787-1799.
- 12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3868.
- Vydrov O.A., Scuseria G.E., Perdew J.P. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 154109.
- Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215-241.
- Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 503-506.
- Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.V. // J. Comp. Chem. 1983. V. 4. P. 294.
- 17. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007.
- Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. N 3. P. 1045-1052.
- 19. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft 1.6 (build 332). http://chemcraftprog.com/index.html.
- 20. http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp.

Поступила в редакцию 02.02.2016 г. Принята к опубликованию 15.03.2016 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 59 (3)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2016

УДК: 66.091.3; 546.05; 544.46; 544.47

М.А. Лапшин, Р.Н. Румянцев, Г.С. Никитин, С.П. Кочетков, М.В. Клещев

Максим Александрович Лапшин, Руслан Николаевич Румянцев (🖾), Григорий Сергеевич Никитин, Михаил Владимирович Клещев

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: makcl-03041991@mail.ru, rnr86@ya.ru (🖾), Nikitin983@gmail.com, kleshevm@mail.ru

Сергей Павлович Кочетков

Кафедра строительного производства, Филиал «Московский государственный машиностроительный университет» (МАМИ) в г. Коломна, ул. Октябрьской революции, 408, Коломна, М.О., Российская Федерация, 140402 E-mail: sp.kochetkov@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ФЕРРИТОВ МЕДИ И КАЛЬЦИЯ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ СО

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, газовой хроматографии изучен процесс механохимического синтеза ферритов кальция и меди. Показана их высокая каталитическая активность в реакции среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. Установлен состав побочных продуктов в реакции конверсии СО и рассчитана концентрация примесей в конденсате. Изучены реологические свойства ферритов кальция и меди, а также катализатора на их основе.

Ключевые слова: феррит кальция, феррит меди, активность, селективность, катализатор, конверсия монооксида углерода

M.A. Lapshin, R.N. Rumyantsev, G.S. Nikitin, S.P. Kochetkov, M.V. Kleshchev

Maksim A. Lapshin, Ruslan R. Rumyantsev (运), Grigoriy S. Nikitin, Mikhail V. Kleshchev Department of Inorganic Substancies Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: makcl-03041991@mail.ru, rnr86@ya.ru (运), nikitin983@gmail.com, kleshevm@mail.ru

Segrej P. Kochetkov

Department of Building Technology, branch of Moscow State Machinery Building University (MAMI), October Revolution str., 408, Kolomna, Russia, 140402 E-mail: SP.Kochetkov@yandex.ru

INFLUENCE OF CALCIUM AND COPPER FERRITES ON ACTIVITY AND SELECTIVITY OF MEDIUM-TEMPERATURE CO CONVERSION CATALYSTS

Process of mechanochemical synthesis of calcium and copper ferrites was studied by X-ray and XRD analysis, thermogravimetry, IR spectroscopy and gas chromatography methods. Their high catalytic activity in reaction of carbon monoxide medium-temperature conversion by water vapour was shown. The composition of byproducts in the reaction of CO conversion and the concentration of impurities in condensate was calculated. The rheological properties of calcium and copper ferrites, as well as a catalyst on their basis, were studied.

Key words: calcium ferrite, copper ferrite, activity, selectivity, catalyst, carbon monoxide conversion

В агрегатах производства аммиака на стадии среднетемпературной конверсии СО применяют железохромовые катализаторы. Содержание оксида железа в не восстановленных катализаторах колеблется от 85 до 93%, а содержание оксида хрома – от 6,5 до 10% [1]. Сырьевой оксид железа для этих катализаторов получают разложением хлорида, а также гидроксида или карбоната железа, осаждаемых из раствора сульфата железа аммиаком или карбонатом аммония [1, 2]. Существенным недостатком этих способов получения α-Fe₂O₃ является наличие значительного количества газовых выбросов и стоков, которые необходимо утилизировать. Поэтому возросшие требования к безотходности процессов приготовления выдвигают на первый план керамические методы получения оксидов. В этом случае пасты плохо формируются, а гранулы имеют низкую прочность. Применение интенсивных механических воздействий на стадии смешения оксида железа с хромовой кислотой позволяет увеличить механическую прочность катализатора и степень превращения СО на 9-15% [3]. Однако недостатками железохромового катализатора являются присутствие значительного количества серы, использование в качестве одного из компонентов токсичного хромового ангидрида, а также недостаточная термостабильность и каталитическая активность.

Известно, что использование различных методов синтеза в неравновесных условиях, таких как плазмохимический, механохимический, криохимический не только позволяет получать высокодисперсные сложные оксиды, но и изменяет их реакционную способность, например их каталитическую активность и селективность в реакциях глубокого окисления.

В настоящее время имеется значительное количество литературных данных по ферритам со структурой шпинели и перовскита, которые интенсивно исследуются благодаря уникальности их физических и химических свойств [4-9]. К этому классу относятся ферриты кальция и меди, которые проявляют высокую каталитическую активность и селективность в процессе среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром [10, 11].

Применение метода механохимической активации (МХА) позволяет получить ферриты кальция и меди в высокодисперсном состоянии, а также существенно снизить температуру последующей термообработки [10, 11].

Целью данной работы является исследование возможности механохимического синтеза ферритов кальция и меди в аппарате средней энергонапряженности и изучение их каталитических свойств в реакции среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. В задачи исследования также входило изучение реологических свойств катализаторных масс и возможности их экструзионного формования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид железа для приготовления образцов получен из раствора нитрата железа путем осаждения раствором аммиака с последующей промывкой осадка до остаточного содержания нитрат-ионов 0,2% и дальнейшей термообработкой при температуре 450 °C. Механическую активацию (МА) смесей реагентов проводили в вибрационной ролико-кольцевой мельнице BM-4 с частотой колебаний 930 мин-1 и достигаемом при этом ускорение 3g. В качестве мелющих тел использовались ролик и кольцо из химически стойкой стали марки ШХ15, общая масса которых 1194 г. Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализы осуществляли на дифрактометре ДРОН-3M с использованием Си К_а-излучения $(\lambda = 0,15406 \text{ нм}, \text{Ni-фильтp})$. Параметры субструктуры рассчитывали методом гармонического анализа формы рентгеновской линии. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона. Термогравиметрический анализ продуктов МА осуществляли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter со скоростью нагрева 5 °С·мин-1. ИК спектры образцов в области 400-4000см-1 получены на ИК-Фурье спектрометре Bruker Optics. Каталитическую активность образцов испытывали в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром на установке проточного типа при следующих условиях: исходная газовая смесь имела состав 12,0 об.%-СО, СО2-5 об.%, Н2-55 об.%, Неостальное; соотношение пар:газ=1:1; объемная скорость газа 6000 ч-1. Катализатор фракции 0,25-0,5 мм загружали в реактор со стационарным слоем катализатора и восстанавливали исходной реакционной газовой смесью (без подачи пара). Анализ конденсата на содержание примесей выполняли на хроматографе «Кристалл Люкс».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механический синтез ферритов кальция и меди

В последние годы соединения со структурой перовскита активно используются благодаря уникальности их физических и химических свойств. Она обусловлена существованием в этих соединениях широкой области нестехиометрии по кислороду и возможностью ее регулирования различными видами обработок. Традиционный метод синтеза ферритов кальция и меди, который проводится при высоких температурах, затрудняет получение образцов с высокой поверхностью, необходимой для повышения эффективности катализатора. В связи с этим в последнее время рассматривается возможность применения для синтеза и активации катализаторов метода МХА [6]. Он позволяет получить катализатор в высокодисперсном состоянии, а также существенно снизить температуру последующей термической обработки.

Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено, что в ходе механоактивации (МА) в вибрационной мельнице смесей СаО и α -Fe₂O₃ образуется система, содержащая аморфные гидроксокарбонатные соединения железа и кальция и некоторое количество фазы Fe₂O₃. Лишь прокаливание этой системы при температуре более 700 °C приводит к образованию фазы кристаллического браунмиллерита.



Рис. 1. ИК спектры образцов феррита кальция в зависимости от температуры прокаливания 1 – температура прокалки 900 °C; 2 – температура прокалки 600 °C; 3 – температура прокалки 450 °C; 4 – до прокаливания

Fig. 1. IR spectra of calcium ferrite samples depending on the calcination temperature 1 – calcination temperature -900 °C; 2 – calcinations temperature - 600 °C; 3 – calcinations temperature - 450 °C; 4 – before calcination

Анализ ИК спектров (рис. 1) показывает, что прокаливание образца приводит к разрушению бидентатной карбонатной структуры (1600 см⁻¹), которая образуется в ходе поверхностного анионного модифицирования синтезированного соединения, и образованию карбонатных структур монодентатного типа, на которые указывают полосы поглощения в области 1400-1500 см⁻¹. Увеличение температуры прокаливания до 600-900 °С приводит к дальнейшему разложению карбонатных структур. Так, в спектрах образцов после прокаливания при 600 °С в этой области наблюдается лишь слабая полоса 1430 см⁻¹, характеризующая симметричный карбонат-ион, которая практически полностью пропадает после обработки образцов при 900 °C. Интенсивные полосы поглощения 490-520 см⁻¹ характеризуют образование фазы браунмиллерита в области температур 580-670 °C.

Данные термогравиметрического анализа (рис. 2) показывают, что образование феррита кальция сопровождается пятью тепловыми эффектами и потерей массы. Первый эндотермический тепловой эффект, лежащий в области температур 20-160 °C, обусловлен удалением адсорбированной из воздуха влаги и СО2. В температурном интервале 400-455 °C наблюдается второй эндотермический тепловой эффект, связанный с разложением гидроксокарбонатных соединений железа и кальция, образовавшихся в процессе МА. Третий эндотермический эффект обусловлен разложением гидроксида кальция. Четвертый тепловой эффект, в области температур 610-730 °С, связан с разложением карбоната кальция, который образуется в результате взаимодействия СО2 с гидроксидом кальция в процессе МА. Пятый, сильно растянутый, тепловой эффект в области температур 740-900°С вызван образованием и кристаллизацией феррита кальция. На кривой ТС наблюдаются несколько «ступеней» в четырех температурных областях: 50-300 °С (4,4%), 400-500 °С (8,7%), 620-740 °С (2,9%), 700-900 °С (0,4%), которые объясняются протеканием вышеописанных процессов и выделением кислорода из структуры феррита кальция.



Рис. 2. Термограмма продуктов MA Ca(OH)2 и
 $\alpha\mbox{-}Fe_2O_3.$ 1 — T; 2 — TG; 3 — DTA

Fig. 2. Thermogram of products of the Ca(OH)₂ and α -Fe₂O₃ mechanochemical activation 1-T; 2-TG; 3-DTA

На рис. 3 приведены результаты рентгенофазового анализа, которые показывают, что увеличение температуры прокаливания приводит к кристаллизации и совершенствованию кристаллической структуры феррита кальция. При этом происходит снижение удельной поверхности с 33 м²/г у образца, прокаленного при 450 °C, до 10 м²/г у образца, прокаленного при 900 °С. При этом происходит увеличение среднего размера кристаллитов с 15 до 60 нм.



прокаленных при температуре, °C: 1-450, 2 -600, 3-900 Fig. 3. X-ray patterns of products of the Ca(OH)₂ and α-Fe₂O₃ mechanochemical activation calcined at a temperature of: 1-450 °C 2 -600 °C, 3-900 °C

В результате МА в вибрационной мельнице смеси CuO и α -Fe₂O₃, взятых в стехиометрическом мольном соотношении компонентов CuO: α -Fe₂O₃ = =1:1, наблюдается быстрое, в течение 10 мин, исчезновение рефлексов оксида меди и образование аморфного продукта.

Анализ результатов термогравиметрии показывает, что прокаливание образцов сопровождается потерей массы вплоть до температур 900 °C и составляет 1,5%. Кроме того, процесс прокаливания сопровождается тремя тепловыми эффектами. Первый тепловой эффект – эндотермический, лежащий в области температур 20-180 °C, обусловлен удалением адсорбированной влаги и CO₂. Второй тепловой эффект – эндотермический, лежащий в области температур 450-530 °C, обусловлен разложением гидроксокарбонатных соединений железа и меди. Третий тепловой эффект – экзотермический, сильно размыт, очевидно, обусловлен процессами кристаллизации феррита меди (рис. 4).

Анализ ренгенограмм, приведенных на рис. 5, показывает, что прокаливание при температуре выше 400 °С приводит к появлению фазы феррита меди CuFe₂O₄. Увеличение температуры прокаливания приводит к совершенствованию кристаллической структуры, удалению анионов и снижению удельной поверхности. Так удельная поверхность образца, прокаленного при 400 °С, составляет 30 м²/г и при повышении температуры

снижается до 12 м²/г при 800 °C. При этом средний размер кристаллитов также увеличивается с 19 до 47 нм.



Рис. 4. Термограмма продуктов МА СиО и
 $\alpha\mbox{-}Fe_2O_3.$ 1 — Т; 2 — ТG; 3 — DTA





Рис. 5. Рентгенограммы продуктов MA CuO и α -Fe₂O₃, прокаленных при температуре, °C: 1-400, 2 -500, 3-600, 4-800 Fig. 5. X-ray patterns of products of the CuO and α -Fe₂O₃ mechanochemical activation calcined at a temperature of: 1-400 °C, 2 -500 °C, 3-600 °C, 4-800 °C

Каталитические активность и селективность ферритов в реакции конверсии монооксида углерода и их реологические свойства на стадии формирования

Феррит кальция проявляет высокую каталитическую активность в области температур 360-400 °С. Степень превращения СО на феррите кальция в реакции конверсии составляет 78-84%. Феррит меди наиболее активен в низкотемпературной области 300-330 °С, степень превращения СО на нем достигает 87-92,5%.

Данные о каталитических свойствах ферритов меди и кальция могут быть использованы при разработке катализаторов среднетемпературной конверсии СО нового поколения [13].

Для процесса конверсии СО наряду с активностью катализатора большое значение имеет и его селективность. Это связано с тем, что паровой конденсат в производстве аммиака должен использоваться повторно. Помимо экономии сырья и энергетических ресурсов при проведении технологического цикла с возвратом конденсата уменьшаются затраты на предварительную водоподготовку и обессоливание, сокращается продолжительность стадии продувки и снижаются потери тепла. Как правило, при использовании конденсата улучшается качество питательной воды, что способствует повышению надежности работы котловых агрегатов, поэтому содержание накапливаемых органических смесей в конденсате не должно превышать 15 мг/л. По данным хроматографического анализа в продуктах конверсии монооксида углерода водяным паром наряду с основными продуктами (CO₂ и H₂O) содержится ряд органических веществ: ацетальдегид, метилацетат, метанол и формиаты [12]. Причем, на феррите меди образуется наибольшее количество побочных продуктов 14,1 мг/л по сравнению с ферритом кальция (4,2мг/л). С этой точки зрения введение в состав катализатора больших количеств меди нецелесообразно.

Эффективность работы катализаторов зависит не только от их физико-химических свойств, но и во многом определяется геометрической формой их гранул. Это становится понятым, если учесть, что геометрическая форма катализаторов и сорбентов существенно влияет на характер процессов массо- и теплообмена в слое, а также на газодинамическое сопротивление. И здесь с лучшей стороны зарекомендовали себя катализаторы

ЛИТЕРАТУРА

- Справочник азотчика. М.: Химия. 1986. 512 с. Handbook for nitrogen compound technologyst. М.: Khimiya. 1986. 512 p. (in Russian).
- 2. Алексеев А.М., Михайлова Н.П., Бесков В.С. // Хим. пром. 1995. № 2. С. 99-103.
- 3. Ильин А.П., Кирилов И.П., Широков Ю.Г. // Сб. Вопросы кинетики и катализа: Иваново. 1978. С. 110-114.
- Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. / Перевод с англ, под ред. Б.Е. Левина. М.: Металлургия. 1968. 184 с.
- 5. Летюк Л.М., Журавлева Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия. 1983. 256 с.
- Косова Н.В., Девяткина Е.Т., Аввакумов Е.Г., Гайнутдинов И.И., Рогачев А.Ю., Павлюхин Ю.Т., Исупова Л.А., Садыков В.А. // Неорг. материалы. 1998. Т. 34. № 4. С. 478-484.

и сорбенты сложной геометрической формы, в том числе блоки сотовой структуры. Общая пористость экструдированных катализаторов на 10-15% выше, чем у таблетированных. Метод формования экструзией отличается относительной простотой и не требует применения дорогостоящего оборудования, обеспечивая получение катализаторов с достаточно высокой механической прочностью.

Установлено, что масса феррита кальция относится к 4-му структурно-механическому типу с равномерным развитием упругих, эластичных и пластических деформаций, а масса феррита меди относится к нулевому структурно-механическому типу с преобладанием (56,1%) быстрых эластических деформаций. По этой причине введение в состав катализатора среднетемпературной конверсии монооксида углерода Ca₂Fe₂O₅ улучшает формуемость системы, а добавка феррита меди наоборот ее ухудшает. Таким образом, с учетом каталитических свойств контактной массы и ее формуемости в гранулы рекомендуется ввести в состав катализатора 20-25% Са2Fe2O5 и 8-10% СиFe₂O₄. Наличие феррита кальция позволяет с одной стороны улучшить реологические характеристики системы, а с другой увеличить активность в области температур 360-400 °С. Количество феррита меди должно быть ограничено 8-10%, ибо превышение этой величины не вызовет увеличения активности при низких температурах, резко увеличивая нежелательное образование побочных продуктов (спирты, ацетаты, формиаты).

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

REFERENCES

- 1. Handbook for nitrogen compound technologyst. M.: Khimiya. 1986. 512 p. (in Russian).
- 2. Alekseev A.M., Mikhaiylova N.P., Beskov V.S. // Khim. prom. 1995. N 2. P. 99-103 (in Russian).
- Ilyin A.P., Kirilov I.P., Shirokov Yu.G. // Coll. Problems of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1978. P. 110-114 (in Russian).
- 4. **Blyasse Zh.** Crystal chemistry of ferrite spinel. / Ed. B.E. Levin. M.: Metallurgija. 1968. 184 p (in Russian).
- 5. Letyuk L.M., Zhuravleva G.I. Chemistry and technology of ferrites. L.: Khimiya. 1983. 256 p (in Russian).
- Kosova N.V., Devyatkina E.T., Avvakumov E.G., Gaiynutdinov I.I., Rogachev A.Yu., Pavlyukhin Yu.T., Isupova L.A., Sadykov V.A. // Inorg. materials. 1998. V. 34. N 4. P. 385-390.

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ том 59 вып. 3

- 7. Исупова Л.А., Цибуля С.В., Крюкова Г.Н. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 132-139.
- Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В., Паукштис Е.А. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 2. С. 315-320.
- Аввакумов Е.Г., Пушнякова В.А. // Хим. технология. 2002. № 5. С. 6-17.
- 10. Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Ильин А.А. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 929-934.
- 11. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А. // Рос. хим. журнал. 2006. Т. L. № 3. С. 84-93.
- Бабайкин Д.В., Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н., Денисова К.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 9. С. 29-33.
- Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А. Патент РФ № 2254922. 2005.

- 7. **Isupova L.A., Tsybulya S.V., Kryukova G.N.** // Kinetics and Catalysis. 2002. V. 43. N 1. P. 122-129.
- Ivanova A.C., Litvak G.S., Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Paukshtis E.A. // Kinetics and Catalysis. 2000. V. 41. N 2. P. 330-335.
- Avvakumov E.G., Pushnyakova V.A. // Khim. Tekhnol. 2002. N 5. P. 6-17 (in Russian).
- Ilyin A.P., Smirnov N.N. Ilyin A.A. // Kinetics and Catalysis. 2006. V. 47. N 6. P. 901-906.
- 11. Ilyin A.P., Smirnov N.N., Il'in A.A. // Ros. Khim. Zhurnal. 2006. V. L. N 3. P.84-93 (in Russian).
- Babayikin D.V., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Rumyantsev R.N., Denisova K.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 9. P. 29-33 (in Russian).
- Ilyin A.P., Smirnov N.N., Il'in A.A. RF Patent N 2254922.
 2005 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.01.2016 г. Принята к опубликованию 11.03.2016 г.

Ю.А. Таран, Р.Н. Иванов, А.Л. Таран, А.В. Таран

Юлия Александровна Таран, Роман Николаевич Иванов, Александр Леонидович Таран(🖂), Алла Валентиновна Таран

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), просп. Вернадского, 86, Москва, Российская Федерация, 119571 E-mail: blink182rrom@mail.ru, capsua2@mail.ru(, taran yu@mirea.ru

ОСНОВНЫЕ АЗОТОСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

Проведен анализ изменения требований к параметрам качества гранулированных азотсодержащих минеральных удобрений, связанный с агротехнологией, экономическими и экологическими факторами. Предложены инженерные решения быстрого и эффективного достижения требуемых результатов с учетом создавшейся производственной реальности, проверенные на практике.

Ключевые слова: гранулирование, аммиачная селитра, карбамид, тарельчатые грануляторы, грануляционные башни

Yu.A. Taran, R.N. Ivanov, A.L. Taran, A.V. Taran

Yuliya A. Taran, Roman N. Ivanov, Alexander L. Taran, Alla V. Taran Department of Processes and Devices of Chemical Technology, Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technology), Vernadskiy ave., 86, Moscow, Russia, 119571 E-mail: blink182rrom@mail.ru, capsua2@mail.ru, taran_yu@mirea.ru

MAIN NITROGEN CONTAINING FERTILIZERS AND TECHNICAL SOLUTIONS FOR IMPROVING THEIR QUALITY

The analysis of requirements changing to parameters of quality of granulated nitrogencontaining mineral fertilizers connected with agro technology, economic and ecological factors was carried out. Engineering solutions of fast and efficient achievement of desired results were proposed which take into account the created production reality. These solutions were checked practically.

Keywords: granulation, ammonium nitrate, urea, disc granulators, granulation columns

Финишной стадией, определяющей качественные показатели гранулированного продукта и его потребительские свойства, является гранулирование расплавов (растворов) [1-5]. Применяемые в РФ и за рубежом промышленные технологии гранулирования расплавов (растворов) минеральных азотсодержащих удобрений, подразделяют на две группы: приллирование и гранулирование. Технологический и сравнительный экономический анализы названных технологий показали: до производительности 10-15 т/ч эффективен процесс гранулирования в псевдоожиженном слое и тарельчатых грануляторах (сферодайзерах); до 30 т/ч – в барабанных грануляторах различных конструкций; свыше 40 т/ч вне конкуренции грануляционные башни [1-7].

Производство азотсодержащих минеральных удобрений сосредотачивали в агрегатах большой (от 60 т/ч) единичной мощности, что снижало расходные коэффициенты [1, 2, 4, 7] и себестоимость продукта, ущемляя ассортимент, отдельные показатели качества гранул: их статическую прочность и наиболее вероятный размер гранул [1, 3, 4, 7]. Динамика нормативной документации по требованиям к качеству гранулированной аммиачной селитры (ГОСТ 2-75, ГОСТ 2-85, ГОСТ 2-2013) отражает технические возможности существовавших технологий [1-7].

Предпринимаемыми за последние 25 лет [1, 4, 7] попытками улучшить качественные показатели приллированных гранул аммиачной селитры обеспечены результаты: основная фракция продукта диаметром 2-3 мм была доведена до 80-85% (усовершенствованием системы вибродиспергирования расплава [1, 3, 4, 7]). Статическая прочность гранул превышала последние требования нормативной документации более чем в 3 раза до 15-18 Н/гранулу в основном за счет использования модификаторов [1, 4, 6-8, 11]. По той же причине (до 90%) повышен выход гранул без усадочных каналов на их поверхности [4, 7, 10], имеющих большую статическую прочность и пригодных для эффективного капсулирования тонкими полимерными покрытиями [1, 4, 7, 10, 11]. Параллельно на действующих агрегатах приллированием удалось существенно уменьшить выбросы компонентов производства в атмосферу и решить вопрос с водными выбросами [1, 4, 7]. Перспективны предлагаемые экологически безопасные агрегаты приллирования с замкнутым по охлаждающему воздуху циклом и использованием теплоты гранулобразования, утилизацией этого низкопотенциального источника [8, 12]. При гранулировании в псевдожиженном слое, окатыванием в тарельчатых, барабанных, лопастных грануляторах достигается статическая прочность гранул до 26 Н/гранулу, а гранулометрический состав определяется условиями его классификации [5, 6, 11]. Качество поверхности получаемых гранул ниже, чем у прилля. Но гибкость производства и расширение его ассортимента выше [6, 11].

Если рассматривать тенденции в производстве гранулированных минеральных азотсодержащих удобрений, то доля продуктов, произведенных по технологии приллирования, в мире снизилась за последние 35 лет с 80% до ~60% в настоящее время [4, 6-8, 11]. Строящиеся производства гранулированных минеральных азотсодержащих удобрений реализуют в основном технологии гранулирования.

Рост требований к качеству гранул оправдан, ибо у гранулированных продуктов повышенной прочности и размера с различными наполнителями, а также капсулированных тонкими биоразлагаемыми полимерными оболочками, потери по сравнению с ныне выпускаемыми продуктами ГОСТ 2-85, ГОСТ 2-2013, ГОСТ 2081-92, ГОСТ 2081-2010 при транспортировке и хранении в 2-4 раза ниже, потери от вымывания поверхностными водами в 2-3 у не капсулированных гранул и до 5 раз у капсулированных ниже, чем у ныне выпускаемых продуктов [1, 4, 6, 7, 10, 11]. При использовании гранул повышенного качества наблюдается прирост урожайности на 12-25%.

Рост требований к статической прочности гранул, их размеру, гранулометрическому составу, гибкости производства и ассортименту продиктован требованиями потребителей и последними достижениями агротехнологии и агрохимии [4, 6, 7, 11]. К аммиачной селитре предъявляются дополнительные требования к безопасности ее транспортировки, хранения и применения [1, 4, 6], что достигается выпуском продукта с пониженным до 27% масс содержанием азота. Например, согласно рекомендации Комиссии Евросоюза [13] готовая известково-аммиачная селитра (CAN) должна отвечать техническим условиям, представленным в табл. 1.

Таблица 1

1 иолици 1
Характеристика продукта САМ по рекомендации ЕС
Table. 1. Parameters of CAN product on EC recom-
mendattion

menduetion					
Технические характеристики	Норма				
Суммарная массовая доля нитратного и ам- монийного азота в сухом веществе, % масс.	26-28				
Массовая доля воды, % масс., не более	2				
Массовая доля солей Са и Mg в пересчёте на CaCO ₃ , % масс., не более	20				
Гранулометрический состав, %: - фракция 3-5 мм, не менее	96				
Рассыпчатость, %	100				
Статическая прочность гранул, Н/гранулу (г/гранулу), не менее	26 (2600)				

Установлено, что такой продукт невозможно получить гранулированием суспензии расплава аммиачной селитры с наполнителем в существующих грануляционных башнях [1-4, 7, 9]. В промышленности используют гранулирование в барабанных аппаратах. Однако ретурность процесса достигает 3, качество поверхности гранул хуже, чем у прилля, возможны пыление продукта и повышение его слеживаемости [1, 4-6].

С целью улучшения качества NH₄NO₃ и соответствия ее требованиям ЕС была разработана промышленная установка получения известковоаммиачной селитры (CAN) производительностью до 80 тыс. т/г по технологии fattening окатыванием, которая пригодна для выпуска аммиачной селитры с различными ASN, ACN, NP, NK и др. наполнителями [11]. Предлагаемая принципиальная схема установки, апробированная при производстве САN, пористой аммиачной селитры (ПАС) и карбамида повышенного качества производительностью до 200 тыс.т/г предусматривает, что после реконструкции, проводимой без остановки основного производства аммиачной селитры, сохраняется возможность одновременного получения традиционной аммиачной селитры (рисунок).

При работе установки (рисунок) гранулы аммиачной селитры, получаемые в башне или хранящиеся на складе при температуре окружающего воздуха, отбираются в требуемом по материальному балансу, составленному для каждой готовой формы, количестве и в качестве ретура подаются в систему спаренных тарельчатых грануляторов диаметром 2-2,5 м. Наполнители, размолотые до частиц размером не более 200 мкм, а для ряда продуктов с механическим и химическим активированием [8] подаются в спаренные тарельчатые грануляторы через дозаторы и питатели. Одновременно туда же пневматическими форсунками диспергируется горячим воздухом связующий раствор NH₄NO₃ с предлагаемыми добавками [4, 7, 8]. Готовые гранулы размером 3-3,5 мм по схеме без сушки, рассева и возврата ретура с температурой до 45 °С поступают на транспортер, далее на обработку антислеживателями, упаковку (например, в "биг-беги") и склад. При производстве ПАС от приллированной аммиачной селитры ГОСТ 2-85 отсеивается фракция, проходящая через сито с отверстиями 2 мм. Она используется в качестве внешнего ретура, а наполнителями служат микропористые и предохранительные порошки [1, 4, 7]. Тарельчатые грануляторы комплектуются бункерами и системой весового дозирования для гранул аммиачной селитры и порошка наполнителя. Воздух из тарельчатых грануляторов очищается в рукавных фильтрах и выбрасывается в атмосферу с содержанием пыли не более 30 мг/м³. Осажденная пыль возвращается в бункер для наполнителя. Установка может быть пристроена к агрегату производства приллированной аммиачной селитры или может являться автономным объектом вблизи складов аммиачной селитры.



Рис. Принципиальная блок-схема реконструкции производства приллированной аммиачной селитры под дополнительный выпуск гранулированной аммиачной селитры с наполнителями и ПАС

Fig. The principal block-scheme of the production of prilled ammonium nitrate for the additional production of granulated ammonium nitrate with fillers and porous ammonium nitrate (PAN)

Производителям минеральных азотсодержащих удобрений и пористой аммиачной селитры (ПАС) следует обратить внимание на переоборудование существующих мощностей производства: аммиачной селитры, карбамида, NPK, ПАС в грануляционных башнях под возможность гибкого (легко, максимум за 1 смену переналаживаемого) производства аммиачной селитры с наполнителями (известково-аммиачной селитры САN, сульфат-нитрата аммония ASN, NP, NK, азотноцеолитового NCF-удобрений с требуемым потребителем набором микрокомпонентов); карбамида

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ том 59 вып. 3

повышенного качества (статической прочности, грансостава), в том числе с наполнителями, микроэлементами, пониженной скоростью растворения в воде; NPK-удобрений гибкой формулы по составу N, P, K элементов и содержанию нитритного и аммонийного азота [1, 6].

Например, состав предлагаемой реконструкции для производства аммиачной селитры с наполнителями и ПАС включает:

1. Не реконструируемые стадии: стадия получения раствора аммиачной селитры (стадия нейтрализации и выпаривания); стадия подачи расплава аммиачной селитры на верх грануляционной башни; стадия гранулирования в башне; стадия охлаждения продукта в аппарате с псевдоожиженным слоем; стадия кондиционирования и отгрузки готового продукта;

2. Дополнительными стадиями являются: прием наполнителей, микроэлементов, компонентов предлагаемых добавок (структурирующих, водосвязывающих, порообразующих, эмульгирующих и др.), если нужно их механо-химическую активацию [8], подача наполнителей на башню с последующим смешением их с плавом или в узлы приготовления водных растворов порообразующей и эмульгирующей добавок; введение азотнокислотной вытяжки (АКВ) добавки [4, 6, 7] в донейтрализатор после аппарата ИТН; смешение с плавом аммиачной селитры наполнителя с мелкодисперсными добавками, повышающими качество гранул и получение суспензий (CAN, NP, NK, NCF-удобрений); введение эмульгирующей и порообразующей составляющих комплексной добавки для получения ПАС в плав АС; реконструкция системы диспергирования в гранбашне (замена на предложенные нами форсуночный (для агрегатов АС-72) и центробежный (для агрегатов АС-60 и АС-67) грануляторы суспензий [4, 9] в случае производства АС с наполнителями, и замена днища вибрационного гранулятора и отключение вибратора в случае производства ПАС [1]);

3. Реконструкция включает (новое строительство): приемные бункеры около башни; узлы транспорта и дозирования порошка в приемные бункеры; узел пневмотранспорта наполнителя и др. порошкообразных компонентов на гранбашню с одновременным подогревом; узел введения микродобавок.

Реконструируемые стадии и узлы: стадия диспергирования в башне (реконструкция напорной-смесительной емкости E-23 с установкой дозатора наполнителя и др. порошкообразных компонентов, бака смесителя, форсуночных центробежных грануляторов); узел растворения ретура и переработки слабых растворов; изменение схемы подпитки скрубберного цикла; реконструкция и замена оборудования системы КИП и А.

Предложено получать вышеназванные продукты «догранулированием» (fattening) [11] аммиачной селитры, получаемой в грануляционных башнях, порошкообразным (мелкодисперсным) наполнителем с использованием в качестве связующего 80-90%-ного раствора (или расплава) аммиачной селитры, модифицированного предложенными нами добавками (табл. 2).

Таблица 2

Сопоставление параметров качества гранул NH4NO3 с предлагаемыми модификаторами и лучшими промышленными образцами (числитель, среда гранулирования - воздух, знаменатель – гексан) *Table 2.* The comparison of the parameters of pellets's quality of NH4NO3 with the modifiers proposed and the best industrial samples (the numerator - environment of granulation is air, the denominator is hexane)

п.	Состав гранул	Прочность, МПа	Доля гранул без усадочных каналов, %	Число термических циклов 20°С↔60°С	Слежива- емость, МПа	<u>Пористость</u> обьем усадки %
1	NH4NO3+0,5%(NH4)2SO4 [1, 3, 4, 7]	$\frac{1,3}{2,2}$	$\frac{10}{50}$	$\frac{8}{42}$	$\frac{0,5}{0,3}$	<u>4,9/3,0</u> 8,1/6,7
2	NH4NO3+0,15% (NH4)2SO4+0,33% P2O5 [1, 3, 4, 7]	$\frac{1,6}{2,3}$	$\frac{20}{68}$	$\frac{112}{150}$	$\frac{0,22}{0,1}$	4,7/3,0 8,7/6,9
3	NH4NO3+0,35%MgO (ΓΟCT2-85)	$\frac{1,8}{2,6}$	$\frac{15}{25}$	$\frac{25}{60}$	<u>0,35</u> 0,15	<u>6,1/5,2</u> 9,8/7,0
4	NH ₄ NO ₃ + Пермален 34 (США) [9]	1,6	2	150	0,25	10,6/6,0
5	«Нукло-продукт» (США) [9]	2,4	30	70	0,2	7,4/7,
6	$NH_4NO_3+2\%Mg(NO_3)_2+0,2\%$ Fe ₂ (SO ₄) ₃ [7, 8]	<u>3,94</u> 4,25	<u>60</u> 86	$\frac{110}{150}$	$\frac{0.15}{0.8}$	<u>6,8/5,9</u> 8,5/7,2
7	$\frac{\text{NH}_{4}\text{NO}_{3}+0,5\%\text{H}_{3}\text{BO}_{3}+0,1\%(\text{NH}_{4})_{2}\text{SO}_{4}+}{+0,1\%\text{Fe}_{2}(\text{SO}_{4})_{3}\text{[7, 8]}}$	$\frac{2,1}{2,8}$	$\frac{53}{62}$	$\frac{150}{250}$	$\frac{0,15}{0,09}$	<u>9,5/6,5</u> 10/8,1
8	NH ₄ NO ₃ +5%(NH ₄) ₂ SO ₄ [7, 9]	3,02	85	110	0	6,0/4,8

Проведенные в МИТХТ работы показали, что по предложенной технологии при пониженных температурах ~50° по технологически простой и безопасной схеме удается получать продукт, удовлетворяющий требованиям Комиссии ЕС и имеющий статическую прочность гранул не менее 38 Н/гранулу (табл. 3).

При производстве CAN практически исключается конверсия Ca, Mg содержащего наполнителя. Проводились опытно-промышленные испытания процесса на установке, состоящей из 4-х тарельчатых грануляторов диметром 2 м производительностью ~10 т/ч продукта.

Кроме того, нами был проведен расчет суммарного экономического эффекта, который показал, что при получении путем «догранулирования» известково-аммиачной селитры, по качеству превосходящей требования ЕС, эффект составляет 12-13 тыс. руб/т (табл. 4), а также приведены ориентировочные оценочные значения экономического эффекта от использования предлагаемой технологии [6, 8, 11].

Таблица 3 Характеристика продукта, получаемого по технологии fattening

Table 3. Product parameter obtained on fattening technology

Технические характеристики	Норма
Суммарная массовая доля нитратного и ам-	27
монииного азота в сухом веществе, % масс.	
Массовая доля воды, % масс., не более	1-2
Массовая доля солей Са и Мд в пересчете	20
на СаСО ₃ , % масс., не более	20
Гранулометрический состав, %:	08
фракция 3-5 мм, не менее	98
Рассыпчатость, %	100
Статическая прочность гранул, Н/гранулу,	20
не менее	38

Таблица 4

Эффект от применения гранулированных азотсодержащих минеральных удобрений повышенного качества на основе аммиачной селитры, полученных с использованием предложенной нами технологии догранулирования «fattening»

	-	-	
<i>Table 4</i> . The effect from application	of nitrogen-containing granu	ılar fertilizers of higher qualit	y based on ammoni-
um nitrate, obtained with u	using the technology of post g	granulation proposed by us («	fattening»)

					F F F	(
Nº	Основные характеристики продукта	Стоимость руб/т	Ориентировочная сто- имость потерь при транспортировке и хранении, руб/т	Ориентировочная сто- имость удобрения, внесенного на 1 Га при расходе 0,3 т/Га, руб/Га	Ориентировочный прирост урожайности при внесении удобре- ний % / (руб/Га)	Выгода от применения удобрений повышенно- го качества, тыс. руб.	Суммарный экономи- ческий эффект по срав- нению с п.1, тыс. руб/т
1	Статическая прочность осн. фракции (2-3 мм) 10 Н/гранулу	8634	173	2590	-	-	-
2	Произведенный нами про- дукт, удовлетворяющий тре- бованиям Еврокомиссии от 2002 г. Статическая проч- ность 26 Н/гранулу (осн. фракция 3-4 мм)	9066	91	2720	12/2400	8	9-10
3	Статистическая прочность укрупненных гранул для внутрипочвенного внесения 36 Н/гранул (осн. фракция 4-5 мм)	9066	73	2720	20/4000	13,3	15-16
4	Известково-аммиачная се- литра (CAN), получаемая окатыванием. Статическая прочность 38 Н/гранулу (осн. фракция 3-4 мм)	8202	57	2461	15/3000	10	16-17

выводы

1. Показана взаимовлияющая динамика роста требований к качеству гранул с развитием

агрохимических технологий с одной стороны и совершенствованием техники гранулообразования из расплавов.

2. Показано влияние модифицирующих добавок на показатели качества приллированной аммиачной селитры, как наиболее легко промышленно реализуемого способа их повышения, что иллюстрируется динамикой показателей ГОСТов (ГОСТ 2-75, ГОСТ 2-85, ГОСТ 2-2013).

3. Учитывая, что эффект воздействия добавок на улучшение показателей качества приллированных гранул ограничен, а строить новые производства азотсодержащих минеральных удобрений методом гранулирования затратно, предло-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Иванов М.Е.** Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности. М.: Химия. 1990. 288 с.
- 2. Олевский В.М. Технология аммиачной селитры. М.: Химия. 1978. 312 с.
- 3. **Казакова Е.А.** Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. М.: Химия. 1980. 289 с.
- 4. Чернышов А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. М.: Инфохим. 2009. 544 с.
- 5. Классен П.В., Гришаев И.Г. Шомин И.П. Гранулирование. М.: Химия. 1991. 240 с.
- 6. Таран Ю.А., Таран А.В. // Хим. пром-сть сегодня. 2015. Вып. 1. С. 5–18.
- 7. Олевский В. М., Гельперин Н.И., Иванов М.Е. // Хим. пром-сть. 1987. № 11. С. 676–682.
- Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем. Дис. ... к.т.н. М.: Московская гос. академия тонкой химической технологии. 2011. 254 с.
- 9. **Таран А.Л., Долгалёв Е.В., Таран Ю.А.** // Хим. промсть сегодня. 2008. № 3. С. 45–48.
- 10. Гельперин Н.И., Таран А.Л. // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 2. С. 308–312.
- 11. Таран А.Л., Таран А.В., Таран Ю.А. Патент РФ 2407721. 2010.
- 12. Иванов М.Е., Беркович А.Ш., Иванов А.Б. Патент РФ 1137631. 1990.

жена технология «fattening». Она позволяет с минимальными затратами дооснастить действующую гранбашню блоком догранулирования.

4. Эта технология пригодна для выпуска аммиачной селитры с различными (ASN, ACN, NP, NK и др.) наполнителями.

Данные результаты были получены по научно-исследовательской работе № 2065 в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации №2014/114.

REFERENCES

- 1. **Ivanov M.E.** Production of ammonium nitrate in aggregates with large unit capacity. M.: Khimiya. 1990. 288 p. (in Russian).
- 2. **Olevskiy V.M.** Technology of ammonium nitrate. M.: Khimiya. 1978. 312 p. (in Russian).
- 3. **Kazakova E.A.** The granulation and cooling of nitrogen fertilizer. M.: Khimiya. 1980. 289 p. (in Russian).
- 4. **Chernyshov A.K., Levin B.V, Tugolukov A.V.** The ammonium nitrate: properties, production, application. M.: Infokhim. 2009. 544 p. (in Russian).
- 5. Klassen P.V., Grishaev I.G., Shomin I.P. The granulation. M.: Khimiya. 1991. 240 p. (in Russian).
- Taran Yu.A., Taran A.V. // Khimicheskaya promyshlennost segodnya. 2015. N 1. P. 5-18 (in Russian).
- 7. Olevskiy V.M., Gelperin N.I., Ivanov M.E. // Khimicheskaya promyshlennost. 1987. N 11. P. 676-682 (in Russian).
- Taran Yu.A. Development and analysis of melt granulation processes, using environmentally friendly energysaving schemes. Dissertation for candidate degree on technical sciences. M.: MS Academy of Fine Chemical Technology. 2011. 254 p. (in Russian).
- 9. Taran A.L., Dolgalev E.V., Taran Yu.A. // Khim. promyshlennost segodnya. 2008. N 3. P. 45-48 (in Russian).
- Gelperin N.I., Taran A.L. // Teoret. Osnovy Khim. Tekhnol. 1992. V. 26. N 2. P. 308-312 (in Russian).
- 11. **Taran A.L., Taran A.V., Taran Yu.V.** RF Patent 2407721. 2010. (in Russian).
- 12. **Ivanov M.E., Berkhovich A.Sh., Ivanov A.B.** RF Patent 1137631. 1990. (in Russian).

Поступила в редакцию 10.11.2015 г. Принята к опубликованию 19.03.2016 г.

Д.А. Филимонов, Т.Ф. Юдина, И.В. Братков, Н.А. Леонтьев, Т.В. Ершова

Дмитрий Александрович Филимонов()

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 Е-mail: daf81@mail.ru(🖂)

Татьяна Федоровна Юдина, Илья Викторович Братков, Николай Александрович Леонтьев, Татьяна Вениаминовна Ершова

Кафедра технологии электрохимических производств, Ивановский государственный химикотехнологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: yudina@isuct.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ И ОКИСЛЕННЫХ ГРАФИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Представлены данные по исследованию электрохимических свойств (редокспотенциал, эффективное число электронов, потенциал полуволны, плотность тока) окисленного (ОГ) и терморасширенного (ТРГ) графитов, модифицированных солями металлов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) в щелочной среде.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, терморасширенный графит, окисленный графит, щелочная среда

D.A. Filimonov, T.F. Yudina, I.V. Bratkov, N.A. Leontiev, T.V. Ershova

Dmitry A. Filimonov

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: daf81@mail.ru

Tatyana F. Yudina, Ilya V. Bratkov, Nikolai, A. Leontiev Tatiana V. Ershova

Department of Electrochemical Engineering, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: yudina@isuct.ru

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THERMALLY EXPANDED GRAPHITES AND OXIDIZED GRAPHITES MODIFIED WITH TRANSITION METAL SALTS

The data were presented on study by electrochemical properties (the redox potential, the effective number of electrons, half-wave potential, current density) of thermally expanded graphite and oxidized graphite modified with metal salts (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) in alkaline environment.

Key words: cyclic voltammetry, thermally expanded graphite, oxidized graphite, alkaline environment

Последние достижения в химии углерода создали основу для развития ряда современных наукоемких технологий: производство углеродных наноматериалов, различных интеркалированных соединений графита (ИСГ), многочисленных углеродсодержащих материалов с заданной структурой и свойствами. Ряд ИСГ с кислотами и солями используются для получения терморасширенного графита, представляющего собой углеродные пеноструктуры, которые довольно широко применяются для изготовления низкоплотных углеродных материалов и изделий.

В современной промышленности особо востребованными являются материалы с широким спектром возможностей. Разработка новых углеродных материалов с регулируемыми свойствами,

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ том 59 вып. 3

несомненно, расширяет область применения как окисленного, так и терморасширенного графита [1].

Существуют реальные возможности модифицировать графиты путем химической обработки (введением в межслоевые пространства решетки графита интеркалатов), а так же внедрением химически восстановленных металлов в их состав с целью получения и регулирования новых свойств [2].

Модифицированные ионами металлов графиты позволяют создать новые конструкционные материалы, в которых сохранены свойства, присущие графиту, и добавлены новые, присущие металлам. Кроме того, модифицирование представляет интерес как метод получения композитных материалов нанографит-нанометалл. Поэтому исследование влияния различных факторов на получение модифицированных металлами окисленных и терморасширенных графитов актуально как в теоретическом, так и в практическом плане [1].

Новые углеродные материалы нашли свое применение в химических источниках тока (ХИТ) в виде катализаторов [3-4]. Наиболее активными и стабильными являются катализаторы на основе благородных металлов, однако высокая их стоимость заставляет искать альтернативную замену. Углеродные материалы, такие как окисленный и терморасширенный графит, удовлетворяют таким требованиям, как высокая электропроводность, достаточная химическая и электрохимическая стабильность, высокоразвитая поверхность и дешевизна [5].

В данной работе представлены результаты исследований электрохимических свойств окисленных и терморасширенных графитов, модифицированных солями переходных металлов с использованием метода циклической вольтамперометрии в щелочном растворе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Работа выполнена на кафедрах Технологии электрохимических производств и аналитической химии ФГОУ ВО «ИГХТУ». Образцы ОГ и ТРГ получены по методике, описанной в [6-7], электрохимические исследования выполнены аналогично [8-9].

Модификацию углеродного носителя – окисленного графита (ОГ) осуществляли солями металлов – нитратами Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ [2]. В дальнейшем для идентификации электродов используем соответственно обозначения: ОГ; нитраты – ОГ_{Fe}, ОГ_{Co}, ОГ_{Cu}, ОГ_{Zn}, ОГ_{Ni}.

Значения $E_{red/ox}$, полученные в ходе работы, позволяют дать оценку окислительной и восстановительной способности электрода по иону

металла и по кислородсодержащим группам. Расчет эффективного числа электронов (*n*) осуществлялся по формуле [10]:

$$i = 4$$
RT tg α /FQ,

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, K, tg α – тангенс угла наклона кривой, построенной в координатах I^{*} (мA) – V(мB/c), I^{*} – ток в области максимума наблюдаемого процесса, F – число Фарадея, 96500, Q – количество электричества, Kл.

С целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода (2-х или 4-х электронный), с использованием уравнения Рэндлса – Шевчика [11, 12] выполнен расчет количества электронов (n) для вольтамперных кривых, полученных при различных скоростях сканирования и введении в раствор электролита молекулярного кислорода:

$I_p = 272n^{3/2}SC_A D_A^{1/2} V^{1/2}$

где i_p – максимальный ток (ток пика), (A); S – поверхность электрода, (см²);C_A – растворимость вещества A, (моль/л); D_A –коэффициент диффузии, (см²/с); V – скорость сканирования, (B/с).

В расчетах были использованы следующие значения параметров, входящих в уравнение: S = =0,64 см²; $C_{(O2)} = 1,34 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot \pi^{-1}$; $D_{(O2)} = =2,601 \cdot 10^{-5}$ см²·c⁻¹.

В дальнейшем потенциалы приведены относительно насыщенного хлоридсеребрянного электрода. Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышает 3%. Фиксация потенциалов максимумов для наблюдаемых процессов осуществлялась с точностью ±0,01 В с использованием компьютера.

I,Е-кривые были построены в интервале потенциалов +0,5 – -1,5 В последовательно в атмосфере аргона (99.99%) и кислорода при различных скоростях изменения потенциала (V) (от 5 до 100 мВ/с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены I,Е-кривые для электродов, содержавших в активной массе ОГ и ОГ, модифицированный ионами Fe²⁺. Опыт проводился в 1М растворе КОН в атмосфере аргона и кислорода (предельное насыщение).

Для электрода, содержащего ОГ_{Fe} в атмосфере аргона на I-Е кривых (рис. 2, кр. 1) наблюдается ряд катодных и анодных максимумов. Используя сравнение данных модифицированных окисленных графитов и чистого ОГ, а также используя литературные источники [11-12], была проведена идентификация наблюдаемых электронных переходов и соотнесение катодных и анодных максимумов к процессам превращения иона металла и кислородсодержащих поверхностных групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных и эфирных и д.р.) – процесс I.



Рис. 1. І,Е-кривые для электродов с ОГ в активной массе. 1 - в атмосфере аргона (полная отдувка O_2); 2 – в атмосфере кислорода (предельное насыщение). 30 циклов. V = 20 мB/с Fig. 1. I, E-curves for electrodes with oxidized graphite in an

active mass in different gases. 1 - argon (no O_2); 2 - in an oxygen atmosphere (saturation limit). 30 cycles. V = 20 mV/s



Рис. 2. I,Е-кривые для электродов ОГ с Fe²⁺ в активной массе. 1 - в атмосфере аргона (полная отдувка О₂); 2 – в атмосфере кислорода (предельное насыщение). 30 циклов. V = 20 мB/c

Fig. 2. I, E-curves for the oxidized graphite electrodes with Fe^{2+} in the active mass. 1 - argon (no O₂); 2 - in an oxygen atmosphere (saturation limit). 30 cycles. V = 20 mV/s

Модифицирование ОГ солями переходных металлов приводит к изменению хода I-E-кривых – в области потенциалов от 0,0 до -0,6 В наблюдается образование максимумов (на катодном и анодном ходе I-E-кривой), связанных с электровосстановлением (электроокислением) ионов металлов.

Характерной особенностью зависимостей тока от потенциала при введении кислорода в электролит является значительное увеличение то-

ка в области потенциалов от -0,1 до -0,6 и от -0,7 до -1,0 В на катодной части кривой. Это обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода по уравнениям:

$$O_2 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow HO_2^- + OH$$

 $HO^{-}_{2} + H_{2}O + 2e^{-} \leftrightarrow 3OH^{-}$.

Электронный переход восстановления молекулярного кислорода в большинстве случаев перекрывает переход по иону металла, что проявляется в увеличении ширины катодных максимумов.

Для оценки электрокаталитического эффекта может быть использована не только плотность тока максимума – j_p , но и потенциал полуволны восстановления молекулярного кислорода – $E_{1/2}^{0_2}$ [13].

Полученные электрохимические параметры сведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Электрохимические параметры окислительновосстановительных превращений для электрода с различными ОГ

 Table 1. Electrochemical parameters of redox reactions

 for the electrode with different OG

Энектрон	Процесс М ²⁺ ↔М ¹⁺	Про- цесс І	j _p ,	n	E _{1/2} (O ₂),
электрод	Ered/ox, B	E _{red/ox} , B	мА/см ²	11	В
OΓ _{Fe}	-0,42	-0,86	1,56	3,7	-0,27
ΟΓ _{Co}	-0,35	-0,95	1,46	3,5	-0,28
$O\Gamma_{Ni}$	-0,34	-0,98	1,41	3,4	-0,29
ОГ	-	-0,84	1,25	3,0	-0,30
$O\Gamma_{Cu}$	-0,25	-0,98	1,24	3,0	-0,31
OΓ _{Zn}	-	-0,98	1,09	2,6	-0,36
УТЭ[8, 9, 13, 14]	-	-	0,07	2,0	-0,32

Таблица 2

Электрохимические параметры окислительновосстановительных превращений для электрода с различными ТРГ

 Table 2. Electrochemical parameters of redox reactions for the electrode with different TEG

Электрод	Процесс $M^{2+} \leftrightarrow M^{1+}$ $E_{red/ox}, B$	j _p , мА/см ²	n	E _{1/2} (O ₂), B
TPΓ _{Fe}	-0.44	1,05	2.6	-0.27
TPΓ _{Co}	-0.34	0,99	2.4	-0.28
TPΓ _{Ni}	-0.34	0,93	2.3	-0.29
ТРГ	-	0,91	2.2	-0.30
TPΓ _{Cu}	-0.26	0,87	2.1	-0.32
TPΓ _{Zn}	-	0,76	1.9	-0.36
УТЭ [8, 9, 13, 14]	-	0.07	2.0	-0.32

Таким образом, проведено исследование электрохимических свойств окисленного и терморасширенного графитов в щелочной среде. Полученные результаты свидетельствуют о специфике электрохимического поведения ОГ в щелочном растворе по сравнению с ранее изученными углеродными носителями – углеродом техническим элементным (УТЭ) (ПМ-50 ГОСТ 7885-86 и ТУ-14-7-24-80) [8, 9, 13, 14]. Установлено, что модификация ОГ и ТРГ солями металлов подгруппы железа позволяет увеличить их электрокаталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода в щелочной среде (сдвиг

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Уббелоде А.Р.** Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир. 1965. 256 с.
- Юдина Т.Ф., Скурихин А.А., Ершова Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 81-83.
- 3. Дядин Ю.А. // Сорос. образоват. журн. 2000. Т. 6. № 10. С. 43-49.
- 4. **Попова О.В., Попова С.С., Ольшанская Л.Н.** // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 5. С. 751–756.
- 5. **Тарасевич М.Р.** Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.
- 6. Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В., Смирнов Н.Н., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 11-13.
- Перспективы промышленного получения, модифицирования и использования природных графитов. – Исследования и разработки в области нанотехнологий - 2013. / Под ред. В.И. Светцова. Иваново: Иван. гос. хим.технол. ун-т. 2013. С. 92-113.
- 8. Филимонов Д.А., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Базанов М.И., Ершова Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 109-112.
- Филимонов Д.А., Базанов М.И., Юдина Т.Ф, Ершова Т.В., Щенников Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 10-13.
- 10. **Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Богдановская В.А.** Электрохимия порфиринов. М.: Наука. 1991. 312 с.
- Майрановский В.Г. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1987. 127-181 с.
- Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. / Под. ред. Б.Я. Каплана. М.: Мир. 1974. 552 с.
- 13. Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б. // Электрохимия. 2012. Т. 48. Вып. 9. С. 905-910.
- 14. Филимонов Д.А., Турчанинова И.В., Базанов М.И., Ефимова С.В., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 45-49

потенциала полуволны до 26мВ). Модификация солями меди и цинка приводит к снижению электрокаталитической активности по сравнению с немодифицированными графитами. Наиболее перспективными для дальнейших исследований являются ТРГ_{Fe} и ОГ_{Fe}, которые могут быть использованы в качестве катодных материалов для электродов с кислородной (воздушной) деполяризацией.

REFERENCES

- 1. **Ubbelohde A.R.** Graphite and its crystalline compounds. M.: Mir. 1960. 256 p.
- Yudina T.F., Skurikhin A.A., Ershova T.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 81-83 (in Russian).
- Dyadin Yu.A. // Soros Educational Journal. 2000. V. 6. N 10. P. 43-49 (in Russian).
- 4. **Popova O.V., Popova S.S., Ol'shanskaya L.N.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 2008. V. 81. N 5. P. 751-756 (in Russian).
- 5. **Tarasevich M.R.** Electrochemistry of carbon materials. M.: Nauka. 1984. 253 p. (in Russian).
- Yudina T.F., Bratkov I.V., Ershova T.V., Smirnov N.N., Beyilina N.Yu., Mayanov E.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 5. P. 11-13 (in Russian).
- Prospects of industrial production, modification and use of natural graphite. - Research and development in the field of nanotechnology 2013 / Ed. by V.I. Svettsov. Ivanovo: ISUCT. 2013. P. 92-113 (in Russian).
- Filimonov D.A., Yudina T.F., Bratkov I.V. Bazanov M.I., Ershova T.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 109-112 (in Russian).
- Filimonov D.A., Bazanov M.I., Yudina T.F., Ershova T.V., Shchennikov D.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 4. P. 10-13 (in Russian).
- Tarasevich M.R., Radyushkina K.A., Bogdanovskaya V.A. Electrochemistry of porphyrins. M.: Nauka. 1991. 312 p. (in Russian).
- Maiyranovskiy V.G. Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Applications. / Ed. by N.S. Enikolopyan. M.: Nauka. 1987. 127-181 p (in Russian).
- 12. **Galus Z.** Theoretical bases of electrochemical analysis. Ed. by B.YA. Kaplan. M.: Mir. 1971. 390 p.
- 13. **Bazanov M.I., Berezina N.M., Karimov D.R., Berezin D.B.** // Electrokhimiya. 2012. V. 48. N 9. P. 905–910 (in Russian).
- 14. Filimonov D.A., Turchaninova I.V., Bazanov M.I., Efimova S.V., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 45-49 (in Russian).

Поступила в редакцию 17.12.2015 г. Принята к опубликованию 09.03.2016 г.

Р.М. Гусейнов, Х.М. Махмудов, Р.А. Раджабов, З.Н. Бахмудкадиева, З.А. Зайнутдинова

Ризван Меджидович Гусейнов (🖾), Зумруд Нухкадиевна Бахмудкадиева, Зарипат Арсланалиевна Зайнутдинова

Кафедра химии, Дагестанский государственный педагогический университет, ул. М. Ярагского, 57, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367003 E-mail: rizvanguseynov@mail.ru(🖂)

Хейрулла Магомедович Махмудов

Кафедра теоретических основ и технологии начального математического образования, Дагестанский государственный педагогический университет, ул. М. Ярагского, 57, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367003

Раджаб Абдулганиевич Раджабов (🖾)

Кафедра информационных технологий, Дагестанский государственный педагогический университет, ул. М. Ярагского, 57, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367003 E-mail: radjab67@mail.ru(🖂)

ПОВЕДЕНИЕ ГРАНИЦЫ БЛОКИРОВАННЫЙ (ИНЕРТНЫЙ) ЭЛЕКТРОД – ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ В ГАЛЬВАНОГАРМОНИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ЗАРЯЖЕНИЯ. СЛУЧАЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ ДИФФУЗИИ И АДСОРБЦИИ – ДЕСОРБЦИИ ДВУХ РАЗНЫХ СОРТОВ ЧАСТИЦ

Исследовано электрохимическое поведение ячейки с границей блокирующий (инертный) электрод – твердый электролит в гальваногармоническом режиме заряжения. Показана возможность применения более простого и наглядного метода вычисления и разделения импеданса электрохимических систем на активную и реактивную составляющие. В качестве эквивалентной электрической схемы исследуемой ячейки применяется модель Джекобсона и Веста, справедливая для относительно больших времен заряжения. Путем графических построений зависимостей активной и реактивной составляющих электродного импеданса от частоты переменного тока оценены значения параметров исследуемой эквивалентной электрической схемы.

Ключевые слова: операционный импеданс; твердый электролит; эквивалентная электрическая схема; блокирующий электрод

R.M. Guseynov, H.M. Makhmudov, R.A. Radzhabov, Z.N. Bakhnudkadieva, Z.A. Zaiynutdinova

Rizvan M. Guseynov (🖾) Chemistry Department, Dagestan State Pedagogical University, Yaragskogo str., 57, Makhachkala, Republic of Gagestan, Russia, 367003 E-mail: rizvanguseynov@mail.ru (🖾)

Kheiyrulla M. Makhmudov

Department of Theoretical Bases and Technology of Elementary Mathematical Education, Dagestan State Pedagogical University, Yaragskogo str., 57, Makhachkala, Republic of Gagestan, Russia, 367003

Radzhab A. Radzhabov (🖾)

Deparment of Information Technology, Dagestan State Pedagogical University, Yaragskogo str., 57, Makhachkala, Republic of Gagestan, Russia, 367003 E-mail: radjab67@mail.ru (🖂)

Zumrud N. Bakhmudkadieva, Zaripat A. Zaynutdinova

Chemistry Department, Dagestan State Pedagogical University, Yaragskogo str., 57, Makhachkala, Republic of Gagestan, Russia, 367003

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ том 59 вып. 3

BEHAVIOR OF BLOCKING (INERT) ELECTRODE / SOLID ELECTROLYTE INTERFACE IN GALVANOGARMONIC CHARGING MODE. CASE OF DECELERATED DIFFUSION AND ADSORPTION –DESORPTION OF TWO DIFFERENT KINDS OF PARTICLES

Electrochemical behavior of a cell with an interface of blocking electrode /solid electrolyte was studied in galvanogarmonic mode of charge. The possibility of application of simple and more graphic calculation technique and separation of electrochemical impedance schemes into active and reactive constituents was shown. The Jacobsen-West diffusion model was used as an equivalent electric circuit, which is valid for relatively large times or low AC frequencies. The plotting of dependences of active and reactive impedance components on AC frequency was used in order to estimate the values of parameters for studied equivalent electric circuits.

Keywords: operational impedance, solid electrolyte, equivalent electric circuit, blocking electrode

введение

Поведение рассматриваемой в настоящей работе границы в гальваногармоническом режиме в случае замедленной диффузии и адсорбции десорбции одного сорта частиц, а именно дефектов жесткой части решетки твердого электролита (например, ионов йода I⁻ в твердом электролите Ag₄RbI₅), было рассмотрено нами ранее в работе [1]. Однако почти во всех твердых электролитах, синтезированных на основе йодида серебра AgI, присутствуют помимо дефектов жесткой подрешетки также и молекулярный йод I2 вследствие возможного частичного разложения твердого электролита. Поэтому в настоящей работе нами предпринята попытка рассмотрения случая замедленной диффузии и адсорбции – десорбции двух разных сортов электрохимически активных частиц. При этом в качестве эквивалентной электрической схемы ячейки, содержащей границу блокирующий электрод – твердый электролит, нами применяется диффузионная модель Джекобсона и Веста [2], справедливая для относительно «малых» частот переменного тока или относительно «больших» времен заряжения.

Под относительно «большими» или «малыми» временами следует понимать характерные времена, отвечающие рассматриваемой эквивалентной электрической схеме и определяющиеся значениями параметров суммарного сопротивления R и суммарной емкости С условной RCячейки и вычисляемой по соотношению t = RC. Произведенный нами специальный расчет параметров эквивалентной электрической модели Джекобсона и Веста приводит к величине постоянной ячейки RC, равной 37 мкс. Следовательно, нижняя граница относительно «больших» времен начинается с 37 мкс. Поскольку частота является обратным аналогом времени, то верхний предел частот переменного тока, при котором эквивалентная электрическая схема рассматриваемой ячейки может функционировать нормально, составляет 28 кГц.

Как и ранее [1], в настоящей работе для вычисления и разделения импеданса на активную и реактивную составляющие применяется не классический метод комплексных амплитуд, а метод, основанный на результатах теории линейных электрических цепей переменного тока [3].

Настоящая работа является продолжением проведенных ранее [4-6] исследований блокирующего (инертного) электрода в различных режимах его заряжения на границе с твердым электролитом. Подобные исследования, в том числе и результаты настоящей работы, позволяют предположить механизм кинетических явлений, протекающих в реальных электрохимических системах, таких как хемотронные приборы, а в конечном итоге способствуют повышению эффективности работы электрохимических приборов, функционирующих на основе твердых электролитов и работающих в различных режимах их эксплуатации. В этом заключается актуальность и цель подобных исследований.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Согласно Джекобсону и Весту [2], диффузионный импеданс Варбурга может быть смоделирован последовательным соединением активного сопротивления *R* и емкости С. Поэтому эквивалентная электрическая схема ячейки, включающей границу блокирующий электрод – твердый электролит, в случае замедленной диффузии и адсорбции – десорбции двух разных сортов электрохимически активных частиц может быть представлена в виде схемы (рис. 1).

Вычисленный нами операционный импеданс ячейки, изображенной на рис. 1, может быть представлен в виде выражения (1)

$$Z(p) = R_{3} + \frac{p^{2}k + pn + d}{p(p^{2}a + pb + c)},$$

$$a = C_{1}(R_{2} + R_{\Gamma 2})C_{2}C_{\Gamma 2}(R_{3} + R_{\Gamma 3})C_{3}C_{\Gamma 3};$$
(1)

где

$$\begin{split} b &= C_1 (R_2 + R_{\Gamma 2}) C_2 C_{\Gamma 2} (C_{\Gamma 3} + C_3) + \\ &+ C_1 (C_{\Gamma 2} + C_2) (R_3 + R_{\Gamma 3}) C_3 C_{\Gamma 3} + \\ &+ C_2 C_{\Gamma 2} (R_3 + R_{\Gamma 3}) C_3 C_{\Gamma 3} + C_3 C_{\Gamma 3} (R_2 + R_{\Gamma 2}) C_2 C_{\Gamma 2}; \\ c &= C_1 (C_{\Gamma 2} + C_2) (C_{\Gamma 3} + C_3) + C_2 C_{\Gamma 2} (C_{\Gamma 3} + C_3) + \\ &+ C_3 C_{\Gamma 3} (C_{\Gamma 2} + C_2); \\ k &= (R_2 + R_{\Gamma 2}) C_2 C_{\Gamma 2} (R_3 + R_{\Gamma 3}) C_3 C_{\Gamma 3}; \\ n &= (R_2 + R_{\Gamma 2}) C_2 C_{\Gamma 2} (C_{\Gamma 3} + C_3) + \\ &+ (C_{\Gamma 2} + C_2) (R_3 + R_{\Gamma 3}) C_3 C_{\Gamma 3}; \\ d &= (C_{\Gamma 2} + C_2) (C_{\Gamma 3} + C_3); \end{split}$$

Если разделить все члены как числителя, так и знаменателя в дробной части уравнения (1) на множитель a, то выражение для операционного импеданса принимает вид

$$Z(p) = R_{\mathfrak{I}} + \frac{p^2 k' + pn' + d'}{p(p^2 + pb' + c')}$$
(1a)

где

$$k' = k/a; n' = n/a; d' = d/a; b' = b/a; c' = c/a.$$



Рис.1. Эквивалентная электрическая схема ячейки с границей блокирующий электрод – твердый электролит в случае относительно «малых» частот переменного тока или относительно «больших» времен заряжения и замедленной диффузии и

адсорбции – десорбции двух разных сортов частиц. С₁– емкость адсорбции – десорбции, обусловленная основными ионами твердого электролита (ионами проводимости, например, ионами серебра Ag⁺ в твердом электролите Ag₄RbI₃); R₂ и C₂, R₃ и C₃ – соответственно сопротивление и емкость адсорбции-десорбции электрохимически активных частиц 1-го и 2-го сортов; R_{r2} и C_{r2}, R_{r3} и C_{r3} – сопротивление и емкость, обусловленные геометрией электродов (в случае сферического или цилиндрического типа) для частиц 1-го и 2-го сортов соответственно; R_3 – сопротивление твердого электролита Fig.1. Equivalent electric circuit of a cell with the blocked electrode – solid electrolyte int erface in the case of relatively low AC friqiency or high times of charging and slow diffusion and ad-

sorption – desorption of two different kinds of particles. C₁– capacity of adsorption-desorption due to the main ions of solid electrolyte (conductivity ions, for example, Ag⁺ ions in Ag₄RbI₃ solid electrolyte); R₂ and C₂, R₃ and C₃ - resistance and capacity of adsorption-desorption of electro chemically active species of 1 and 2 kinds, respectively; R_{r2} and C_{r2}, R_{r3} and C_{r3} – resistance and capacity due to geometry of electrodes (in the case of spherical and cylindrical type) for spcies of the 1 and 2 kinds, respectively; R_3 – resistence of solid electrolyte

Квадратный трехчлен $p^2 + pb' + c'$ может быть представлен в виде произведения

$$p^2 + pb' + c' = (p - m_1)(p - m_2),$$
 (2)

где m_1 и m_2 – корни (нули) квадратного трехчлена $p^2 + pb' + c' = 0$, которые равны

$$m_{1,2} = -\frac{b'}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{b'}{2}\right)^2 - c'};$$

С учетом того, что корни m_1 и m_2 имеют отрицательные значения, соотношение (2) можно переписать в виде

$$p^{2}+pb'+c' = (p+m_{1})(p+m_{2}),$$
 (3)

С учетом соотношения (3) уравнение (1) может быть разложено на сумму простейших дробей

$$Z(p) = R_{9} + \frac{d_{1}}{p} + \frac{d_{2}}{p+m_{1}} + \frac{d_{3}}{p+m_{2}}$$
(4)

Для нахождения значений пока неизвестных коэффициентов d_1 , d_2 и d_3 уравнение (4) необходимо привести к следующему виду

$$\frac{\frac{p^2k'+pn'+d'}{p(p^2+pb'+c')}}{\frac{p^2(d_1+d_2+d_3)+p(d_1m_2+d_1m_1+d_2m_2+d_3m_1)+d_1m_1m_2}{p(p+m_1)(p+m_2)}}$$
(4a)

Поскольку отрицательные значения m_1 и m_2 уже учтены в соотношениях (3) и (4), то при нахождении коэффициентов d_1 , d_2 и d_3 значения m_1 и m_2 по-видимому, можно брать без учета их отрицательности, т.е. абсолютные значения m_1 и m_2 .

Путем приравнивания множителей при одинаковых степенях *р* в числителях слева и справа в уравнении (4а) составим следующую систему уравнений

$$d_1 + d_2 + d_3 = k' \tag{5}$$

$$d_1m_2 + d_1m_1 + d_2m_2 + d_3m_1 = n'$$
 (6)

$$d_1 m_1 m_2 = d' \tag{7}$$

Согласно теореме Виета имеем следующие два соотношения:

$$m_1 + m_2 = -b, m_1 m_2 = c.$$
 (8)

Путем совместного решения системы уравнений (5) - (7) и с учетом соотношения (8) для коэффициентов d_1 , d_2 и d_3 получим следующие соотношения

$$d_1 = \frac{d'}{m_1 m_2} = \frac{d'}{c'} \tag{9}$$

$$d_2 = \frac{n' - m_1 k' - d_1 (m_1 - b')}{m_2 - m_1} \tag{10}$$

$$d_3 = k' - d_1 - d_2 \tag{11}$$

В гальваногармоническом режиме операционный ток через ячейку описывается уравнением:

$$i(p) = I_0 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2},\tag{12}$$

где I_0 – амплитуда синусоидального тока; ω – угловая частота.

Операционное напряжение на границе раздела фаз будет равно

$$E(p) = i(p)Z(p) \tag{13}$$

Подстановка в соотношение (13) значений тока I(p) и импеданса Z(p) приводит к следующему соотношению для операционного напряжения

$$E(p) = I_0 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \left[R_9 + \frac{d_1}{p} + \frac{d_2}{p + m_1} + \frac{d_3}{p + m_2} \right]$$
(14)
Для получения первообразной функции

E(*t*) необходимо осуществить почленный переход

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ том 59 вып. 3

выражения (14) в область оригиналов. Очевидно, что

$$R_{\mathfrak{I}}I_0 \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \to I_0 R_{\mathfrak{I}} \sin \omega t$$
 (15)

Остальные члены в выражении (14) могут быть преобразованы методом свертки функций [7], на основании чего можно написать следующие соотношения [8]

$$I_{0} \frac{\omega}{p^{2} + \omega^{2}} \cdot \frac{d_{1}}{p} \rightarrow \int_{0}^{t} I_{0} d_{1} \sin \omega \tau \, d\tau = -\frac{I_{0} d_{1}}{\omega} \cos \omega t; \quad (16)$$

$$I_{0} \frac{\omega}{p^{2} + \omega^{2}} \cdot \frac{d_{2}}{p + m_{1}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \int_{0}^{t \to \infty} I_{0} d_{2} \exp(-m_{1}\tau) \sin \omega (t - \tau) d\tau = \frac{I_{0} d_{2}}{m_{1}^{2} + \omega^{2}} \times$$

$$(m_{1} \sin \omega t - \omega \cos \omega t); \quad (17)$$

$$I_{0} \frac{\omega}{p^{2} + \omega^{2}} \cdot \frac{d_{3}}{p + m_{2}} \rightarrow \int_{0}^{t \to \infty} I_{0} d_{3} \exp(-m_{2}\tau) \sin \omega (t - -\tau) d\tau = \frac{I_{0} d_{3}}{m_{2}^{2} + \omega^{2}} (m_{2} \sin \omega t - \omega \cos \omega t). \quad (18)$$

С учетом соотношений (15)-(18) выражение для суммарного значения напряжения межфазной границы принимает вид

$$E(t) = R_3 I_0 \sin \omega t - \frac{I_0 d_1}{\omega} \cos \omega t + \frac{I_0 d_2}{m_1^2 + \omega^2} \times (m_1 \sin \omega t - \omega \cos \omega t) + \frac{I_0 d_3}{m_2^2 + \omega^2} (m_2 \sin \omega t - -\omega \cos \omega t) = E_0 \sin(\omega t - \theta),$$
(19)

где E_0 – амплитуда переменного напряжения; θ – угол сдвига фаз между током и напряжением [5]. Равенство (19) вытекает из теории линейных электрических цепей переменного тока [3], согласно которой при наложении на ячейку синусоидального тока напряжение в цепи в установившемся режиме также будет синусоидальным с той же угловой частотой ω . Соотношение (19) должно быть справедливо для любого момента времени t [3]. Полагая, в частности, $\omega t = 0$ и $\omega t = \pi/2$ и с учетом формулы приведения sin(90°- θ) = cos θ [9] из выражения (19) можно получить два следующих соотношения

$$\frac{I_0 d_1}{\omega} + \frac{I_0 d_2 \omega}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{I_0 d_3 \omega}{m_2^2 + \omega^2} = E_0 \sin \theta$$
(20)

$$R_{3}I_{0} + \frac{I_{0}d_{2}m_{1}}{m_{1}^{2} + \omega^{2}} + \frac{I_{0}d_{3}m_{2}}{m_{2}^{2} + \omega^{2}} = E_{0}\cos\theta$$
(21)

Согласно [3] любое синусоидальное напряжение формально можно разложить на две составляющие – активную и реактивную (рис. 2). Эти составляющие равны

$$E_{pea\kappa m} = E_0 \sin \theta;$$
$$E_{a\kappa m} = E_0 \cos \theta.$$

Если разделить соотношения (20) и (21) на величину тока I_0 , то можно переходить от треугольника напряжений к треугольнику импедансов, в котором реактивная $Z_{\text{реакт}}$ и активная $Z_{\text{акт}}$ составляющие импеданса равны

$$Z_{\text{peakt}} = \frac{d_1}{\omega} + \frac{d_2\omega}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3\omega}{m_2^2 + \omega^2}$$
(22)

$$Z_{\rm akt} = R_{\rm y} + \frac{d_2m_1}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3m_2}{m_2^2 + \omega^2} \tag{23}$$

Если разделить соотношение (22) на соотношение (23), то получим выражение для тангенса угла сдвига фаз электродного импеданса

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{Z_{peakm}}{Z_{akm}}.$$
 (24)

Для построения годографа импеданса блокирующего (инертного) электрода необходимо определить область частот переменного тока, соответствующую области относительно «больших» времен. Поскольку величина постоянной условной *RC*-ячейки, где *R* и *C* – соответственно суммарные значения активного сопротивления и емкости, составляет 37 мкс, то верхний предел частот переменного тока доходит до 27 кГц.



Рис. 2. Векторная диаграмма, показывающая связь между треугольником напряжений и треугольником сопротивлений [3] Fig. 2. The vector diagram which shows a connection between triangular of voltage and resistance triangular [3]



Рис. 3. Годограф импеданса блокирующего (инертного) электрода в случае замедленной диффузии и адсорбции – десорбции двух разных сортов частиц. Цифры около точек – значения угловой частоты в Гц

Fig. 3. The impedance hodograph of the blocked (inert) electrode in the case of slow diffusion and adsorption-desorption of two different kinds of particles

На рис. 3 представлен годограф импеданса блокирующего электрода, построенный при следующих значениях удельных параметров, входящих в уравнения (22) и (23):

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 3

 $d_1 = 53,84 \cdot 10^3 \, \Phi^{-1}; d_2 = -2,146 \cdot 10^3 \, \Phi^{-1};$ $d_3 = -51,69 \cdot 10^3 \, \Phi^{-1}; m_1 = 2,32 \cdot 10^3 \, \text{c}^{-1}; m_2 = 60,08 \cdot 10^3 \, \text{c}^{-1};$ $R_3 = 4 \, \text{OM}; C_1 = 2 \cdot 10^{-6} \, \Phi/\text{cM}^2; C_2 = 40 \cdot 10^{-6} \, \Phi/\text{cM}^2;$ $R_2 = 0,08 \, \text{OM} \cdot \text{cM}^2; S_{3\pi} = 1 \, \text{cM}^2; R_{r2} = 2 \, \text{OM} \cdot \text{cM}^2;$ $C_{r2} = 10 \cdot 10^{-6} \, \Phi/\text{cM}^2; C_{r3} = 15 \cdot 10^{-6} \, \Phi/\text{cM}^2; R_{r3} = 30 \, \text{OM} \cdot \text{cM}^2;$ $R_3 = 20 \, \text{OM} \cdot \text{cM}^2; C_3 = 20 \cdot 10^{-6} \, \Phi/\text{cM}^2.$

Приведенные здесь значения параметров близки к таковым, полученным экспериментальным путем в работах Укше Е.А. и Букун Н.Г. [10].

Из рис. З видно, что угол наклона годографа импеданса к оси активных сопротивлений с увеличением частоты уменьшается, что наглядно видно также из рис. 4. При уменьшении частоты переменного тока угол сдвига фаз электродного импеданса стремится к 90 °.



Рис. 4. Частотная зависимость угла сдвига фаз импеданса блокирующего электрода в твердом электролите, построенная в соответствии с моделью Джекобсона и Веста Fig. 4. The frequency dependence of phase shift of the impedance of blocked electrode in a solid electrolyte corresponding the Jacobson-West diffusion model

Модуль импеданса блокирующего (инертного) электрода, вычисленный согласно соотношению (25),

$$Z = \sqrt{Z_{pea\kappa m}^2 + Z_{a\kappa m}^2} \tag{25}$$

можно представить в виде выражения

$$Z = \left[\frac{d_1^2}{\omega^2} + \frac{2d_1}{\omega} \left(\frac{d_2\omega}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3\omega}{m_2^2 + \omega^2}\right) + \left(\frac{d_2\omega}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3\omega}{m_2^2 + \omega^2}\right)^2 + R_9^2 + 2R_9 \left(\frac{d_2m_1}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3m_2}{m_2^2 + \omega^2}\right) + \left(\frac{d_2m_1}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3m_2}{m_2^2 + \omega^2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$
(26)

Зависимость модуля импеданса от частоты синусоидального тока представлена на рис. 5. В соответствии с соотношением (26) и рис. 5 с ростом частоты переменного тока модуль импеданса стремится к постоянной величине, равной сопротивлению твердого электролита R_{2} .

Для графических построений результатов эксперимента выражение (22) удобно привести к виду:

$$Z_{pea\kappa m} \cdot \omega = d_1 + \frac{d_2 \omega^2}{m_1^2 + \omega^2} + \frac{d_3 \omega^2}{m_2^2 + \omega^2}$$
(22a)

Построенный в соответствии с соотношением (22а) график представлен на рис. 6, по которому можно оценить значение параметра d_1 , а затем и значение параметров d_1 и d_1 по соотношениям (10) и (11).



Рис. 5. Зависимость модуля импеданса блокирующего (инертного) электрода от частоты переменного тока в случае модели Джекобсона и Веста

Fig. 5. The frequency dependence of impedance modulus of the blocked (inert) electrode corresponding the Jacobson –West model



Рис. 6. Определение параметра d₁ в соответствии с уравнением (22a)





Рис. 7. Определение параметра R₃-(d₂/m₁)-(d₃/m₂) в соответствии с уравнением (27)



Зависимость активной составляющей импеданса Z_{akt} от частоты в соответствии с уравнением (23) представлена на рис.7. График функции $Z_{akt} = f(\omega)$ при уменьшении частоты асимптотиче-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ том 59 вып. 3

ски приближается к постоянно величине, равной

$$Z_{\rm aKT} = R_9 - \frac{d_2}{m_1} - \frac{d_3}{m_2}$$
(27)

Найденное при $\omega = 0$ кГц из рис. 7 значение $Z_{aкт} = 2,2$ Ом практически совпадает с вычисленным значением $Z_{akr} = 2,214$ Ом. Такое совпадение свидетельствует о справедливости исходных положений и идей, лежащих в основе настоящей статьи, и полученных в ней результатов.

ВЫВОД

Следует подчеркнуть, что использованный в настоящей работе метод вычисления и разделения импеданса на активную и реактивную составляющие, на наш взгляд, по сравнению с классическим методом комплексных амплитуд, отличается простотой и наглядностью, что, в свою очередь, делает операционные методы при анализе свойств цепей переменного тока особенно привлекатель-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 4. С. 378 – 384.
- Jacobsen T., West K. // Electrochim.Acta. 1995. V. 40. N 2. P. 255.
- 3. Нейман Л.Р., Демирчян К.С. Теоретические основы электротехники. Л.: Энергия. 1967. Ч. 1. С. 164.
- 4. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 10. С.1053 – 1059.
- 5. Гусейнов Р.М. Релаксационные процессы в твердых электролитах. М.: Наука. 1993. 160 с.
- 6. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 4. С. 371 – 377.
- 7. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. М.: Наука. 1965. С.46.
- 8. Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.-Л.: Техиздат. 1948. С. 151.
- 9. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. М.: Наука. 1986. С. 265.
- Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука. 1977. 176 с.
- 11. Гусейнов Р.М. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 6. С. 795.

ными [1]. Что касается диффузионной модели Джекобсона и Веста, то, как это видно из графиков на рис. 3-7, из-за невозможности охватить всю область больших частот (модель позволяет исследовать область частот до 27-50 кГц) оценочные и информационные возможности рассматриваемой диффузионной модели для раскрытия механизма электродных процессов в определенной степени ограничены по сравнению с релаксационной моделью Графова – Укше.

Когда же речь идет об области очень низких и инфранизких частот переменного тока, то исследователям не следует забывать еще о том, что в этих условиях в эквивалентной электрической схеме систем, содержащих границу блокированный электрод – твердый электролит, появляется элемент с постоянным сдвигом фаз, свойства которого нами были исследованы ранее [10].

REFERENCES

- 1. **Guseynov R.M., Radjabov R.A.** // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. N 4. P. 325 331.
- Jacobsen T., West K. // Electrochim.Acta. 1995. V. 40. N 2. P. 255.
- 3. **Neiyman L.R., Demirchan K.S.** Theoretical foundations of electrical engineering. L.: Energiya. 1967. Ch.1. P. 164 (in Russian).
- 4. **Guseynov R.M., Radjabov R.A.** // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. N 10. P. 942 -947.
- 5. **Guseynov R.M.** Relaxation processes in solid electrolytes. M.: Nauka. 1993. 160 p. (in Russian).
- 6. **Guseynov R.M., Radjabov R.A.** // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. N 4. P. 318 324.
- 7. **Dech G.** Guidance for practical application of Laplace transformation. M.: Nauka. 1965. P. 46 (in Russian).
- 8. **Ryzhik I.M.** Tables of integrals, sum, series and multiplications. M.-L.: Tekhizdat. 1948. P. 151 (in Russian).
- 9. **Vygodskiy M.Ya.** Handbook on elementary mathematics. M.: Nauka. 1986. P. 265 (in Russian).
- 10. Ukshe E.A., Bukun N.G. Solid electrolytes. M.: Nauka. 1977. 176 p. (in Russian).
- 11. **Guseynov R.M.** // Elektrokhimiya. 1990. V. 26. N 6. P. 795 (in Russian).

Поступила в редакцию 01.10.2015 г. Принята к опубликованию 26.02.2016 г.

Ю.М. Базаров, Т.Л. Хромова, С.Я. Садивский, О.И. Койфман

Юрий Михайлович Базаров (🖾), Оскар Иосифович Койфман

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химикотехнологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: poliamid@isuct.ru (🖂)

Татьяна Леонидовна Хромова, Сергей Ярославович Садивский

OAO «КуйбышевАзот», ул. Новозаводская, 6, Тольятти, Российская Федерация, 445007 E-mail: khromovatl@kuazot.ru, sadivskysy@kuazot.ru

СОСТАВ И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ КАПРОЛАКТАМА ИЗ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ВОД, НАПРАВЛЯЕМЫХ НА РЕГЕНЕРАЦИЮ

Результаты анализа экстракционной воды, образующейся на различных стадиях концентрирования растворов в процессе их регенерации при получении полиамида-6 на OAO «КуйбышевАзот», позволили рекомендовать такие составы реакционных смесей, направляемых на полимеризацию, содержание олигомеров в которых соответствует их равновесным значениям в полимере и снизить температуру проведения процесса концентрирования экстракционной воды, используя экологически безопасный теплоноситель – перегретый пар.

Ключевые слова: капролактам, олигомеры, полиамид-6, экстракционная вода, регенерация, температура гомогенизации, температура расслоения

Yu.M. Bazarov, T.L. Khromova, S.Ya. Sadivskiy, O.I. Koifman

Yury M. Bazarov (🖾), Oscar I. Koifman

Department of Chemistry and Technology of High Molecular Substancies, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: poliamid@isuct.ru (🖂)

Tatiana L. Khromova, Sergey Ya. Sadivsky

OJSC "KuibyshevAzot", Novozavodskaya str., 6, Tolyatti, Russia, 445007 E-mail: khromovaTL@kuazot.ru, SadivskySY@kuazot.ru

COMPOSITION AND PROPERTIES OF CAPROLACTAM OLIGOMERS OBTAINED FROM EXTRACTION WATER DIRECTED TO REGENERATION

The analysis results of the extraction water forming at various steps of the solutions concentration in a process of its regeneration at the production of PA-6 at JSC "KuibyshevAzot" allowed to recommend such compositions of reaction mixtures, directed to polymerization, the content in which of OL corresponds to their equilibrium values in a polymer and to reduce the temperature of carrying out of concentrating the extraction water using an environmentally safe heat carrier that is superheated steam.

Key words: caprolactam, oligomers, polyamide-6, extraction water, regeneration, homogenization temperature, segregation temperature

Полиамид-6 (ПА-6), получаемый высокотемпературной гидролитической полимеризацией капролактама (КЛ), содержит, как известно, значительные количества непрореагировавшего КЛ и циклических олигомеров (ОЛ).

Последние обладают весьма низкой растворимостью в растворах КЛ, а достигнув предела насыщения при данной температуре, выпадают в осадок, образуя механическую взвесь в экстракционной воде. При циркуляции растворов ОЛ постепенно оседают на стенках трубопроводов, фильтров, выпарных аппаратов, нарушая тем самым непрерывность технологического процесса синтеза полимера и подготовки его к формованию нитей [1].

Технологический процесс регенерации ОЛ из экстракционных вод состоит из концентрирования растворов, представляющих собой смесь КЛ, ОЛ и деполимеризации последних [2].

Данная работа направлена на исследование состава и свойств компонентов экстракционной воды и продуктов ее регенерации. Поскольку экстракционные воды подвергаются ступенчатому выпариванию с целью возвращения КЛ и ОЛ в технологический процесс синтеза ПА-6, практически важным является получение экспериментальных данных об изменении состава экстракционной воды по стадиям процесса концентрирования.

Нами были отобраны пробы из сборника экстракционной воды и сепараторов 1, 2 и 3 ступеней отделения регенерации ОАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти. Количественный анализ экстракта ПА-6 на содержание КЛ и ОЛ был выполнен с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии согласно методике [3].

В табл. 1 суммированы результаты анализов экстракционной воды, являющиеся средним из трех параллельных проб, взятых через 5 сут.

Таблица 1 Результаты анализа экстракционной воды по стадиям технологического процесса методом жидкостной хроматографии Table 1. The results of extraction water analysis on stops of process by liquid chromotography

№ Место [КЛ], мас. % [ОЛ], мас. % [вода] мас. % 1 Оборник Экстракционной воды 24,1±1,0 1,99±0,03 73,9±1, 73,9±1, 2 Сепаратор 21,0±2,7 2,72±0,00 65,4±4	on steps of process by inquid chromatography						
п/п отбора пробы мас. % мас. % мас. % 1 Сборник 24,1±1,0 1,99±0,03 73,9±1,9 воды Сепаратор 21,0±2,7 2,72±0,00 (5,4±4,4±1,4)	№	Место	[КЛ],	[ОЛ],	[вода],		
Сборник 24,1±1,0 1,99±0,03 73,9±1,0 воды Сепаратор 21,0±2,7 2,72±0,00 (5,4±4,1)	Π/Π	отбора пробы	мас. %	мас. %	мас. %		
Сепаратор 21.0.2.7.2.7.0.00 (5.4.4	1	Сборник экстракционной воды	24,1±1,0	1,99±0,03	73,9±1,0		
2 1 ступени 31,9±3,7 2,73±0,08 65,4±4	2	Сепаратор 1 ступени	31,9±3,7	2,73±0,08	65,4±4,4		
3 Сепаратор 2 ступени 42,7±0,6 3,48±0,06 53,0±0,	3	Сепаратор 2 ступени	42,7±0,6	3,48±0,06	53,0±0,5		
4 Сепаратор 3 ступени 83,3±0,6 6,57±0,39 10,1±0,	4	Сепаратор 3 ступени	83,3±0,6	6,57±0,39	10,1±0,6		

Состав ОЛ, находящихся в экстракционной воде, определяли методом, указанным выше [3], а экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав	олигомеров,	находящихся	в экстракцион-
		ной воде	

Table 2.	The com	position	oligomers	in the	extraction	water

Олигомер	Концентрация, мас. %
Димер	$42,9 \pm 1,3$
Тример	$2,8 \pm 0,2$
Тетрамер	$27,0 \pm 0,7$
Пентамер	$17,3 \pm 0,4$
Гексамер	7,31 ± 0,04
Гептамер	$2,2 \pm 0,1$
Октамер	$0,42 \pm 0,07$
Нонамер	$0,12 \pm 0,00$

Из табл. 2 следует, что в составе ОЛ содержится набор продуктов различной степени полимеризации, но большую часть составляют димеры, тетрамеры, пентамеры и гексамеры, а число циклов с n = 8-9 крайне мало.

Растворенный в смеси фенол-вода осадок капролактам-олигомерного концентрата после второй ступени регенерации, освобожденный от капролактама сублимацией в вакууме [4], содержит $(4,08 \pm 0,11) \cdot 10^{-7}$ г-экв/г аминогрупп, а растворенный в бензиловом спирте – $(3,86 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$ г-экв/г карбоксильных групп [5], что хорошо согласуется с данными немецких исследователей [6], которые характеризовали эти продукты как циклические олигомеры КЛ.

Принимая во внимание факт крайне низкой растворимости ОЛ в воде и КЛ [7], необходимо с технологической точки зрения изучить растворимость ОЛ в смесях, поступающих на полимеризацию. Для этого необходимо иметь такие составы реакционных смесей, которые при определенной температуре будут неограниченное время гомогенны.

Как было определено ранее [3], равновесный ПА-6, полученный на линии ОАО «КуйбышевАзот» г. Тольятти, содержит 2,2-2,3% масс. ОЛ. Приготовление реакционной смеси, направляемой на полимеризацию, с заведомо равновесным содержанием ОЛ из раствора после 3 ступени концентрирования и товарного КЛ позволило бы сократить расход последнего, затрачиваемого на образование равновесного количества ОЛ в полимере. Поэтому для изучения свойств растворов реакционных смесей были приготовлены следующие составы (табл. 3).

Tab	Table 3. The properties of the reaction mixtures solutions							
Мо	№ Концентрация ком- понентов, мас. %		Температура	Температура				
JN≌			ac. %	расслоения	гомогенизации			
11/11	КЛ	вода	ОЛ	смеси, °С	смеси, °С			
1	90	7	3	87-89	118 ± 3			
2	93	4	3	87-89	117 ± 2			
3	95	2	3	88-90	119 ± 1			
4	97,7	1,4	0,9	52-54	119 ± 1			
5	83,3	10,1	6,6	80-82	$130 \pm 1^{*}$			

Таблица 3 Свойства растворов реакционных смесей able 3 The properties of the reaction mixtures solutions

Примечание: * - данные получены при давлении \sim 3атм Note: * - data were obtained at the pressure of \sim 3 atm

Из данных табл. 3 видно, что в интервале температур от 88-90 до 118 ± 3 °C растворы реакционных смесей (№1-4) находятся в метастабильном состоянии. При нарушении одного из параметров этого состояния в системе появляется опалесценция, приводящая к постепенному выпадению ОЛ. Зная граничные параметры расслоения и гомогенизации реакционных смесей, можно заранее создать условия для поддержания стабильности системы за технологически приемлемое время концентрирования и транспортирования.

Анализируя данные реального состава реакционной смеси (смесь № 4), применяемого на ОАО «КуйбышевАзот», легко заметить, что температура расслоения смеси существенно ниже, чем смесей состава № 1-3 из-за низкой концентрации ОЛ в смеси. В то же время температура гомогенизации для смеси № 4 соответствует температурам гомогенизации для смесей № 1-3. Из этого следует, что для представленных концентраций ОЛ и воды в реакционных смесях температура гомогенизации не зависит от их количества.

Поскольку исследуемые растворы составов № 1-4 при температуре 118 ± 3 °С гомогенны неограниченное время, можно рекомендовать эти составы и параметры для их приготовления и транспортирования реакционной смеси на полимеризацию.

Смесь № 5 представляет собой систему, образующуюся после 3 ступени концентрирования экстракционной воды. Значительное содержание ОЛ в этой смеси определяет повышенную температуру гомогенизации по сравнению с другими смесями. Поддержание температуры 130-140 °С после 3 ступени является определяющим условием стабильности системы для транспортирования смеси на последующие стадии деполимеризации ОЛ и приготовления реакционной смеси состава № 4. Таким образом, для приготовления реакционной смеси состава № 4 целесообразно транспортировать смесь после 3 ступени выпаривания при температуре 120-130 °С в смеситель для гомогенизации с гостированным КЛ, исключая стадию деполимеризации ОЛ.

Использование таких реакционных смесей позволяет проводить регенерацию экстракционной воды, исключая деполимеризацию ОЛ, что значительно упрощает технологический процесс и улучшает качество регенерированных продуктов (КЛ и ОЛ), возвращаемых в производство.

Для подтверждения правильности этих рекомендаций в табл. 4 приведены результаты анализов пяти образцов ПА-6, полученных гидролитической полимеризацией КЛ при 250 °C в течение 16 ч в присутствии 1% масс. воды. Первый образец получен из гостированного КЛ, а последующие четыре – из смеси гостированного КЛ и 2,5% масс. равновесной смеси олигомеров. Общее количество низкомолекулярных соединений (НМС) в образцах ПА-6 определялось методом экстракции кипящей водой, а количество свободного КЛ – методом сублимации в вакууме [4]. Относительная вязкость раствора ПА-6 (1 г на 100 мл растворителя) в 95%ной H₂SO₄ определялась при 20 °C.

Таблица 4

Некоторые характеристики ПА-6, полученного из гостированного КЛ и его смеси с 2,5 % масс. ОЛ *Table 4*. Some characteristics of PA-6 obtained from standart CL and its mixture with 2.5% by weight of OL

№ п/п	[HMC],	[КЛ],	[ОЛ],	η _{отн}		
	% мас.	% мас.	% мас.	до экс-	после экс-	
				тракции	тракции	
1	$10,1\pm0,2$	7,7±0,1	$2,4\pm0,1$	1,90	2,12	
2	10,4±0,2	7,7±0,1	2,7±0,1	1,95	2,10	
3	10,5±0,2	$7,6\pm0,1$	$2,9\pm0,1$	1,91	2,08	
4	10,3±0,2	7,4±0,1	$2,9\pm0,1$	1,92	2,12	
5	10,6±0,2	7,4±0,2	3,2±0,2	1,90	2,07	
Среднее	10,4±0,2	7,5±0,1	$2,9\pm0,1$	1,92	2,09	

Примечание: в первой строке приведены данные для ПА-6 из гостированного КЛ, а в остальных данные для четырёх независимых синтезов ПА-6 из смеси гостированного КЛ и 2,5 % мас. олигомеров

Note: in the first line the data for the PA-6 from standart CL are showed, and the other data are showed for four independent synthesis of PA-6 from mixture of standart CL and 2.5% by weight oligomers

Как можно видеть, параметры всех пяти образцов ПА-6 идентичны и, следовательно, из присутствующих в последних четырех образцах $2,9 \pm 0,2\%$ мас. ОЛ только 0,4% образовались из взятого в реакцию КЛ, что соответствует росту степени его превращения в линейные цепи на ~2,5%.

Поскольку речь идет о добавлении именно равновесного количества олигомеров, то это означает полный возврат водорастворимых фракций ПА-6 в процесс получения товарного полимера, то есть создание замкнутого цикла по КЛ и ОЛ в производстве ПА-6.

выводы

Проведен анализ экстракционной воды, получаемой на различных стадиях концентрирования растворов в процессе их регенерации.

Получены данные по расслоению и гомогенизации растворов реакционных смесей, позволяющие рекомендовать проведение процесса концентрирования экстракционной воды при температурах 120-130 °C для создания более мягких

ЛИТЕРАТУРА

- Кондрашова Г.С., Семёнов А.С., Лукашик В.Р., Иванова Т.И. // Сб. науч. тр. третьей Белорусской науч.практ. конф. «Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси (Химволокна-2006)». Могилёв. 2006. С. 203-206.
- 2. Конкин А.А., Кудрявцев Г.И., Серков А.Т., Купинский Р.В. Производство шинного корда. М.-Л.: Химия. 1984. 480 с.
- 3. Базаров Ю. М., Хромова Т.Л., Садивский С.Я. // Хим. волокна. 2014. № 2. С. 38-44.
- 4. Базаров Ю.М. Исследование устойчивости волокнообразующего поликапроамида к деполимеризации. Дис. ... к.т.н. Иваново: ИХТИ. 1980. 132 с.
- Аналитический контроль производства синтетических волокон: Справочное пособие / Под ред. А.С. Чеголи и Н.М. Кваша. М.: Химия. 1982. 256 с.
- 6. **Zahn H.** // Andrew Chem. 1957. N 69. P. 270.
- 7. Hermans P.H. // Nature. 1956. V. 177. N 499. P. 126-138.

условий проведения процесса регенерации экстракционной воды и повышения качества КЛ и ОЛ.

Показано, что использование реакционной смеси с равновесным содержанием ОЛ приводит к полному возврату водорастворимых фракций в процесс синтеза ПА-6 и создание замкнутого про-изводственного цикла по КЛ и ОЛ.

Проведение процесса регенерации при более низких температурах позволит заменить высококипящий органический теплоноситель (динил) на экологически безопасный – перегретый пар.

REFERENCES

- Kondrashova G.S., Semenov A.S., Lukashik V.P., Ivanova T.I. // Coll. of scientific works of the third Belarusian scientificpractical. conf. "Scientific and technical problems of development of the production of chemical fibers in Belarus (Khimvolokno-2006)". Mogilev. 2006. P. 203-206 (in Russian).
- Konkin A.A., Kudryavtsev G.I., Serkov A.T., Kupinskiy R.V. Production of tire cord. M.-L.: Khimiya. 1984. 480 p. (in Russian).
- 3. **Bazarov Y.M., Khromova T.L., Sadivskiy S.Ya.** // Khim. Volokna. 2014. N 2. P. 38-44 (in Russian).
- 4. **Bazarov Yu.M.** Investigation of the stability of the fiberpolycaproamide to depolimerization. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Ivanovo: IICT. 1980. 132 p. (in Russian).
- Analytical control of the production of synthetic fibers: A Reference Guide. / Ed. by A.S. Chegolya and N.M. Kvasha. M.: Khimiya. 1982. 256 p. (in Russian).
- 6. Zahn H. // Andrew Chem. 1957. N 69. P. 270.
- 7. Hermans P.H. // Nature. 1956. V. 177. N 499. P. 126-138.

Поступила в редакцию 22.01.2016 г. Принята к опубликованию 01.03.2016 г.

В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов, Н.В. Лакина, Э.М. Сульман

Валентин Юрьевич Долуда (🖾), Наталия Валерьевна Лакина, Эсфирь Михайловна Сульман

Кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, наб. А. Никитина, 22, Тверь, Российская Федерация, 170026

E-mail: doludav@yandex.ru(🖾), lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru, matveeva@science.tver.ru

Михаил Геннадьевич Сульман, Юрий Юрьевич Косивцов

Кафедра стандартизации, сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет, наб. А. Никитина, 22, Тверь, Российская Федерация, 170026 E-mail: science@science.tver.ru

ПАРОВАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ НИЗКОСОРТНЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТИ

В статье приведены результаты исследования процесса парофазной газификации торфа, бурого угля и древесных материалов Тверской области с целью получения газа, обогащенного водородом. Представлен элементный состав используемых материалов образующегося газа и золы. Соотношение водорода и монооксида углерода в образующемся газе позволяет сделать заключение о его возможном применении как в процессах Фишера-Тропша, так и в процессе синтеза метанола после соответствующей очистки.

Ключевые слова: синтез газ, водород, газификация

V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, Yu.Yu. Kosivtsov, N.V. Lakina, E.M. Sulman

Valentin Yu. Doluda, Natalia V. Lakina, Esfir M. Sulman

Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, nab. A. Nikitina, 22, Tver, Russia, 170026

E-mail: doludav@yandex.ru(🖾), lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru, matveeva@science.tver.ru

Mikhail G. Sulman, Yuri Yu. Kosivtcsov

Department of Standardization, Certification and Quality Management, Tver State Technical University, nab. A. Nikitina, 22, Tver, Russia, 170026 E-mail: science@science.tver.ru

VAPOR GASIFICATION OF LOW QUALITY SOLID FUEL OF TVER REGION

In article the results of study of vapor gasification of peat, brown coal and wood raw materials of Tver region are given for obtaining the gas enriched with hydrogen. Elemental composition of materials under study as well as the gas being formed and ash was presented. Ratio between hydrogen and carbon monoxide in formed synthesis gas allowes to make conclusion on his possible application in Fisher-Tropsch processes or for methanol synthesis.

Key words: synthesis gas, hydrogen, gasification

ВВЕДЕНИЕ

Современная химическая технология получения синтетических топлив основана на двух методах синтеза углеводородов: синтез Фишера-Тропша [1, 2], и образование углеводородов через синтез метанола [2, 3] с последующей его трансформацией в углеводороды [4, 5]. Оба способа получения углеводородов используют в качестве исходных соединений синтез газ, обогащенный водородом, при этом соотношение Н2/СО должно быть в пределах 2.1-3.3. В основе получения синтез газа, пригодного для дальнейшего использования, лежит метод газификации углеродсодержащего сырья [6, 7] с получением чаще всего метана и жидких углеводородов. Промышленное использование твердых источников углеродсодержащего сырья для получения синтез газа является минимальным, что, в основном, связано с недостаточной изученностью процесса, а также его технологической сложностью [8]. Однако, в настоящее время запасы твердых углеродсодержащих топлив, в том числе полностью или частично возобновляемых, в разы превышают запасы газообразных и жидких углеводородов. Это, в свою очередь, позволяет рассматривать именно твердые топлива в качестве основного исходного сырья химической промышленности в случае сокращения добычи газообразного и жидкого топлива. Таким образом, все вышеперечисленное обусловливает необходимость всестороннего изучения получения синтез-газа с использованием твердых топлив.

Паровая газификация твердых топлив возможна различными способами, включая газификацию в стационарном, движущемся и псевдоожиженом слое [8]. Каждый их вышеперечисленных способов характеризуется своими достоинствами и недостатками [6-8]. Проведение газификации в движущемся слое сырья с нисходящим током газа является наиболее перспективным для получения газа, обогащенного водородом [8]. В ходе газификации твердых топлив происходит большое количество химических превращений (схема 1). В газификационных установках подобного типа выделяют несколько основных реакционных зон, распределенных по высоте реакционной трубы. На верхнем участке газификатора происходит сушка материалы при температуре 120-250 °С. В дальнейшем газифицируемый материал попадает в зону с температурой 250-800 °С, где происходит его частичный пиролиз. В центральную часть газификатора подается воздух/кислород и пар, при этом происходит окисление твердых материалов, сопровождающееся высоким тепловыделением, температура 800-1100 °С. В нижней

части реактора происходит восстановление образовавшихся газов при высокой температуре 800-1100 °C [8].

1) Сушка

$$H_2O_{\pi} \longrightarrow H_2O_{\Gamma}$$

2) Разложение
 $axC + bxCO+$
 $C_xH_yO_zN_nS_p \longrightarrow +cxCO_2+dy/2H_2O+$
 $+fy/2H_2+n/2N_2+pSO_2$
3) Окисление
 $C+0.5O_2 \longrightarrow CO$
 $C+O_2 \longrightarrow CO_2$
3) Парофазная конверсия угля
 $C+H_2O \longrightarrow CO + H_2$
4) Восстановление диоксида углерода
 $C+CO_2 \longrightarrow 2CO$
5) Окисление моноксида углерода
 $CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2$
6) Метанирование
 $C+2H_2 \longrightarrow CH_4$
 $CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$

7) Образование непредельных углеводородов

 $CH_4+C \longrightarrow C_2H_4$ $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2+H_2$

8) Восстановление непредельных углеводородов

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$$
$$C_2H_2 + 2H_2 \longrightarrow C_2H_6 + H_2$$

Схема 1. Химические превращения, происходящих при газификации твердых топлив

Scheme 1. Chemical transformations taking place at solid fuel gasification

При этом конечная эффективность газификации твердого топлива сильно зависит от взаимного соотношения происходящих химических процессов и, как следствие, от условий их протекания [7, 8]. Таким образом, всестороннее изучение газификации твердого топлива является важной современной научно-технической задачей химической технологии.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Материалы

Для проведения газификации использован верховой торф 30% влажности и 15% степени разложения, торф отбирался с месторождения Васильевский мох Калининского района Тверской области. Кроме того, был использован низинный торф 30% влажности и 55% степени разложения, торф отбирался с месторождения Орша Калининского района Тверской области. Также для проведения газификации использовался бурый уголь 85% влажности, месторождение г. Нилидово Тверской области и опилки 30% влажности лиственных и хвойных пород деревьев.

Определение элементного состава

Определение элементного состава используемых образцов топлив производилось с использованием автоматического С, Н, N, S, O анализатора Vario EL cube. 20 мг предварительно высушенного образца помещалось в кювету, кювета перемещалась в камеру сгорания анализатора, где нагревалась до температуры 1100 °C в токе кислорода, в результате чего происходило сгорание образца и поглощение образующихся газов сорбентом. После полного поглощения газов сорбентами производилась их термодесорбция с детектированием при помощи катарометра.

Определение зольности

Определение зольности производилось гравиметрическим методом, путем нагревания исследуемых образцов в муфельной печи при температуре 800 °C в течение 6 ч.

Элементный анализ золы

Элементный состав сухого остатка проводился методом рентген-флуоресцентного анализа на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС. Флуоресцентное излучение возбуждается первичным излучением рентгеновской трубки. Мерой интенсивности является аналитический сигнал, представляющий собой скорость счета электрических импульсов датчика, которая для каждой линии флуоресцентного излучения пропорциональна его интенсивности. Был использован молибденовый анод; напряжение на аноде 30 кВ и сила тока 30 mA, время накопления сигнала 300 с. Режим съемки: кристалл анализатор – LiF (200), 2d = 4,028 Å; детектор - сцинтилляционный счетчик; коллиматор - 0,15°; набор импульсов в точке – 100с; количество измерений интенсивности в точке – 3.

Проведение газификации

Проведение процесса газификации осуществляли с использованием установки, представленной на рисунке. В загрузочный бункер 2 помещали газифицируемое сырье, после чего нагревали установку до 500 °С электрическими нагревателями 6 и включали подачу охлаждающей воды в холодильник 12. После достижения нагрева включали подачу сырья с расходом 1 кг/ч, водяного пара с расходом 0,5 кг/ч и воздуха 0,3 кг/ч. Количество выделяющегося газа определяли счетчиком газа, состав газа определяли непосредственно после выхода из газификационной трубки, а также после счетчика. При этом в процессе проведения газификации в установке наблюдались следующие температуры: в зоне сушки температура варьировалась от 80 °С на входе в реакционную трубу до 250 °С на расстоянии 30 см от начала трубы. На входе в пиролитическую зону в указанных режимах установилась температура 250 °С и на расстоянии 60 см от начала трубы 850 °С. Наибольшая температура процесса наблюдалась в центре окислительной зоны и составляла 1020 °С. На выходе из газификационной трубы температура составляла 680 °С. Установившееся абсолютное давление в системе составляло 121500 Па.



Рис. Лабораторная установка паровой газификации органического сырья. (1, 10 – двигатель, 2 – дозатор сырья, 3 – мешалка, 4 – газификационная труба, 5 – форсунка для подачи пара и воздуха, 6 – электронагреватели, 7 – трубки для подвода пара и воздуха, 8 – опорная решетка, 9 – сборник-сепаратор, 11 – сборник жидкости, 12 – холодильник, 13 – счетчик газа, 14 – контроллер, 15,16 – шаровой кран)

Fig. Laboratory set up of steam gasification of organic raw material (1, 10 –electric motor, 2 – raw material dosage system, 3 –mixer, 4 – gasification tube, 5 – nozzle for steam and air inlet, 6 –electric heater, 7 – tubes for steam and air inlet, 8 –grid platform, 9 – collector-separator, 11 – liquid fraction collector, 12 – reflux condenser, 13 – gas meter, 14 – process controller, 15, 16 – ball valve)

Анализ образующихся газов

Газохроматографический анализ отходящих газов осуществляли при помощи газового хроматографа Кристалл 2000, оснащенного насадочной колонкой длиной 3 м. Колонка заполнена сорбентом Науезер Q80/100. В состав хроматографа входили обогреваемый кран для отбора газа, а также два последовательно подключенных детектора – катарометр и пламенно ионизационный детектор. Анализ проводился при градиенте температур 40-220 °C со скоростью изменения температуры 10 град/мин с последующей выдержкой при конечной температуре. Время проведения анализа составляло 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Элементный состав исходных материалов представлен в табл. 1. Состав торфа соответствует элементному составу верховых торфов средней зольности. Состав низинного торфа, угля и древесины также соответствует интервальным значениям элементного состава для соответствующих материалов. При этом необходимо отметить увеличение содержания серы в образцах при переходе от древесного сырья к бурому углю.

	Таблица 1
Элементный состав исходных матер	иалов
Table 1. Elemental composition of initial ray	w materials

<i>I uble 1</i> . ER	<i>Tuble 1.</i> Elemental composition of initial raw materials						
Macc %	Опилки	Опилки	Торф	Торф	Уголь		
	листв.	XB.	верх	низ	бурый		
С	48,19	51,9	53,3	57,6	68,3		
Н	6,2	5,7	5,7	3,8	2,4		
Ν	0,7	0,4	0,6	0,4	0,01		
S	0,01	0,03	0,1	0,3	0,7		
0	43,3	39,39	34,6	30,7	20,19		
Зольность	1,6	2,6	5,7	7,2	8,4		

Анализ элементного состава золы для вышеуказанных образцов сырья (табл. 2) показал наличие Ca, Mg, Fe, Al, K, Na в составе образцов, при этом большую часть золы составляет Ca. Более высокое содержание Ca наблюдается в составе низинного торфа, кроме того для торфа необходимо отметить значительно более высокое содержание магния и железа. Зола после газификации бурого угля характеризуется наличием большого количества железа, что может быть обусловлено химическими особенностями геологической выработки. Элементный анализ образующейся золы показал отсутствие в ее составе тяжелых металлов, что является положительным моментов при его дальнейшей утилизации.

	Таблица 2
Элементный состав золы	
Table 2. Elemental composition of form	ed ash

1 4010	2. Litilit	ntai com	JUSICION U	1 Ioi meu	asn
Maga 9/	Опилки	Опилки	Торф	Торф	Уголь
Mace 70	листв.	XB.	верх	НИЗ	бурый
Ca	25,1	21,3	48,4	56,2	42,7
Mg	1,4	0,6	11,4	12,4	14,3
Fe	0,9	0,4	15,7	14,3	21,3
Al	0,1	0,2	1,7	1,2	2,1
K	0,7	0,9	4,6	3,1	2,4
Na	0,4	0,9	2,9	1,4	1,7

В результате проведения газификации исследуемых твердых топлив был получен синтез газ различного состава (табл. 3), соотношение H₂/CO в котором составило от 2,4 до 3,3, что позволяет использовать образующийся синтез газ в качестве исходного сырья как в процессе Фишера-Тропша, так и в процессе синтеза метанола, после дополнительной очистки. Для всех образцов характерно наличие балластных газов – около 10 об.% азота, 33-37 об.% CO₂, кроме того газовая смесь содержит 7-8% углеводородов (табл. 3).

Таблица З

Состав полученного газа без учета воды*	
Table 3. Formed gas composition without water*	

Состав	Опилки	Опилки	Торф,	Торф	Уголь
газов, об. %	листв.	XB.	верх	НИЗ	бурый
CO	12,4	11,2	14,3	13,1	12,8
CO_2	34,6	34,3	33,5	32,6	29,7
H ₂	35,6	36,8	33,7	35,9	37,3
N ₂	9,6	9,4	10,1	9,4	9,8
CH_4	6,6	6,7	6,9	6,3	6,8
C_2H_2	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02
C_2H_4	0,87	0,95	0,99	0,57	0,43
C_2H_6	0,11	0,15	0,1	0,2	0,5
SO_2	0,01	0,01	0,03	0,07	0,11
NH ₃	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04
Удельный					
объем газ.					
смеси на	1,28	1,34	1,47	1,42	1,51
выходе,					
м ³ /кг					

Примечание: *Расход сырья 1 кг/ч, расход водяного пара 0,5 кг/ч, расход воздуха 0,3 кг/час, установившееся абсолютное давление в системе составляло 121500 Па, температурный режим установки подробно описан в методической части

Note: row material consumption is 1 kg/h, water vapor consumption is 0.5 kg/h, air consumption is 0.3 kg/h, steady state absolute pressure in system is 121500 Pa, temperature parameters of set-up are described in details in methodological part

При этом общий выход газа составил 1,2-1,5 м³_{н.у.} на 1 кг используемого сухого сырья. Также необходимо отметить наличие в отходящем газе оксида серы и аммиака, концентрация которых несколько выше для газа, полученного при газификации торфа и бурого угля, что связано с более высоким содержанием серы и азота в составе торфа и угля. Наличие серосодержащих и азотсодержащих примесей в составе образующегося синтез газа делает необходимой его дополнительную очистку перед дальнейшим использованием.

выводы

Парофазная газификация торфа, бурого угля и древесных отходов с образованием газа, обогащенного водородом, является сложным хи-

мико-технологическим процессом, сопровождающимся образованием как целевых компонентов – водорода и моноксида углерода, так и побочных продуктов – диоксида углерода, метана, этана, ацетилена, диоксида серы, аммиака. При этом полученное соотношение H₂/CO позволяет использовать образовавшийся синтез газ как при синтезе

ЛИТЕРАТУРА

- Киргина М.В. Левашова А.И. Попок Е.В. Чеканцев Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 11. С. 57-59.
- Писаренко В.Н., Писаренко Е.В., Саркисов П.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 111-113.
- 3. Быков А.В., Рубин М.А., Сульман М.Г., Сульман Э.М. // Катализ в пром-ти. 2014. № 1. С. 60-67.
- 4. **Наренков Р.Ю., Кладова Д.Ю., Сапунов В.Н.** // Хим. пром-ть сегодня. 2014. № 3. С. 11-19.
- 5. **Ечевский Г.В., Коденев Е.Г., Носырева Г.Н.** // Катализ в пром-ти. 2013. № 4. С. 6-10.
- 6. Латышев В.П., Мельник С.В., Казанцева Н.И., Шевченко Г.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 77-79.
- 7. **Мессерле В.Е., Устименко А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 30-34.
- 8. **Дубинин А.М., Черепанова Е.В., Обожин О.А.** // Химия твердого топлива. 2015. № 2. С. 31.

Фишера-Тропша, так и в процессе получения метанола. Однако наличие диоксида серы и аммиака в составе синтез газа требует его очистки перед применением. Кроме того, необходимо отметить отсутствие тяжелых металлов в составе золы, что значительно упрощает ее утилизацию.

REFERENCES

- Kirigina M.V., Levashova A.I., Popok E.V., Chekantsev N.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 11. P. 57-59 (in Russian).
- Pisarenko V.N., Pisarenko E.V., Sarkisov P.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 111-113 (in Russian).
- Bykov A.V., Rubin M.A., Sulman M.G., Sulman E.M. // Kataliz v promyshlennosti. 2014. N 1. P. 60-67 (in Russian).
- Narenkov R.Yu., Kladova D.Yu., Sapunov V.N. // Khimich. promyslennost segodniy. 2014. N 3. P. 11-19. (in Russian).
- 5. Echevskiy G.V., Kodenev E.G., Nosyreva G.N. // Kataliz v promyshlennosti. 2013. N 4. P. 6-10 (in Russian).
- Latyshev V.P., Melnik S.V., Kazantseva N.I., Shevchenko G.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008, V. 51, N 12 P. 77-79 (in Russian).
- Messerle V.E., Ustimenko A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 4. P. 30-34 (in Russian).
- 8. **Dubinin A.M., Cherepanova E.V., Obozhin O.A.** // Khimiya tverdogo topliva. 2015. N 2. P. 31 (in Russian).

Поступила в редакцию 14.12.2015 г. Принята к опубликованию 04.02.2016 г.

Л.М. Миронович, П.В. Афанасьев, А.Ю. Подольникова

Людмила Максимовна Миронович(ओ), Анна Юрьевна Подольникова, Павел Викторович Афанасьев

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии, Юго-Западный государственный университет, ул.50 лет Октября, 94, Курск, Российская Федерация, 305040 E-mail: myronovych@ua.fm(, anyta1701@yandex.ru, pavlik.afanasev.92@mail.ru

СИНТЕЗ 3-*ТРЕТ*-БУТИЛ-9-R-ПИРИМИДО[4',5':3,4]ПИРАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИН-4(6*H*),11(10*H*)-ДИОНОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В условиях микроволнового излучения синтезированы 3-трет-бутил-9-R-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H),11(10H)-дионы. Определены кинетические характеристики реакций в условиях термического и микроволнового нагрева.

Ключевые слова: пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин, ацилирование, микроволновой синтез

L.M. Mironovich, P.V. Afanas`yev, A.Yu. Podol`nikova

Lyudmila M. Mironovich (🖾), Anna Yu. Podol'nikova, Pavel V. Afanas'yev

Department of Fundamental Chemistry and Chemical Technology, Southwest State University of 50 year of October str., 94, Kursk, Russia, 305040

E-mail: myronovych@ua.fm, Anyta1701@yandex.ru, pavlik.afanasev.92@mail.ru

SYNTHESIS OF 3-TERT-BUTYL-9-R-PYRIMIDO[4',5':3,4]PYRAZOLO[5,1-C][1,2,4]TRIAZINE-4(6H),11(10H)- DIONES AT CONDITIONS OF MICROWAVE RADIATION

3-tert-butyl-9-R-pyrimido[4',5':3,4]pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine-4(6H),11(10H)-diones was synthesized at the conditions of microwave radiation. The reaction kinetic characteristics were obtained under conditions of thermal and microwave heating.

Keywords: pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazine, acylation, microwave synthesis

Производные 1,2,4-триазина, в том числе конденсированные системы на их основе, проявляют биологическую активность. Среди производных 1,2,4-триазина найдены соединения с пестицидной активностью (метрибузин, метамитрон), фармакологической активностью (цефтриаксон, ламотриджин), а также их применяют в качестве добавок, антиоксидантов, вулканизаторов резин [1]. Поиск новых соединений ряда 1,2,4триазина, в том числе гетероконденсированных систем на их основе, является актуальной задачей. Большое внимание уделяется экономичности процесса. В последнее время широко используют микроволновой способ (МВ) проведения химических реакций, позволяющий осуществлять однофазный синтез соединений, которые не удается получить с использованием термического метода. Кроме того, применение МВ позволяет интенсифицировать химические реакции, повышать селективность процесса, уменьшать время протекания химических реакций и проводить реакции при более низких температурах [2].

Ранее нами синтезированы производные пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазины и исследована их реакционная способность [3-6]. В связи с перспективами в плане химической активности пиримидо [4',5':3,4]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов, нами исследовано получение их в условиях микроволнового нагрева. Дано сравнение методов при термическом и микроволновом способе получения,
определены кинетические характеристики и энергия активации реакций.

Ранее [3] нами термическим методом получены 3-*трет*-бутил-9-R-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*),11(10*H*)-дионы (2, 3). Реакцию проводили кипячением 7-амино-3*трет*-бутил-5-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазин-8-карбонитрила (1), полученного по методике [7], с карбоксильными соединениями (муравьиной кислотой, хлористым бензоилом) в течение 3-4 ч. Выделили кристаллические соединения, выходы которых составили 74% (2) и 72% (3). Для увеличения выхода продуктов реакции и уменьшения времени прохождения реакции нами осуществлен синтез соединений (2, 3) в условиях микроволнового нагрева (схема).



Пробы смешения соединения (2) и соединения (3), полученных термическим методом и в условиях микроволнового нагрева не давали температуры депрессии. Спектральные характеристики соединений (2, 3), полученных в условиях микроволнового нагрева, совпадали с описанными в литературе для термического способа получения [3].

В ИК спектрах соединений 2, 3 валентные колебания карбонильных групп гетероцикла расположены при: 1683-1673 см⁻¹ (С⁴) и 1792-1685 см⁻¹ (С¹¹). В спектре ЯМР ¹Н соединения 2 синглет протона при атоме С⁹–Н расположен при 8,1 м.д., а мультиплет протонов фенильной группы при 7,45-7,60 м.д. Синглет протонов *трет*-бутильной группы интенсивностью 9Н расположен при 1,38 м.д. Синглеты протонов групп N-Н находятся при 12,00 и 14,67 м.д. Масс-спектры соединений (2, 3) подтверждают их структуру [260] M⁺ (2) и [336] M⁺ (3).

Сравнение термического метода и метода в условиях микроволнового излучения показало, что применение микроволнового метода синтеза соединений (2,3) ведет к уменьшению времени реакции до 1 ч, а также приводит к незначительному увеличению выхода продуктов реакции – 83% (2) и 81% (3).

Нами определены кинетические характеристики протекания реакции в условиях термического и микроволнового нагрева при температурах кипения растворителя (197 °С хлористый бензоил, 100 °С муравьиная кислота) и температуре 131 °С (растворитель хлористый бензоил). Результаты представлены на рис. 1.



Рис. 1. Кинетические кривые образования 3-*трет*-бутил-9-Rпиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-

4(6*H*),11(10*H*)-дионов при термическом методе (а); методом микроволнового нагрева (б): 1 – муравьиная кислота при 131 °C; 2 – хлористый бензоил при 197 °C; 3 – муравьиная кислота

при 100 °C; 4 – хлористый бензоил при 131 °C Fig. 1. Kinetic curves of formation of 3-*tert*-butyl-9-R-pyrimido[4',5':3,4] pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazin-4(6*H*),11(10*H*)-diones at the thermal method (a); at microwave heating (б): 1 - formic acid at T 131 °C; 2 - benzoyl chloride at 197 °C; 3 - formic acid at T 100 °C; 4 - benzoyl chloride at T 131 °C

Анализ данных, представленных на рис. 1а и 1б, показывает, что концентрация продуктов растет с увеличением времени протекания реакции независимо от способа получения. Время прохождения реакций зависит от метода получения, и при микроволновом методе сокращается в 3,7-4 раза. При этом выход продуктов реакций увеличивается. Например, при использовании в реакции циклоконденсации хлористого бензоила выход меняется от 72% (термический метод) до 81% (микроволновый метод) при температуре проведения реакции 197 °С, что является неоспоримым преимуществом микроволнового метода, с учетом уменьшения времени прохождения реакции. Такая закономерность соблюдается для всех реакций, независимо от природы ацилирующего агента. В основном выход увеличивается на 9-12%.

Используя данные, представленные на рис. 1а, б, мы рассчитали константы скорости реакции (таблица). Для этого построили графики зависимости lnW or lnC (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость lnW от lnC при термическом методе (a); методом микроволнового нагрева (б): 1-муравьиная кислота при 100 °C; 2 – муравьиная кислота при 131°C; 3 – хлористый

бензоил при 197 °C; 4 – хлористый бензоил при 131 °C Fig. 2. The dependence of lnW on C at thermal method (a); at microwave heating (б); 1 - formic acid at 100 °C; 1 - formic acid at 131 °C; 3 - benzoyl chloride at 197 °C; 4 - benzoyl chloride at 131 °C

Считают, что скорость реакции в условиях MB (идет нагрев «изнутри» одновременно по всему объему образца) увеличивается по сравнению с термическим способом, который лимитируется низким теплопереносом.

Энергию активации в условиях термического и микроволнового нагрева рассчитывали по формуле:

$$E_{a\kappa T} = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$$

где k₁ и k₂ – константы скорости при температурах T₁ и T₂; R – газовая постоянная 8,314 Дж/(моль·К).

На основе проведенного эксперимента можно сделать вывод, что в условиях микроволнового нагрева реакции циклоконденсации пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов с карбонильными соединениями проходят быстрее, при этом выход реакции увеличивается по сравнению с термическим методом на 9-12 %.

Таблица

Кинетические параметры реакций конденсации в условиях термического и микроволнового нагрева *Table*. Kinetic parameters of condensation reactions under thermal or microwave heating

	14		v	U
	Муравьиная		Хлористый	
Попомотри	кислота		бензоил	
Парамстры	Термические		Термические	
	условия/МВ		условия/МВ	
Температура Т, К	373	404	470	404
Константа скоро- сти ln k, мин ⁻¹	25,2/25,8	27,4/27,2	26,6/24,4	25/23,2
Время проведения процесса т, мин	240/60	180/45	180/40	220/60
Энергия актива- ции Е _а , кДж/моль	91,454/	58,198	44,341/	22,170

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на ИК-Фурье-спектрометре Agilent Cary 660 FTIR без прессования образцов. Электронные спектры снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Спектры ЯМР ¹Н в ДМСО- d_6 получены на спектрометре Bruker AM-300 с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ГМДС. Масс-спектры записаны на масс-спектрометре МС-1302. Чистоту соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV – 254 в системе: хлороформ:метанол (4:1), хлороформ:метанол (9:1).

Соединение 1 получено по методике [7] (Т_{пл} >305 °С (разл.)).

3-*трет***-Бутилпиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-***с***][1,2,4]триазин-4(6***H***),10(11***H***)-дион (2). Смесь 0,7 г (3 ммоль) 7-амино-3-***трет***-бутил-4оксо-6***H***-пиразоло[5,1-***с***][1,2,4]триазин-8-карбонитрила и 15 мл муравьиной кислоты перемешивали в системе MARS (Microwave Acceleration Reaction System, мощность 400W) в течение 1 ч при 100 °С и при 131 °С. Осадок отфильтровывали, сушили на воздухе. Очистку проводили перекристаллизацией из метанола. Получали светло-желтое кристаллическое вещество с T_{nл} 221-222 °С. Выход 0,65 г (83% при 131 °С) и 0,61 г (78% при 100 °С).** *М* **260,26. УФ-спектр, \lambda_{max} (lg \epsilon), нм: 225 (1,440), 261 (1,946), 333 (0,857). ИК спектр, v, см⁻¹: 3068, 2962, 2929, 1685 (С=О), 1673 (С=О), 1610, 1544,** 1482, 1460, 1405, 1390, 1363, 1306, 1269, 1174, 1123, 1094, 968, 789, 740, 563, 523. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 1,38 с (9H, Ви-*t*); 8,1 с (1H, CH); 12,0 с (1H, NH); 14,67 с (1H, NH). Масс-спектр *m/z* (*I*_{0тн}, %): 260 (17,8) [M⁺], 217 (7,2), 150 (10,4), 137 (25,6), 106 (23,9), 105 (29,7), 85 (70,6), 83 (100), 71 (24,3), 55 (47,0), 43 (81,2), 41 (49,9). Найдено, %: С 50,77; H 4,6; N 32,3. С₁₁Н₁₂N₆O₂. Вычислено, %: С 50,77; H 4,65; N 32,29.

З-трет-Бутил-9-фенил-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H),10(11H)дион (3). Смесь 0,7 г (3 ммоль) 7-амино-3-третбутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*с*][1,2,4]триазин-8карбонитрила в 15 мл хлористого бензоила перемешивали в системе MARS (Microwave Acceleration Reaction System, мощность 400W) в течение

ЛИТЕРАТУРА

- Миронович Л.М., Промоненков В.К. 1,2,4-триазины. М.: Итоги науки и техники ВИНИТИ. Сер. Органическая химия. 1990. Т. 22. 263 с.
- 2. Бердоносов С.С. Микроволновая химия. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова. 2001. № 7. С. 32-38.
- 3. Миронович Л.М., Костина М.В., Подольникова А.Ю. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. № 5. С. 775-777.
- 4. Миронович Л.М., Подольникова А.Ю. // ЖОХ. 2014. № 12. С. 2064-2066.
- 5. Миронович Л.М., Щербинин Д.В. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. № 2. С. 302-304.
- 6. **Миронович Л.М., Подольникова А.Ю.** // ЖОрХ, 2015. Т. 51. № 3. С.411-414.
- 7. Миронович Л.М., Костина М.В. // ХГС. 2011. Т. 47. № 10. С. 1555-1559.

1 ч при 197 °С и при 131 °С. Выпавший осадок отфильтровывали. Промывали горячим 2-пропанолом, сушили на воздухе. Получали желтое кристаллическое вещество с Т_{пл} 298-302 °С (разл.). Выход 0,81 г (81% при 197 °С) и 0,77 г (76% при 131 °С). *М* 336,35. ИК спектр, v, см-1: 3280, 2934, 1792 (С=О), 1683 (С=О), 1628, 1550, 1481, 1454, 1366, 1332, 1266, 1174,1130, 1045, 1020, 998, 961, 877, 759, 707, 618, 516. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,4 с (9H, Bu-*t*); 7,45-7,6 м (5H, Ph); 7,7 с (уш. 1H, NH); 11,65 с (1H, NH). Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн}, %): 336 (3,1) [M+], 335 (2,2), 321 (3,4), 227 (4,6), 106 (24,7), 105 (100), 103 (6,7), 77 (43,0), 76 (3,6). Найдено, %: С 60,7; H 4,8; N 24,9. С₁₇H₁₆N₆O₂. Вычислено, %: С 60,71; H 4,79; N 24,99.

REFERENCES

- 1. **Mironovich L.M., Promonenkov V.K.** Itogi Nauki i Tekh. Ser. Org. Khim. 1990. V. 22. 267 p. (in Russian).
- 2. **Berdonosov S.S.** Microwave Chemistry. M.: MSU. 2001. N 7. P. 32-38 (in Russian).
- 3. Mironovich L.M., Kostina M.V. Podolnikova A.Yu. // J. Organic. Chem. 2013. V. 49. N 5. P. 758.
- 4. **Mironovich L.M., Podolnikova A.Yu.** // Russ. J. Gen. Chem. 2014. N 12. C. 2480.
- 5. **Mironovich L.M., Shcherbinin D.V.** // J. Organic. Chem. 2015. V. 51. N 2. P. 292.
- 6. **Mironovich L.M., Podolnikova A.Yu.** // J. Organic. Chem. 2015. V. 51. N 3. P. 397.
- 7. **Mironovich L.M., Kostina M.V.** // Chem. Heterocycl. Comp. 2011. V. 47. N 10. P. 1286.

Поступила в редакцию 10.07.2015 г. Принята к опубликованию 03.03.2016 г.

М.З. Зейналов, У.Г. Магомедбеков, З.М. Гаджибалаева

Ухумали Гаджиевич Магомедбеков, Зарият Маликовна Гаджибалаева (🖾)

Кафедра неорганической химии, Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева 43 «а», Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367032 E-mail: zarmal@mail.ru (🖂), ukhgmag@mail.ru

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БРУТТО-УРАВНЕНИЙ, МАРШРУТОВ, СТАЦИОНАРНЫХ СКОРОСТЕЙ В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ В КВАЗИРАВНОВЕСНОМ И КВАЗИСТАЦИОНАРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Понятия маршрутов, брутто-уравнений и стационарных скоростей определены применительно к химическим системам в квазистационарном приближении. В работе дается анализ возможности использования данных понятий применительно к химическим системам в квазистационарном и квазиравновесном приближении при различных соотношениях высокоактивных промежуточных реактантов и быстрых обратимых стадиях.

Ключевые слова: моделирование, стационарные скорости, кинетика, брутто-уравнения, квазистационарный, квазиравновесный

M.Z. Zeiyinalov, U.G. Magomedbekov, Z.M. Gadzhibalaeva

Zariyat M. Gadzhibalaeva (⊠), Ukhumali G. Magomedbekov Department of Inorganic Chemistry, Dagestan State University, M. Gadzhieva str., 43 a, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia, 367032 E-mail: zarmal@mail.ru (⊠), ukhgmag@mail.ru

POSSIBILITY ANALYSIS OF APPLICATION OF GROSS-EQUATIONS, PATHWAYS AND STATIONARY RATES FOR CHEMICAL SYSTEMS IN QUASI-EQUILIBRIUM AND QUASI-STATIONARY APPROACH

Conceptions of pathways, gross-equations and stationary rates were determined for chemical systems in quasi-stationary and quasi-equilibrium approach at different VPR and fast reversible steps.

Key words: modeling, stationary rates, kinetics, gross-equations, quasi-stationary, quasi-equilibrium

Понятия маршруты, брутто-уравнения и стационарные скорости сложной химической системы детально определены и истолкованы в теории стационарной кинетики применительно к реакциям, детальный механизм которых характеризуется наличием высокоактивных промежуточных реактантов (ВПР) [1-3]. Возникает вопрос о том, можно ли использовать указанные понятия при построении кинетических моделей в квазистационарном и квазиравновесном приближении одновременно. В настоящей работе дается ответ на этот вопрос, и предлагаемый алгоритм охватывает два частных случая. Первый из них состоит в том, что детальный механизм реакции содержит ВПР, но никаких быстрых стадий в нем не имеется. Ко второму случаю относятся механизмы, характеризующиеся соотношением:

$$I \ge R_{\rm b},$$
 (1)
где I – число базисных ВПР, $R_{\rm b}$ – число быстрых
обратимых стадий. Мы также вскользь коснемся и
третьего случая, когда

$$I < R_{\rm b} \tag{2}$$

<u>Первый случай.</u> Предлагается общий алгоритм построения маршрутов, вывода бруттоуравнений и составления выражений стационарных скоростей, когда детальный механизм реакции содержит ВПР, но никаких быстрых обратимых стадий в нем не имеется.

Пусть среди S реактантов имеется Q ВПР и S-Q устойчивых реактантов (УР). Устойчивые реактанты обозначим через A_i , где i = 1, 2, ..., S-Q, а ВПР – через Z_u , u = 1, 2, ..., Q. Тогда механизм реакции можно описать с помощью следующей системы уравнений:

 $b_{1j+}A_1+\ldots+b_{S-Q+}A_{S-Q}+b_{1j+}Z_1+\ldots+d_{Qj+}Z_{Qj} \longrightarrow$

b_{1j}-A₁+...+b_{S-Q}-A_{S-Q}+b_{1j}-Z₁+...+d_{Qj}-Z_{Qj}. (3) Выражения для скоростей стадий напишем в соответствии с законом действия масс.

В случае проведения реакции в изотермических (T=const) и изохорических (V=const) условиях ее кинетические уравнения могут быть записаны в виде

$$dc/dt = B_y p(c, z, k); c(0) = c^0$$
 (4)

 $dz/dt = B_a p (c, z, k); c(0) = c^0,$ (5) где B_y – стехиометрическая матрица, отвечающая УР размером (S-Q)xR,; B_a – стехиометрическая матрица, отвечающая ВПР размером Q×R; $c(0) = c^0$ – вектор текущих (начальных) концентраций УР (dimc = S-Q); $z(0) = z^0$ – вектор текущих (начальных) концентраций ВПР (dimz = Q); р – вектор скоростей стадий (dim = R); k – вектор констант скоростей.

Стехиометрическая матрица для всех реактантов химической системы B формируется из B_y и B_a :

$$\mathbf{B} = (\mathbf{B}_{\mathrm{v}}/\mathbf{B}_{\mathrm{a}})^{\mathrm{T}},\tag{6}$$

где Т – знак транспонирования.

Размер этой матрицы S×R, а ее ранг –

$$rkB \le R. \tag{7}$$

Стехиометрическая матрица ВПР имеет ранг, который как правило меньше числа строк

$$rkB_a = I < Q. \tag{8}$$

Учитывая соотношение (8), из базисных строк матрицы B_a сформируем матрицу $B_{a\delta}$ размера I×R полного столбцового ранга (без ограничения общности примем, что эти строки являются первыми по порядку).

 $rkB_{a\delta} = I$, $det(B_{a\delta}B_{a\delta}^{T})$ отличен от нуля.

Остальные строки матрицы B_a сведем в подматрицу B_{a3} размера (Q-I)×R. Так как $B_{a\delta}$ состоит из базисных строк B_a , то строки матрицы B_{a3} можно выразить через строки матриц $B_{a\delta}$ [4]:

$$\hat{B}_{a3} = \hat{G}_{a3}B_{a6}, \qquad (9)$$

где G_{а3} – матрица линейного преобразования, имеющая в данном случае вид:

$$G_3 = B_{a3} B_{a6}^{T} (B_{a6} B_{a6}^{T})^{-1}.$$
 (10)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ том 59 вып. 3

В соответствии с разбиением матрицы B_a на две подматрицы разобьем вектор z на два подвектора:

$$\mathbf{Z} = (\mathbf{c}\mathbf{I}\mathbf{z}_3)^{\mathrm{T}}.$$
 (11)

Из соотношений (5), (6) и (11) следует соотношение, связывающее

$$z_{\rm HK} = z_{\rm HK}^{0} + G_{\rm HK}(z_{\rm K} - z_{\rm K}^{0}).$$
(12)

Добавим к I строкам матрицы B_{a6} еще rkB – I линейно независимых строк, соответствующих УР и объединим их в матрицу $B_{\kappa 3}$ размера (rkB-I)xR. Соответственно к вектору z_6 добавим вектор $c_{\kappa 2}$, включающий rkB-I концентраций УР. В итоге будем иметь согласованные между собой вектор c_{κ} и матрицу B_{κ} .

$$\mathbf{c}_{\kappa} = (\mathbf{z}_{\delta} \mathbf{I} \mathbf{c}_{\kappa 2})^{\mathrm{T}}; \mathbf{B}_{\kappa} = (\mathbf{B}_{a\delta} \mathbf{I} \mathbf{B}_{\kappa 3})^{\mathrm{T}}.$$
 (13)

Остальные S-rkB-Q+I концентраций УР объединим в вектор c_{Hk}^{*} , а соответствующую ему стехиометрическую матрицу обозначим через матрицу B_{Hk}^{*} . Тогда линейная связь между текущими концентрациями неключевых устойчивых и ключевых устойчивых реактантов представится в виде

где
$$c_{HK}^{*} = c_{HK}^{*0} + G_{HK}^{*} (c_{K} - c_{K}^{0}), \qquad (14)$$

G_{HK}^{*} = B_{HK}^{*} B_{K}^{T} (B_{K} B_{K}^{T})^{-1}. \qquad (15)

Разбивая матрицу ${G_{^{HK}}}^*$ на две подматрицы

$$G_{\rm HK}^{*} = (G_{\rm HK}^{*2} I G_{\rm HK}^{*3}), \qquad (16)$$

соответствующие разбиению вектора с_к на составляющие, можно переписать (14) в виде:

$$c_{\rm HK}^{*} = c_{\rm HK}^{*0} + G_{\rm HK}^{*2} (z_{\rm b} z_{\rm b}^{0}) + G_{\rm HK}^{*3} (c_{\rm K} - c_{\rm K}^{0}).$$
(17)

Модель квазистационарного приближения опирается на гипотезу о квазистационарности концентраций ВПР, которая состоит в том, что суммарные скорости образования и расходования ВПР несоизмеримо малы по сравнению со скоростями стадий, откуда, в частности следует соотношение

dz/dt << dc/dt (18) или (z-z⁰) << (c-c⁰). (19)

Анализируем систему дифференциальных уравнений

$$dc_{\kappa}/dt = B_{\kappa}p; c_{\kappa}(0) = c_{\kappa}^{0}$$
(20)

с учетом (4), (5) и (14).

Выделим из системы уравнений (20) подсистему относительно базисных ВПР:

$$dz_{\delta}/dt = B_{a\delta}p.$$
 (21)

Реализуя условие стационарности концентраций относительно ВПР, имеем:

$$B_{a\delta}p = 0 \tag{22}$$

Последнее равенство означает, что R элементов вектора скоростей стадий р не являются независимыми. Следовательно, среди R функций, являющихся элементами вектора р, только R-I линейно независимы. Поэтому выражение (22) эквивалентно выражению

$$p = Qg, \qquad (23)$$

где Q – матрица размера Rx(R-I) полного столбцового ранга, равного R-I, т.е.

$$rkQ = R-I.$$
(24)

Матрицу Q назовем матрицей Хориути [4]. Подстановка (24) в (23) приводит к уравнению

$$B_{a\delta}Q = 0 \tag{25}$$

относительно Q.

Вектор – функция g представляет собой вектор стационарных скоростей.

Предположим, что матрица Q и вектор g найдены. Тогда подстановка (23) в (4) дает

$$dc/dt = B_y Q_g; c(0) = c^0$$
 (26)

Обозначив B_yQ как B_{ит} и назвав ее матрицей итоговых стехиометрических уравнений или брутто-уравнений, будем иметь систему итоговых кинетических дифференциальных уравнений

$$dc/dt = B_{\mu T}g; c(0) = c^0$$
 (27)

Теперь разберем второй случай, когда среди R стадий механизма имеется R_{δ} быстрых обратимых стадий, причем I >> R_{δ} . В этом случае по-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Снаговский Ю.С., Островский Г.М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических реакций. М.: Химия. 1967. 248 с.
- 2. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1979. 352 с.
- Яблонский В.Г., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука. 1983. 256 с.
- 4. Горский В.Г., Зейналов М.З. // Вестн. ДГУ. Махачкала: Издат.-полигр. 1997.
- 5. Горский В.Г., Зейналов М.З., Швецова-Шиловская Т.Н., Гаджибалаева З.М. // Теорет. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. Вып. 5. С. 1-9.

нятия маршрутов, брутто-уравнений и стационарной скорости также применимы. Однако в этом случае имеется ряд особенностей, связанных с построением матриц Хориути и формированием связей между концентрациями ключевых и неключевых реактантов. Рассмотренные первый и второй случаи по существу отличаются лишь структурой алгебраических уравнений относительно концентраций ВПР, в остальном же они фактически не различаются и допускают использования одинакового по сути алгоритма преобразования.

Анализ третьего случая (когда I < R_6) показывает, что в этих условиях понятия маршрутов, брутто-уравнений и стационарной скорости неприменимы. То же относится и к предельному случаю, когда в механизме сложной реакции отсутствуют ВПР (I = 0), но содержатся быстрые обратимые стадии.

REFERENCES

- 1. **Snagovskiy Yu.S., Ostrovskiy G.M.** Modeling kinetics of heterogeneous catalytic reactions. M.: Khimiya. 1967. 248 p. (in Russian).
- 2. **Kiperman S.L.** Bases of chemical kinetics in a heterogeneous catalysis. M.: Khimiya. 1979. 352 p. (in Russian).
- 3. **Yablonskiy V.G., Bykov V.I., Gorban' A.N.** Kinetic models of catalytic reactions. Novosibirsk: Nauka. 1983. 256 p. (in Russian).
- 4. **Gorskij V.G., Zejnalov M.Z.** // Vestn. DGU. Makhachkala: Izdat-poligraf. 1997. (in Russian).
- Gorskiy V.G., Zeiynalov M.Z., Shvetsova-Shilovskaya T.N., Gadzhibalaeva Z.M. // Teoret. Osnovy Khim. Tekhnologii. 2011. V. 45. N 5 P. 1-9. (in Russian).

Поступила в редакцию 14.10.2015 г. Принята к опубликованию 19.02.2016 г.

А.П. Власов, Б.Я. Солон, Н.А. Марчук

Алексей Петрович Власов (Д), Наталья Александровна Марчук

Кафедра информационных технологий, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: vlasov-a-p@yandex.ru (🖾), chyk85@rambler.ru

Борис Яковлевич Солон

Факультет математики и компьютерных наук, Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, Российская Федераци, 153025 E-mail: bysolon@gmail.com

ОБ ОДНОМ ПОДХОДЕ К ИНФОРМАЦИОННОМУ ОБЕСПЕЧЕНИЮ УПРАВЛЕНИЯ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕМ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Предложена модель информационного обеспечения управления энергосбережением. Введено понятие оценочной функции (или критерия качества) системы. Проведена оценка адекватности модели. Рассмотрены управляющие воздействия со стороны подразделения энергосбережения.

Ключевые слова: химико-технологическая система, автоматизированная информационная система, энергосбережение, общая теория систем

A.P. Vlasov, B.Ya. Solon, N.A. Marchuk

Alexeiy P. Vlasov (🖾), Natalia A. Marchuk Department of Information Technologies, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: vlasov-a-p@yandex.ru (🖾), chyk85@rambler.ru

Boris Ya. Solon Department of Mathematics and Computer Sciences, Ivanovo State University, Ermaka str., 39, Ivanovo, Russia, 153025 E-mail: bysolon@gmail.com

APPROACH TO INFORMATION ENERGY SAVING MANAGEMENT ON ENTERPRISES OF CHEMICAL COMPLEX

A model of information support of control of energy-saving was proposed. The concept of the evaluation function (or quality criterion) of system was introduced. The evaluation of model adequacy was carried out. Control actions of the department of Energy Saving were considered.

Keywords: chemical-technological system, automated information system, energy saving, general systems theory

На протяжении последних десятилетий проблема энергосбережения обсуждается на самых различных уровнях и в самых различных аспектах [1-5].

Предприятия химического комплекса подвержены большому количеству рисков вследствие нестабильной экономической ситуации в мире и достаточно высокой энергоемкости химического производства. Технологическая сложность производства, специфика используемого сырья характеризуют большинство химических предприятий. Ряд технологических процессов проходит при температурах до 3000 °C, что сопровождается большими энергетическими затратами. В то же время очень важным вопросом является использование вторичных энергетических ресурсов в качестве источников энергии [6].

При этом материальные индексы химических и родственных производств (отношение количеств использованного сырья к количеству готовой продукции) могут составлять до 10-20 и более. Это пропорционально увеличивает важность и сложность экологических проблем, которые должны решаться одновременно с энерго-ресурсосбережением [5].

В [6] предусматривается такой вид государственного регулирования как наложение запретов или ограничений производства и оборота в Российской Федерации товаров, имеющих низкую энергетическую эффективность.

Наличие внешних угроз требует от системы управления энергосбережением способности быстро адаптироваться к изменениям внешней среды.

Проблема управляемости широко освещена в многочисленных источниках. Калман Р.Е. [7, 8] впервые поставил и исследовал задачи построения области управляемости при ограничении на величину управляющего воздействия. А. М. Формальский [9] исследовал случаи, когда на управление наложено несколько ограничений одновременно. М. Мессарович [10] рассматривал управляемость с использованием теоретико-множественного подхода.

В многочисленных типовых проектных решениях (ТПР), которые получили название Enterprise Resource Planning (ERP), предназначенных для использования при создании и модернизации автоматизированных информационных систем (АИС) химических предприятий [11], содержится много самых разнообразных подходов к управлению предприятием, но, к сожалению, информационное обеспечение управления энергосбережением в этих системах не рассматривается. ERP-системы часто декомпозируются на такие подсистемы как маркетинг, техническая подготовка производства, персонал, основное производство, вспомогательное производство, финансы, запасы (материально-техническое снабжение), качество. Каждой подсистеме соответствует определенная организационная структура.

В соответствии с [6] энергосбережение – реализация организационных, правовых, технических, технологических, экономических и иных мер, направленных на уменьшение объема используемых энергетических ресурсов при сохранении соответствующего полезного эффекта от их использования (в том числе объема произведенной продукции, выполненных работ, оказанных услуг).

С учетом вышесказанного становится очевидным, что управление энергосбережением – это задача не одного подразделения (бюро, отдела, службы), эта деятельность направлена на взаимодействие всех служб, что в условиях административной обособленности в ряде случаев оказывается весьма затруднительным.

Управление энергосбережением является довольно специфическим видом деятельности в сравнении с такими подсистемами, как «финансы», «материально-техническое снабжение», «управление персоналом», которые хорошо типизированы. Этим во многом объясняется тот факт, что в ERP-системах такой модуль как «управление энергосбережением» отсутствует.

По мнению авторов настоящей статьи это направление слабо формализовано, разнородно и не структурированно. В [11] было отмечено, что использование теоретико-множественного анализа [10] для исследования слабо формализованных систем является довольно плодотворным.

Для исследования управляемости энергосбережения целесообразно использовать подход, изложенный в [10] для исследования управляемости системы, суть которого в следующем.

При обобщении понятия типа управляемости необходимо сделать их пригодными для более общего контекста. Для этого необходимо отметить два момента:

- способность системы функционировать определенным образом обычно оценивается по характеру ее выходной величины, но, в конечном счете, она зависит лишь от поступающих на нее входных воздействий. Поэтому условия, определяющие, обладает система некоторыми свойствами или нет, будут выражены в терминах существования соответствующих входных воздействий;

- для того, чтобы определять понятия в этой категории, необходимо, вообще говоря, вводить

некоторую оценочную функцию, или показатель качества, позволяющий уточнить, что же считается желаемым поведением системы. Задается отображение (1), которое называется оценочной функцией (или критерием качества) системы.

$$G:X \times Y \longrightarrow V \tag{1}$$

где G - оценочная функция, V - множество оценок. Х – множество входов, Ү – множество выхолов системы.

Исследование управляемости системы реализуется с помощью отображения (2), определенного на двух объектах М и U:

$$S:M \times U \to Y \tag{2}$$

где М и U - входная информация, поступающая из внешней среды и от руководства, соответственно.

Оценочная функция G для такого представления системы S имеет вид (3): $G:M \times U \times Y \rightarrow V$



Рис. Диаграмма классов Fig. The classes diagram

Для исследования управляемости системы вводится несколько понятий.

1. Множество $V' \subset V$ называется воспроизводимым (достижимым, доступным) относительно G тогда и только тогда, когда выполняется условие (4)

 $(\forall v)[v \in V' \Longrightarrow (\exists (m, u))(g(m, u) = v)]$ (4)

где v – элемент множества оценок V; m – элемент множества (М) входной информации, поступающей из внешней среды; u – элемент множества (U) входной информации, поступающей от руководства предприятия; g – элемент отображения G.

2. Множество $V' \subset V$ называется вполне управляемым относительно g (или G и S) тогда и только тогда, когда выполняется условие (5)

 $(\forall v)(\forall u)[v \in V' \land u \in U \Longrightarrow (\exists m)(g(m, u) = v)]$ (5)

3. Если V имеет более одной компоненты, то соответствующая система называется многокритериальной. В этом случае оценочный объект V представляется в виде условия (6).

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_1 \times \dots \times \mathbf{V}_k = \times \{\mathbf{V}_j : j \in \mathbf{I}_k\}$$
(6)

Множество $V' \subset V^k$ называется склеенным (при заданных S и G) тогда и только тогда, когда истинно предложение (7).

$$(\exists v) [v \in V' \land (\exists (m, u)) (g(m, u) \neq v)]$$
(7)

Множество V' называется несклеенным тогда и только тогда, когда истинно предложение (8). $(\forall v)[v \in V' \Rightarrow (\exists (m, u, y))(g(m, u, y)=v)] \land \exists (m', u', y'):$

$$:[g((m', u', y') \neq v]$$
(8)

Содержательный смысл понятия воспроизводимости очевиден. Любой элемент воспроизводимого множества можно получить, если возникнет такая необходимость. Управляемость – это более сильное свойство, которое гарантирует возможность достижения любой заданной оценки $v \in V'$ при любых внешних условиях, т. е. при любых $u \in U$. Наконец, склеенность – это специальное понятие, относящееся лишь к системам, оце-

ЛИТЕРАТУРА

- Междунар. науч.-практ. конф. «Логистика и экономика ресурсосбережения и энергосбережения в промышленности» // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57 Вып. 9. С. 107-108.
- Власов А.П., Иоффе А.Я. Проблемы информационного маркетинга АИС «Энергосбережение России» // Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. «Интеллектуальные ресурсы регионов России на рубеже тысячелетий». Ярославль. 2000. С. 75.
- 3. Кокина Н.Р., Натареев О.С., Натареев С.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 2. С. 67-72.
- 4. Власов А.П., Бобков С.П., Чаусова С.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 126-128.
- 5. Коновалов В.И., Гатапова Н.Ц. // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. 2008. Т. 14. № 4. С. 796 811.

ниваемым по векторному критерию. Система называется склеивающей относительно декартова множества $V' = V'_1 \times ... \times V'_k$, если не все возможные комбинации компонент ее оценки возможно реализовать одновременно, т. е. если некоторое заданное значение одной из компонент может быть достигнуто лишь в сочетании с некоторыми (а не всеми) значениями остальных компонент.

Вышеприведенная теоретико-множественная модель явилась основой для конструирования системы с использованием языка UML. В качестве иллюстрации приведен фрагмент диаграммы классов на рисунке. Информационная основа системы построена с использованием [12].

Проверка системы проводилась на учебном варианте ERP-системы Microsoft Dynamics AX 2009.

Верификация и валидация модели проводилась следующим образом. До проведения расчета на компьютере готовился контрольный пример, включающий в себя все множества данных, в том числе и выходные на основании интуитивного представления экспериментаторов. Сопоставление данных контрольного примера с результатами компьютерного расчета продемонстрировали адекватность модели.

вывод

Предложенная система позволяет следующее:

– выявить те управляющие воздействия со стороны подразделения энергосбережения, которые реально влияют на энергетическую эффективность и, как следствие, на экологическую безопасность (например, оптимизация размещения приборов учета энергопотребления, предложения по снятию с производства продуктов, имеющих низкую энергетическую эффективность и др.);

 соответствующим образом настроить корпоративную информационную систему предприятия.

REFERENCES

- International scientific-practical conference "Logistics and economics of resource and energy conservation in industry" // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 9. P. 107-108 (in Russian).
- Vlasov A.P., Ioffe A.Ya. Problems AIS information marketing "Energy of Russia" // Abstracts. All-Russian Scientific-Practical Conference "Intellectual resources of Russia's regions in the turn of the millennium". Yaroslavl. 2000. P. 75 (in Russian).
- Kokina N.R., Natareev O.S., Natareev S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 2. P. 67-72 (in Russian).
- Vlasov A.P., Bobkov S.P., Chausova S.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. T. 54. N 11. P. 126-128 (in Russian).

- Федеральный закон от 23.11.2009 N 261-ФЗ(ред. от 13.07.2015)"Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации".
- Калман Р.Е. Об общей теории систем управления. // Тр. I Международного конгресса ИФАК. Т. II. М.: Издво АН СССР. 1961.
- 8. Калман Р., Фалб П., Арбиб М. Очерки по математической теории систем. М.: Мир. 1971. 400 с.
- Формальский А.М. Управляемость и устойчивость систем с ограниченными ресурсами. М.: Наука. 1974. 368 с.
- Mesarovich M.D., Yasuhico Takahara General Systems Theory: Mathematical Foundations. New York, San Francisco, London: Academic press. 1975. P. 268.
- Власов А.П., Бобков С.П., Солон Б.Я. // Российская академия естествознания. Регионал. прилож. к журн. «Современные наукоемкие технологии». 2009. № 2. С. 50 – 54.
- 12. Приказ Министерства энергетики РФ от 30 июня 2014 г. № 400 "Об утверждении требований к проведению энергетического обследования и его результатам и правил направления копий энергетического паспорта, составленного по результатам обязательного энергетического обследования".

- Konovalov V.I., Gatapova N.Ts. // Vestn. Tambov. Gos. Tekh. Univ. 2008. V. 14. N 4. P. 796 – 811 (in Russian).
- 6. The federal law from 23.11.2009 N 261-FZ (ed. By 13.07.2015) "On energy saving and energy efficiency improvements and on Amendments to Certain Legislative Acts of the Russian Federation"
- Kalman R.E. On the general theory of control systems. // Tr. I International Congress of IFAC. V. II. M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences. 1961. (in Russian).
- 8. Kalman R., Falbi P., Arbib M. Essays on mathematical systems theory. M.: Mir. 1971. 400 p.
- 9. **Formal'skiy A.M.** Handling and stability of systems with limited resources. M.: Nauka. 1974. 368 p. (in Russian).
- Mesarovich M.D., Yasuhico Takahara General Systems Theory: Mathematical Foundations. New York, San Francisco, London: Academic press. 1975. P. 268.
- Vlasov A.P., Bobkov S.P., Solon B.J. // Ross. Acad. Estesstv. Reg. Prilozh. k Zurn.Sovremennye Naukoemkie Tekhnologii. 2009. N 2. C. 50 – 54 (in Russian).
- 12. Order of the Ministry of Energy of the Russian Federation from June 30, 2014 № 400 "On approval of requirements for the energy audit and its results and copies of the rules of the direction of energy certificates, drawn up as a result of mandatory energy audit" (in Russian).

Поступила в редакцию 22.12.2015 г. Принята к опубликованию 18.02.2016 г.

Т.Р. Усачева, К.И. Кузьмина, М.А. Чешинский, И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин

Татьяна Рудольфовна Усачева (🖾), Ксения Ивановна Кузьмина, Ирина Алексеевна Кузьмина

Кафедра Общей химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: oxt@isuct.ru (🖾), oxt703@isuct.ru

Михаил Андреевич Чешинский

Кафедра технической кибернетики и автоматики, Ивановский государственный химикотехнологический университет, Шереметевский просп., д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: cheshinskii@mail.ru

Валентин Аркадьевич Шарнин

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академиии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045,

Кафедра общей химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E- mail: sharn@isuct.ru

БАЗА ДАННЫХ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Для систематизации термодинамических параметров комплексообразования и сольватации в смешанных растворителях с помощью СУБД MS Access разработана база данных «Термодинамика комплексообразования и сольватации в бинарных растворителях», обеспечивающая быстрый поиск необходимых термодинамических характеристик, а также информации об используемых методах исследований.

Ключевые слова: база данных, комплексообразование, систематизация данных, смешанные растворители, сольватация, СУБД MS Access, термодинамика

T.R. Usacheva, K.I. Kuzmina, M.A. Cheshinsky, I.A. Kuzmina, V.A. Sharnin

Tatiana R. Usacheva (🖾), Kseniya I. Kuz'mina, Irina A. Kuz'mina,

Department of General Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: oxt@isuct.ru (🖾), oxt703@isuct.ru

Mikhail A. Cheshinskiy

Department of technical cybernetics and automatics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: cheshinskii@mail.ru

Valentin A. Sharnin

Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045 Department of General Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: sharn@isuct.ru

DATABASE ON THERMODYNAMIC PARAMETERS OF REACTIONS OF COMPLEXATION AND SOLVATION IN MIXED SOLVENTS

Study of the effect of solvation on the thermodynamics and kinetics of complexation reactions in mixed solvents are performed in ISUCT and they are one of the main scientific directions of the university. For systematization of thermodynamic parameters of complexation and solvations in the mixed solvents which were obtained by researchers of ISUCT the database «Thermodynamics of a complex formation and solvation in binary solvents» was developed using a MS Access Database Management System which provides fast search of necessary thermodynamic characteristics and also information on the used methods of researches.

Keywords: database, complexation, data systematization, mixed solvents, solvation, DBMS MS Access, thermodynamics

Современное интенсивное развитие наукоемких технологий обусловило острую потребность в быстром поиске научной информации во всех областях естественнонаучных знаний, в том числе в области термодинамики растворов [1].

Важность изучения таких сложных систем, как растворы электролитов и неэлектролитов в смешанных водно-органических растворителях, подчеркивал еще в 1887 г. Д.И. Менделеев, обращая внимание на то, что «...многие вопросы о растворах решаются проще всего и явственнее путем изучения именно таких сложных растворов» [2]. Накопление и обобщение знаний о термодинамических характеристиках реакций в растворах не потеряло свою актуальность, поскольку целенаправленное воздействие на химическую систему посредством растворителя относится к числу важнейших фундаментальных и практических задач [3-6].

Исследования влияния сольватации на термодинамику и кинетику реакций комплексообразования в смешанных растворителях проводятся в ИГХТУ и являются одним из основных научных направлений университета. В результате [7], был разработан комплексный подход к описанию роли растворителя в реакциях комплексообразования, включающий представления о растворителе как химическом реагенте и основанный на использовании термодинамических характеристик каждого реагента. В дальнейшем, на примере реакций комплексообразования аминных и карбоксилатных комплексов ионов *d*-металлов в водно-органических растворителях [8, 9], были установлены основные закономерности в изменении термодинамических характеристик комплексообразования и сольватации реагентов, на основании которых предложены способы прогнозирования изменения устойчивости комплексов и энергетики реакций комплексообразования при замене одного растворителя на другой.

Более чем за 40 лет исследований в этой области накоплен и обобщен материал:

 по термодинамике и кинетике реакций комплексообразования иона Ni²⁺ с аминами (аммиаком, этилендиамином, пиридином и дипиридилом), включая кислотно-основные равновесия лигандов в смесях воды с метанолом, этанолом, ацетоном, диметилсульфоксидом, диметилформамидом, диметилацетамидом, ацетонитрилом, диоксаном и др.;

– по термодинамике реакций образования аминных (аммиак, этилендиамин, пиридин, дипиридил, метиламин, этиламин) и карбоксилатных (глицинат-ион, ацетат-ион) комплексов ионов Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ag⁺ в смесях воды с этанолом, ацетоном и диметилсульфоксидом;

по термодинамике комплексообразования ионов Ag⁺ с аминами (пиридин, дипиридил, этилендиамин, пиперидин) и с краун-эфиром 18-краун-6 в бинарных смесях неводных растворителей (диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил, метанол);

 по термодинамике комплексообразования ионных и молекулярных комплексов с биологически активными лигандами и краун-эфиром 18-краун-6 в водных растворах этанола, диметилсульфоксида и ацетона.

Результаты этих работ опубликованы в более чем 250 научных трудах, среди которых монографии [7, 8, 10, 11] и статьи, список которых опубликован на сайте ИГХТУ [12]. Проведенные исследования позволили сделать существенный шаг к созданию научных основ для использования растворителя как средства управления процессами в жидкой фазе.

Разработка научных основ подбора эффективных растворителей для проведения химических процессов находится в непрерывном развитии. Научные знания накапливаются в динамике благодаря синтезу новых перспективных лигандов, возможностям современной высокочувствительной аппаратуры для проведения экспериментов, прогрессу в расчетных методах квантово-химического моделирования и молекулярной динамики. Для решения задачи систематизации уже имеющегося [6-12] и постоянно нарабатываемого экспериментального материала была создана база данных «Термодинамика комплексообразования и сольватации в бинарных растворителях» (БД), которая обеспечивает быст-



рый поиск необходимых термодинамических характеристик комплексообразования и сольватации реагентов, а также информации об используемых методах исследований.

Разработка базы данных осуществлялась с помощью СУБД MS Access. Основным критерием при выборе СУБД была простота ее использования. СУБД MS Access:

– имеет интуитивно понятный интерфейс;

– предоставляет возможность обновления БД не только специалистам в области разработки баз данных, но и авторизированным пользователям.

База данных:

 содержит гибкую систему сортировки данных по различным параметрам (химические формулы исследуемых веществ, термодинамические характеристики процессов комплексообразования, условия проведения экспериментов, выходные данные опубликованных статей);

 предусматривает гиперссылки на публикации для обращения к требуемым статьям.

Кроме этого, данная поисковая система имеет структуру, позволяющую адаптировать БД для систематизации данных, накопленных в различных областях фундаментальных и прикладных наук, расширяя, таким образом, области применения программного средства.

БД может находиться не только непосредственно на компьютере, но и на различных портативных носителях информации (например, на USB-флеш-накопителе).

Интерфейс БД представляет собой кнопочную форму (рисунок), обеспечивающую удобный и оперативный поиск хранимой в ней информации. Кнопочная форма также позволяет предотвратить изменение пользователем внутренней структуры базы данных, как намеренное, так и случайное.

Рис. Интерфейс начальной диалоговой страницы базы данных Fig. Interface of the home dialogue page of the database

Наиболее значимые коммерческие базы термодинамических данных [1, 13-18], несмотря на несравнимо больший объем систематизированного материала, не всегда оперативно обновляют информацию о проведенных исследованиях в области комплексообразования в растворах, поскольку часть работ, выполненных учеными ИГХТУ и других научных школ Российской Федерации, опубликована на русском языке, что затрудняет доступ к ним иностранным разработчикам.

Национальный институт стандартов и технологии (NIST, США) [13], Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC), отделение Американского химического общества «Chemical abstract service» [14], которые являются мировыми лидерами по систематизации и стандартизации опубликованных результатов исследований в области неорганической, органической, физической и структурной химии, предоставляют свободно [13, 15], в ограниченном режиме [16] и на коммерческой основе [17, 18] доступ к разработанным собственным базам данных, таким как SciFinder, The IUPAC Stability Constants Database «SCQuery for Analitical Chemistry» и др.

Разработка подобных поисковых систем достаточно сложна, что отражается в высокой стоимости коммерческого использования и, как следствие, в ограниченной доступности для широкого круга заинтересованных пользователей.

База данных «Термодинамика комплексообразования и сольватации в бинарных растворителях» не имеет аналогов, идея ее создания и разработки структуры является оригинальной и принадлежит авторам статьи. БД является простым, надежным и универсальным программным продуктом, который позволяет получать нужную информацию и своевременно ее пополнять.

База данных находится в свободном доступе на сайте кафедры общей химической технологии ИГХТУ (https://www.isuct.ru/e-publ/portal/ /node/4258). Надеемся, что она может быть интересна специалистам в области создания новых функциональных материалов и лекарственных препаратов на основе молекулярных и ионных комплексов, разработчикам пилотных проектов, направленных на подбор оптимального состава растворителя для получения координационных

ЛИТЕРАТУРА

- Abdulagatov I.M. A global information-expert-system for thermophysical properties. TRC/NIST thermophysical database. Contribution of the russian publications and estimating their quality // Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС - 14): в 2 т. Казань: Изд-во Отечество. 2014. С. 6-8.
- 2. Менделеев Д.И. Основы химии. 5-е изд. СПб. 1889. 781 с.
- 3. **Фиалков Ю.А.** Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 237 с.
- 4. Коваленко Г.М. Разработка условий получения интерполимерных комплексов в бинарных растворителях и возможностей их применения. Дис.. к.т.н. М.: МГУДТ. 2011. 136 с.
- Бокша М.Ю. Растворитель как рецептурный фактор управления процессом переработки и совмещения полимеров. Автореф. дис. ... к.т.н. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2010. 172 с.
- Душина С.В., Шарнин В.А., Александрийский В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 3-13.
- 7. **Шорманов В.А.** Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука. 1989. С. 143-189.
- Шорманов В.А., Шарнин В.А. Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты. Гл.6. / Отв. редактор Кутепов А.М. М.: Наука. 1998. С. 172-205.
- 9. Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 44-53.
- Usacheva T.R., Sharnin V.A., Matteoli E. Glycine. Biosynthesis, physiological functions and commercial uses. Ch.1. New York. Nova Science Publishers. 2013. P. 1-33.
- 11. Usacheva T.R., Sharnin V.A., Matteoli E. Advances in Chemistry Research. / Ed. J.C. Taylor. V. 22. Ch. 5. New York. Nova Science Publishers. P. 127-157.
- 12. https://www.isuct.ru/e-publ/portal/sites/ru.e-publ.portal/files/ dep/oht/works_2014.doc/
- 13. http://www.nist.gov/srd/
- 14. http://www.cas.org
- 15. http://cds.rsc.org/externalresources.asp
- 16. http://cds.rsc.org/index.asp
- 17. https://scifinder.cas.org/
- 18. http://www.acadsoft.co.uk/

соединений с заранее заданными функциональными свойствами.

Данная БД может служить примером когнитивных технологий, которые объединяют знания, полученные в области термодинамики растворов с возможностями программных методов систематизации накопленной информации.

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 2293.

REFERENCES

- 1. **Abdulagatov I.M.** A global information-expert-system for thermophysical properties. TRC/NIST thermophysical database. Contribution of the russian publications and estimating their quality // Proceedings of XIV Russian conference (with Intern. participation) on heat and physical properties of substancies (RKTS-14) in 2 Vol. Kazan: Otechestvo. 2014. P. 6-8 (in Russain).
- 2. **Mendeleev D.I.** Bases of chemistry. 5th ed. S. Petersburg. 1889. 781 p. (in Russian).
- 3. **Fialkov Yu.A.** Solvent as the method of control of chemical process. L.: Khimiya. 1990. 237 p. (in Russian).
- 4. **Kovalenko G.M.** Development of conditions of interpolymer complexes in binary solvents and their application possibilities. Dissertation for candidate degree on technical sciences. M.: MSUDT. 2011. 136 p. (in Russian).
- Boksha M.Yu. Solvent as a prescription factor of control of recycling process and matching of polymers. Extended abstract of candidate dissertation on technical sciences. M.: M.V. Lomonosov MUFCT. 2010. 172 p. (in Russian).
- Dushina S.V., Sharnin V.A., Aleksandriyskiy V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 11. P. 3-13 (in Russian).
- 7. **Shormanov V.A.** Complex formation in non-aqueous solutions. M.: Nauka. 1989. P. 143-189 (in Russian).
- Shormanov V.A., Sharnin V.A. Progress and problems of solvation theory: structural-thermodynamical aspects. Ch.6. / Ed. by Kutepov A.M. M.: Nauka. 1998. P. 172-205 (in Russian).
- Sharnin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 44-53 (in Russian).
- Usacheva T.R., Sharnin V.A., Matteoli E. Glycine. Biosynthesis, physiological functions and commercial uses. Ch.1. New York. Nova Science Publishers. 2013. P. 1-33.
- 11. Usacheva T.R., Sharnin V.A., Matteoli E. Advances in Chemistry Research. / Ed. J.C. Taylor. V. 22. Ch. 5. New York. Nova Science Publishers. P. 127-157.
- 12. https://www.isuct.ru/e-publ/portal/sites/ru.e-publ.portal/files/ dep/oht/works_2014.doc/
- 13. http://www.nist.gov/srd/
- 14. http://www.cas.org
- 15. http://cds.rsc.org/externalresources.asp
- 16. http://cds.rsc.org/index.asp
- 17. https://scifinder.cas.org/
- 18. http://www.acadsoft.co.uk/

Поступила в редакцию 23.11.2015 г. Принята к опубликованию 04.03.2016 г.

С.В. Марутян, Л.А. Навасардян, Г.Г. Бадалян, М.А. Шагинян

Седа Викторовна Марутян (🖾), Липарит Айрапетович Навасардян

Кафедра биохимии, Ереванский государственнй университет, ул. А. Манукян, 1, Ереван, Армения, 0025 E-mail: marsed@ysu.am (🖂)

Гамлет Гургенович Бадалян

Кафедра физики, Ереванский государственнй университет, ул. А. Манукян, 1, Ереван, Армения, 0025 E-mail: hbadal@ysu.am

Мариам Ашотовна Шагинян

Кафедра биофизики, Ереванский государственнй университет, ул. А. Манукян, 1, Ереван, Армения, 0025 E-mail: m.shahinyan@ysu.am

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ДНК ДРОЖЖЕЙ C. guilliermondii НП-4

Проведено исследование флуоресцентных и электрофоретических параметров, а также параметров плавления ДНК дрожжей Candida guiliermondii НП-4, подвергнутых рентгеновскому облучению и пострадиационной репарации. Показано, что под влиянием рентгеновского облучения скорость насыщения ДНК бромистым этидием по сравнению с необлученной ДНК повышается, возрастает температура плавления ДНК, а интервал плавления уменьшается. После репарации скорость насыщения ДНК бромистым этидием и температура плавления ДНК становятся наивысшими, интервал плавления становится наименьшим, в электрофореграммах ДНК появляются дополнительные низкомолекулярные фракции, что говорит о возможных изменениях во вторичной и первичной структурах ДНК.

Ключевые слова: дрожжи, ДНК, рентгеновское облучение, репарация, флуоресценция, электрофорез, плавление ДНК

S.V. Marutyan, L.H. Navasardyan, G.G. Badalyan, M.A. Shaginyan

Seda V. Marutyan (⊠), Liparit H. Navasardyan Department of Biochemistry, Yerevan State University, A. Manukyan str., 1, Yerevan, Armenia, 0025 E-mail: marsed@ysu.am (⊠)

Hamlet G. Badalyan

Departmen of Physics, Yerevan State University, A. Manukyan str., 1, Yerevan, Armenia, 0025 E-mail: hbadal@ysu.am

Mariam A. Shahinyan

Department of Biophysics, Yerevan State University, A. Manukyan str., 1, Yerevan, Armenia, 0025 E-mail: m.shahinyan@ysu.am

INFLUENCE OF X-RADIATION ON STRUCTURE OF DNA OF YEASTS C. guilliermondii NP-4

Investigation of fluorescence, electrophoretic and melting parameters of DNA of yeasts Candida guilliermondii NP-4 after X-radiation and posradiation repair was carried out. It was shown that under influence of X-radiation the rate of saturation of DNA by ethidium bromide and the melting temperature of yeast DNA was increased, and the melting interval was decreased. After repair period the rate of saturation of DNA by ethidium bromide and the melting temperature of yeast DNA were the highest, and the melting interval was the lowest, and in the electrophoregramms or repaired DNA there were additional low molecular fractions which testify about possible changes in DNA primary and secondary structures under influence of X-radiation and postradiation repair.

Key words: yeasts, DNA, X- ray radiation, repair, fluorescence, electrophorezis, DNA melting

ВВЕДЕНИЕ

Эукариотическая клетка представляет собой сложный механизм, который не может продолжить свою жизнедеятельность при появлении в его любом участке хоть малейшего повреждения. Любой вид ионизирующей радиации вызывает биологические изменения в организме. Поэтому одной из основных задач радиационной биохимии является выяснение молекулярных механизмов радиационных повреждений, которые приводят к хромосомным аберрациям, нарушению воспроизведения генетической информации и репродуктивной гибели клеток.

Среди актуальных вопросов современной радиобиологии наиболее важной является проблема радиационной устойчивости ДНК как главного звена наследственной системы [1, 2], с которой связывают мутагенный, канцерогенный и летальный эффекты действия ионизирующей радиации. В настоящее время установлены основные типы радиационных повреждений ДНК в клетке на молекулярном уровне. Если летальный эффект ионизирующей радиации связывают в основном с образованием двунитевых разрывов в ДНК клетки, то в процессах радиационного мутагенеза основная роль отводится нерепарируемым с помощью ферментных процессов повреждениям, представляющим собой модифицированные облучением основания ДНК [2].

С этой точки зрения важное значение имеет исследование хроматина и его отдельных компонентов, которое может способствовать выявлению тонких биохимических сдвигов в клетках при экстремальных условиях, в частности – при рентгеновском облучении.

В этом отношении важное значение имеет исследование физико-химических свойств хроматина дрожжей, весь геном которых находится в состоянии активного хроматина, т.е. напоминает часть суммарного хроматина высших эукариот [3]. Следовательно, дрожжевой хроматин может быть рассмотрен как удобная модель для исследования строения и организации активного хроматина эукариот [4].

В литературе имеестя достаточная информация о методах выделения, очистки и исследования ДНК из различных объектов высших организмов, но такие данные по отношению дрожжей единичны [3] и вовсе отсутствуют относительно дрожжей *Candida guiliermondii НП-4*.

Целью настоящей работой являлось сравнительное исследование флуоресцентных и электрофоретических параметров, а также параметров плавления ДНК дрожжей *Candida guiliermondii НП-4*, подвергнутых рентгеновскому облучению в стационарной фазе роста и последующей пострадиационной репарации в условиях, способствующих восстановлению повреждений клеток.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись дрожжевые клетки *C.gulliermondii НП-4*, выращенные в жидкой культуральной среде [5].

Облучение дрожжевых клеток проводилось на рентгеновской установке Дрон 3. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 27 кВ, анодный ток – 17 мА. Источником облучения послужил анод Си, длина волны рентгеновского облучения составляла 1,54 · 10⁻⁸ см, общая доза облучения – 45 кР.

Выделение и очистка ДНК из дрожжевых клеток было осуществлено по модификации [5] метода Мармура [6].

Исследование флуоресцентных параметров ДНК было осуществлено на флуоресцентном спектрофотометре FluoroMaxTM. В качестве флуоресцентного зонда нами был использован бромистый этидий. Были исследованы спектры возбуждения и флуоресценции комплексов бромистый этидий-ДНК, выделенной из необлученных, облученных и репарированных дрожжей *C.guilliermondii НП-4*. Обработка данных и построение графиков было осуществлено с использованием программы DM3000F.

Исследование электрофоретических параметров ДНК проводилось на 0.8% агарозном геле. В качестве электрофоретического буфера был использован однократный Трис-ацетатный буфер (1хТАЭ – 400мМ Трис-ОН, 0.5М ЕДТА, рН был доведен до 8 ледяной уксусной кислотой). Электрофорез проводили в агарозном геле длиной 18 см. Напряжение соответствовало 2 В на см межэлектродного расстояния (60 В). После электрофореза гель был окрашен флуоресцирующим красителем – бромистым этидием (2 мкг/мл, в течение 30 мин) и был просмотрен на хемископе под УФ-светом. Затем гель был сфотографирован на фотопленке Микрат-300 через красный фильтр в УФ-свете.

Исследование параметров плавления ДНК было проведено на спектрофотометре Руе Unicam 8-100. Прогревание проводилось температурным программированием, с линейной скоростью роста 0,7 град/мин. Поглощение измерялось на программируемом счетчике НР97S. Измерения проводили в температурном интервале 50-100 °C. Ошибка измерений при регистрации температур составляла 0,025 °C, а для оптического поглощения – 5·10⁻⁴ оп.ед. Температура плавления была определена по данным интегральной кривой плавления, соответствующих 0,5 значению 1-0. Интервал температур плавления определялся на основании интегральной кривой плавления, точками пересечения касательной кривой плавления в точке плавления и осей [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нашими исследованиями было показано [8], что для ДНК, выделенной как из необлученных, так и облученных и подвергнутых пострадиационной репарации дрожжевых клеток, при постепенном повышении концентрации бромистого этидия в растворе ДНК наблюдается повышение интенсивности флуоресценции комплексов ДНК-бромистый этидий (ДНК-БЭ) до определенной концентрации красителя, после чего при дальнейшем повышении концентации бромистого этидия в растворе ДНК больше не наблюдается изменение в интенсивности флуоресценции комплексов ДНК-БЭ. Концентрация бромистого этидия, которая характеризует состояние полунасыщения ДНК красителем, для ДНК из необлученных клеток составдляет С_{БЭ}:С_{ДНК} = 1:18 (табл. 1), т.е. когда каждой 18 пар нуклеотидов ДНК соответствует одна молекула бромистого этидия.

Таблица 1 Флюоресцентные параметры комплексов бромистый этидий-ДНК дрожжей *C.guilliermondii*, подвергнутых рентгеновскому облучению (p<0,005) *Table 1.* Fluorescence parameters of complexes EB-DNA of yeasts *C.guilliermondii* irradiated by X-rays (p<0.005)

(P (01002)		
	С _{БЭ} , 10 ⁻⁶ М	Сбэ:Сднк
Необлученная ДНК	4,67±0,2	1:18
Облученная ДНК	2,78±0,1	1:22
Репарированная ДНК	2,68±0,11	1:24

Примечание: С_{БЭ} – концентрация бромистого этидия в растворе, мкМ; С_{БЭ}:С_{ДНК} – соотношение концентраций бромистого этидия и ДНК

Note: C_{DD} – concentration of ethidium bromide in solution, μ M; C_{DD} : $C_{\text{ДHK}}$ –ratio of concentrations of ethidium bromide and DNA

Для облученной ДНК это состояние характеризуется значением $C_{53}:C_{ДHK} = 1:22$, а для репарированной ДНК – $C_{53}:C_{ДHK} = 1:24$. Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что ДНК, выделенная из облученных клеток, насыщается бромистым этидием быстрее, чем необлученная, а для репарированной ДНК скорость насыщения красителем самая высокая среди исследованных вариантов.

Учитывая тот факт, что флуоресцентные свойства бромистого этидия меняются при его интеркаляции в двуспиральную часть молекулы ДНК, можно заключить, что рентгеновское облучение дрожжевых клеток вызывает нарушение структуры ДНК, в частности, возникают однонитевые разрывы и, возможно, пиримидиновые димеры, что нарушает места связывания бромистого этидия в молекул ДНК и, таким образом, приводит к осложнению интеркаляции красителя, вследствие чего меньшее число молекул бромистого этидия связывается с ДНК, и меняются флуоресцентные параметры комплексов ДНК-бромистый этидий. В случае репарированной ДНК возможно, что после процесса репарации в ДНК остаются невосстановленные однонитевые разрывы, повреждения азотистых оснований, в том числе - ТТ-димеры, которые препятствуют внедрению бромистого этидия в молекулу ДНК. Как свидетельствуют литературные данные, области ДНК, несущие однонитевые разрывы, подвергаются атаке нуклеаз, которые переводят их в двунитевые разрывы, реализирующиеся в структурные нарушения хромосом [9]. Таким образом, под влиянием рентгеновского облучения возможно образование различных повреждений вторичной и первичной структуры ДНК, в частности – однонитевые разрывы, которые при последующей инкубации облученных клеток могут привести к образованию двунитевых разрывов путем ферментативного допоражения. Можно предположить также, что вследствие облучения возникают дефекты также и в ферментах репарации, в частности, в ДНК-лигазном комплексе. Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют, что в процессе репарации, помимо ожиданий, повышается степень поврежденности ДНК и в репарированной ДНК имеется большее число структурных повреждений, чем в облученной.

В следующем этапе работ было осуществлено исследование электрофоретических параметров ДНК выделенной из необлученных, облученных и репарированных клеток дрожжей [10]. Как свидетельствуют полученные данные (рис. 1), в электрофореграммах как необлученной (А), так и облученной (Б) ДНК обнаруживаются только высокомолекулярные фракции, которые лишь незначительно отличаются по подвижности. С другой стороны, для ДНК, выделенной из облученных клеток после 24 ч пострадиационной инкубации в жидкой питательной среде (репарированная ДНК) (В), по сравнению с необлученными клетками (А), помимо высокомолекулярной фракции ДНК (1) существуют еще 2 фракции (2, 3), обладающие сравнительно большей электофоретической подвижностью, что говорит о возможных изменениях во вторичной и первичной структурах ДНК, индуцируемых рентгеновским излучением. Таким

образом, подтверждается возможность показанных нами ранее флуоресцентным методом нарушений в ДНК, которые влияют на процесс интеркаляции бромистого этидия в двуспиральную часть молекулы ДНК.



Рис. 1. Электрофореграмма ДНК дрожжей Candida guilliermondii *НП-4*. А – необлученная ДНК, Б – облученная ДНК, В – репарированная ДНК, 1 – высокомолекулярная ДНК, 2 – низкомолекулярная ДНК, 3– фрагменты ДНК
Fig. 1 Electrophoregrams of DNA of yeasts Candida guilliermondii *NP-4*. A – non-radiated DNA, Б – X-radiated DNA, B – repaired DNA, 1 – high molecular DNA, 2 – low molecular DNA, 3 – fragments of DNA



Рис. 2. Интегральная кривая плавления ДНК дрожжей *C.guilliermondii НП-4*. 1-необлученные клетки, 2-облученные клетки, 3- репарированные клетки Fig. 2. Integral melting curve of DNA of yeasts *C.guilliermondii*

 $H\Pi$ -4. 1-non-radiated cells, 2- radiated cells, 3- repaired cells

Было проведено также сравнительное исследование параметров плавления ДНК дрожжей [11], подвергнутых рентгеновскому облучению и репарации (рис. 2). Как показывают полученные данные (табл. 2), для необлученной ДНК температура плавления составляет T_m = 66,5 °C, интервал плавления – $\Delta T = 8,63$ °C. В случае облученной ДНК параметры плавления составляют T_m = 67,17 °C и $\Delta T = 8,33$ °C соответственно. Для дрожжевых клеток, подвергнутых пострадиационной репарации, температура плавления ДНК составляет T_m = 67,4 °C, а интервал плавления – $\Delta T = 7,73$ °C. Таким образом, полученные данные показывают, что температура плавления ДНК облученных дрожжевых клеток по сравнению с необлученными повышается примерно на 0,65 °C, в случае репарированных клеток эта разность по сравнению с необлученной ДНК составляет 0,9 °С, а по сравнению с облученными клетками - 0,23 °C. Интервал плавления после рентгеновского облучения по сравнению с необлученными клетками уменьшается на 0,3 °C, а по сравнению с репарированными клетками – на 0,9 °С.

Таблица 2

Параметры плавления ДНК дрожжей С. Guilliermondii НП-4, подвергтнутых рентгеновскому облучению Table 2. DNA melting parameters of X-radiated yeasts C.guilliermondii NP-4

0		
	Температура	Интервал
Клетки	плавления,	плавления,
	T _m , ℃	ΔT, °C
Необлученные	66,5±0,45	8,63±0,11
Облученные	67,17±0,43	8,33±0,2
Репарированные	67,4±0,14	7,73±0,1

Таким образом, по сравнению с облученными клетками интервал плавления репарированных клеток уменьшается на 0,6 °С. Высокоочищенная ДНК клеток высших организмов содержит около 0,2-0,5% прочносвязанного белка. Этот факт указывает на возможность образования радиационно-индуцированных, ковалентных ДНКбелковых сшивок в ДНК облученных клеток. Такая связь может образоваться между основаниями ДНК и отдельными аминокислотами белков, например: тимин-алифатические аминокислоты, цитозин-тирозин и др. Учитывая тот факт, что в хроматине дрожжей C.guilliermondii НП-4 соотношение белок:ДНК составляет 1:12 [5], вероятность комплексобразования ДНК с белками увеличивается. Это обстоятельство может отразится на процессе образования сшивок типа ДНК-белок в облученных дрожжевых клетках [12]. Факт появления таких сшивок является одним из наиболее вероятных объяснений наблюдаемого увеличения температуры плавления ДНК под влиянием рентгеновского облучения и пострадиационной репарации. Учитывая приведенные факты, можно заключить, что рентгеновское облучение дрожжевых клеток вызывает разнообразные стабильные структурные повреждения в молекуле ДНК, в том числе - однонитевые разрывы, что нарушает места связывания бромистого этидия, а также сшивки типа ДНК-ДНК и ДНК-белок, которые затрудняют процесс плавления ДНК. Образовавшиеся структурные изменения в ДНК, и в первую очередь – модификации оснований, делают их "неузнаваемыми" для ферментов системы репарации, и поэтому остаются неисправленными. С другой стороны, репарация облученных клеток, по-види-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Жижина Г.П. // Современные проблемы радиобиологии. 1999. Т. 39. № 1. С. 41-48.
- Высоцкий В.И., Корнилова А.А., Самойленко И.И. // Радиационная биология, Радиоэкология. 1997. Т. 37. Вып. 4. С. 494-507.
- 3. Hamscalo B.A., Rattner J.B., Davie J.R. // J. Cell Biochem. 1982. N 6. P. 325.
- 4. Lohr D., Hereford L. // Proc.Nat.Acad. Sci. USA. Biochemistry. 1979. V. 76. N 9. P. 4285-4288.
- Navasardyan L.H. Influence of different stress factors on protein fractions and DNA of yeasts. Dissertation for doctor degree on biological Sciences. Yerevan: Yerevan State University. 2003. 197 p.
- 6. Marmur J.J. // Mol. Biol. 1961. V. 3. P. 208.
- Vardevanyan P.O., Antonyan A.P., Manukian G.A., Karapetian A.T. // Experimental and Molecular Medicine. 2001. V. 33. N 4. P. 205-208.
- Марутян С.В., Навасардян А.Л., Навасардян Л.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 5-8.
- 9. **Obe G., Natarajan A.T., Palitti F.** // Progr.: In Mutat. Res. 1982. N 4. P. 1-9.
- 10. Навасардян Л.А., Марутян С.В. // Вестн. МАНЭБ. 2001. Т. 6(42). Вып. 2. С. 56-58.
- 11. Навасардян Л.А., Марутян С.В., Вардеванян П.О. // Вестн. МАНЭБ. 2003. Т. 8. № 7. С. 55-58.
- 12. **Газиев А.И.** // Радиационная биология, радиоэкология. 1999. Т. 39. № 6. С. 630-638.

мому, приводит к образованию двунитевых разрывов путем ферментативного допоражения. Это явление описано также в литературе и названо «неправильной или ошибочной репарацией» [9]. Не исключается также возможность изменений в ферментах репарации ДНК, в результате чего нарушается их нормальная деятельность и возможности клеток – исправить возникшие нарушения.

REFERENCES

- 1. **Zhizhina G.P.** // Sovremennye problemy radiobiologii. 1999. V. 39. No 1. P. 41-48 (in Russian).
- Vysotskiy V.I., Kornilova A.A., Samoiylenko I.I. // Radiatsionnaya biologiya. Radioekologiya. 1997. V. 37. N 4. P. 494-507 (in Russian).
- 3. Hamscalo B.A., Rattner J.B., Davie J.R. // J. Cell Biochem. 1982. N 6. P. 325.
- Lohr D., Hereford L. // Proc.Nat.Acad. Sci. USA. Biochemistry. 1979. V. 76. N 9. P. 4285-4288.
- Navasardyan L.H. Influence of different stress factors on protein fractions and DNA of yeasts. Dissertation for doctor degree on biological Sciences. Yerevan: Yerevan State University. 2003. 197 p.
- 6. Marmur J.J. // Mol. Biol. 1961. V. 3. P. 208.
- Vardevanyan P.O., Antonyan A.P., Manukian G.A., Karapetian A.T. // Experimental and Molecular Medicine. 2001. V. 33. N 4. P. 205-208.
- Marutyan S.V., Navasardyan A.L., Navasardyan L.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 5-8. (in Russian).
- Obe G., Natarajan A.T., Palitti F. // Progr.: In Mutat. Res. 1982. N 4. P. 1-9.
- Navasardyan L.A., Marutyan S.V. // Vest. MANEB. 2001. V. 6(42). N 2. P. 56-58 (in Russian).
- 11. Navasardyan L.A., Marutyan S.V., Vardevanyan P.O. // Vest. MANEB. 2003. V. 8. N 7. P. 55-58 (in Russian).
- Gaziev A.I. // Radiatsionnaya biologiya, radioekologiya. 1999. V. 39. N 6. P. 630-638 (in Russian).

Поступила в редакцию 01.02.2016 г. Принята к опубликованию 10.03.2016 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 59 (3)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2016

УДК 541.115:546.47

С.Н. Гридчин, Р.Ф. Шеханов, С.А. Бычкова

Сергей Николаевич Гридчин (⊠), Светлана Александровна Бычкова Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: sergei_gridchin@mail.ru(⊠), bychkova_sv@mail.ru

Руслан Феликсович Шеханов

Кафедра технологии электрохимических производств, Ивановский государственный химикотехнологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: ruslanfelix@yandex.ru

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ТАУРИНОМ И β-АЛАНИНОМ

Потенциометрическим методом определены константы устойчивости комплексов кобальта(II) с таурином и β-аланином при 298,15 К и значении ионной силы 0,5 (KNO₃).

Ключевые слова: аминокислоты, комплексы, константы устойчивости

S.N. Gridchin, R.F. Shekhanov, S.A. Bychkova

Sergei N. Gridchin (⊠), Svetlana A. Bychkova Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: sergei_gridchin@mail.ru, bychkova_sv@mail.ru

Ruslan F. Shekhanov

Department of Elecrochemical Tehnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: ruslanfelix@yandex.ru

STABILITY CONSTANTS OF COBALT (II) COMPLEXES OF TAURINE AND β -ALANINE

The stability constants for cobalt (II) complexes of taurine and β -alanine were determined with the potentiometric method at 298.15K and at an ionic strength of 0.5 (KNO₃).

Key words: amino acids, complexes, stability constants

Ранее [1, 2] учеными ИГХТУ были исследованы протолитические равновесия в водных растворах таурина (а) и β-аланина (б) и определены стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций.

$NH_2CH_2CH_2SO_3H$ (a), $NH_2CH_2CH_2COOH$ (б)

Целью настоящей работы является исследование процессов комплексообразования указанных аминокислот с ионами кобальта(II).

Координационные равновесия изучали методом потенциометрического титрования при 298,15 К и значении ионной силы 0,5 (KNO₃). Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлоридсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр-милливольтметр pH-340. Начальная концентрация лиганда варьировалась от 1,0·10⁻² до 9,9·10⁻² моль/л при начальной концентрации ионов металла 9,1.10⁻³ – 1,7.10⁻² моль/л. Методика выполнения потенциометрических измерений подробно описана в работах [3, 4].

Результаты потенциометрических измерений были обработаны по программе PHMETR [5], предназначенной для расчета констант равновесий с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Пырэу Д.Ф. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 351.
- 2. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю. // ЖОХ. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
- 3. **Гридчин С.Н.** // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 6. С. 583.
- 4. Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 12. С. 39.
- 5. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.

В основу работы программы положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений lgK:

 $F = \Sigma (lg[H^+]_{j, 3\kappaсп} - lg[H^+]_{j, рассч})^2 \rightarrow min,$ где lg[H⁺]_{j, эксп}, lg[H⁺]_{j, рассч} – логарифмы равновесных концентраций, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях lgK. Полученные значения констант устойчивости приведены в таблице.

Таблица Логарифмы констант устойчивости комплексов кобальта (II) с таурином и β-аланином при 298,15 К и I=0,5 (KNO₃)

Table. The logarithms of stability constants for cobalt (II) complexes of taurine and β -alanine at 298.15 K and I=0.5 (KNO₃)

Процесс	таурин	β-аланин	
$Co^{2+} + L^{-} = CoL^{+}$	$2,\!32\pm0,\!12$	3,61 ± 0,03	
$CoL^+ + L^- = CoL_2$	$1,93 \pm 0,14$	$2,\!93\pm0,\!04$	
$\mathrm{Co}^{2+} + 2\mathrm{L}^{-} = \mathrm{Co}\mathrm{L}_2$	$4,\!25\pm0,\!08$	$6{,}54\pm0{,}03$	
$CoL_2 + L^- = CoL_3^-$	-	$2{,}72\pm0{,}09$	
$Co^{2+} + 3L^{-} = CoL_{3}^{-}$	_	$9,26\pm0,09$	
$H^+ + L^- = HL$	$8,\!93\pm0,\!02$	$10,\!18\pm0,\!03$	

Работа выполнена в рамках НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

REFERENCES

- 1. Gridchin S.N., Shekhanov R.F., Pyreu D.F. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. N 2. P. 341.
- 2. Vasil'ev V.P., Kochergina L.A., Garavin V.Yu. // Zhurn. Obschch. Khimii. 1986. V. 62. N 1. P. 213 (in Russian).
- 3. Gridchin S.N. // J. Anal. Chem. 2007. V. 62. N 6. P. 522.
- 4. **Gridchin S.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2006. V. 49. N 12. P. 39 (in Russian).
- 5. Borodin V.A., Kozlovskiy E.V., Vasil'ev V.P. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1986. V. 31. N. 1. P. 10 (in Russian).

Поступила в редакцию 1.02.2016 г. Принята в печать 14.03.2016 г.

А.А. Шамитов, И.К. Гаркушин, А.В. Колядо

Александр Анатольевич Шамитов (🖾), Иван Кириллович Гаркушин, Александр Владимирович Колядо Кафедра общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, Российская Федерация, 443100 E-mail: sansher@mail.ru (🖾), gik49@yandex.ru, kolyadoalexandr@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ ГЕКСАДЕКАН – ДОКОЗАН – ЦИКЛОДОДЕКАН

Методом дифференциального термического анализа исследована трехкомпонентная система н-гексадекан – н-докозан – циклододекан. Исследованная система относится к системам эвтектического типа. Выявлен эвтектический состав, плавящийся при 7,3°С и содержащий 65,0 мас. % н-гексадекана, 6,5 мас.% н-докозана и 28,5 мас.% циклододекана.

Ключевые слова: н-алкан, циклододекан, трехкомпонентная система, докозан, теплоноситель

A.A. Shamitov, I.K. Garkushin, A.V. Kolyado

Alexandr A. Shamitov (🖾), Ivan K. Garkushin, Alexandr V. Kolyado

Department of general and inorganic chemistry, Samara State Technical University, Molodogvardeiyskaya str., 244, Samara, Russia, 443100

E-mail: sansher@mail.ru (🖾), gik49@yandex.ru, kolyadoalexandr@yandex.ru

STUDY OF PHASE EQUILIBRIA IN SYSTEM HEXADECANE - DOCOSANE – CYCLODODECANE

Ternary n-hexadecane - n-docosane - cyclododecane system was studied with the method of a differential thermal analysis. The studied system concerns to systems of eutectic type. The eutectic composition melting at 7.3 °C and containing 65.0 wt. % n-hexadecane, 6.5 wt. % n-docosane and 28.5 wt. % cyclododecane was revealed.

Key words: n-alkane, cyclododecane, ternary system, docosane, heat carrier

Исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах позволяет решать задачи современного материаловедения при разработке новых сплавов, сред для выращивания монокристаллов, теплоносителей и теплоаккумулирующих материалов. В представленной работе в качестве объекта исследования была выбрана трехкомпонентная система *н*-гексадекан – *н*-докозан – циклододекан, которая включает в себя ранее исследованные двухкомпонентные системы *н*-гексадекан – циклододекан, *н*-докозан – циклододекан, *н*-гексадекан – *н*-докозан [1]. С целью планирования эксперимента предварительно был проведен прогноз температуры плавления и состава тройной эвтектики в исследуемой системе с использованием теории идеальных растворов [2]. Эвтектика содержит 64,4 мас.% *н*-гексадекана, 7,7 мас.% *н*-докозана, 27,9 мас.% циклододекана и плавится при температуре 8,1°С. На рис. 1 показана диаграмма системы *н*-гексадекан – *н*-докозан – циклододекан, построенная по расчетным данным.

Экспериментальные исследования фазовых превращений в системе *н*-гексадекан – *н*-докозан – циклододекан проводили проекционнотермографическим методом на установке дифференциального термического анализа. Исследование политермических разрезов АВ и CD (рис. 2) позволило определить характеристики сплава эвтектического состава в системе: сплав содержит 65,0 мас.% *н*-гексадекана, 6,5 мас.% *н*-докозана,



строенная по расчетным данным Fig. 1. Diagram of $H-C_{16}H_{34} - H-C_{22}H_{46} - C_{12}H_{24}$ system constructed on data of calculation

28,5 мас.% циклододекана и плавится при температуре 7,3°С. Анализ полученных расчетных и экспериментальных данных показывает, что в системе с участием *н*-гексадекана, *н*-докозана, циклододекана силы межмолекулярного взаимодействия между компонентами незначительны, и система близка к идеальной. Выявленный в си-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Гаркушин И.К., Шамитов А.А., Колядо А.В. // Бутлеровск. сообщ. 2014. Т. 37. № 2. С. 25-28.
- Мощенская Е.Ю., Гаркушин И.К., Фролов Е.И. Расчет составов и температур плавления эвтектик в тройных системах. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2013. 112 с.

стеме *н*-гексадекан – *н*-докозан – циклододекан сплав эвтектического состава может быть использован в качестве рабочего тела низкотемпературного теплового аккумулятора или в качестве среднетемпературного теплоносителя гелиоэнергетических установок с температурой эксплуатации от 5 до 240 °C.



- Рис. 2. Диаграмма системы n-C₁₆H₃₄ n-C₂₂H₄₆ C₁₂H₂₄, построенная по данным ДТА
- Fig. 2. Diagram of n-C $_{16}H_{34}$ H-C $_{22}H_{46}$ C $_{12}H_{24}$ system constructed according to a DTA

REFERENCES

- 1. Garkushin I.K., Shamitov A.A., Kolyado A.V. // Butlerov soobshcheniya. 2014. V. 37. N 2. P. 25-28 (in Russian).
- 2. Moshchenskaya E.Yu., Garkushin I.K., Frolov E.I. Calculation of compositions and melting points in the ternary eutectic systems. Samara: Samara. State. Techn. Univ. 2013. 112 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 26.10.2015 г. Принята к опубликованию 11.03.2016 г.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 59 (3)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2016

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Озонолитические превращения (R)-4-ментен-3-она и его производных в направлении	
к низкомолекулярным биорегуляторам	3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Гусейнова М.Т., Алиева М.Н., Фатуллаева I	П.А., Исмаилова С.З., Исмаилова Ш.И.
---	--------------------------------------

Комплексы Cu (II), Co (II), Ni (II) с (2-гидроксибензалиден)-N,N-дициклогексилглицилгидразоном 18
Матюшкина Ю.И., Шабарин А.А., Лазарева О.П.
Ионометрическое определение железа (III) в овощах и фруктах 22
Ольхович М.В., Шарапова А.В., Блохина С.В.
Влияние 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина на растворимость новых цитотоксических соединений 26
Ефремов А.М., Шабадаров С.С.
Кинетические характеристики процессов под действием электронного удара в BCl3
Савельев Д.С., Исляйкин М.К., Гиричев Г.В.
Колебательные спектры и структура молекулы 3-аминофталимида по данным ИК-спектроскопии
и квантово-химических расчетов

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Лапшин М.А., Румянцев Р.Н., Никитин Г.С., Кочетков С.П., Клещев М.В.

Влияние ферритов меди и кальция на активность и селективность катализаторов	
среднетемпературной конверсии СО 4	13
Таран Ю.А., Иванов Р.Н., Таран А.Л., Таран А.В.	
Основные азотосодержащие минеральные удобрения и технические решения для улучшения	
их качества 4	19
Филимонов Д.А., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Леонтьев Н.А., Ершова Т.В.	
Электрохимические свойства терморасширенных и окисленных графитов, модифицированных	
солями переходных металлов 5	55
Гусейнов Р.М., Махмудов Х.М., Раджабов Р.А., Бахмудкадиева З.Н., Зайнутдинова З.А.	
Поведение границы блокированный (инертный) электрод – твердый электролит в гальваногармони-	
ческом режиме заряжения. Случай замедленной диффузии и адсорбции – десорбции двух разных	
сортов частиц	;9
Базаров Ю.М., Хромова Т.Л., Садивский С.Я., Койфман О.И.	
Состав и свойства олигомеров капролактама из экстракционных вод, направляемых на регенерацию 6	55

Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Косивцов Ю.Ю., Лакина Н.В., Сульман Э.М.	
Паровая газификация низкосортных твердых топлив тверской области	. 69
Миронович Л.М., Афанасьев П.В., Подольникова А.Ю.	
Синтез 3- <i>трет</i> -бутил-9-R-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1- <i>с</i>][1,2,4]триазин-4(6 <i>H</i>),11(10 <i>H</i>)-дионов	
в условиях микроволнового излучения	. 74
Зейналов М.З., Магомедбеков У.Г., Гаджибалаева З.М.	
Анализ возможности использования брутто-уравнений, маршрутов, стационарных скоростей	
в химических системах в квазиравновесном и квазистационарном приближении	. 78
Власов А.П., Солон Б.Я., Марчук Н.А.	
Об одном подходе к информационному обеспечению управления энергосбережением	
на предприятиях химического комплекса	. 81
Усачева Т.Р., Кузьмина К.И., Чешинский М.А., Кузьмина И.А., Шарнин В.А.	
База данных по термодинамическим параметрам реакций комплексообразования и сольватации	
в смешанных растворителях	. 86
Марутян С.В., Навасардян Л.А., Бадалян Г.Г., Шагинян М.А.	
Влияние рентгеновского облучения на структуру ДНК дрожжей <i>С. guilliermondii НП-4</i>	. 90

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Бычкова С.А.	
Константы устойчивости комплексов кобальта (II) с таурином и β-аланином	95
Шамитов А.А., Гаркушин И.К., Колядо А.В.	
Исследование фазовых равновесий в системе гексадекан - докозан - циклододекан	97

T 59 (3)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2016

CONTENTS

REVIEWS

Latypova E.R., Talipov R.F., Ishmuratov G.Yu. Ozonolytic transformations of (R)-4-menthene-3-one and its derivatives in direction to low molecular weight bioregulators	3
CHEMISTRY	
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid	
and high-molecular compounds)	
Gusevnova M.T., Aliveva M.N., Fatullaveva P.A., Ismailova S.Z., Ismailova Sh.I.	
Cu(II), Ni(II) Co(II) complexes of (2-hydroxybenzylidene)-N,N-dicyclohexylqlycinehydrazide	18
Matyushkina Yu.I., Shabarin A.A., Lasareva O.P.	
Ionometrical determination of iron (III) in vegetables and fruits	22
Ol'khovich M.V., Sharapova A.V., Blokhina S.V.	
Effect of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin on solubility of novel cytotoxic compounds	26
Efremov A.M., Shabadarov S.S.	
Kinetic characteristic of electron impact processes for BCl ₃	31
Savelyev D.S., Islyaikin M.K., Girichev G.V.	
Vibration spectrum and molecular structure of 3-aminophthalimide by IR spectroscopy	
and quantum-chemical calculation	35
CHEMICAL TECHNOLOCY	

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances. Theoretical fundamentals)

Lapshin M.A., Rumyantsev R.N., Nikitin G.S., Kochetkov S.P., Kleshchev M.V.

Influence of calcium and copper ferrites on activity and selectivity of medium-temperature	
CO conversion catalysts	43
Taran Yu.A., Ivanov R.N., Taran A.L., Taran A.V.	
Main nitrogen containing fertilizers and technical solutions for improving their quality	49
Filimonov D.A., Yudina T.F., Bratkov I.V., Leontiev N.A., Ershova T.V.	
Electrochemical properties of thermally expanded graphites and oxidized graphites modified	
with transition metal salts	55
Guseynov R.M., Makhmudov H.M., Radzhabov R.A., Bakhnudkadieva Z.N., Zaiynutdinova Z.A.	
Behavior of blocking (inert) electrode / solid electrolyte interface in galvanogarmonic charging mode.	
Case of decelerated diffusion and adsorption-desorption of two different kinds of particles	60
Bazarov Yu.M., Khromova T.L., Sadivskiy S.Ya., Koifman O.I.	
Composition and properties of caprolactam oligomers obtained from extraction water	
directed to regeneration	65
*	

Doluda V.Yu., Sulman M.G., Kosivtsov Yu.Yu., Lakina N.V., Sulman E.M.	
Vapor gasification of low quality solid fuel of tver region	69
Mironovich L.M., Afanas`yev P.V., Podol`nikova A.Yu.	
Synthesis of 3- <i>tert</i> -butyl-9-r-pyrimido[4',5':3,4]pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine-4(6H),11(10H)- diones	
at conditions of microwave radiation	74
Zeiyinalov M.Z., Magomedbekov U.G., Gadzhibalaeva Z.M.	
Possibility analysis of application of gross-equations, pathways and stationary rates for chemical systems	
in quasi-equilibrium and quasi-stationary approach	78
Vlasov A.P., Solon B.Ya., Marchuk N.A.	
Approach to information energy saving management on enterprises of chemical complex	81
Usacheva T.R., Kuzmina K.I., Cheshinsky M.A., Kuzmina I.A., Sharnin V.A.	
Database on thermodynamic parameters of reactions of complexation and solvation in mixed solvents	87
Marutyan S.V., Navasardyan L.H., Badalyan G.G., Shaginyan M.A.	
Influence of X-radiation on structure of DNA of yeasts C. guilliermondii NP-4	90

SHORT COMMUNICATIONS

Gridchin S.N., Shekhanov R.F., Bychkova S.A.	
Stability constants of cobalt (II) complexes of taurine and β-alanine	95
Shamitov A.A., Garkushin I.K., Kolyado A.V.	
Study of phase equilibria in system hexadecane - docosane - cyclododecane	97

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 полные сведения об авторах с указанием места работы каждого автора, адреса электронной почты, а также полного адреса организации, затем дается название статьи. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи), 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-и страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

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:

1. <u>Фамилии авторов, название статьи, аннотация (НЕ МЕНЕЕ 200 знаков), подписи под рисунками, заго-</u><u>ловки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и</u> распечатаны!)

2. Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.

3. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.

4. Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.

5. 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 (отдельным списком) НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).

(см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы

• <u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov М.М.** // 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.** Рентгенография 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 (*nepebodumcя*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 р. (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.

Депонирование: 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.

Например: **Martynov M.M.** // Heterocycles. 2003. V. 7. N. 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01. Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на** неопубликованные работы.

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. <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 <u>черно-белыми</u>! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются <u>только с дистрибутивами ре-</u> <u>дакторов</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 11 шрифту MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать t, мин (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы *курсивным* шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с толщиной линий не менее 0,75 пт.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru