# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 55 (5)

## ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

УДК 541.651: 547.97

## Ю.А. Михеев, Л.Н. Гусева, Г.Е. Заиков

# СТРУКТУРА ХРОМОГЕННЫХ КОРПУСКУЛ АЗУЛЕНА\*

(Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН)

На основании анализа оригинальных и литературных данных показано, что в растворах, кристаллическом и газообразном состоянии азулен существует в виде обратимо превращающихся друг в друга супрамолекулярных димеров (I и II), поглощающих свет в одной и той же видимой (VIS) области спектра, но отличающихся взаимной ориентацией молекул. Характерная для димеров I спектральная VIS-полоса отличается от VIS-полосы димеров II наличием вибронной структуры. Сделан вывод, что синий цвет азулена связан не с фотовозбуждением электронов внутри отдельных Аг-молекул, а с оптическими переходами, затрагивающими супрамолекулярные димеры в целом, как было ранее установлено для фталоцианиновых, трифенилметановых, ксантеновых и тиазиновых красителей. Из полученных результатов следует, что традиционное представление о нарушении правила Каши при флуоресценции азулена является неверным: эмиссия света идет не с постулированного в литературе молекулярного уровня  $S_{2}$ , а с уровня  $S_{1}$ .



Михеев Юрий Арсенович д.х.н., зав. лабораторией ИБХФ РАН. с.н.с. ИБХФ РАН. ская химия. Тел.: (495) 939-73-62. e-mail: mik@sky.chph.ras.ru



Гусева Людмила Николаевна – ская химия. Тел.: (495) 939-73-62, e-mail: mik@sky.chph.ras.ru



Заиков Геннадий Ефремович –

д.х.н., профессор, зав. отделом ИБХФ РАН. Область научных интересов: физиче- Область научных интересов: физиче- Область научных интересов: химическая физика, биохимическая физика, химическая кинетика, история науки. Тел.: (495)939-71-91, (495)939-73-20, e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Ключевые слова: азулен, природа цветности, супрамолекулярные димеры

Ароматический углеводород азулен (Az) отличается от своего изомера нафталина тем, что его молекула состоит из конденсированных пятии семичленного циклов:



Этой структурной особенностью объясняют [1-6] то, что Аz имеет отсутствующие у нафталина синюю окраску и дипольный момент  $\mu = 1 D$ [2, 4], 0.796 D [5] молекул.

Данный постулат предопределил интерес химиков-экспериментаторов и теоретиков к так называемой аномалии флуоресценции азулена, выражающейся в кажущемся нарушении правила Каши. Согласно правилу Каши, флуоресценция должна всегда осуществляться с самого нижнего

В соответствии с квантово-механическим моделированием азулена [1-3] наблюдаемую вибронную полосу поглощения VIS-света ( $\lambda = 435$  – 714 нм) приписывают фотовозбуждению единичных Аz-молекул в первое синглетное возбужденное состояние, постулированное в [1, 2] как переход  $S_0 \rightarrow S_1$ .

<sup>\*</sup> Обзорная статья

синглетно-возбужденного состояния молекулы, даже если при фото-переходе она попадает на высокие синглетно-возбужденные уровни. Случай с азуленом рассматривается в литературе как особый [7-12], поскольку здесь эмиссия фотонов осуществляется не с очевидного низшего электронного возбужденного VISL уровня (обозначенного как  $S_1({}^{1}L_b)$  в [1, 2]), а с более высокого уровня  $UV_L$  ( $S_2$ ,  ${}^1L_a$  в соответствии с [1, 2]), возбуждаемого фотонами UV-диапазона (λ < 360 нм). Флуоресценция азулена, названная аномальной, наблюдается в области 360 – 450 нм. При этом время жизни флуоресцентного состояния (1-2)•10<sup>-9</sup> с является обычным для ароматических соединений. Нефлуоресцентное VIS<sub>L</sub>-состояние отличается очень коротким временем жизни порядка 1.10 <sup>-12</sup> с и дезактивируется путем конверсии в колебательное возбужденное состояние  $S_0$  [6, 10, 13].

Отнесение энергетического  $VIS_L$  уровня Аz-молекулы к  $S_1$  [1, 2] было подвергнуто критике в работе Клара [14]. Клар выделил  $VIS_L$ - уровень из системы уровней индивидуальной ароматической Аz-молекулы и приписал его термически возбужденному метастабильному изомеру типа неплоского алифатического (неароматического) циклопентаена. В качестве одного из аргументов он привел обнаруженный им факт обратимого снижения интенсивности VIS-полос поглощения при нагревании растворов азулена в высококипящих углеводородах.

Полагая, что именно неплоский изомер поглощает свет VIS-диапазона и что он имеет энергию на 14 000 см<sup>-1</sup> (166.9 кДж/моль) выше, чем основное состояние Аz-молекулы, автор [14], тем самым, приписал ему высокую эндотермичность. При этом было сделано несовместимое с термодинамикой предположение, что повышение температуры односторонне ускоряет лишь переход из окрашенной неароматической (согласно его мнению) формы в неокрашенную ароматическую форму. Между тем, факт обратимости данного процесса (охлаждение возвращает исходный цвет Аz-растворов) свидетельствует, что в случае реального существования окрашенного неароматического (и эндотермического) изомера нагревание должно увеличивать, а не уменьшать концентрацию окрашенного компонента и, следовательно, усиливать синий цвет Аz-растворов.

Допущенная в [14] термодинамическая ошибка, по-видимому, послужила причиной того, что факт влияния температуры на спектры растворов азулена не заинтересовал исследователей. Между тем, этот факт требует особого внимания в связи с полученными в работах [15-20] результатами, касающимися природы хромогенности ароматических красителей. В [15-20] показано, что хромогенность главных представителей фталоцианиновых, трифенилметановых, ксантеновых и тиазиновых красителей обусловлена не оптическими переходами электронов между энергетическими уровнями, принадлежащими единичным молекулам, а фотовозбуждением супрамолекулярных димеров и более крупных агрегатов. Сходные выводы сделаны недавно в отношении азулена [21].

В представленной нами работе рассмотрены новые и литературные экспериментальные результаты, дополняющие [21] и подтверждающие то, что окраска Аz-растворов, кристаллов и паров азулена тоже связана с фотовозбуждением не единичных молекул, а супрамолекулярных димеров.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали коммерческие соединения без дополнительной очистки: азулен (фирма Aldrich,  $T_{nn} = 99^{\circ}$ C), силоксан ПМС-10 000 (вязкое масло, прозрачное в диапазоне частот v ≤ 32 000 см<sup>-1</sup>), прозрачные в VIS-диапазоне жидкости: гептан, гептадекан, этанол, метиленхлорид, хлороформ, пластификатор дибутилфталат (ДБФ). Растворы азулена получали из навесок 3 - 4 мг азулена в 10 мл растворителя. Часть раствора объемом 3 мл переносили в спектроскопическую кварцевую кювету (длина оптического пути 1 см), снабженную пришлифованной пробкой. Кюветы с Аграстворами в силоксане нагревали при температуре 60 – 195°С, используя масляный и водяной термостаты. Изучали также спектры азулена в дистиллированной воде и пленках полимера триацетата целлюлозы (ТАЦ со средневязкостной молекулярной массой 330 000, очищали осаждением этанолом из раствора в метиленхлориде). Пленки ТАЦ, содержащие 4 масс.% азулена, готовили в чашках Петри из совместного раствора в хлороформе, испаряя растворитель. Тонкие слои азулена на кварцевых пластинках получали, нанося 3-4 капли Аz-раствора в гептане (5 мг в 1 мл) на поверхность ( $\approx 3 \text{ см}^2$ ) кварцевых пластинок и позволяя гептану свободно испаряться. При этом на поверхности кварца формировалась неоднородная по оптической плотности система тонких слоев неодинаковой толщины из мельчайших кристаллов. Эти образцы не обнаруживали заметного светорассеяния и не имели картины, характерной для спектров мутности. Спектры регистрировали на приборе Specord UV-VIS, в случае жидких растворов использовали кюветы сравнения. Структурные модели Аz-димеров строили, используя компьютерную программу Chem 3D (Cambridge Soft Corporation) [22].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термосольватохромия растворов азулена. Спектры растворов азулена в области оптического VIS-перехода (ответственного за синий цвет растворов и обозначенного в [1] как переход в состояние  ${}^{1}L_{b}$ ) в неполярных растворителях ПМС и гептадекане (*Т*<sub>комн</sub>), приведены на рис. 1 (кр. *1*, *3*) и рис. 2 (кр. 1, 1'). Эти спектры обладают хорошо развитой электронно-колебательной (вибронной) структурой, причем спектральное положение максимумов вибронных полос такое же, как в VISспектрах растворов азулена в гептане и циклогексане:  $v_{\text{макс.}}$  ( $\lambda_{\text{макс.}}$ ) соответственно в см<sup>-1</sup> (нм) – 14 350 (697), 15 200 (658), 15 850 (631), 16 600 (602), 17 250 (580), 18 000 (539). Коэффициенты экстинкции ємакс (л/моль см) наиболее четко выраженных вибронных полос равны, соответственно, для растворов в циклогексане [3], гептадекане и ПМС:  $\varepsilon_{697} = 152$ , 155, 163;  $\varepsilon_{631} = 309$ , 330, 360;  $\varepsilon_{580} = 329, 348, 380$  (значения  $\varepsilon_{\lambda}$  даны в расчете на содержание единичных молекул).

Следует отметить, что оптические плотности ПМС и гептадекана в изучаемой области спектра были низкими, снижаясь от D = 0.1-0.15при  $v = 30000 \text{ см}^{-1}$  до D = 0 при  $v = 21000 \text{ см}^{-1}$ . При записи спектров Аz-растворов это поглощение компенсировали с помощью кювет сравнения, содержащих данные растворители.

Разрешение вибронной структуры в случае полярного растворителя дибутилфталата (ДБФ) хуже, чем в случае неполярных (рис. 3, штриховые линии *1-3*), причем положение максимумов и качество разрешенности вибронных полос VISспектра в ДБФ и этаноле [3] практически одинаково. Значения  $v_{\text{макс.}}$  ( $\lambda_{\text{макс.}}$ ),  $\varepsilon_{\text{макс.}}$  наиболее четко выраженных полос для Аz-растворов в этаноле [3] – 14500 (690), 104; 15950 (627), 266; 17330 (577), 313; в ДБФ – 14500 (690), 123, 16000 (625), 297; 17400 (575), 340. Согласно данным характеристикам, интенсивность вибронных полос VIS-спектра увеличивается при переходе от этанола к ДБФ, однако остается ниже, чем у растворов в гептадекане и силоксане.

Нагревание растворов азулена в силоксане и гептадекане вызывает изменение их VIS-спектров за счет обратимой и необратимой составляющих. При этом необратимое снижение VIS-поглощения меньше всего у растворов в силоксане.

Следует отметить, что при использовании масляного термостата нагревание ( $80 - 195^{\circ}$ С) кюветы с Аz-раствором проводили вне спектрофотометра. После нагревания кювету быстро (за время  $\approx 3$  с) вынимали из термостата и очищали от силиконового масла с помощью фильтроваль-

ной бумаги, после чего начинали регистрацию спектра. В этих условиях температура раствора, находящегося в кюветном отделении спектрофотометра, постепенно снижалась за время регистрации спектра ( $\approx 15$  с) в интервале частот 30000 – 13000 см<sup>-1</sup>.

Охлаждение силоксановых Аz-растворов после однократного нагревания вызывало обратимое восстановление исходного спектра, если время нагревания не превышало 10 мин. Проводили и усложненный эксперимент, когда температуру силоксанового раствора ступенчато повышали от 80 до 180 °C с интервалом 20 °C, каждый раз нагревая по 10 мин и давая охладиться по 30 мин. Даже при таких режимах концентрация азулена снижалась в конечном итоге от исходного значения  $3 \cdot 10^{-3}$  M (оптическая плотность  $D_{580} = 1.15$ ) всего до  $2.9 \cdot 10^{-3}$  M ( $D_{580} = 1.11$ ).

На рис. 1 (кр. 1) и рис. 2 (кр. 1) даны спектры, взятые из [21], Аz-растворов с концентрациями соответственно  $2.9 \cdot 10^{-3}$  М и  $2.26 \cdot 10^{-3}$  М. Они получены до нагревания и после 10 мин нагревания (с последующим охлаждением до  $25^{\circ}$ C). На этих рисунках спектры 2 характеризуют те же растворы, самопроизвольно охлаждающиеся в кюветном отделении прибора соответственно от 180°C и 192-195°C.



Рис. 1. Спектры растворов азулена в силоксане (1, 2) и гептадекане (3, 5), записанные при 25°С (1, 3) и в ходе охлаждения от 180°С (2) и 170°С (4, 5). Время нагревания: 2 - 10, 4 - 9, 5 - 45 мин

Fig. 1. Spectra of azulene solutions in siloxane (1, 2), and heptadecane (3, 5) obtained at 25°C (1, 3) and during cooling down from 180°C (2), and 170°C (4, 5). The heating time is 10 (2), 9 (4), 45 min (5)

При нагревании растворов Az в гептадекане процесс восстановления исходной формы спектра протекает лишь частично, так как сопровождается необратимым снижением высоты. Для примера на рис. 1 показана трансформация спектра (кр. 3, 25°С) исходного Аz-раствора в гептадекане после нагревания при 170°С в течение 9 и 45 мин (кр. 4 и 5). Спектры 4, 5 были записаны после полного завершения обратимого процесса в условиях охлаждения кюветы водой ( $T_{комн.}$ ).

Отметим, что если температура нагревания гептадеканового раствора не превышала  $100^{\circ}$ С и нагревание длилось не более 10 мин, то охлаждение до  $25^{\circ}$ С приводило к восстановлению исходного спектра (рис. 1, кр. 3).

На рис. 1 кр. 4, 5 свидетельствуют, что расход азулена при нагревании сопровождается накоплением продукта его реакции с гептадеканом, поглощающего свет в UV и VIS-диапазоне. Построив кривые зависимости оптических плотностей от времени нагревания  $D_{697} = f(t)$  и  $D_{400} = f(t)$  для серии T = 120, 140, 150, 160 и 170°С и определив значения начальных скоростей, нашли энергии активации расходования азулена в гептадекане  $E_{Az} = 79$  кДж/моль и образования продукта реакции  $E_{Pr} = 121$  кДж/моль [21]. Очевидно, что эти характеристики соответствуют цепной реакции азулена с углеводородом, в которой принимают участие свободные радикалы.



Рис. 2. Спектры растворов азулена в силоксане, записанные при 25°C (1, 1') и в ходе охлаждения от 195 (2) и 192°C (2'). Fig. 2. Spectra of azulene solutions in siloxane obtained at 25°C (1, 1') and during cooling down from 195°C (2), and 192°C (4, 2')

В отличие от необратимой реакции, в обратимом процессе скорости прямой и обратной реакции слабо зависят от температуры. Действительно, при любой температуре термостата от 80 до 195°С оптические плотности  $D_{\lambda}$  раствора азу-

лена в ПМС снижаются до предельных значений в одном и том же интервале времени 5-10 мин. Обратный процесс восстановления спектра до исходных значений  $D_{\lambda}$  тоже не требует значительной энергии активации, так как он лимитируется скоростью охлаждения раствора. Из данного наблюдения следует, что обратимое эндотермическое равновесие должно характеризоваться невысоким потенциалом Гиббса. Это подтверждается численной оценкой, которая будет приведена в следующем разделе статьи.

Представленные на рис. 1, 2 спектры 1 и 2 отражают наличие термического равновесия между двумя изомерными формами азулена (I  $\leftrightarrow$  II), отличающимися структурой VIS-спектров. Примем, что хорошо выраженная в силоксане при  $T = 25^{\circ}$ С вибронная структура принадлежит Azформе I. Повышение температуры смещает равновесие к безвибронной форме II и спектр раствора становится похожим на спектры растворов азулена в полярных ДБФ (рис. 3) и этаноле. Для демонстрации такого сходства спектр 2 (рис. 2) нанесен на рис. 3 в виде кривой 4 рядом со спектром 3, характеризующим Az-раствор в ДБФ.



Рис. 3. Спектры растворов азулена в дибутилфталате в различных концентрациях, записанные при 25°С. Кривая 4 соответствует спектру 2 на рис.2. Стрелкой отмечена UV-полоса с

 $\lambda_{\text{max}} = 351.5 \text{ HM} (v_{\text{maxc}} = 28450 \text{ cm}^{-1})$ Fig. 3. Spectra of azulene – di-butylphthalate solutions obtained at various concentrations. Curve 4 corresponds to curve 2 depicted in fig.2. Arrow marks UV-band  $\lambda_{\text{max}} = 351.5 \text{ nm}$  $(v_{\text{max}} = 28 450 \text{ cm}^{-1})$ 

При этом было обеспечено практическое совпадение высот главных вибронных полос спектра 4 и спектра 3. Наблюдаемое неполное совме-

щение этих спектров можно объяснить неодинаковой степенью смещения термического равновесия I  $\rightarrow$  II, а также полярностью ДБФ. Полярный ДБФ, как и этанол [3], вызывает гипсохромное смещение вибронных полос в области 17000 – 14000 см<sup>-1</sup> (580 – 700 нм) на 100 см<sup>-1</sup> относительно полос VIS-спектров неполярных растворов.

Существование термического равновесия I ↔ II однозначно доказывается наличием изобестических точек, т.е. точек пересечения спектров 1 и 2 (рис. 1, 2), в которых совпадают коэффициенты экстинкции. Спектры обеих форм азулена имеют четыре точки пересечения в VIS-диапазоне: две из них находятся по обе стороны первой полосы при 14 350 см<sup>-1</sup> (697 нм), третья (15000 см<sup>-1</sup>, 667 нм) - на склоне второй полосы, четвертая (15750 см<sup>-1</sup>, 635 нм) – на склоне третьей полосы. Коэффициент экстинкции, вычисленный для изобестической точки 15000 см<sup>-1</sup> (667 нм), равен  $\varepsilon_{667} = 115 \pm 15$  л/моль см (расчет на концентрацию единичных Аz-молекул). Эта же величина получена для растворов азулена в ДБФ (25°С) с учетом того, что в ДБФ данная точка спектра должна сместиться к 15 100 см<sup>-1</sup> (662 нм).

Приведенные на рис. 2 спектры 1', 2' (концентрация Аz-молекул в силоксане  $8.6 \cdot 10^{-4}$  M) свидетельствуют о существовании еще одного неизвестного ранее факта, а именно, наличие UVполосы с  $v_{\text{макс}} = 28450 \text{ см}^{-1}$  (351.5 нм), интенсивность которой обратимо снижается и восстанавливается синхронно с обратимой трансформацией VIS-спектра. Повышение температуры вызывает снижение  $D_{351.5}$  и одновременное увеличение  $D_{350}$ в точке минимума  $v_{\text{мин.}} = 28600 \text{ см}^{-1}$  (350 нм). Вследствие этого происходит уменьшение амплитуды  $\Delta D = (D_{351.5} - D_{350})$  от 0.8 (рис. 2, кр. 1', 25 °C) до 0.15 (рис. 2, кр. 2', температура раствора в термостате 192 °C, момент начала регистрации спектра отмечен кружком).

Уменьшение разности  $\Delta D = (D_{351.5} - D_{350})$ при повышении температуры Az-раствора можно объяснить тем, что убывающая UV-полоса с  $D_{351.5}$ принадлежит (как и вибронные VIS-полосы) структуре (I) азулена, а усиливающееся при этом поглощение в области  $v_{\text{мин.}} = 28\ 600\ \text{сm}^{-1}$  (350 нм) принадлежит эндотермической структуре (II) азулена. Данное объяснение подтверждается наличием у кривых 1' и 2' (рис.2) двух изобестических точек в UV-области, из которых наиболее четко наблюдается точка при  $v_{\text{изо}} = 28\ 500\ \text{сm}^{-1}$  (350.8 нм). Рассчитанный для этой точки коэффициент экстинкции 860±30 л/моль см практически совпадает с коэффициентом  $\varepsilon_{350.8}$ , найденным для Azраствора в ДБФ (рис. 3, кр. 1-3, 25 °C).

Таким образом, характер термических

То, что обе формы I и II имеют окраску и сосуществуют не только при высоких температурах, но и при  $T_{\text{комн.}}$ , доказывает отсутствие предположенного в [14] термического перехода азулена в неароматическое состояние. Ароматичность (т. е. плоская структура) молекул сохраняется у азулена, по меньшей мере, в интервале от  $T_{\text{комн.}}$  до 195°C.



Рис. 4. Спектры растворов азулена в силоксане (1, 2), в пленке триацетата целлюлозы (3) и в воде (4), записанные при 25°С (1, 3, 4) и 95.5°С (2). Кривая 5 – спектр раствора анти-[2,2][2,6]-азуленофана в хлороформе (пересчет данных [40]). Стрелками отмечены пики с v<sub>max</sub> = 28450 см<sup>-1</sup>

Fig. 4. Spectra of azulene solutions in siloxane (1, 2), in cellulose triacetate (CTA) film (3), and in water(4) obtained at 25°C (1, 3, 3)

4), and 95.5°C (2). Curve 5 – spectrum *anti*-[2,2](2,6)azulenophane in chloroform (data were recalculated from [40]. Arrows mark  $v_{max} = 28 450 \text{ cm}^{-1}$ 

На рис. 4 показано изменение формы спектра Аz-раствора в ПМС при изменении температуры от 25°С (кр. 1) до 95.5 °С (кр. 2, условие термического равновесия). Видно, что при этом происходит значительное снижение оптической плотности D в максимуме UV-полосы  $v_{\text{макс}} = 28450$  см<sup>-1</sup> (351.5 нм), принадлежащей Аz-димерам I (отмечено стрелкой). Одновременно с этим наблюдается заметное уменьшение интенсивности вибронных полос в VIS-диапазоне (21000 – 14000 см<sup>-1</sup>), где поглощают свет оба изомерных димера, а также рост D в спектральном минимуме слева от полосы с  $v_{\text{макс}} = 28450 \text{ см}^{-1}$ . Представленные на рис. 4 данные позволили осуществить оценку термодинамических показателей равновесия I  $\leftarrow \rightarrow$  II в растворе ПМС.

Спектр 3 на рис. 4 относится к образцу азулена в стеклообразной пленке ТАЦ толщиной 33 мкм. В ТАЦ высота UV-полосы с  $v_{\text{макс.}} = 28450 \text{ см}^{-1}$  резко снижается уже при  $T = 25^{\circ}$ С. Так, если в ПМС при 25°С разность ( $D_{\text{макс.}} - D_{\text{мин}}$ ) равна  $\approx 0.8$  и при 95.5 °С уменьшается до  $\approx 0.44$ , то в ТАЦ она равна  $\approx 0.07$  уже при 25 °С. Кроме того, принадлежащая димерам-I вибронная структура VIS-полосы нивелируется в ТАЦ в значительной степени.



Рис. 5. Спектры растворов азулена в воде, записанные при 25°С (*I*, *2*), 75°С (*3*) и в пленке триацетата целлюлозы при 25°С (*4*). Непрерывной стрелкой отмечено положение полосы с  $v_{max} = 28450 \text{ см}^{-1}$ , штриховой стрелкой – положение полосы с  $v_{max} \approx 34000 \text{ см}^{-1}$ 

Fig. 5. Spectra of water azulene solutions obtained at 25°C (1, 2), 75°C (3), and CTA film (4) at 25°C. Sold arrow marks  $v_{\text{max}} = 28 450 \text{ cm}^{-1}$ , and dotted one  $-v_{\text{max}} \approx 34\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 

Эффект нивелирования UV-полосы с  $v_{\text{макс.}} = 28450 \text{ см}^{-1}$  и вибронных VIS-полос выглядит еще значительнее у водных растворов азулена. В воде вибронная структура VIS-полосы исчезает практически полностью (рис. 4, спектр 4). При записи спектра 4 ( $T = 25^{\circ}$ С) концентрацию азулена искусственно увеличили, используя раствор азулена в этаноле (1 мг/мл) и разбавляя его водой в  $\approx 12$  раз. В чистой воде интенсивность VIS-полосы достигает только 0.5 от интенсивности VIS-полосы спектра 4 даже при 75°С. При этом UV-полоса Аz-димеров I предстает в виде слабого перегиба на склоне более интенсивной уширенной полосы, лежащей в области UV-частот 29000 – 33000 см<sup>-1</sup>. Главный вклад в эту UVполосу вносит оптический переход непосредственно внутри молекул, составляющих Аz-димеры (переход классифицируется как  ${}^{1}A \rightarrow {}^{1}L_{a}$  [1, 3]).

На рис. 5 представлены UV-полосы (кр. 1-3), соответствующие переходу  ${}^{1}A \rightarrow {}^{1}L_{a}$  в спектрах водных Az-растворов, взятых в невысоких концентрациях. Они показаны совместно с полосой  ${}^{1}A \rightarrow {}^{1}B_{b}$  [1], лежащей в области частот 34000 – 40000 см<sup>-1</sup>. Здесь же приведена полоса  ${}^{1}A \rightarrow {}^{1}L_{a}$ , зафиксированная для азулена в пленке ТАЦ (кр. 4). Следует отметить сходство формы данной полосы в спектрах водных растворов и пленок ТАЦ. Вместе с тем, в спектрах ТАЦ на правом склоне полосы  ${}^{1}A \rightarrow {}^{1}L_{a}$  наблюдается четко выраженный весьма слабый пик UV-полосы димеров I ( $v_{\text{макс.}$ = 28450 см<sup>-1</sup>, отмечен непрерывной стрелкой), тогда как в спектрах водных растворов эта полоса нивелирована и имеет вид перегиба.

На рис. 6 представлены UV-полосы растворов азулена в гептане (кр. 1, 2). Они, в отличие от UV-полос спектров в воде и ТАЦ (рис. 5), имеют более ярко выраженную вибронную структуру, причем UV-полоса димеров I ( $v_{\text{макс.}}$ = 28400 см<sup>-1</sup>, отмечено непрерывной стрелкой) предстает с такой же четкостью, как их полоса  $v_{\text{макс.}}$ = 28450 см<sup>-1</sup> в ПМС при 25°С (рис. 1, кр. 1).



Рис. 6. Спектры растворов азулена в гептане (1, 2) и кристаллических слоев на кварцевых пластинках (3-5). Непрерывной стрелкой отмечен пик с  $v_{max} = 28400 \text{ см}^{-1}$ , штриховой стрелкой – пик с  $v_{max} \approx 34000 \text{ см}^{-1}$ 

Fig. 6. Spectra of azulene – heptane solutions (1, 2), and azulene crystalline films prepared on plates from quartz (3-5). Solid arrow marks  $v_{\text{max}} = 28 \ 400 \ \text{cm}^{-1}$ , and dotted one –  $v_{\text{max}} \approx 34 \ 000 \ \text{cm}^{-1}$ 

Сопоставляя спектры 1, 2 (рис. 6) и 1- 4 (рис. 5), можно заметить еще одну полосу (при  $v \approx 34000 \text{ см}^{-1}$ ), отражающую свойства среды так же чувствительно, как и UV-полоса Аz-димеров I. Если в спектрах гептановых Az-растворов она почти такая же узкая и интенсивная, как полоса 28400 см<sup>-1</sup> димеров-I (отмечено на рис. 6 штрихо-

вой стрелкой), то в спектрах водных растворов и ТАЦ она нивелируется до слабо выраженного перегиба на правом склоне интенсивной UV-полосы  ${}^{1}A \rightarrow {}^{1}B_{\rm b}$  (отмечено на рис. 5 штриховой стрелкой). Не исключено, что полоса при v  $\approx 34000$  см<sup>-1</sup> тоже принадлежит димерам-I, однако ее идентификация требует специального исследования.

На рис. 6 спектры 1, 2 гептановых растворов сопоставлены со спектрами 3 – 5 тонких кристаллических слоев азулена на кварцевых пластинках. У кристаллических слоев наблюдается резкое изменение формы UV-полос и очень большое снижение оптических плотностей в vинтервале 44 000 – 24 000 см<sup>-1</sup>. Если значения  $D_{\rm UV}$ в гептане, ПМС, этаноле и ТАЦ в десятки и сотни раз превышают значения D<sub>VIS</sub>, то в кристаллах значения D<sub>UV</sub> достигают той же величины, что и D<sub>VIS</sub>. Кроме того, UV-полосы спектров 3-5 (рис. 6) различаются по форме. Это свидетельствует о невоспроизводимости структуры кристаллов азулена, формирующихся при испарении гептана из растворов на кварцевых пластинках (отметим, что часть азулена уносится вместе с парами гептана, скорость испарения компонентов различается в различных локальных зонах, высохшие кристаллические слои тоже испаряются с кварцевых пластинок на воздухе и исчезают в течение нескольких часов).

Интересно, что кардинальное изменение формы UV-полос при кристаллизации азулена не сопровождается существенным изменением вибронной структуры VIS-полос (24000 – 14000 см<sup>-1</sup>). Структура VIS-полос в спектрах кристаллов остается качественно той же, что в гептане и ПМС при 25°С. Это свидетельствует, с одной стороны, что кристаллическая решетка включает в себя оба Агдимера. С другой стороны, этот же факт, сопровождающий кардинальное изменение структуры UV-полос, однозначно свидетельствует о том, что происхождение VIS-полос обоих Аz-димеров связано не с переходами электронов между молекулярными π-уровнями единичных Az-молекул, а с переходами, затрагивающими одновременно две взаимосвязанные Аz-молекулы в димерах-I и II. Отсюда же следует, что в качестве простейших частиц, из которых формируется кристаллическая решетка, должны рассматриваться не индивидуальные Аz-молекулы, а супрамолекулярные димеры, которые в силу высокой энергии взаимосвязи между двумя Аz-молекулами можно определить как специфические молекулы С<sub>20</sub>Н<sub>16</sub>.

Оценка термодинамических характеристик равновесия I  $\leftarrow \rightarrow$  II. Выше отмечалось, что скорости спектральных трансформаций у силоксановых Az-растворов в прямом и обратном на-

правлениях слабо зависят от температуры. Это указывает на низкое значение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) соответствующего равновесия.

Оценку термодинамических характеристик  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  равновесия І I осуществили по спектрам силоксановых Аz-растворов, находящихся в кюветном отделении спектрофотометра при 25°С и 95.5 °С (температуру растворов поддерживали с помощью водяного термостата). Существенно, что изобестические точки в областях UV- и VIS- полос (см. кр. 1, 2 на рис. 4) оставались теми же, что и в случае Аz-растворов, нагретых до температуры 100 - 192 °С и охлаждающихся в ходе регистрации спектров (рис. 1, кр. 1, 2; рис. 2, кр. 1, 2 и 1', 2'). Из этого следует, что коэффициенты экстинкции обеих Аz-форм не зависят от температуры и что представленные на рис.4 кривые 1, 2 можно использовать для оценки значений термодинамических показателей равновесия I ←→ II. При проведении расчетов исходили из изменения оптической плотности в максимуме UV-полосы  $v = 28450 \text{ см}^{-1}$  (351.5 нм), которая сильно изменяется при нагревании (рис. 4, кр. 1, 2) и, согласно вышеизложенному, принадлежит форме I.

В данном случае концентрация Аzмолекул составляла  $10.52 \cdot 10^{-4}$  M, а концентрация Az-димеров  $5.26 \cdot 10^{-4}$  M. Учитывая, что UV-полоса димеров I налагается на склон полосы поглощения димеров II, прибегли к разделению суммарных оптических плотностей в точке  $v_{max} = 28450$  см<sup>-1</sup> (351.5 нм) по методу базисной линии на составные части, характеризующие первую и вторую формы димеров:

$$D' = (D'_1 + D'_2), (1)$$
  
$$D'' = (D''_1 + D''_2) (2)$$

$$D' = (D'_1 + D'_2),$$
 (2)  
где  $D' -$  оптическая плотность раствора при 25 °C,  
 $D'' -$  то же при 95.5 °C.

Измерения показали, что суммарная оптическая плотность в этой точке спектра равна  $D'=1.38~(25^{\circ}\text{C})$  и  $D''=1.08~(95.5^{\circ}\text{C})$ . Соответствующие составные части:  $D'_1=0.98=\varepsilon_1c'_1l$ ;  $D'_2=0.40=$  $=\varepsilon_2c'_2l=\varepsilon_2l(c-D'_1/\varepsilon_1l)$ ;  $D''_1=0.62=\varepsilon_1c''_1l$ ;  $D''_2=0.46=$  $=\varepsilon_2c''_2l=\varepsilon_2l(c-D''_1/\varepsilon_1l)$ .

Решая систему двух уравнений, составленную из  $D'_2$  и  $D''_2$ , нашли коэффициенты экстинкции  $\varepsilon_1 = 5\,440 \text{ л/(моль·см)}$  и  $\varepsilon_2 = 1\,110 \text{ л/(моль·см)}$ 

Используя эти коэффициенты, вычислили концентрации обоих Аz-димеров:  $c'_1=1.84\cdot10^{-4}$  M,  $c'_2=3.42\cdot10^{-4}$  M,  $c''_1=1.14\cdot10^{-4}$  M,  $c''_2=4.14\cdot10^{-4}$  M, а также константы равновесия:  $K_{25}=c'_2/c'_1=1.86$ ;  $K_{95.5}=c''_2/c''_1=3.63$ . Далее по уравнению Вант-Гоффа ( $dlnK/dT=\Delta H/RT^2$ ) для химического равновесия рассчитали:  $\Delta H=8.7$  кДж/моль,  $\Delta S=34.3$  Дж/(моль·К), и для T=298 К:  $\Delta G^0=(\Delta H - T\Delta S)=-1.52$  кДж/моль. На основании спектров этого же раствора  $(c = 5.26 \cdot 10^{-4} \text{ M})$  сделали оценку коэффициентов экстинкции для I и II в максимуме VIS-полосы 17250 см<sup>-1</sup> (580 нм), исходя из экспериментальных значений оптических плотностей  $D'_{580}$ =0.40 (25°C) и  $D''_{580}$  = 0.33 (95.5°C). При этом решали систему двух уравнений

 $D'_{580} = \varepsilon_{1,580}c'_1l + \varepsilon_{2,580}c'_2l, D''_{580} = \varepsilon_{1,580}c''_1l + \varepsilon_{2,580}c''_2l$ (в них подставляли концентрации, рассчитанные по UV-полосе 28450 см<sup>-1</sup> и приведенные выше), получили  $\varepsilon_{1,580}$ =1360 л/(моль·см),  $\varepsilon_{2,580}$ =438 л/(моль·см).

Учитывая неточность проведения базисной линии к узкой полосе  $v_{max}=28~450~{\rm cm}^{-1}$  (351.5 нм), расположенной на правом крутом склоне интенсивной UV-полосы, полученные значения следует считать оценочными. Вместе с тем, несмотря на оценочный характер полученных термодинамических показателей их крайне низкий порядок свидетельствует, что обмен между димерами I и II протекает в вязкой среде ПМС очень быстро.

Димеры в газообразном азулене. Результаты [21] и настоящей работы свидетельствуют, что Az-димеры не диссоциируют на отдельные молекулы при нагревании в ПМС даже до 195°С. Наблюдается только ослабление вибронной структуры VIS-полосы вследствие смещения равновесия в сторону Аz-димеров-II. Сходная картина процесса изомеризации с ослаблением вибронной структуры, но с сохранением VIS-поглощения света, зафиксирована в работе [11] для паров азулена, нагретых до 100, 135 и 195°С (рис. 7, кр. 1-3). Это свидетельствует о стабильности Azдимеров и в газообразном состоянии.

Другим доказательством димерного состояния азулена в газообразной фазе служит результат масс-спектрометрического анализа продуктов его лазерной фотодиссоциации, приведенный в [23]. В отличие от обычной массспектрометрии, в которой катионы создаются за счет электронного удара, в [23] осуществляли разделенные во времени и пространстве акты фотодиссоциации корпускул азулена на нейтральные осколки и последующие акты фотоионизации осколков. Для этого формировали пульсирующий поток корпускул азулена в струе инертного газаносителя и действовали на него импульсами двух ультрафиолетовых лазеров. Первый лазерный импульс (UV с  $\lambda = 193$  нм) создавал «горячие» молекулы в основном электронном состоянии (на высоких колебательных уровнях), некоторая часть которых диссоциировала на нейтральные осколки  $C_{10}H_7$  и атомы Н. Через определенное время  $\Delta t$ поток корпускул и осколков ионизировали импульсом второго лазера (UV с  $\lambda = 118.2$  нм).



Рис. 7. Спектры VIS-поглощения газообразного азулена при 100°С (1), 135°С, 195°С. Данные статьи [11]
Fig. 7. Visible absorption spectra of azulene vapours at 100°С (1), 135°С (2), 195°С (3). Data from paper [11]

Разработанная в [23] методика "имиджмасс-спект рометрии" показала наличие сигналов от катионов с отношением масса/заряд: m/e=127, 128, 129 и 130. Значение m/e=127 связали с ионизацией нейтральных осколков:  $C_{10}H_7 + hv_{(118hm)} \rightarrow$  $\rightarrow C_{10}H_7^+ + e^-$ , значение m/e=128 - c катионами "молекул-родителей"  $C_{10}H_8^+$ , а m/e=129 – тоже с катионами "молекул-родителей", однако содержащих в своем составе природный изотоп <sup>13</sup>С.

Среди показателей m/e, представленных в работе [23] на рис. 4, присутствует еще и сигнал с m/e=130, на который авторы не обратили внимания, но который вполне четко наблюдается на этом рисунке. Фрагмент данного рисунка представлен на рис. 8.



Рис. 8. Главные сигналы катионов азулена, представленные в работе [23]. По оси ординат отложены значения *m/e*.

Fig. 8. Principle signals of cations formed under laser pump-probe photolysis of azulene. Data from paper [23]

Несмотря на то, что авторы [23] не обратили внимания на сигнал с m/e=130, он имеет большое значение, особенно если учесть, что в условиях экспериментов, как подчеркивают авторы, была исключена возможность соударения корпускул азулена и их осколков друг с другом.

Причина появления сигнала с *m/e*=130 становится ясной только, если учесть, что в корпускулярном потоке присутствуют димеры азулена. Именно в таком случае атом H, оторванный от одной Аz-молекулы при первом лазерном импульсе, имеет возможность сразу же присоединиться к соседней Аz-молекуле по реакции  $(C_{10}H_8)_2^* \rightarrow C_{10}H_7 + C_{10}H_9$  (о-комплекс). Для такой реакции атому Н не надо диффундировать в корпускулярном потоке до встречи с Аz-молекулой. Протекающая при втором лазерном импульсе ионизация о-комплексов C<sub>10</sub>H<sub>9</sub> дает достаточно интенсивный сигнал с *т*/*е*=130 вследствие того, что азулен содержит природный изотоп углерода <sup>13</sup>С в количестве 8 – 10%, как и другие ароматические углеводороды (например, бензол, толуол, нафталин) [23-26]. Основное количество (90%) азулена не содержит изотопа <sup>13</sup>С, поэтому образующиеся σ-комплексы дают, главным образом, сигнал катионов с *m/e*=129, интенсивность которого значительно выше, чем сигнала с *m/e*=130.

Главным условием исследования [23] было создание потока корпускул азулена без их столкновений друг с другом и с электрически незаряженными осколками в целях изучения диссоциации высоко колебательно возбужденных состояний азулена. Используя эту же масс-спектрометрическую установку применительно к бензолу и толуолу, авторы [24, 25] показали, что главным путем диссоциативного распада колебательно возбужденного бензола в "бесстолкновительных" экспериментах тоже является отщепление атомов Н, а в случае с толуолом – отщепление атомов Н и метильных радикалов [26]. Из литературы известно, что атомы Н и метильные радикалы, встречаясь с молекулами бензола и толуола присоединяются к фенильным кольцам, образуя σ-комплексы (например,  $C_6H_6 + H \rightarrow C_6H_7$ ) [27, 28]. Между тем, такие комплексы, содержащие природный изотоп <sup>13</sup>С, не были обнаружены в [24-26]. Эти результаты можно рассматривать в качестве контрольного (холостого) опыта, свидетельствующего о том, что частицы с m/e = 130 в корпускулярных пучках работы [23] принадлежат о-комплексам, образовавшимся только из супрамолекулярных димеров азулена и обнаружившим себя благодаря наличию в Аz-молекулах изотопа <sup>13</sup>С.

Следует отметить, что в масс-спектрах азулена и нафталина, полученных в обычном варианте (с электронным ударом) [29], имеется сигнал m/e=129, связанный с достаточно высоким содержанием в них изотопа углерода <sup>13</sup>С. Однако, в отличие от [23], при этом не был зафиксирован сигнал с m/e=130 ни для азулена, ни для нафталина. Отсутствие в обычных масс-спектрах сигналов ионизованных димеров азулена и его  $\sigma$ -комплексов может быть связано с тем, что вызывающий ионизацию поток электронов создает собственное электромагнитное поле. Оно совместно с

кулоновскими взаимодействиями между образующимися катионами и потоком электронов может увеличить эффективность расщепления ионизованных Аz-димеров на катионы и нейтральные частицы и затруднить образование σ-комплексов.

Изложенный материал позволяет заключить, что в своем основном состоянии азулен существует в форме супрамолекулярных димеров  $C_{20}H_{16}$ . В этих димерах молекулы азулена связаны за счет достаточно сильного электромагнитного взаимодействия.

**Модель изомеризации.** Структурную модель изомеризации I  $\leftarrow \rightarrow$  II рассмотрим, используя идеи ранних работ [3, 30, 31] и учитывая, что основным состоянием азулена является не молекула C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, а супрамолекулярный димер C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>.

В [30, 31] установлено наличие нескольких типов движений Аz-молекул в кристаллической решетке. Авторы [31] использовали метод ЯМР на дейтеронах применительно к монокристаллам дейтерированного азулена и показали, что состояние совершенного порядка в кристаллической решетке теряется в результате термических флуктуаций. При этом в локальных зонах Az-монокристаллов возникает состояние так называемого полярного разупорядочения. Считается, что при этом Аz-молекулы изменяют свою ориентацию, поворачиваясь на 180° вокруг оси Z, перпендикулярной плоскости молекулы. В результате, в кристаллической решетке возникают стекинг-структуры из двух молекул с параллельной ориентацией своих плоскостей и центром симметрии между ними [3, 30, 31]. Значение энергии активации, приписоставляет сываемое таким реориентациям, 65 кДж/моль, их частота при 310 К равна 1.4·10<sup>4</sup> с<sup>-1</sup> [31].

С учетом сказанного, один из Аz-димеров мог бы соответствовать элементу с "совершенным" порядком, в нем обе Аz-молекулы должны ориентироваться своими пятичленными кольцами (и электрическими дипольными моментами) в одном и том же ("*syn*") направлении (рис. 9, димер А). Акт изомеризации димера А, не имеющего центра симметрии, заключается (с учетом идеи [31]) в повороте одной из Аz-молекул на 180°, в результате чего образуется димер, в котором пятичленные кольца находятся в *anti*-ориентации (рис. 9, димер В с центром симметрии).

Модель изомеризации А ←→ В должна быть отбракована на основании того факта, что вибронная система UV- и VIS-полос Аz-димера I претерпевает нивелировку под влиянием водной и полимерной среды. Механизм влияния воды и полимера на внедрившиеся в них гидрофобные час-

тицы имеет сходство в своих главных чертах. Дело в том, что, находясь в воде, Аz-димеры формируют вокруг себя, как и другие гидрофобные частицы, гидратные нанокапсулы, приобретая при этом свойства коллоидных частиц [17, 19, 20, 32-34].



Рис. 9. Структурные модели димеров азулена (A, B, C) и анти-[2,2][2,6]-азуленофана (D) Fig. 9. Structural models of azulene dimers (A, B, C), and of *anti*-[2,2](2,6)azulenophane (D)

Сходным образом, внедрившиеся в полимерную матрицу примесные частицы окружают себя звеньями полимерных цепей, формируя из них соразмерные нанокапсулы – нанопоры [35-37]. В обоих случаях между находящимися в нанокапсулах корпускулами и стенками нанокапсул имеются близкодействующие дисперсионные силы отталкивания, под давлением которых на капсулируемых корпускулах возникают индуцированные поверхности, а сами корпускулы приобретают свойства коллоидных частиц [17-20, 35-37]. В том и другом случае возникает термодинамическая движущая сила, направленная на уменьшение площади поверхности системы, т. е. поверхности Аz-димеров.

Очевидно, что модельные димеры A и B (рис. 9) имеют одинаково компактную упаковку и не различаются величинами своих поверхностей. Это исключает наличие движущих сил для изомеризации A  $\leftarrow \rightarrow$  B. В то же время Az-димеры-I (с вибронным VIS-спектром) должны иметь относительно более развитую площадь индуцированной поверхности. Это способно обеспечить его переход в компактное состояние с уменьшением поверхности под давлением дисперсионных сил со стороны нанокапсул, превращая его в Az-изомер-II. Следует отметить, что для перехода I  $\rightarrow$  II в TAЦ фактор полярности среды не имеет значения, так как VIS-полосы с такой же нивелированной

вибронной структурой, как в ТАЦ, наблюдаются и в спектрах азулена в пленках неполярных стеклообразных полиметилметакрилате и полистироле [38], у которых диэлектрические постоянные равны ≈3 [39].

В связи со сказанным, необходимо выбрать одну из компактных структур, представленных на рис. 9: А или В. Учитывая, что в структуре А Аz-молекулы с syn-ориентацией должны испытывать электростатическое отталкивание друг от друга, и, принимая во внимание данные работ [40, 41], можно сделать выбор в пользу димера В. В [40] синтезировали циклическое соединение анти-[2.2] [2,6]азуленофан (ААР), в котором два азуленовых фрагмента фиксируются в анти-ориентации посредством двух мостиков -СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>-, соединяющих атомы углерода в позициях 2 и 6 обоих фрагментов (рис. 9, структура D). Приведенная в [40] (в шкале λ) VIS-полоса раствора ААР в хлороформе представлена в шкале волновых чисел на рис. 4, кр. 5. Она сходна с VIS-полосой водного раствора азулена, в котором превалирует Azдимер II (рис. 4, кр. 4), и на ней, как и на кривой 4, практически не выражена вибронная структура. То, что кривая 5 ( $\lambda_{max} = 605$  нм,  $v_{max} = 16530$  см<sup>-1</sup>, ε<sub>max</sub> = 417 л/(моль см) [40]) смещена в низкочастотную область спектра относительно кривой 4, может быть связано с особенностями рассматриваемых систем. Действительно, в отличие от Аz-димеров II в гидратных оболочках, фрагменты ААР (рис. 9, структура D) напряжены за счет стягивания этиленовыми мостиками по точкам 2, 6 и 6, 2.

Следует отметить наличие близких коэффициентов экстинкции в точках максимумов VISполос у ААР и Аz-димера II. Так, согласно оценке, сделанной по спектрам *1*, *2* (рис.4, Az-димер-II в ПМС), значение  $\varepsilon_{2,max}$ (VIS) =  $\varepsilon_{2,580}$  = 438 л/моль·см, тогда как у ААР в хлороформе  $\varepsilon_{max}$  (VIS) = 417 л/моль·см. Это свидетельствует, во-первых, в пользу структуры В у Az-димеров-II, и, во-вторых, что VIS-полоса ААР принадлежит не переходам электронов между молекулярными  $\pi$ -орбиталями отдельных азуленовых фрагментов, а переходу, затрагивающему одновременно оба азуленовых фрагмента ААР, как в Az-димерах-II.

В качестве модели Az-димеров I более всего подходит рассмотренная в [41] структура С (рис. 9). В работе [41] авторы, исходя из традиционной трактовки одиночных молекул азулена как основного состояния, теоретически исследовали свойства виртуально формируемых слабых вандерваальсовских комплексов – димеров. Геометрическую оптимизацию виртуальных Az-димеров исполняли по компьютерной программе DFT – BLYP/TZV2P, в которой были учтены дисперсионные силы притяжения с использованием парных аддитивных потенциалов  $C_6/R^6$ . Рассмотрели структуру и энергии связи 11 модельных димеров азулена. Полученные результаты интересны тем, что дают картину распределения электрических зарядов в Аz-молекуле, не совпадающую с результатами традиционных MO- и *ab initio*-подходов, а также, демонстрируя главенствующую роль дисперсионных сил в структуре моделируемых димеров, позволяют сделать выбор в пользу структур В и C (рис. 9).

Установленная в [41] по дисперсионно скорректированной программе DFT энергетически низшая структура ( $\Delta E = 30.1 \text{ кДж/моль}$ ) соответствует структуре С (рис. 9), в которой два семичленных кольца локализуются друг над другом и молекулярные оси  $C_{2v}$  образуют между собой угол 130°С. В то же время, в ожидаемой на основании традиционных теорий структуре В (с двухсторонней 5-7 ориентацией колец) Аz-молекулы связаны на  $\approx 8 \text{ кДж/моль}$  слабее. Структура А (рис. 9), с 5-5, 7-7 ориентацией колец, связана еще слабее (на 17 кДж/моль).

Рассчитанная в [41] картина распределения электростатического потенциала в единичной Аz-молекуле показывает наличие зон сильного отрицательного потенциала только на атомах углерода C1 и C3, тогда как на углеродах семичленного кольца имеется слабый отрицательный потенциал, близкий к нулю (согласно [41], за постоянный дипольный момент у Az-молекулы ответственен положительный заряд водородов H4-H8 вместе с отрицательным зарядом атомов C1/C3).

Хотя теоретические расчеты [41] не согласуются с экспериментально наблюдаемой высокой энергией связи Аz-молекул в димерах, они дают возможность оценить структурную организацию димеров. На основании расчетов [41] следует отбраковать димеры *syn*-типа (рис. 9, структура А), а также линейные димеры с "7-7"-мотивом, получаемые путем растягивания В-димеров за атомы углерода C2 пятичленных колец и имеющие центр инверсии: у них электрический дипольный момент равен нулю, как и у В-димеров. Такие структуры не могут быть партнерами структур В в растворах, обладающих электрическим дипольным моментом  $\approx 1.0$  [9, 41].

В итоге, для Аz-димеров-I как наиболее вероятная остается угловая структура типа С (рис. 9), которая обеспечивает наличие экспериментально определяемого дипольного момента у растворов азулена.

Димеры в кристаллических слоях. Тонкие кристаллические слои азулена, формирующиеся при испарении гептанового Az-раствора, состоят из Аz-димеров обоих типов. У этих слоев VIS-полоса (рис.6, кр. 3 - 5, область 24000 см<sup>-1</sup> > v  $> 14000 \text{ см}^{-1}$ ) сохраняет качественно ту же вибронную структуру, что и у раствора (рис. 2, кр. 1, 1'). Некоторое отличие связано с тем, что кристаллическая решетка заметно влияет на положение и относительную интенсивность вибронных полос, которые смещаются в сторону высоких частот на 150 – 200 см<sup>-1</sup> относительно их положения в VIS-спектре гептанового раствора. Происходит также небольшое перераспределение высот вибронных полос. Например, полосы с v<sub>max</sub> = 16000 см<sup>-1</sup> (в гептане им соответствуют полосы с  $v_{max} = 15850 \text{ см}^{-1}$ ) несколько выше, чем полосы с  $v_{max} = 17400 \text{ cm}^{-1}$  (в гептане –  $v_{max} = 17250 \text{ cm}^{-1}$ ). В гептановом Аz-растворе имеет место обратное соотношение высот этих полос.

В то же время, у кристаллов существенно изменяется форма спектра в UV-области от 25000 см<sup>-1</sup> до 45000 см<sup>-1</sup> (рис. 6, кр. 3 - 5), где находятся  $\pi \to \pi^*$  переходы, соответствующие возбуждению электронов непосредственно внутри молекул. В отличие от кристаллов, у жидких Аzрастворов  $\pi \to \pi^*$  переходы в UV-области регистрируются в виде относительно узких полос, слабо изменяющих форму при повышении температуры и изменении полярности среды. Отсюда следует, что у Аz-димеров I и II со строением В и С (рис. 9) энергетические взаимодействия между молекулами, вызывающие появление VIS-полос, не приводят к значительному расщеплению молекулярных орбиталей, определяющих форму полос в UVобласти спектра.

В противоположность жидким растворам, в кристаллических слоях имеет место тесный контакт Аz-димеров и наблюдается кардинальное изменение формы UV-полос и интенсивности поглощения в области 25000 – 45000 см<sup>-1</sup>. Это можно объяснить тем, что молекулы контактирующих в решетке Аz-димеров ориентируются друг относительно друга иначе, чем в самих димерах I и II и при этом вызывают характерное расщепление молекулярных энергетических уровней. В предельном случае на контактах соседних димеров Аzмолекулы могут ориентироваться по типу сэндвича с параллельными дипольными моментами (подобно структуре А на рис. 9). Однако не исключено, что в местах таких контактов молекулярные оси  $C_{2v}$  расположены под некоторым острым углом (менее 90°) друг относительно друга.

В этой связи следует отметить, что трансформация UV-полос при кристаллизации азулена сходна с трансформацией UV-полос молекул 9,10дигалоидантраценов, наблюдаемой при образовании супрамолекулярных сэндвичей из этих молекул в углеводородных криостеклах [42]. В [42] установлено, что при замораживании до 77 К растворов дигалоидных замещенных антрацена в смеси изопентана и метилциклогексана ароматические молекулы концентрируются в локальных зонах стеклообразной матрицы, не изменяя своего UV-спектра. Однако UV-спектр существенно изменяется в ходе медленного размораживания стекол вследствие того, что ароматические молекулы собираются попарно в структуры типа сэндвича, отсутствующие в обычных растворах. Плоскости молекул в сэндвичах параллельны друг другу, а длинные оси образуют угол 73°. При этом узкая молекулярная UV-полоса ( $\approx 39200 \text{ см}^{-1}$ )  $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода (он имеет поляризацию вдоль длинной оси молекулы) полностью исчезает, и вместо нее появляются две очень широкие UV-полосы в области 32000 - 44000 см<sup>-1</sup>. Такие сэндвичи неустойчивы и существуют только в размягчающейся матрице (при T < 100 K), исчезая при плавлении криостекол.



Рис. 10. Оптические спектры водной суспензии антрацена, в которой преобладают димеры – сэндвичи с UV-полосами 36000 и 39000 см<sup>-1</sup> (1, 2), и раствора молекул антрацена с UV-полосой 40000 см<sup>-1</sup> (3) в воде. Температура: 20 (1, 2) и 82 °C (3)

Fig. 10. Spectra of antracene suspended (1, 2), and solved (3) in water. Dimer-sandwich states with  $v_{max} \approx 36\ 000$ , 39 000 cm<sup>-1</sup> prevail at (1, 2), and antracene solutide ( $\approx 40\ 000$ cm<sup>-1</sup>) prevail at (3)

Образование сэндвичей с такими же UVспектрами, что и в [42], зафиксировано в [32] у водных растворов дибромантрацена и незамещенного антрацена даже при  $T = 25^{\circ}$ С (пример с антраценом дан на рис.10, кр. 1, 2). В водной фазе устойчивость таких гидрофобных супрамолекулярных структур более высока вследствие механического сжатия, обусловленного формирующейся гидратной капсулой. Тесный контакт молекул в сэндвичах антрацена и дибромантрацена по типу, указанному в [42], приводит к такому расщеплению электронных уровней данных ароматических молекул, что их UV-спектр не имеет ничего общего с UV-полосами индивидуальных молекул (рис. 10, кр. 3). Подобная ситуация соответствует и спектрам кристаллических слоев азулена (рис. 6, кр. 3 - 5). Это позволяет принять как факт наличие в кристаллической решетке азулена пограничных сэндвичей в местах контактов соседних Аz-димеров, у которых ориентации и взаимодействия молекул не совпадают с ориентациями и взаимодействиями молекул в самих димерах В и С (рис. 9).

Для иллюстрации сказанного на рис. 11 приведены стопки димеров В и С, в которых контактные сэндвичи отмечены вертикальными линиями (реальная картина сложнее вследствие достаточно активной динамики флуктуационных актов изомеризации).



димеры II (B) димеры I (C) Рис. 11. ММ2-модели расположения димеров азулена в кристаллической решетке Fig. 11. Model of azulene dimers which could be formed in the crystalline lattice

Смещение UV- и VIS-полос под давлением среды. То, что в качестве основного состояния азулена выступают не молекулы  $C_{10}H_8$ , а супрамолекулярные димеры, позволяет объяснить причину гипсохромного смещения вибронной VIS-полосы (в сторону повышенных частот) при переносе азулена из парообразного состояния в неполярные жидкие углеводороды и хлоруглеводороды. Одновременно с гипсохромным смеще-

нием вибронной VIS-полосы имеет место батохромное смещение (в сторону пониженных частот) UV-полос азулена. Так, если у парообразного азулена низкочастотный максимум вибронной VIS-полосы ( ${}^{1}L_{b}$  согласно [1, 2]) находится при  $v_{max} = 14270 \text{ см}^{-1} (\lambda_{max} = 700,7 \text{ нм})$  то в н-пентане его положение становится 14323 см<sup>-1</sup> ( $\Delta v = +53$  см<sup>-1</sup>) [43]. В углеводородах с более крупными молекулами, чем у пентана, гипсохромное  $\Delta v$  становится несколько больше [43]. Одновременно наблюдается батохромное смещение UV-полос:  ${}^{1}L_{a}$  снижается от 29<sup>1</sup>760 см<sup>-1</sup> к 29 394 ( $\Delta v = -366$  см<sup>-1</sup>), а <sup>1</sup> $B_{\rm b}$ на  $\Delta v = -1$  607 нм. Сходное батохромное смещение наблюдается у всех UV-полос нафталина и фенантрена [43], а также бензола [44]. Аналогичная картина наблюдается и при переносе этих соединений в хлорированные углеводороды. Так, в четыреххлористом углероде батохромное смещение UV-полос, например  ${}^{1}L_{a}$ , происходит в случае нафталина от 32 456 см<sup>-1</sup> к 32 013 см<sup>-1</sup>, фенантрена – от 29 163 к 28 849 см<sup>-1</sup>, азулена – от 29 760 см<sup>-1</sup> к 29 214 см<sup>-1</sup>. В то же время, VIS-полоса азулена  $(``^{1}L_{b}'')$  смещается в противоположную сторону: от 14 270 см<sup>-1</sup> к 14 337 см<sup>-1</sup> [45].



Рис. 12. Смещение полос поглощения света у азулена в нгептане при увеличении плотности раствора. Данные [46]. Fig. 12. Shift of azulene absorption bands in heptane solution under solution density rise. Data from [46]

Антибатное смещение вибронной VIS- и UV-полос азулена в растворе углеводорода увеличивается в условиях гидростатического давления. Данная ситуация показана на рис. 12 (пример с раствором в н-пентане взят из [46]).

Антибатность смещения вибронной VISполосы азулена относительно его UV-полос объясняют исходя из представления, что VIS-полоса принадлежит индивидуальным Аz-молекулам, которые претерпевают фотовозбуждение в синглетное состояние "<sup>1</sup>L<sub>b</sub>", с изменением величины и направления статического дипольного момента [43]. Между тем, данное объяснение нельзя считать адекватным по следующим причинам. Вопервых, теперь установлено, что VIS-полоса поглощения принадлежит не индивидуальным молекулам, а супрамолекулярным Аz-димерам C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>. Во-вторых, оптический переход в VIS-полосе не может привести к возбужденному состоянию, имеющему время жизни ≈ 10<sup>-9</sup> с и статический дипольный момент, направленный вдоль оси  $C_{2y}$ Аz-молекулы. Действительно, протекающий за ≈ 10<sup>-15</sup> секунды оптический переход с поглощением VIS-света поляризован перпендикулярно оси  $C_{2v}$ Аг-молекулы [47, 48], а не вдоль этой оси, как у предполагаемого в [43] статического дипольного момента. Этот акт фотовозбуждения приводит к состоянию с собственным статическим дипольным моментом, чье время жизни составляет  $\approx 10^{-12}$  секунды [49].

Другими словами, поведение VIS-полосы азулена следует объяснять, исходя не из свойств индивидуальных молекул, а из свойств Аz-димеров. Выше была рассмотрена специфическая термо-сольватохромия, связанная с обратимой изомеризацией Аz-димеров путем изменения взаимной ориентации Аz-молекул. Между тем, у димеров существует и другое свойство, а именно, способность изменять дистанцию между плоскими Аz-молекулами, испытывая механическое сжатие под силовым давлением со стороны окружающей среды. В данном случае важно, что жидкости отличаются от газообразного состоянии не только диэлектрическими показателями (и показателем преломления света), но и существенно более высоким внутренним давлением. Например, для газообразной двуокиси углерода при нормальных условиях внутреннее давление P<sub>i</sub> равно 0.021 атм, а для нормальной жидкости Р<sub>i</sub> составляет тысячи атмосфер [50]. В частности, для нпентана  $P_i \approx 1\,465$  атм при 20°С (для изопентана 1 965 атм при 25 °С).

Внутреннее давление, являющееся мерой когезионной связи молекул в жидкостях, является внешним давлением в отношении растворенных Аz-димеров. В общем случае действие  $P_i$  приводит не только к смещению равновесия I  $\leftarrow \rightarrow$  II, но и к сжатию Az-димера с уменьшением расстояния между Az-молекулами ("дистанционный эффект"). Сближение молекул в Az-димерах под действием давления должно усилить обменные взаимодействия между  $\pi$ -электронами обеих Az-молекул. Связанное с этим индуцированное усиление резонансной взаимосвязи  $\pi$ -электронов у Az-молекул в димерах, скорее всего, и приводит к необходимости увеличения энергии VIS-света при

возбуждении димеров как единых агрегатов. Вывод о наличии дистанционного эффекта подтверждается фактом усиления антибатного смещения UV- и VIS-полос Аz-изомеров-I под гидростатическим давлением (рис. 12).

Сочетание дистанционного эффекта с эффектом изомеризации Аz-димеров позволяет объяснить установленную в [51] особенность смещения вибронных VIS-полос у кристаллических образцов азулена под действием высокого механического давления. В отличие от батохромного смещения полос ( ${}^{1}L_{a}$ ) поглощения света кристаллами антрацена, тетрацена и пентацена в интервале давления от 0 до 90 кбар [51], вибронные VISполосы азулена смещаются гипсохромно в интервале от 0 до 60 кбар, а при росте давления от 60 до 100 кбар – батохромно [51]. Характерная для данной ситуации картина смещения низкочастотной вибронной VIS-полосы представлена на рис. 13.



Рис. 13. Влияние давления на положение низкочастотной вибронной VIS-полосы кристаллического азулена. Данные работы [51]



Особое поведение азулена можно объяснить с учетом того, что кристаллы азулена содержат оба вида изомеров (I и II, см. рис.9, структуры В и С). Внешнее давление увеличивает плотность кристаллов, сближая Аz-молекулы в димерах и одновременно вызывая изомеризацию С  $\rightarrow$  В. Сближение молекул в полярных изомерах I (тип С), как было сказано выше, приводит к гипсо-хромному смещению принадлежащих им вибронных VIS-полос, но одновременно уменьшает содержание этих изомеров в уплотняемом образце и увеличивает содержание неполярных изомеров II (тип В). При определенной степени уплотнения образец азулена превращается в неполярную матрицу из димеров II (тип В), включающую в себя дисперсию полярных димеров I (тип С), чьи вибронные полосы в неполярной среде смещаются батохромно относительно их положения в полярных средах (см. [21] и раздел про термо-сольватохромию).

Новая диаграмма фотофизических переходов в азулене. Рассмотренные в настоящей статье результаты позволяют изменить представление о механизме поглощения VIS-света азуленом. Традиционно считается, что это поглощение связано с переходом электрона в единичной молекуле по схеме  $S_0 \to S_1 ({}^1L_b, \text{ рис.14, a})$ . В действительности оптические переходы в VIS-области спектра изменяют энергетическое состояние собственно димеров обоих типов (рис.14, (b) DL):  $S_{d,1}$  $\rightarrow S^*_{d,1}$ ;  $S_{d,2} \rightarrow S^*_{d,2}$ . На рис. 14 уровень энергии димера II находится несколько ниже уровня димера I, несмотря на его небольшую эндотермичность вследствие относительно высокого вклада энтропийного фактора и наличия у него более низкого потенциала Гиббса.





В новой схеме переходы электронов между уровнями  $S_0 \rightarrow S_1$  внутри молекул соответствуют ультрафиолетовой области спектра (рис.14, (b) ML). Отсюда следует, что и традиционное представление о нарушении правила Каши в случае флуоресценции азулена является неверным. В действительности, так называемая аномальная флуоресценция азулена не имеет отношения к поглощению VIS-света, за которое ответственны Аzдимеры. Она осуществляется не с постулированного в [1] молекулярного уровня  $S_2$  (<sup>1</sup> $L_a$ ), а с реального молекулярного уровня  $S_1$ , т. е. правило Каши в случае азулена не нарушается.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Mann D. E., Platt J. R., Klevens H.B. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. N 5. P. 481.
- Wheland G. W., Mann D. E. // J. Chem Phys. 1949. V. 17. N 3. P. 264.
- Heilbronner E. Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Ed. D. Ginsburg. New York; London: Interscience Publishers, 1959. Chapter 5. P. 177-278.
- Anderson A. G., Jr., Steckler B. M. // J. Am. Chem. Soc., 1959. V.81. N 18. P. 4941.
- Tobler H. J., Bauder A., and Günthard H. H. / /J. Molec. Spectroscop. 1965. V. 18. P. 239
- Amatatsu Y., Komura Y. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. N 17. P. 4311.
- Beer M., Longuet-Higgins H.C. // J. Chem Phys., 1955. V. 23. N 8. P. 1390.
- Viswanath G., Kasha M. // J. Chem. Phys., 1956. V. 24. N 3. P. 574.
- 9. Binsch G., Heilbronner E., Jankow R., Schmidt D. // Chem. Phys. Letters. 1967. V. 1. N 4. P. 135-138.
- 10. **Parker C. A.** Photoluminescence of Solutions. Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Company. 1968. P. 510.
- Huppert D., Jortner J., Rentzepis P. M. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 10. P. 4826.
- 12. Stella L., Capodilupo F. L., Bietti M. // Chem. Commun. 2008. P. 4744.
- 13. Schwarzer D., Troe J., Votsmeier M., Zerezke M. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. N 8. P. 3121.
- 14. Clar E. // J. Chem. Soc. 1950. P. 1823.
- Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т.81. № 4. С.715;
   Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Ershov Yu.A. // Russ. J. Phys Chem. A, 2007. V.81. N. 4. P.617
- Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2008 Т. 82. № 9. С. 1770;
   Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Ershov Yu.A. // Russ. J. Phys Chem. A, 2008. Vol.82. N. 9. P.1580
- Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 911;
   Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Ershov Yu.A. // Russ. J. Phys Chem. A, 2009. V. 83. N 5. P. 792.
- Mikheev Yu. A., Guseva L.N., Ershov Yu. A., Zaikov G.E. // Polymer Research Journal. 2009. V. 3. N 1. P. 1. (New York: Nova Science Publishers, Inc.).
- Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А., Заиков Г.Е. // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 3. С. 32; Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Ershov Yu.A., Zaikov G.E. // Encyclopaedia of engineer-chemist. 2009. N 3. P. 32.
- Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А., Заиков Г.Е. // Энциклопедия инженера-химика. 2009. №4. С. 24; Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Ershov Yu.A., Zaikov G.E. // Encyclopaedia of engineer-chemist. 2009. N 4. P. 24.
- Михеев Ю. А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 11. С. 2161;
   Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Ershov Yu.A. // Russ. J. Phys. Chem., A. 2010. V. 84. N 11. P. 1973.
- 22. Hyper Chem. Computational Chemistry. Hypercube Inc., 1996.
- Lin Ming-Fu, Huang Cheng-Liang, Lee Yan T., Ni Chi-Kung // J. Chem. Phys. 2003. V.119. N 4. P. 2032.
- Tsai S.-T, Lin C.-K., Lee Y. T., Ni C.-K. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. N 1. P. 67.
- 25. Tsai S.-T., Huang C.-L., Lee Y. T., Ni C.-K. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. N 6. P. 2449.
- Lin C.-K., Huang C.-L., Jiang J.-C., Chang A. H. H., Lee Y. T., Lin S. H., Ni C.-K. // J. Amer. Chem Soc. 2002. V. 124. N 15. P. 4068.

- Onishi S.-I., Tanei T., Nitta I. // J. Chem. Phys. 1962.
   V. 37. N 10. P. 2402.
- Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков органиков. М.: Мир. 1965. С. 374;
   Streitwieser A. Molecular Orbital Theory for Organic Chemist. M.: Mir. 1965. P. 374 (in Russian).
- Van Brunt R. J., Wacks M.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. N 10. P. 3195.
- Fyfe C.A., Kupferschmidt G.J. // Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 3774.
- Bräuniger Th., Poupko R., Lutz Z., Gutsche P., Meinel Ch., Zimmermann H., Haeberlen U. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 24. P. 10858.
- 32. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 460; Мікheev Yu.A., Guseva L.N., Davydov E.Ya., Ershov Yu.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V.80. N 3. P. 380.
- 33. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А.// Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1 2. С. 2119; Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Davydov E.Ya., Ershov Yu.A. // Russ. J. Phys. Chem., A. 2007. V.81. N 12. 1897.
- Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Davydov E.Ya., Zaikov G.E. // Oxidation Communications. 2008. V.31. N1. P. 52.
- 35. **Mikheev Yu.A, Zaikov G.E.** The Concept of Micellar-Sponge Nanophases in Chemical Physics of Polymers. Utrecht-Boston: VSP. Brill Academic Publishers. 2004. 450 p.
- 36. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.// Журн. физ. химии. 2010. Т.84. №2. С.347; Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Ershov Yu.A. // Russ. J. Phys. Chem., A. 2010, V. 84. N. 2. P. 291.
- Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.// Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 8. С.6;
   Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Zaikov G.E. // Encyclopaedia of engineer-chemist. 2009. N 8. Р.6 (in Russian).
- Gupta V., Kelley Anne Myers.// J. Chem. Phys. 1999. V. 111. N 8. P. 3599.
- Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия. 1976. 416 с.;
   Van Krevelen D.V. Properties and chemical structure of polymers. M.: Khimiya. 1976. (in Russian).
- Luhowy R., Keehn Ph. M. //J. Amer. Chem. Soc. 1977. V.99. N 11. P. 3797.
- 41. **Piacenza M., Grimme S.** // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V.127.N 42. P. 14841.
- Chandross E.A., Ferguson J. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N 10. P. 3554.
- 43. Weigang O.E. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. N 3. P. 892.
- 44. Robertson W.W., Babb S.E., Jr., Matsen F.A. // J. Chem. Phys. 1957. V.26. N 2. P. 367.
- Weigang O.E., Jr., Wild D.D. // J. Chem. Phys. 1962.
   V. 37. N 6. P.1180.
- Robertson W.W., King A.D., Jr. // J. Chem. Phys. 1961.
   V. 34. N 6. P. 2190.
- 47. Sidman J.W., McClure D.S. // J. Chem Phys. 1956. V.24. N 4. P. 757.
- Lacey A.R., Body R.G., Frank G., Ross I.G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. N 6. P.2199
- 49. Amatatsu Y., Komura Y. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. N 17. P. 4311.
- Курс физической химии. Т.1. / Под ред. Герасимова Я.И. М.: Гос. научно-тех. изд-во. 1963. С. 127; Cource of physical chemistry. V.1 / Ed. by Gerasimov Ya.I. M.: Gos.nauchno-tekh. Izd-vo. 1963. Р. 127 (in Russian).
- 51. Aust R.B., Bentley W.H., Drickamer H.G. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. N 6. P. 1856.

T 55 (5)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

УДК 54-386:[546.494.654-657.659]:547.318

А.В. Тихомирова, Т.Г. Черкасова

# ИОДОМЕРКУРАТЫ(II) КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ (III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ С ε-КАПРОЛАКТАМОМ

(Кузбасский государственный технический университет) e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Синтезированы иодомеркураты(II) координационных соединений лантаноидов(III) цериевой группы с  $\varepsilon$ -капролактамом состава [Ln(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (Ln – La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>). Полученные соединения исследованы методами химического, ИКспектроскопического и рентгенофазового анализов.

Ключевые слова: иодомеркураты, лантаноиды, є-капролактам, ИК спектр, рентгенофазовый анализ

Интерес к иодомеркуратам координационных соединений металлов с органическими лигандами основан, прежде всего, на многообразии структур, которые синтезируются из одних и тех же реагентов, а также на возможности получения на их основе полифункциональных, в частности, термочувствительных материалов [1-3]. В Кембриджском банке структурных данных (КБСД) наиболее часто упоминаются соединения, содержащие анионы  $[HgI_4]^2$ ,  $[Hg_2I_6]^2$  и  $[HgI_3]^-$  [4], однако есть данные и о других иодомеркуратах полимерного строения [5-7]. ε-Капролактам (С6H11NO) выбран как лиганд циклического строения, обладающий гибкостью, но в то же время при образовании соединений вызывающий конформационную и стерическую затрудненность. Лантаноиды же являются прекрасными комплексообразователями с широким спектром координационных чисел.

Цель данной работы – получение, изучение строения и свойств тетраиодомеркуратов(II) координационных соединений лантаноидов(III) цериевой группы с є-капролактамом.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использованы нитраты лантана и неодима, хлориды церия, празеодима и самария, а также ε-капролактам марок «х.ч.» и тетраиодомеркурат(II) калия, синтезированный по методике [8].

Все координационные соединения, за исключением соединения празеодима(III), выделены в виде бледно-желтых мелкокристаллических порошков (координационное соединение празеодима(III) в виде бледно-зеленого мелкокристаллического порошка) при смешении 1,25 М водных растворов тетраиодомеркурата(II) калия и  $\varepsilon$ -капролактама в интервале pH 5-7 с последующим добавлением растворов солей лантаноидов(III). Мольное соотношение компонентов  $Ln^{3+}$ :  $[HgI_4]^{2-}$ :  $\varepsilon$ -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO = 1:3:8. Выпавшие осадки отфильтровывали. Выход продуктов составляет 60,5 – 64,0%.

Состав координационных соединений установлен химическим анализом на компоненты. Содержание лантаноидов определено осаждением в виде оксалатов [9] с последующим прокаливанием до Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, углерода и водорода – сжиганием навески в токе кислорода [9], ртути – осаждением в виде иодида ртути(II), который выделяется в результате гидролиза сильно разбавленных растворов полученных соединений.

ИК спектры сняты на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000 для образцов в виде таблеток с матрицей КВг. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-УМ1 на  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Плотность определена пикнометрически [10].

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химического анализа приведены в табл. 1. По данным химического исследования координационные соединения имеют состав  $[Ln(C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]_3$ , где  $Ln - La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ .

Для решения вопроса о способе координации лигандов к комплексообразователю был использован ИК-спектроскопический метод. ИК спектр координационного соединения приведен на рис. 1. Наиболее важной в аналитическом плане для є-капролактама является положение полосы поглощения карбонильной группы. В полученных веществах наблюдается смещение v(CO) єкапролактама (1667 см<sup>-1</sup>) в низкочастотную область на 30 – 40 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о координации органического лиганда с комплексообразователем через атом кислорода [11].

Таблииа 1

Результаты химического анализа и определения плотности координационных соединений состава  $[Ln(C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]_3$ 

Table 1. The results of the chemical analysis and determination of density of complexes of [Ln(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>L<sub>6</sub>]<sub>3</sub> composition

Соед	цинение Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm			
Ln,	найдено	5,05	4,96	4,83	5,08	5,25			
%	вычислено	4,98	5,02	5,05	5,16	5,36			
C %	найдено	21,63	20,28	20,32	20,24	20,37			
C, 70	вычислено	20,65	20,65	20,64	20,64	20,58			
	найдено	3,12	3,1	3,03	3,07	3,05			
11, 70	вычислено	3,16	3,16	3,15	3,15	3,14			
Hg,	найдено	21,04	20,97	20,89	21,21	20,84			
%	вычислено	21,58	21,57	21,56	21,54	21,5			
р, г/см <sup>3</sup>		2,43	2,43	2,45	2,46	2,48			







Рис. 2. Рентгенограмма комплекса [La(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]<sub>3</sub> Fig. 2. The X-ray pattern of the complex  $[La(C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]$ 

Рентгенограмма одного из полученных координационных соединений представлена на рис. 2. Анализ дифрактометрических данных не выявил наличия примесей исходных веществ. Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о изоструктурности полученных соединений.

Таблица 2 Результаты рентгенофазового анализа координационных соединений Ta

ble .	2.	<b>Results</b>	of	X-rav	analysis	of	comple	xes
-------	----	----------------	----	-------	----------	----	--------	-----

є-ка лак	про- там	L	a	C	le	F	r	N	ld	S	m
d/n, Å	I/I <sub>0</sub>	d∕n, Å	I/I <sub>0</sub>								
		5,79	63,67	5,77	65,11	5,85	78,53	5,74	46,97	5,81	55,23
		5,29	74,52	5,29	75,16	5,31	81,29	5,31	74,48	5,31	77,17
4,46	80,84	4,15	100	4,15	100	4,14	100	4,11	100	4,08	100
3,09	10,60	3,67	60,06	3,81	62,60	4,07	64,58	4,07	58,83	3,98	63,45
3,04	24,41	3,61	57,72	3,74	53,17	3,85	58,49	3,87	50,35	3,87	55,33
2,62	38,98										
2,44	100										
2,09	16,30	2,10	67,41	2,10	68,72	2,09	70,56	2,09	56,48	2,08	65,19
2,07	27,93	2,08	65,34	2,09	63,48	2,10	61,53	2,08	46,77	2,07	62,28
2,00	29,82										

Наблюдается незначительный сдвиг межплоскостных расстояний в ряду полученных координационных соединений от лантана до самария, в соответствии с изменением радиусов ионов лантаноидов.

Координационные соединения растворимы в ацетоне, ацетонитриле, этиловом спирте, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, нерастворимы в толуоле, разлагаются в минеральных кислотах, в сильно разбавленных водных растворах подвергаются гидролизу.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. Черкасова Е.В., Исакова И.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 35-38; Cherkasova E.V., Isakova I.V., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 35-38 (in Russian).
- 2. Ketelar J.A.A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. N 2. P. 327-329.
- Ketelar J.A.A. // Faradey Trans. 1978. V. 7. N 5. P. 874-877. 3.
- Allen F.N. // Acta Cryst. 2010. V. 58. P. 380-382. 4.
- Geselle M., Paulus H., Pabst I. // Z. Kristallogr. 1993. 5. V. 208. P. 305-308.
- Svensson P.H., Kloo L. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. 6. P. 3390-3394.
- Черкасова Т.Г., Аносова Ю.В., Шевченко Т.М. // 7. Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 1. С. 22-25; Cherkasova T.G., Anosova Yu.V., Shevchenko T.M. // Zhurn Neorg. Khimii. 2004. V. 49. N 1. P. 22-25 (in Russian).
- 8. Горичев И.Р., Зайцев Б.Е., Ключников Г.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия. 1997. 317 с.; Gorichev I.R., Zaiytsev B.E., Klyuchnikov G.G. Guide on inorganic synthesis. M: Khimiya. 1997. 317 p. (in Russian).
- 9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Л.: Химия. 1965. 976 c.;

**Sharlo G.** Analytical chemistry methods. L: Khimiya. 1965. P. 976 (in Russian).

- Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. 1975. 223 с.;
   Klimova V.A. The basic micromethods of the analysis of organic compounds. M: Khimiya. 1975. 223 p. (in Russian).
- 11. Кляхин В.А. Об определении плотности тяжелых минералов пикнометрическим методом / Материалы по гене-

Кафедра химии и технологии неорганических веществ

тич. и экспер. минералогии. СО АН ССР г. Новосибирск: Наука. 1965. С. 303-313;

Klyakhin V.A. On gravity test of heavy minerals with the picnometer method // Materials on genetic and experimental mineralogy. SO AN USSR. Novosibirsk: Nauka. 1965. P. 303-313 (in Russian).

12. Winkler F. K. // Acta Cryst. 1975. V.31. N 1. P. 268-269.

УДК 546.561

## О.В. Гринева, В.В. Козик, Р.И. Крайденко

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ХЛОРОКУПРАТОВ (II) АММОНИЯ

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет) e-mail: olga\_tsu@sibmail.com

Разработан метод синтеза хлорокупратов аммония. Продукты синтеза идентифицированы РФА. С помощью термогравиметрического анализа определены последовательности стадий термического разложения трихлорокупрата (II) и тетрахлорокупрата(II) аммония. На основании данных, полученных из термогравиметрического анализа, проведен расчет термических и кинетических параметров хлорокупратов (II) аммония. Установлено, что лимитирующей стадией процесса разложения является этап разложения трихлорокупрата (II) аммония. Энергия активации составляет 13 кДж/моль.

Ключевые слова: тетрахлорокупрат (II) аммония, трихлорокупрат (II) аммония

#### ВВЕДЕНИЕ

Способ хлораммонийной переработки медьсодержащих руд является сложным многостадийным процессом и требует детальных исследований на каждом этапе технологической последовательности. В работах [1, 2] оценена возможность выделения из рудного концентрата оксида меди. Приведены результаты термического анализа взаимодействия оксида меди с хлоридом аммония. Представлены кинетические параметры и технологическая схема процесса. На одной из стадий передела происходит образование хлорокупратов(II) аммония. Данные о физико-химических и энергетических характеристиках хлорокупратов(II) аммония в литературе мало освещены. В работах [3] и [4] представлены результаты исследований кристаллических структур трихлорокупрата(II) и тетрахлорокупрата(II) аммония. В работе [4] приведены результаты исследований термодинамических функций тетрахлорокупрата(II) аммония. Для синтеза хлорокупратов(II) аммония используют метод выпаривания водных или спиртовых растворов хлоридов меди(II) и аммония [3]. В результате синтеза образуются хлорокупраты меди(II) в гидратной форме. Поскольку большинство исследований проводили для кристаллогидратов, данная работа посвящена разработке метода синтеза безводных хлорокупратов(II) аммония и изучению их некоторых термических и кинетических параметров.

## СИНТЕЗ БЕЗВОДНЫХ ХЛОРОКУПРАТОВ(II) АММОНИЯ

Для получения безводных хлорокупратов(II) аммония использовали метод выпаривания раствора абсолютного этилового спирта, содержащего обезвоженные хлориды меди(II) и аммония. Синтез проводили в ротационном испарителе Hei-VAP Precision, при температуре 50 °C и давлении 300 мм. рт. ст. Компонентный состав растворов рассчитан исходя из стехиометрических коэффициентов, по реакции между исходными веществами: безводного хлорида меди(II) и хлорида аммония, с образованием тетрахлорокупрата(II) аммония (соединение 1) и трихлорокупрата(II) аммония (соединение 2). Абсолютный этиловый спирт использовали в качестве растворителя, количество которого определяли, опираясь на данные произведения растворимости реагирующих веществ.

Идентификацию полученных соединений проводили при помощи рентгенофазового анали-

за, на приборе ДРОН-3М с медным антикатодом. Условия съемки: I = 25 мА, V = 35 кВ. Результаты обработки данных рентгенофазового анализа сопоставлены с базой данных по кристаллическим структурам неорганических соединений NBSCR и представлены в табл. 1 и 2. В табл. 1 представлены данные рентгенофазового анализа соединения 1, которые доказывают образование тетрахлорокупрата(II) аммония, присутствие кристаллогидратной фазы объясняется высокой гигроскопичностью вещества.

	Таблица 1
Рентгенографические данные соедине	ения 1
Table 1. X-ray parameters of compour	nd 1

Соединение 1		(NH <sub>4</sub> )2	2CuCl <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O		
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	
7,4990	46	7,6549	79			
5,4073	35			5,4071	42	
3,9489	29	3,9610	59			
3,3658	33	3,4049	36	3,4049	36	
3,0949	86			3,0892	89	
2,7294	99	2,7647	100			
2,6636	32			2,6231	44	
2,5659	20	2,5523	35	2,5523	35	

	Таблица 2
Рентгенографические данные соедин	ения 2
Table 2. X-ray parameters of compour	nd 2

Соедин	нение 2	$NH_4CuCl_3$						
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %					
7,5574	26	7,5574	63					
5,4702	100	5,5358	96					
4,1033	48,57	4,1392	45					
3,7479	27	3,6882	46					
3,0900	49,33	3,0878	37					
2,7494	55	2,7709	60					
2,2067	39	2,2129	10					

Рентгенофазовый анализ соединения 2 показал, что основным компонентом является трихлорокупрат(II) аммония, других фаз не обнаружено.

# ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения последовательности стадий термического разложения трихлорокупрата(II) и тетрахлорокупрата(II) аммония был выполнен термический анализ полученных соединений. Исследования проводились на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600 в диапазоне температур 20 - 800°С в инертной атмосфере аргона. Скорость нагрева составляла 2 град/мин. Термическое разложение хлорокупратов (II) аммония является многостадийным процессом. Все стадии сопровождаются убылью массы и эндотермическими эффектами. По данным термического анализа, используя обобщенное кинетическое уравнение Ерофеева – Колмогорова [5] рассчитаны энергии активации для стадий разложения тетрахлорокупрата (II) и трихлорокупрата (II) аммония.

На рис. а приведена термограмма разложения тетрахлорокупрата(II) аммония. Первая стадия разложения тетрахлорокупрата(II) аммония в интервале температур (76 - 155 °C), соответствует процессу удаления физически связанной воды, которая появляется в ходе пробоподготовки, поскольку вещество является гигроскопичным и имеет малое время жизни на открытом воздухе. Энергия активации процесса 6,70 кДж/моль. Потеря массы составила 11,78 %. Вторая стадия характеризует процесс разложения тетрахлорокупрата(II) аммония до трихлорокупрата(II) аммония с выделением молекулы аммиака и хлороводорода (155 - 241 °C). Энергия активации на этой стадии 7,09 кДж/моль, энтальпия разложения 38.41 кДж/моль, потеря массы составляет 31,37 %. Третья стадия соотносится с процессом разложения трихлорокупрата(II) аммония (241 - 291 °C), с образованием хлорида меди(I), аммиака, хлороводорода и хлора. Энергия активации процесса 12,96 кДж/моль, энтальпия разложения 65,97 кДж/моль, на этом этапе потеря массы составляет 59,21%. Тепловой эффект четвертой стадии можно отнести к процессу плавления хлорида меди(I) (291 - 385 °C) и последующей его возгонки (385 - 534 °C). Энергия активации процесса плавления хлорида меди(I) 3,64 кДж/моль.

На рис. б приведена термограмма разложения трихлорокупрата (II) аммония. Все стадии сопровождаются потерей массы и эндотермическими эффектами. Первая стадия разложения трихлорокупрата(II) аммония связана с удалением физически связанной воды (98 - 148 °C). Энергия активации процесса 5,26 кДж/моль, потеря массы составляет 9,43 %. В дальнейшем, на второй стадии происходит разложение трихлорокупрата (II) аммония (201 - 295 °C) до хлорида меди(I). Энергия активации на этом этапе составила 13,90 кДж/моль, энтальпия разложения 138,92 кДж/моль, потеря массы составляет 49,55%. Третья стадия (295 - 378 °C) характеризует плавление хлорида меди(I) с последующей возгонкой (385-534 °С). Энергия активации плавления 4,40 кДж/моль. Данные термодинамических и кинетических расчетов для стадий разложения хлорокупратов(II) аммония приведены в табл. 3 и 4.

В целом процесс термического разложения тетрахлорокупрата(II) аммония можно описать последовательностью реакций:

1.  $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot H_2O_{(TB)} \rightarrow (NH_4)_2CuCl_{4(TB)} + H_2O_{(\Gamma)}$ 

2.  $(NH_4)_2CuCl_{4(TB)} \rightarrow NH_4CuCl_{3(TB)} + NH_{3(\Gamma)} + HCl_{(\Gamma)}$ 

3. NH<sub>4</sub>CuCl<sub>3(TB)</sub> $\rightarrow$ CuCl<sub>(TB)</sub>+NH<sub>3(r)</sub>+HCl<sub>(r)</sub>+1/2Cl<sub>2(r)</sub>

4.  $CuCl_{(TB)} \rightarrow CuCl_{(ж)}$ 

Процесс термического разложения трихлорокупрата(II) аммония характеризуется следующими реакциями:

- 1. NH<sub>4</sub>CuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>(TB)</sub> $\rightarrow$ NH<sub>4</sub>CuCl<sub>3(TB)</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>(T)</sub>
- 2. NH<sub>4</sub>CuCl<sub>3(ж)</sub> $\rightarrow$ CuCl<sub>(TB)</sub>+NH<sub>3(r)</sub>+HCl<sub>(r)</sub>+1/2Cl<sub>2(r)</sub>
- 3.  $CuCl_{(TB)} \rightarrow CuCl_{(Ж)}$



Рис. Термограмма разложения: а-тетрахлорокупрат (II) аммония, б-трихлорокупрат (II) аммония Fig. The decomposition thermogramm of ammonium tetra chlorine cuprate (II) (a) and ammonium three chlorine cuprate (II) (б)

#### Таблица З

#### Термодинамические и кинетические параметры стадий разложения тетрахлорокупрата (II) аммония *Table 3*. Thermodynamic and kinetic parameters of decomposition steps of ammonium tetra chlorine cuprate (II)

Стадии процесса	Температурный	Тепловой	Энергия активации	Энтальпия процесса	
разложения	интервал, °С	эффект, Дж/г	$E_{ m a}$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	
Удаление физиче-	76 155	224 70	670	84.47	
ской воды	70-155	524,70	0,70	64,42	
Разложение	155 241	158 70	7.00	29.41	
$(NH_4)_2CuCl_4$	133-241	138,70	7,09	30,41	
Разложение	241 201	340.40	12.06	65.07	
NH <sub>4</sub> CuCl <sub>3</sub>	241-291	549,40	12,90	03,97	
Плавление CuCl	291-385	60,23	3,64	5,99	

### Таблица 4

#### Термодинамические и кинетические параметры стадий разложения трихлорокупрата (II) аммония *Table 4*. Thermodynamic and kinetic parameters of decomposition steps of ammonium three chlorine cuprate (II)

<i>e</i> 4. Thermouynamic and kinetic parameters of decomposition steps of animomum tillee chorme cuprate (									
Стадии процесса	Температурный	Тепловой	Энергия активации	Энтальпия процесса					
разложения	интервал, °С	эффект, Дж/г	$E_{\rm a}$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль					
Удаление физиче- ской воды	98-148	261,20	5,26	53,94					
Разложение NH <sub>4</sub> CuCl <sub>3</sub>	201-295	737,00	13,90	138,92					
Плавление CuCl	295-378	56,83	4,40	5,65					

На основании данных, полученных из термогравиметрического анализа, установлено, что лимитирующей стадией процесса разложения хлорокупратов(II) аммония является этап разложения трихлорокупрата (II) аммония. Энергия активации составляет 13 кДж/моль. Различные значения энтальпии разложения для трихлорокупрата(II) аммония объясняются тем, что в первом случае (разложение тетрахлорокупрата(II) аммония) процесс разрыва химических связей в молекуле термически инициирован, и дальнейшее разложение трихлорокупрата(II) аммония происходит с меньшими энергетическими затратами. Истинное значение энтальпии разложения трихлорокупрата(II) аммония составляет 138,92 кДж/моль.

Образование хлорида меди(I) подтверждается тем, что при термической обработке (370 °C, атмосфера аргон), полученных хлорокупратов(II) аммония образуется вещество мало растворимое в воде. В солянокислом растворе вещество полностью растворяется, образуя бесцветный раствор, что характерно для хлорида меди(I). При действии на полученный раствор сульфидом натрия образуется черно-серый осадок сульфида меди(I). Весовой анализ подтверждает образование хлорида меди (I).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Крайденко Р.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 82-85; Kraydenko R.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P 82-85.
- Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2010. №5. С. 3-6; Dyachenko А.N., Kraiydenko R.I. // Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. 2010. N 5. P. 3-6 (in Russian).
- Roger D. Willent, Claudius Dwiggins, Jr., R.F. Kruh, R.E. Rundle. // Journ. Chem. Phys. 1963. V. 38 N 10. P. 2429-2436.
- Hiroshi Suga, Michio Sorai, Tadashi Yamanaka, Syuzo Seki. // Science in China Series B: Chemistry. 1964. V. 38. N 6. P. 1007-1015.
- Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во ТГУ. 1981. 107 с.; Fialko M.B. Non-isothermal kinetics in thermal analysis. Tomsk. TGU. 1981. 107 p. (in Russian).
- Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. Справочник. М.: Дрофа. 2006. 685 с.;

Lidin P.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. Constants of inorganic substances. Handbook. M.: Drofa. 2006. 685 p. (in Russian).

Кафедра химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов

УДК 547.52/.59'032+547.539.3:541.128.13

# Г.А. Багирзаде

# О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ АКТИВАЦИИ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП 4-ФЕНИЛ- И 4-БРОМ-*О*-КСИЛОЛОВ ПРИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ АММОНОЛИЗЕ

(Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана) e-mail: iradam@rambler.ru

Сделано теоретическое обобщение результатов экспериментов окислительного аммонолиза 4-фенил- и 4-бром-о-ксилолов. Показано, что в обоих случаях первой активируется пара-метильная группа, а второй – мета-метильная группа, причем электронный фактор обоих заместителей влияет только на активацию пара-метильной группы;

в результате сначала образуется соответствующий промежуточный мононитрил, который превращается в целевой динитрил.

Ключевые слова: 4-фенил- и 4-бром-о-ксилолы, окислительный аммонолиз

Целью настоящей работы является теоретическое объяснение последовательности активации метильных групп 4-фенил- и 4-бром-*о*-ксилолов при гетерогенно-каталитическом окислительном аммонолизе.

Известно [1], что окислительный аммонолиз ароматических углеводородов с *орто*-метильными заместителями происходит сложнее, чем аналогичные реакции с *мета-* и *пара-*метильными изомерами, как по составу полученных продуктов, так и по выбору компонентов применяемого катализатора. По выходу динитрилов в оптимальных для каждого изомера условиях ксилолы располагаются в следующий ряд [2]:



Важно отметить, что по своей реакционной способности изомеры ксилола располагаются в такой же последовательности [3, 4], которую невозможно объяснить в рамках подхода, основанного на определяющей роли наиболее слабых С-Н связей при а-углеродном атоме алкильной группы, т.к. энергии их разрыва практически одинаковы [5, 6]. Здесь, по-видимому, основную роль играет стерический фактор, влияющий на количество адсорбированного ксилола и прочность его связи с катализатором. В работе [3] предполагается, что ксилолы адсорбируются на поверхности метильными группами по разному - одной (поочередной) или двум одновременно, из которых первый случай наиболее вероятен для *п*-ксилола, второй – для о-ксилола. Следовательно, при адсорбции *п*-ксилола, когда связывается один центр поверхности, следует ожидать большего количества адсорбированных молекул ароматического углеводорода, чем при адсорбции о-ксилола, связывающего два центра. Для *о*-ксилола (*o*-КС) не имеет значение, какая из двух метильных групп первой активируется в связи с отсутствием другого заместителя в бензольном кольце. Поэтому в результате активации одной из двух метильных групп образуется только *о*-толунитрил (*o*-TH), который, в свою очередь, за счет активации второй метильной группы [7, 8] дает целевой динитрил. Нами в работах [7, 8] также показано, что именно целевой фталонитрил (ФН) получается последовательными превращениями метильных групп через образование промежуточного *о*-толунитрила, а не параллельным путем непосредственно из *о*-ксилола.

С другой стороны, изучение процессов окислительного аммонолиза 4-замещенных o-ксилола на модифицированных V–Sb–Bi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах, в том числе на V–Sb–Bi–Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксидном контакте показало, что введение фенильной группы или атома брома в ароматическое ядро o-ксилола отрицательно сказывается на его реакционной способности, причем фенильный заместитель оказывает меньшее отрицательное влияние [9]:

Согласно работе [9], в случае введения в ароматическое ядро *о*-ксилола фенильной группы сопряжение не играет заметной роли в связи с тем, что резонансные постоянные ( $\sigma^+$ ) фенильной и метильной групп, расположенных в *пара*-поло-

жениях различаются незначительно (  $_{{{\mathbb G}}^+_{C_{c}H_s^-}}=-$  0,19, σ<sub>сн</sub><sup>+</sup> = − 0,17 [10]), а для *мета*-заместителей  $\Delta \sigma_{R}^{\pm} \approx 0$  [11]. Поскольку фенильная группа относится к заместителям III рода [10, 12], которые могут проявлять и электронодонорные и электроноакцепторные свойства и, учитывая отсутствие заметной роли сопряжения, т.е. электронодонорности фенильной группы, можно сделать вывод о том, что фенильная группа в молекуле 4-фенил-оксилола (Фо-КС) проявляет электроноакцепторный характер. Следовательно, в молекуле 4-фенил-о-ксилола оба фактора – электроноакцепторное свойство фенильной группы и, только лишь, положительный индуктивный (+I) эффект napaметильной группы – влияют на активацию параметильной группы относительно фенильного заместителя. Здесь надо подчеркнуть, что фенильная группа, как известно [11], не влияет на активацию мета-метильной группы. Из вышеизложенного вытекает, что при окислительном аммонолизе 4-фенил-о-ксилола на V-Sb-Bi-Zr/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>оксидном катализаторе первой активируется пара-, а второй *мета*-метильные группы по отношению к заместителям в ароматическом ядре. В результате активации сначала образуется промежуточный 4-фенил-о-толунитрил (о-ТН), а потом – целевой 4-фенилфталонитрил (ФН). Это совпадает с экспериментальными данными при изучении окислительного аммонолиза 4-фенил-о-ксилола на V-Sb-Ві–Zr/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-оксидном катализаторе:



Таким образом, можно сказать, что в случае адсорбции 4-фенил-*о*-ксилола метильной группой заметную роль играет стерический фактор [9], а в случае активации (хемосорбции) – электронный фактор.

В окислительном аммонолизе 4-бром-оксилола (Бо-КС) при хемосорбции происходит активация метильных групп в такой же последовательности, как у 4-фенил-о-ксилола, т.е. первой превращается *пара*-метильная группа, второй – мета-метильная группа по отношению к атому брома. Это связано, по-видимому, с электронными факторами в молекуле 4-бром-о-ксилола. Действительно, в молекуле 4-бром-о-ксилола все заместители относятся к заместителям первого рода, т.е. они увеличивают электронную плотность в бензольном ядре. Исключение представляют лишь галогены (в том числе, бром), которые являясь заместителями первого рода, тем не менее уменьшают электронную плотность ароматического ядра [13]. Это объясняется своеобразным соотношением между характером индуктивного и мезомерного (М) эффекта галогенов. Обладая сильным І-эффектом, галогены оттягивают электронную плотность из ядра, одновременно они за счет свободной электронной пары, обладая слабым +Мэффектом (эффект сопряжения) повышают электронную плотность в *орто-* и *пара*-положении, чем и обеспечивается принадлежность галогенов к заместителям первого рода.

Как +М-эффект галогенов, так и +І-эффект алькильных групп (в том числе метильный группы) увеличивают электронную плотность в *орто*и *пара*-положениях, однако при этом сказывается иная природа их действия. Действительно, в связях С–Н атом углерода за счет частичного отрицательного заряда повышает электронную плотность в *орто-* и *пара*-положениях ядра.

В целом, при оценке влияния заместителей на распределение электронной плотности в молекуле 4-бром-*о*-ксилола необходимо учитывать суммарное действие индуктивного и мезомерного эффектов. В молекуле 4-бром-*о*-ксилола +I-эффект пара-метильной группы и –I-эффект атома брома направляются в сторону активации, а +M-эффект атома брома против активации той метильной группы и, с учетом –I<sub>Br</sub>>+M<sub>Br</sub> [14] из сказанного вытекает, что +I<sub>CH3</sub>+(–I<sub>Br</sub>)>>+M<sub>Br</sub>. Здесь важно отметить, что в молекуле 4-бром-*о*-ксилола атом брома, как известно, не влияет на активацию *мета*-метильной группы, которая сама обладает только +I-эффектом.

Таким образом, в молекуле 4-бром-оксилола из трех заместителей первого рода, два – атом брома и *пара*-метильная группа по отношению к галогену действуют согласованно – они за счет  $-I_{Br}$  и  $+I_{CH_3}$ -эффекта, соответственно сосредоточивают отрицательный заряд в *орто-* и *пара*положениях как  $+M_{Br}$ -эффект, однако действуя против последнего эффекта, индуктивные эффекты смещают электронную плотность в сторону более электроотрицательного атома брома. Теоретические соображения на основе электронного фактора хорошо совпадают с результатами экспериментов при окислительном аммонолизе 4-бром*о*-ксилола на V–Sb–Bi–Zr/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-оксидном катализаторе [15, 16].

Учитывая изложенное, следует отметить, что электронный фактор атома брома как заместителя в 4-положении при хемосорбции положительно влияет на активацию 4-бром-*о*-ксилола.

Окислительный аммонолиз проводили в случае как субстрата 4-фенил- и *о*-ксилола в интервале температур 633–713 К, так и 4-бром-*о*ксилола в интервале температур 633–693 К. В табл. 1 приведены сравнительные экспериментальные данные влияния времени контакта (т) на показатели процесса окислительного аммонолиза субстрата при T= 653 К,  $P_{cy6}^0 = 1,24$  кПа,  $P_{O_2}^0 = 7,80$  кПа,  $P_{NH_3}^0 = 61,91$  кПа. Из этой таблицы наглядно видно влияние заместителей в 4-х положениях на превращение субстратов и на направление образования продуктов.

Таблица 1

Cuformor		Vaupapaug 0/	W <sub>cyő.</sub> ,		Селективность, %					
τ, c	Cyberpar	конверсия, 70	ммоль/г•ч	o-TH	ΦН	ΦИ <sup>*</sup>	БН <sup>**</sup>	CO <sub>2</sub>		
	о-КС	84,00	1,13	30,60	65,20	1,65	0,65	1,90		
0,59	Фо-КС	64,71	0,87	31,68	63,56	1,00	0,93	2,83		
	Бо-КС	54,28	0,73	38,30	56,05	0,36	1,28	4,01		
	о-КС	75,50	1,40	38,80	58,32	1,00	_	1,88		
0,43	Фо-КС	54,64	1,01	38,61	57,69	0,89	_	2,81		
	Бо-КС	43,22	0,80	48,13	46,71		1,17	3,99		
	о-КС	59,40	1,76	51,30	46,90		_	1,80		
0,27	Фо-КС	39,89	1,18	49,11	48,10		_	2,79		
	Бо-КС	30,22	0,89	56,30	39,73		_	3,97		

Влияние времени контакта на показатели процесса окислительного аммонолиза субстрата *Table 1.* Influence of residence time on process indicators of oxidative ammonolysis of substratum

\* и \*\* - соответствующий фталимид и бензонитрил

В табл. 2 приведены сравнительные экспериментальные данные по зависимости показателей процесса окислительного аммонолиза соответствующего *о*-толунитрила от времени контакта при T = 673 K,  $P_{o-TH}^0 = 1,52$  кПа,  $P_{O_2}^0 = 9,55$  кПа,  $P_{NH_3}^0 = 53,03$  кПа. Результаты, приведенные в табл. 2,

показывают, что превращение *о*-толунитрилов и выход продуктов заметно зависит от времени контакта.

Важно добавить, что активации (первичные взаимодействия) алкилароматических соединений с металлоксидным катализатором в условиях окислительного аммонолиза сопровождаются разрывом боковой С–Н-связи, находящейся в αположении к ароматическому ядру [17]. Механизм активации под действием основного центра – нуклеофильного иона кислорода имеет вид:

$$\begin{array}{ccc} H-CH_2-Ar & & & CH_2-Ar \\ \downarrow & & & \\ O^{2^{-}}-M^{n+}-O^{2^{-}} \end{array} \begin{bmatrix} H \\ I \\ O \end{bmatrix}^{-} & \downarrow \\ M^{n+}-O^{2^{-}} \end{array} \longrightarrow \begin{bmatrix} H \\ I \\ O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_2-Ar \\ H \\ M^{(n-1)+}-O^{2^{-}} \end{bmatrix}$$

#### Таблица 2

Зависимость показателей процесса окислительного аммонолиза *о*-толунитрила от времени контакта *Table 2*. Dependence on process indicators of oxidative ammonolysis of *o*-tolunitrile on residence time

	<i>o</i> -TH	Я,		Селективность, %				
τ, c		Конверси %	<i>W<sub>о-TH</sub>,</i> <u>ммоль</u> г∙ч	ФН	ΦИ*	БН**	CO <sub>2</sub>	
	<i>o</i> -TH	92,00	1,19	95,84	1,20	1,46	1,50	
0,75	Ф <i>о</i> -ТН	82,23	1,07	93,87	1,01	2,19	2,94	
	Бо-ТН	75,70	0,98	92,21	0,86	2,58	4,35	
	<i>o</i> -TH	88,00	1,45	96,49	0,80	1,22	1,49	
0,59	Ф <i>о</i> -ТН	76,46	1,26	94,58	0,67	1,83	2,92	
	Бо-ТН	68,43	1,13	92,70	0,47	2,50	4,33	
0,27	<i>o</i> -TH	71,10	2,58	98,55	_	_	1,45	
	Фо-ТН	50,60	1,82	97,10	_	_	2,90	
	Бо-ТН	41,71	1,50	95,69	_	_	4,31	

\* и \*\* - соответствующий фталимид и бензонитрил

Как видно, эффективность гетеролитической диссоциации С-Н-связи метильной группы обеспечивается прежде всего взаимодействием нуклеофильного кислорода (O<sup>2-</sup>) с протонируемым водородом. Активация приводит к образованию поверхностной гидроксильной группы и соответствующего бензильного карбаниона, превращающегося затем в радикал. Таким образом, активации приводят к образованию поверхностных соединений бензильной структуры, у которых дальнейшая судьба зависит, с одной стороны, в каком состоянии (заряженном или радикальном) они находятся на поверхности контакта, а с другой - от соотношения поверхностных концентраций реакционноспобных форм кислорода и азотсодержащих частиц. Гетеролитический разрыв С-Н-связей с протонизацией водорода относятся также к активации второй метильной группы, т.к. на V-Sb-Bi-Zr/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -оксидном катализаторе фталонитрилы образуются, главным образом, из о-толунитрилов.

И, наконец, первичное взаимодействие каждого субстрата с поверхностью имеет кислотно-основной характер и осуществляется путем отрыва на нуклеофильном центре катализатора протона от молекулы исходного сырья (СНкислоты) с образованием поверхностных соединений анионного типа.

## ЛИТЕРАТУРА

 Багирзаде Г.А. // Тез.докл. II Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов». М. 2010. С. 197–198;

**Bagirzade G.A.** // Tez. dokl. II Mejdunarodnoy konferensii Rossiyskoqo khimitheskoqo obshestva im. D.I.Mendeleyeva "Innovasionniye khimitheskiye tekhnoloqii i biotekhnologii materialov i produktov". M. 2010. P. 197–198 (in Russian).

- Арашидзе Х.И., Чивадзе Г.О., Наскидашвили Ц.И. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. №2. С. 269–274;
   Arashidze Kh.I., Chivadze G.O., Naskidashvili Ts.I. // Neftekhimiya. 1976. Т. 16. N 2. Р. 269–274 (in Russian).
- 3. Ito M., Sano K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. N 6. P. 1315–1321.
- Наскидашвили Ц.И. Окислительный аммонолиз алкилароматических углеводородов. Автореф. дис.... к.х.н. Тбилиси: Тбилисский гос. университет. 1979. 21с.; Naskidashvili S.I. Oxydative ammonolysis of alkylaromatic hydrocarbons. Extended abstract of dissertation for candidate of chemical science. Tbilisi. TGU 1979. 21 p. (in Russian).
- Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 216 с.; Vedeneev V.I., Gurvich L.V., Kondratyev V.N., Medvedev V.A., Frankevich E.L. Energies of chemical bonds interruption. Handbook. M.: AN SSSR. 1962. 216 p. (in Russian).
- Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев Ю.А., Лебедев В.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука. 1974. 351 с.; Gurvich L.V., Karachevtsev G.V., Kondratyev Yu.A., Lebedev V.A., Medvedev V.A., Potapov V.K., Khodeyev Yu.S. Energies of chemical bonds interruption. Ionization potentials and electron affinity. M.: Nauka. 1974. 351 p. (in Russian).
- Ризаев Р.Г., Шейнин В.Е., Аллахкулу А.оглы, Аветисов А.К. // Кинетика и катализ. 1985. т. 26. Вып. 2. С. 345-348;
   Rizaev R.G., Sheiynin V.Ye., Allakhkulu A. ogly, Avetisov A.K. // Kinetika i kataliz. 1985. V. 26. N 2. P. 345–348 (in Russian).
- Ризаев Р.Г., Шейнин В.Е., Аллахкулу А. оглы, Аветисов А.К. // Кинетика и катализ. 1986. т. 27. Вып. 2. С. 339-345;
   Вілогор В.С. Sheimin V.Va. Allahlurah A. andu Amtii

**Rizaev R.G., Sheiynin V.Ye., Allakhkulu A. ogly, Avetisov A.K.** // Kinetika i kataliz. 1986. V. 27. N 2. P. 339–345 (in Russian).

- Багирзаде Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 47–49;
   Bagirzade G.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 12. P. 47–49 (in Russian).
- Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высшая школа. 1974. 446 с.;
   Palm B.A. Introduction to theoretical organic chemistry. M.: Visshaya shkola. 1974. 446 p. (in Russian).
- Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Л.: Химия. 1983. 232 с.;

Short handbook of chemical-physical parameters. Ed. Ravdel A.A., Ponomarevf A.M. L.: Khimiya. 1983. 232 p. (in Russian).

- Племенков В.В. // Орг. химия. 1997. Т. 33. Вып. 6. С. 849–859;
   Plemenkov V.V. // Org. khimiya. 1997. V. 33. N 6. P. 849– 859 (in Russian).
- Потапов В.М. Органическая химия. Пособие для учителя. ля. 3-е изд., перераб. М.: Просвещение. 1983. 367 с.; Potapov V.M. Organic Chemistry. Manual for teachers. М.: Prosveshenie. 1983. 367 p. (in Russian).
- Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: Медицина. 1985. 480 с.;
   Туиkavkina N.A., Baukov Yu.I. Bioorganic Chemistry. M.: Meditsina. 1985. 480 p. (in Russian).
- Багирзаде Г.А. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 8. С. 1360– 1364;
   Bagirzade G.A. // Jurn. Obsheiy khimii. 2010. V. 80. N 8. P. 1360–1364 (in Russian).
- 16. Багирзаде Г.А. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып.9. С. 1460– 1466;

**Bagirzade G.A.** // Jurn. obsheiy khimii. 2010. V. 80. N 9. P. 1460–1466 (in Russian).

 Ризаев Р.Г., Мамедов Э.А., Шейнин В.Е., Висловский В.П. Гетерогенный катализ в производстве ароматических нитрилов. Баку: Элм. 1992. 240 с.; Rizaev R.G., Mamedov E.A., Sheiynin V.E., Vislovskiy V.P. Heterogeneous catalysis in aromatic nitril production. Baku: Elm. 1992. 240 p. (in Russian).

УДК 547.979.057:661.7.091

# Г.Р. Березина, С.А Знойко, В.Е. Майзлиш

# РАСТВОРИМОСТЬ БЕНЗОТРИАЗОЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

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

Методом изотермического насыщения определена растворимость бензотриазолилзамещенных фталоцианинов в хлороформе и ДМФА при 298 К. Выявлена зависимость растворимости этих соединений от природы и числа заместителей и металлакомплексообразователя.

Ключевые слова: растворимость, тетрапиррольные макроциклы, бензотриазолилзамещенные фталоцианины, метод изотермического насыщения

Важность тетрапиррольных макроциклов в природе очевидна, поскольку они играют ведущую роль в биологических системах [1]. Синтетические тетрапиррольные соединения -фталоцианины и их металлокомплексы вследствие уникальности химической структуры, узнаваемости спектральных свойств и высокой степени ароматичности могут быть предложены как адекватные молекулярные модели при исследовании физикохимических свойств таких природных тетрапиррольных макроциклов, как порфирины и их структурные аналоги [2]. Более того, фталоцианины, благодаря высокой стабильности и чистоте спектральных тонов, являются единственным классом тетрапиррольных соединений, используемых в промышленности [3, 4].

В ряде случаев для практического использования фталоцианинов необходимо придать им растворимость в органических растворителях. В данном сообщении приводятся результаты исследования влияния природы заместителей и центрального металла-комплексообразователя на растворимость бензотриазолилзамещенных фталоцианинов в органических растворителях (хлороформ и ДМФА).

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые фталоцианины получены по ранее приведенным методикам [5-10].

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений в хлороформе и ДМФА регистрировали на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 300 – 900 нм.

Определение растворимости соединений **1-10** осуществляли в хлороформе и ДМФА при 298 К методом изотермического насыщения [11].

В ампулу объемом около 5 мл помещали

исследуемое соединение (0.1-0.3 г) и заливали таким количеством растворителя, чтобы в процессе опыта постоянно был избыток донной фазы. После заполнения ампулу запаивали, помещали в термостат и встряхивали в течение 7-8 ч. Время установления равновесия определяли экспериментально.

Затем ампулы помещали в термостатируемую центрифугу и центрифугировали 10-15 мин при 6000 об/мин до полного отделения донной фазы, ампулу вскрывали и весовым методом отбирали пробу раствора. Раствор разбавляли растворителем в известное число раз (n) до получения оптической плотности раствора (D) в пределах 0.8-1.2, которую определяли спектрофотометрическим методом.

В этих же растворителях ранее был определен молярный коэффициент погашения (є) соответствующих соединений.

Равновесную концентрацию раствора рассчитывали (как среднее из трех опытов) из соотношения, приведенного ниже:

$$S = C_x = \frac{Dn}{\varepsilon l},$$

где S - растворимость соединений,  $C_x$  - равновесная концентрация раствора, D - оптическая плотность раствора, n - число раз разбавления, l - толщина светопоглощающего слоя, см,  $\varepsilon$  - молярный коэффициент погашения соответствующего соединения в растворе.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что незамещенный фталоцианин и его комплексы это жесткие макроциклические ароматические молекулы, которые при обычных условиях нерастворимы ни в воде, ни в органических растворителях. Наиболее подходящим растворителем для металлофталоцианинов является серная кислота [3].

Растворимость любого соединения в общем случае обусловлена

двумя конкурирующими факторами: энергией кристаллической решетки (энтальпией фазового перехода кристалл → газ) и энергией сольватации (экзотермический процесс, включающий сумму структурных и энергетических изменений, свя-

занную с переходом атомно-молекулярной частицы из газовой фазы в растворитель). Прочность кристаллической решетки органических соединений определяется силой межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Для фталоцианинов эти силы должны быть высоки, поскольку планарное строение молекулы способствует *π*-*π*-взаимодействиям в кристаллической решетке при упаковке молекул по типу «колода карт».

Путем модифицирования фталоцианинов функциональными заместителями различной природы по периферии молекулы можно придать им растворимость в органических растворителях за счет введения центров специфической сольватации, а также разрыхления молекулярной кристаллической решетки.

Хлороформ – слабополярный, протонодонорный некоординирующий растворитель, практически не ассоциирован, с протонными акцепторами дает прочную водородную связь. AN = 23.1,  $\varepsilon = 4.80$ . Сразу следует отметить, что фталоцианин, несмотря на наличие восьми гетероатомов азота, является очень слабым основанием, способным присоединять всего лишь один протон в растворах концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>Cl или олеума [3], поэтому не следует ожидать, что его производные будут растворяться в хлороформе за

счет образования связей ≡N: … HCCl<sub>3</sub>.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие соединения:



Наличие в молекуле фталоцианина четырех фрагментов 1-бензотриазола приводит к появлению у соединения **1а** ограниченной растворимости в хлороформе (0.38 ммоль/л).

Введение в орто-положения к имеющимся

в тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианине заместителям как четырех остатков 1-бензотриазола (2а), так и сульфанилфенильного заместителя (3б) несколько снижает растворимость полученных соединений в сравнении с 1а (табл. 1).

	Таблица
Растворимость (S) бензотриазолилзамен	ценных
фталоцианинов в хлороформе	
Table 1. Solubility (S) of benzotryazolyl-su	bstituted
phthalocyanines in chloroform	

1

Mo	м	P	λ <sub>max</sub> , нм	$S \pm 0.02$	
JN⊇	IVI	K	(lge)	ммоль/л	г/л
1a	HH	п	702, (4.90)	0.38	0.35
1д	ErCl	-11	690, (4.90)	0.37	0.42
2a	HH		687 (4.82)	0.17	0.25
26	Cu	N N	683, (4.90)	0.18	0.27
3б	Cu	$-SC_6H_5$	703, (5.00)	0.23	0.34
4б	Cu	$-OC_6H_5$	686, (5.24)	2.22	3.14
5б	Cu	$-OC_{6}H_{4}(4-I)$	687, (4.87)	1.50	2.87
6б	Cu	$-OC_6H_4(4-Ph)$	688, (4.92)	2.10	3.64
7б	Cu	$-OC_6H_4(4-Ph)$	689, (4.97)	3.20	5.50
8б	Cu		689, (4.98)	4.77	7.69
9б	Cu	$-OC_6H_4(4-t-Bu)$	688, (5.36)	4.36	6.89
10б	Cu		688, (5.20)	3.91	7.37
10в	Со		675, (4.98)	5.03	9.47
10г	Ni	CH <sub>3</sub>	676, (4.96)	4.01	7.54

Противоположная картина наблюдается в случае наличия в молекуле бензотриазолилзамещенных фталоцианинов оксиарильных заместителей. В данном случае происходит увеличение растворимости исследуемых соединений в хлороформе. Замена «мостиковых» атомов серы в сульфанилфенильных группах на атомы кислорода (46) вызывает повышение растворимости на порядок (табл. 1) вследствие возникновения дополнительных центров взаимодействия молекулы хлороформа по типу водородной связи, поскольку атом кислорода обладает значительно более высокой электроотрицательностью в сравнении с атомом серы.

Введение заместителей в феноксигруппы влияет на растворимость соединений. Известно, что наличие атомов галогена [12] в качестве заместителей приводит к снижению растворимости фталоцианиновых соединений, поэтому наличие атомов иода в *пара*-положениях феноксигрупп (56) закономерно несколько снижает растворимость полученного комплекса в сравнении с тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-феноксифталоцианином меди (46) (от 2.22 ммоль/л до 1.50 ммоль/л, табл. 1). Однако, поскольку его наличие вызывает специфическую сольватацию с образованием водородных связей хлороформа с атомами иода I...HCCl<sub>3</sub>, то понижение растворимости, наблюдаемое в этом случае не слишком значительно.

Присутствие в *пара*-положениях феноксигрупп циклогексильных фрагментов (**66**) практически не влияет на растворимость, тогда как фенильные кольца (**76**) вызывают повышение растворимости в хлороформе до 3.20 ммоль/л, что, вероятно, связано с бо́льшим выведением объемного фенильного заместителя из плоскости фталоцианинового макрокольца, и, как следствие, ведущее к ослаблению межмолекулярных взаимодействий. Повышение растворимости в этом случае не слишком велико, поскольку нет специфического взаимодействия растворителя с молекулой соединения.

В наибольшей степени растворимость в хлороформе увеличивает введение в молекулу фталоцианина остатков 2-нафтола (86) и 4-*трет*бутилфенола (96), которые, благодаря своим размерам, приводят к еще более сильному нарушению копланарности молекул соединений, а, следовательно, к значительному разрыхлению кристаллической решетки соединений.

При исследовании влияния металла - комплексообразователя (**10 б-г**) оказалось, что наибольшей растворимостью обладает комплекс с кобальтом, вследствие большего числа свободных координационных мест у металла - комплексообразователя ( $\text{Co}^{2+}$ ) по сравнению с металлами комплексообразователями ( $\text{Cu}^{2+}$  и Ni<sup>2+</sup>).

Таблица 2

Растворимость (S) бензотриазолилзамещенных фталоцианинов в диметилформамиде Table 2. Solubility (S) of benzotryazolyl-substituted phthalocyanines in dymethylformamide

	phonaioej annies ni aj meen ji normannae					
Мо	м	D	λ <sub>max</sub> , нм	$S \pm 0$	$S \pm 0.03$	
JN⊇	IVI	К	(lge)	ммоль/л	г/л	
1д	ErCl	-H	688, (4.82)	0.29	0.33	
2a	ΗH	N N	687, (4.90)	1.72	2.50	
2б	Cu	N	683, (4.92)	1.56	2.36	
3б	Cu	$-SC_6H_5$	694, (5.01)	0.12	0.18	
4б	Cu	$-OC_6H_5$	683, (5.10)	1.00	1.41	
7б	Cu	$-OC_6H_4(4-Ph)$	684, (4.85)	1.82	3.12	
8б	Cu		684, (4.87)	1.55	2.50	
9б	Cu	$-OC_6H_4(4-t-Bu)$	684, (5.30)	2.18	3.45	
10a	HH	CH <sub>3</sub>	682, (4.90)	6.00	10.94	
10б	Cu	-O - Ph CH <sub>3</sub>	684, (5.05)	5.75	10.84	

При исследовании растворимости синтезированных соединений в ДМФА установлено, что в случае введения оксиарильных группировок отмечается, как и в хлороформе, увеличение растворимости на порядок, причем наибольшие значения растворимости зафиксированы для фталоцианинов, содержащих на периферии остатки 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенола (**10а,6**) (табл. 2).

Растворимость же окта-4,5-(1-бензотриазолил)фталоцианина **2а** увеличивается по сравнению с тетра-4-(1-бензотриазолил)фталоцианином приблизительно в 5-6 раз, то есть его влияние противоположно тому, что отмечалось в хлороформе. Этот факт, по-видимому, связан с дополнительной сольватацией по атомам азота бензотриазольных фрагментов.

Лишь в случае введения сульфанилфенильных заместителей происходит, так же как в хлороформе, снижение растворимости тетра-4-(1бензотриазолил)тетра-5-(сульфанилфенил)фталоцианина меди **36** (табл. 2).

Как можно видеть из данных табл. 1 и 2, значения растворимости для безметальных фталоцианинов и соответствующих медных комплексов сопоставимы по величине. Природа металла практически не оказывает влияния на растворимость комплексов с одинаковыми экстралигандами.

В целом, характер изменения растворимости исследованных соединений в ДМФА сопоставим с данными для хлороформа с той лишь разницей, что ДМФА как полярный апротонный растворитель в ряде случаев лучше сольватирует соединения за счет универсальных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

## ЛИТЕРАТУРА

- The Porphyrin Handbook // K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds. Academic Press: Elsevier Science (USA). 2003. V. 15. 3925 p.
- Phthalocyanines. Properties and Applications: Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. VCH. Cambrige. 1989. V. 1. P. 341-392
- Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.;
   Berezin B.D. Coordination compounds of porphirines and phthalocyanine. M.: Nauka. 1978. 280 р. (in Russian).

Кафедра технологии тонкого органического синтеза

- Майзлиш В.Е., Бородкин В.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. Вып. 9. С. 1003-1016; Maiyzlish V.E., Borodkin V.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1984. V. 27. N 9. P. 1003-1016 (in Russian).
- Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г., Жарникова Н.В., Ананьева Г.А., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 3 (29). С. 36-47;
   Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Zharnikova N.V., Bykova V.V., Usoltseva N.V. // Liquid Crystals and their Application. 2009. N 3 (29). P. 36-47 (in Russian).
- Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Воронько М.В., Абрамов И.Г., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 3-4 (13-14). С. 30-40;
   Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Voronko M.V., Abramov I.G., Bykova V.V., Usoltseva N.V. // Liquid Crystals and their Application. 2007. N 3-4 (13-14). P. 30-40 (in Russian).
- Знойко С.А., Федотова А.И., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Абрамов И.Г., Воронько М.В. // Сборник трудов Международной конференции по органической химии «От Бутлерова и Бейльштейна до современности». СПб. 2006. С. 509-510;
   Znoiyko S.A., Fedotova A.I., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Voronko M.V. // Proceedings of Int. Conf. On Organic Chem. «Ot Butlerova i Beylshteyna do
- sovremennosty». SPb. 2006. Р. 509-510 (in Russian).
  Знойко С.А., Федотова А.И. // Сборник тезисов докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете». Часть 1. 2006. ИвГУ. С. 64-65;
  Znoiyko S.A., Fedotova A.I. // Thes. Coll. of Scientific Conf. of Festival of students, post docs and young scientists «Molodaya nauka v klassicheskom universitete». Part 1. 2006. IvGU. P. 64-65 (in Russian).
- Znoiko S.A., Kambolova A.S., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Filimonov S.N. // Russian Journal of General Chemistry. 2009. V. 79. N 8. P. 1735-1744.
   Znoiko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Voron'ko M.N. // Russian Journal of General Chemistry. 2007. V. 77. N 9. P. 1623-1627.
- Березин Б.Д., Койфман О.И., Никитина Г.Е. // ЖФХ. 1980. Т. 54. № 2. С. 2481-2484;
   Berezin B.D., Koifman O.I., Nikitina G.E. // Zhurn. Fizich. Khimii 1980. V. 54. N 2. P. 2481-2484 (in Russian).
- Shaposhnikov G.P., Maizlish V.E., Kulinich V.P. // Russian Journal of General Chemistry. 2007. V. 77. N 1. P. 138-146

Таблица 1

# Ю.М. Атрощенко\*, Т.Б. Любимова\*\*, В.И. Хейфец \*\*, И.В. Шахкельдян\*, А.С. Шумилин\*, К.И. Кобраков\*

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

(\*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н.Толстого, \*\*ООО «ЭКОМЕД-СЕРВИС») e-mail: shumilin-as@mail.ru

Приводятся результаты исследований различных каталитических систем на основе палладия для гидрирования малеинового ангидрида в янтарную кислоту в водной среде. Исходя из экспериментальных данных и теоретических представлений, обоснован выбор оптимального состава катализатора.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, гидрирование, палладиевый катализатор, янтарная кислота

Янтарная кислота (ЯК) является ценным химическим продуктом для пищевой, фармацевтической промышленности и сельского хозяйства [1]. Одним из способов получения высококачественной ЯК является восстановление водородом малеинового ангидрида (МА) (в водной среде – малеиновой кислоты) на Pd-содержащих катализаторах [2, 3]. В связи с постоянно растущими ценами на благородные металлы, в том числе на палладий, актуальным является применение в промышленности катализаторов с содержанием металла менее 1% от массы носителя.

Целью исследования были выбор и обоснование по технико-экономическим показателям оптимальной каталитической системы для получения ЯК из МА гидрированием в трехфазной системе.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты по сравнительной оценке катализаторов проведены на лабораторной кинетической установке высокого давления. Установка снабжена системой измерения объема водорода, которая позволяет следить за ходом реакции по скорости его поглощения. Реактор представляет собой стеклянную ампулу объемом 50 мл с капилляром для ввода водорода, герметизируемую в стальном кожухе встряхивающего устройства. Буферная система, объем которой во много раз превосходит объем реактора, позволяет проводить процесс при постоянном давлении водорода.

После окончания процесса гидрирования катализатор отделяли горячим фильтрованием или декантацией катализата, в случаях когда катализатор использовался повторно. Катализат охлаждался до комнатной температуры, и выпавшие кристаллы ЯК отделяли вакуумным фильтрованием. Полученные образцы ЯК тестировали по ГОСТ 6341-75 [4].

Table 1. Catalytic systems and methods of their obtaining						
№ п/п	Условное обозначение катализатора	Содержание металлов, % от массы носителя	Способ приготовления			
1	ПОУБ-0,8	Pd – 0,8	Адсорбцией $H_2PdCl_4$			
2	ΠΟΥΕΩΕ	Pd = 0.6	углем ОУБ с после-			

Каталитические системы и способы их получения [2, 3]

1	ПОУБ-0,8	Pd – 0,8	Адсорбцией H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>
2	ПОУБ-0,6	Pd – 0,6	углем ОУБ с после-
3	ПОУБ-0,4	Pd – 0,4	дующим восстановле- нием формалином
4	ПОУБ-0,8А	Pd – 0,8	Адсорбцией ПХГК Pd
5	ПОУБ-0,5У	Pd – 0,5	определенного состава углем
6	Н∏Ф-1	$\begin{split} Ni &- 0,2 \\ Pd &- 0,2 \\ Fe &\leq 0,3 \end{split}$	Адсорбцией ПХГК Pd носителем модифици-
7	ΗΠΦ-2	$\begin{split} Ni &= 0,1 \\ Pd &= 0,1 \\ Fe &\leq 0,3 \end{split}$	рованным никелем и содержащим железо
8	ПФ	Pd – 0,1 Fe – 0,1	Адсорбцией комплекс- ного соединения Pd с последующим модифи- цированием соедине- ниями железа

В рамках исследования было изучено 8 каталитических систем (табл. 1). Носителем для всех катализаторов использован активный порошкообразный уголь ОУБ (осветляющий древесный уголь) ГОСТ 4453-74 с изм. 1-5, обладающий адсорбционной активностью по метиленовому голубому не менее 210 мг/г продукта. Применяемые катализаторы по способу приготовления (и виду активной фазы, соответственно) можно разделить на две группы: катализаторы, полученные адсорбцией  $H_2PdCl_4$  с дальнейшим восстановлением формалином до палладия (катализаторы 1–3) и катализаторы, приготовленные адсорбцией полихлоргидроксокомплексов палладия (ПХГК Pd). Последние можно разделить по составу на каталитические системы, содержащие только палладий (катализаторы 4,5) и катализаторы, модифицированные соединениями железа и/или никеля (катализаторы 6–8).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важными свойствами катализатора являются его селективность, активность, и стабильность. Селективность определялась нами по качеству полученной янтарной кислоты [4, 5]. Активность каталитической системы оценивалась как средняя скорость гидрирования, отнесенная к единице драгметалла, рассчитанного исходя из навески загруженного в реактор катализатора. Стабильность катализатора – это способность сохранять исходную активность, во-первых, при длительном хранении (на воздухе во влажном состоянии в закупоренной таре) и, во-вторых, при повторном использовании в гидрировании (количество циклов возврата).

Все испытанные катализаторы показали высокую степень селективности, т.е. глубина конверсии малеинового ангидрида стремится к 100%. Полученные образцы янтарной кислоты выдерживают пробу на отсутствие веществ, восстанавливающих KMnO<sub>4</sub>, и соответствуют марке «х.ч.» согласно ГОСТ 6341-75 [4].

Активность свежеприготовленных или предварительно обработанных водородом катализаторов ПОУБ-0,8 колеблется в пределах 3,12 -6,28·10<sup>4</sup> мл H<sub>2</sub>/(г Рd·мин) на разных партиях носителя. Очевидно, колебания активности при обработке катализаторов водородом определяются различной адсорбционной емкостью используемого носителя. Возможно, не последнюю роль здесь играет, так называемый, «spill-over»-эффект - накапливание и активация водорода носителем с последующим переносом водорода на активные центры катализатора. Испытания катализаторов ПОУБ-0,8, приготовленных в различное время, показало, что при длительном хранении (более 10 лет) активность катализатора снижается примерно в 3 раза по сравнению со свежеприготовленным, и составляет от 0,9·10<sup>4</sup> до 1,3·10<sup>4</sup> мл H<sub>2</sub>/(мин·г Pd) для разных образцов (табл. 2). Однако, предварительная обработка водородом в течение 20 мин в условиях гидрирования позволяет полностью восстановить их активность.

Снижение содержания палладия в катализаторе до 0,6% от массы носителя не сказывается на его активности, она составляет 3,34–6,84 $\cdot$ 10<sup>4</sup> мл H<sub>2</sub>/(мин·г Pd) для различных образцов. Однако, дальнейшее снижение содержания палладия в катализаторе до 0,4% масс. приводит к падению активности, которая составила для 2,14–2,33·10<sup>4</sup> мл H<sub>2</sub>/(мин·г Pd).

	Таблица 2
Активность каталитических систем на	основе
палладия	
Table 2. Activity of catalytic systems on th	ne base
of nelledium	

or punudium						
14		Активность, мл H <sub>2</sub> /мин·г Pd · 10 <sup>-4</sup>				
№ п/п	Катализатор	Исходная	После предвари- тельной обработки			
			водородом			
1	ПОУБ-0,8	3,16–4,80 0,90–1,30*	3,12-6,28			
2	ПОУБ-0,6	3,34–6,84 0,94–1,04*	3,20–7,00			
3	ПОУБ-0,4	2,14-2,33	_			
4	ПОУБ-0,8А	< 0,30 < 0,30*	1,88–3,84			
5	ПОУБ-0,5У	< 0,40 < 0,40*	6,79–7,73 2,35–3,18*			
6	НПФ-1	3,10–4,20 0,86–2,39*	11,80–13,00 7,56–9,75*			
7	НПΦ-2	1,5–2,5 < 0,1*	11,60–13,10 4,53–7,70*			
8	ΠΦ	1,5–1,7 < 0,1*	19,00–21,80 6,83–11,25*			

\*после хранения катализаторов в течение 5-10 лет

Катализаторы, приготовленные нанесением ПХГК Pd на уголь ОУБ (ПОУБ-0,8А и ПОУБ-0,5У) свежеприготовленные и после длительного хранения, без предварительной обработки водородом, показали низкую активность в процессе гидрирования MA. После обработки водородом в условиях последующего гидрирования их активность возрастает для всех образцов «старых» катализаторов этой серии практически до одинаковой величины в среднем  $2,8\cdot10^4$  мл H<sub>2</sub>/мин·г Pd. Следует отметить, что свежеприготовленные и предварительно обработанные водородом образцы катализатора ПОУБ-0,5У продемонстрировали высокую активность –  $6,79-7,73\cdot10^4$  мл H<sub>2</sub>/(мин·г Pd).

Модифицирование никелем катализаторов на основе ПХГК Рd приводит к увеличению его активности по сравнению с катализаторами 4,5, а после обработки водородом активность возрастает еще более чем в 3 раза. При хранении более 5 лет активность этих катализаторов падает, но как и в предыдущих случаях восстанавливается после предварительной обработки водородом. Снижение вдвое содержания палладия и никеля в катализаторе НПФ-2 приводит к некоторому снижению активности свежеприготовленных контактов, которая после предварительной обработки водородом становится равной активности НПФ-1. Однако катализатор НПФ-2 менее стабилен: при длительном хранении его активность резко падает, хотя после предварительной обработки водородом восстанавливается и составляет в среднем  $6,1\cdot10^4$  мл H<sub>2</sub>/(мин г Pd). Активность этих катализаторов превышает активность катализаторов 1-5 в 2 раза. Недостатком катализаторов НПФ-1 и НПФ-2 является содержание в них никеля, т.к. существует вероятность его растворения в кислой среде. При охлаждении раствора образующиеся, кристаллы ЯК могут окклюдировать Ni<sup>2+</sup> из раствора.

Свежеприготовленные катализаторы на основе ПХГК Рd, модифицированные соединениями железа имеют невысокую активность, которая после предварительной обработки водородом резко возрастает в 10 раз при высокой селективности. При длительном хранении (в течение 6 лет) активность катализаторов ПФ значительно уменьшается – менее 0,1 мл H<sub>2</sub>/(мин·г Pd), однако предварительная обработка водородом перед гидрированием увеличивает ее на два порядка.

Катализатор с активностью относительно низкой, но сохраняющейся, однако, в течение большого количества повторных циклов, может оказаться экономически более выгодным, чем контакт более активный, в первом цикле, но быстро дезактивирующийся в последующих. В связи с этим мы провели сравнение всех испытанных катализаторов в процессе их повторного использования.

Число циклов возврата для каждого катализатора определялось по критическому снижению его активности. В результате проведенных экспериментов были установлены потери катализатора после всех циклов, количество малеинового ангидрида, которое можно переработать на 1 г палладия и производительность катализатора. Данные сведены в табл. 3.

Таблица З

	Tuble 5. Technical characteristics of catalytic systems for nyurogenation of matter annyurae							anny ur luc
Mo	Veneruos oferra	Инопо	Pd, г·	$10^{4}$	Потери	ı Pd	Нагрузка	Производи-
J¶≌ /	у словное обозна-	число			абсолютные,	относи-	по МА	тельность,
Π/Π	чение катализатора	циклов	загружено	остаток	г.104	тельные	кг/г Pd	кг ЯК /час•г Рd
1	ПОУБ-0,8	17	7,2	4,75	2,45	1	71,0	4,8
2	ПОУБ-0,6	17	5,4	3,6	1,8	0,73	94,5	7,3
3	ПОУБ-0,4	15	3,6	2,52	1,08	0,44	125,0	7,4
4	ПОУБ-0,8А	11	7,2	5,62	1,58	0,64	45,0	2,9
5	ПОУБ-0,5У	12	4,5	3,42	1,08	0,44	80,0	7,6
6	ΗΠΦ-1	7	1,8	1,55	0,25	0,1	116	18,8
7	НПΦ-2	5	0,9	0,81	0,09	0,04	167,0	21,7
8	ΠΦ	7	0,9	0,77	0,13	0,05	233	21,0

**Технические характеристики каталитических систем для гидрирования малеинового ангидрида** *Table 3.* Technical characteristics of catalytic systems for hydrogenation of maleic anhydride

Эксперименты по определению числа циклов возврата были проведены как для катализаторов с предварительной обработкой водородом так и без нее. Как было уже сказано выше, предварительная обработка водородом в условиях последующего процесса гидрирования повышает активность каталитической системы, поэтому далее приводятся результаты исследований только для таких условий эксперимента.

Активность катализатора ПОУБ-0,8 после первого цикла падает почти на 1/3 (рис. 1). Вероятно, это связано с тем, что потери при декантации после первого цикла самые большие. Однако, активность к IV циклу увеличивается до исходного значения и затем монотонно убывает.

В целом вид кривой изменения активности катализатора ПОУБ-0,4 аналогичен таковой для ПОУБ-0,6, но кривая располагается несколько ниже. Активность катализаторов ПОУБ-0,6 и ПОУБ-0,4 в первых циклах изменяется незначительно и начинает монотонно убывать после VI и V циклов соответственно (рис. 1). До VI цикла ак-



Рис. 1. Динамика изменения активности катализаторов ПОУБ-0,8 (1), ПОУБ-0,6 (2), ПОУБ-0,4 (3) (m<sub>kat</sub> = 0,09 г, m<sub>MA</sub>=3,0 г, V<sub>H2O</sub>= 12 мл, P<sub>H2</sub>=1,5 МПа, T=90 °C) Fig. 1. Dynamics of catalysts activity change: POUB-0,8 (1), POUB-0,6 (2), POUB-0,4 (3) (m<sub>kat</sub> = 0.09 g, m<sub>MA</sub>=3.0 g, V<sub>H2O</sub> = 12 ml, P<sub>H2</sub>=1.5 MPa, T=90 °C)

тивность ПОУБ-0,6 несколько ниже, чем у ПОУБ-0,8, однако, после VIII цикла ее значение начинает увеличиваться и к XVII циклу активность ПОУБ-0,6 больше таковой для ПОУБ-0,8 в 3 раза.



Рис. 2. Динамика изменения активности катализаторов ПОУБ-0,8А (1), ПОУБ-0,5У (2) (m <sub>kat</sub> = 0,09 г, m<sub>MA</sub>=3,0 г, V<sub>H2O</sub> = 12 мл, P<sub>H2</sub> =1,5 МПа, T=90 °C) Fig. 2. Dynamics of activity change of catalysts POUB-0,8А(1),





Рис. 3. Динамика изменения активности катализаторов НПФ-1 (1), НПФ-2 (2), ПФ (3) (m kat = 0,09 г, mMA=3,0 г,  $V_{H2O}$  = =12 мл,  $P_{H2}$  =1,5 МПа, T=90 °C)

Fig. 3. Dynamics of activity change of catalysts NPF-1 (1), NPF-2 (2), PF (3) (m kat = 0.09 g, mMA=3.0 g, V<sub>H2O</sub> = 12 ml, P<sub>H2</sub> =1.5 MPa, T=90 °C)

Активность катализаторов, полученных адсорбцией ПХГК Pd, монотонно изменяется от первого до последнего цикла (рис.2). Кривая изменения активности ПОУБ-0,8А близка аналогичной кривой катализатора ПОУБ-0,4. Активность катализатора ПОУБ-0,5У в каждом цикле выше, чем у ПОУБ-0,8А в 2 и более раза.

Модифицированные соединениями никеля и/или железа низкопроцентные (0,1-0,2% Pd) катализаторы выдерживают меньше циклов при их повторном использовании (рис. 3) по сравнению с катализаторами 1-5. Кривые изменения активности резко снижаются, особенно у катализатора П $\Phi$  (на 10-15% при переходе к следующему циклу). Однако, их активность в первых циклах настолько велика, что их производительность, отнесенная к единице палладия больше, чем у выше рассмотренных катализаторов 1-5.

Таким образом, по результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод, что оптимальным катализатором для гидрирования МА в трехфазной системе является палладий-железный катализатор ПФ (Pd – 0,1%, Fe – 0,1%), активной фазой которого являются ПХГК Pd модифицированные водорастворимыми соединениями железа. При испытании этого катализатора в процессе гидрирования МА достигается высокая селективность и максимальная производительность при минимальных потерях палладия.

## ЛИТЕРАТУРА

 Янтарная кислота в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве: сборник научных статей / Под ред. М.Н. Кондрашовой. Пущино. Институт теор. и экспер. биофизики РАН. 1996. 300 с.; Succinic acid in medicine, food industry, agriculture. Paper

collection. Ed. M.N. Kondrashova. Pushchino: ITEB. 1996. 300 p. (in Russian).

 Хейфец В.И., Ермакова Г.Н., Пивоненкова Л.П., Масленникова Т.А., Доронин Ю.В., Фомичев Н.А. Патент РФ № 2129540. 1997; Крајста V.L. Ершакова С. N. Віхороркова I. В. Мас.

Kheiyfets V.I., Ermakova G.N., Pivonenkova L.P., Maslennikova T.A., Doronin Yu.V., Fomichev N.A. Patent RF N 2129540. 1997 (in Russian).

- Кондрашова М.Н., Любимова Т.Б., Маевский Е.И., Пивоненкова Л.П., Учитель М.Л., Хейфец В.И., Чекова О.А. Патент РФ № 2237056. 2003;
   Kondrashova M.N., Lyubimova T.B., Maevskiy E.I., Pivonenkova L.P., Uchitel' M.L., Kheiyfets V.I., Chekova O.A. Patent RF. N 2237056. 2003. (in Russian).
- ГОСТ 6341-75. Реактивы. Кислота янтарная. Технические условия. М.: Издательство стандартов. 1989; GOST 6341-75. Reagents. Succinic acid. Specifications. M.: Izdatel'stvo standartov. 1989 (in Russian).
- Ковтун В.Ф., Козлов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 110-113; Kovtun V.F., Kozlov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 110-113 (in Russian).

Кафедра органической и биологической химии

## А.Н. Казакова, Э.К. Курбанкулиева, С.С. Злотский

# РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ С ФЕНОЛАМИ И СПИРТАМИ

(Уфимский государственный нефтяной технический университет) e-mail: a-kazakova@inbox.ru

В результате взаимодействия фенолов и спиртов с 1,1,2-трихлор-2-(хлорметил)циклопропаном в диметилсульфоксиде получены 1,1-дизамещенные (хлорметилен)циклопропаны в виде смеси изомеров с Z- и Е-конфигурацией. В продуктах реакции цис-, транс-1,1,3-трихлор-2-(хлорметил)циклопропанов наряду со стереоизомерами Z- и Е-конфигураций присутствует 1,1-дизамещенный 2-хлор-3-метиленциклопропан.

Ключевые слова: гем-дихлорциклопропаны, фенол, диметилсульфоксид

2,3- и 1,3-Дихлорпропены являются побочными продуктами промышленного производства хлористого аллила и представляют значительный интерес в качестве сырья для тонкого органического синтеза [1,2].

Дихлоркарбенированием в межфазных условиях [3] индивидуальных *цис-* и *транс-*1,3- и 2,3-дихлорпропенов были получены с выходами близкими к количественным, соответствующие *гем-*дихлорциклопропаны *cis-***I**, *trans-***I**, **Ia**.



X=Cl, Y=H (**Ia**); X=H, Y=Cl (*cis*-**I**, *trans*-**I**). Схема 1

Scheme 1

Ранее [4-6] было описано взаимодействие замещенных фенолов и спиртов с *гем*-дихлорциклопропанами в неполярных и полярных растворителях. Реакция протекает с замещением как экзо-, так и эндоциклического атома галогена. Представляло интерес изучить превращения в этих условиях соединений **Ia**, *cis*-**I**, *trans*-**I** на арилокси- и алкоксигруппы.

Реакция с фенолами **Па-в** в ДМСО с присутствием тв. NaOH протекает с образованием соответствующих кеталей (**Ша,б,в, IVа,б,в**, **Vа,б,в**) (схема 2).

В случае 2-хлорметил-1,1,2-трихлорциклопропана (Ia) отщепляются все три эндоциклических атома хлора (табл.1) и образуются кетали IIIa,6, IVa,6, Va,6 с преимущественно Z-конфигурацией (IIIa, IVa, Va).

Электроотрицательная группа в *пара*положении фенола **Пв** резко увеличивает стереоселективность реакции (**Va** : **V6** = 15 : 1).



 $R^{1}=R^{2}=H$  (IIa, IIIa-B);  $R^{1}=CH_{2}, R^{2}=H$  (II6, IVa-B);  $R^{1}=H, R^{2}=Cl$  (IIB, Va-B). Cxema 2 Scheme 2

В продуктах реакции *цис-, транс-*изомерных *гем-*дихлорциклопропанов (*cis-***I**, *trans-***I**), наряду с пространственными соединениями (**IIIа,6, IVa,6, Va,6**), присутствуют их структурные изомеры **IIIв, IVв, Vв**, которые образуются за счет отщепления экзоциклического атома хлора. Отметим, что в этом случае заместители в ароматическом ядре незначительно влияют на регио-, стереоселективность реакции фенолов **IIa-в** с соединениями *cis-***I** и *trans-***I**.

#### Таблица 1

Выход и соотношение продуктов взаимодействия 1,1,2-трихлор-2-(хлорметил)циклопропана (Ia), *цис-*, *mpaнc*-1,1,2-трихлор-3-(хлорметил)циклопропана (cis-I, trans-I) с фенолами Па-в

 Table 1. The yield and product ratio of interaction of 1,1,2-trichloro-2-(chloromethyl)cyclopropane (Ia), cis-, trans-1,1,2-trichloro-3-(chloromethyl)cyclopropane (cis-I. trans-I) with phenols IIa-B

Исходное	Выход продуктов реакции, % (соотношение изомеров)				
соединение	III	IV	V		
Ia	Ша,б	<b>IVа,б</b>	<b>Va,6</b>		
	88 (5:1)	87 (6:1)	78(15:1)		
cis-I	<b>Ша,б,в</b>	<b>IVа,б,в</b>	<b>Vа,б,в</b>		
	80 (10:1:2)	79 (11:2:1)	89 (16:1:4)		
trans-I	<b>Ша,б,в</b>	<b>IVа,б,в</b>	<b>Vа,б,в</b>		
	90(25:1:8)	87(25:1:2)	94(30:1:5)		

Примечание: мольное соотношение IIa-в : NaOH : Ia, *cis*-I, *trans*-I : ДМСО = 3:6:1:16, T =  $0-5^{\circ}$ С, время реакции 0.2 ч. Note: mole ratio of IIa-в : NaOH : Ia, *cis*-I, *trans*-I : DMSO = =3:6:1:16, T =  $0-5^{\circ}$ C, time of reaction is 0.2 h.

Аналогичные результаты (табл.2) получены при замене фенолов на спирты **VIa-в**.



R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (**VI6, VIIIа,б**); R= н-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**VIв, IXа-в**). Схема 3 Scheme 3

От соединения **Ia** отщепляются только эндоциклические атомы хлора и кетали **VIIa,6**, **VIIIa,6**, **IXa,6** образуются с близкой селективностью. Аллиловый (**VIa**) и бензиловый (**VI6**) спирты также реагируют с *cis*-**I**, *trans*-**I** только с образованием кеталей **VIIa,6**, **VIIIa,6**, **IXa,6**. В случае бутанола (**VIB**) в продуктах реакции обнаружен изомер **IXв** с метиленовой группой, содержащий атом хлора в карбоцикле (селективность %).

Таблица 2

Выход и соотношение продуктов взаимодействия 1,1,2-трихлор-2-(хлорметил)циклопропана (Ia), *цис-*, *mpaнc*-1,1,2-трихлор-3-(хлорметил)циклопропана (cis-I, trans-I) со спиртами VIa-в

 Table 2. The yield and product ratio of interaction of 1,1,2-trichloro-2-(chloromethyl)cyclopropane (Ia), cis-, trans-1,1,2-trichloro-3-(chloromethyl)cyclopropane (cis-I, trans-I) with alcohols VIa-B

<b>1</b> , <i>i</i>					
Исходное	Выход продуктов реакции, % (соотношение изомеров)				
соединение	VII	VIII	IX		
Ia	<b>VIIa,6</b> 29 (1.5:1)	<b>VIIIa,6</b> 18(1.6:1)	<b>IXa,6</b> 28 (4.5:1)		
cis <b>-I</b>	<b>VIIa,6</b> 15 (3:1)	<b>VIIIа,б</b> 8 (2:1)	<b>IXа,б,в</b> 24 (8:1:15)		
trans-I	<b>VIIa,6</b> 13 (2:1)	<b>VIIIa,6</b> 6 (1.5:1)	<b>IXа,б,в</b> 19 (6:1:15)		

Примечание: мольное соотношение VIa-в: NaOH : Ia, *cis*-I, *trans*-I : ДМСО = 5:10:1:16, T = 0-5°С, время реакции 0.2 ч. Note: mole ratio of VIa-в : NaOH : Ia, *cis*-I, *trans*-I : DMSO = =5:10:1:16, T = 0-5°С, time of reaction is 0.2 h.

Из реакционной массы взаимодействия фенолов (**Па-в**) и спиртов (**VIa-в**) с реагентами **Ia**, *cis-***I** и *trans-***I** методом колоночной хроматографии были выделены индивидуальные соединения **IIIа,б,в, IVa,б,в, Va,б,в, VIIa, VIIIa, IXa, IXв** и смесь изомеров **VIIa,б, VIIa,б, IXa,б**. Их строение было определено методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>С и хроматомасс-спектроскопии.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С регистрировали на спектрометре «Bruker AM-300» (300.13 и 75.47 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – Me<sub>4</sub>Si. Хроматомасс-спектры записывали на приборе «Hewlett Packard» (ЭУ, 70 эВ, температура ионизирующей камеры 270°С, температура прямого ввода 50-270°С, скорость нагрева 10°С/мин<sup>-1</sup>). ГЖХ-анализ выполняли на хроматографе ЛХМ-8МЛ с детектором по тепловодности. газ-носитель – гелий, расход 1.5 л/ч, колонка длиной 2 м, с 5% SE-30 на носителе Chromaton N-АW. ТСХ-анализ проводили на хроматографических пластинах Silufol фирмы «Merk» (элюент – гексан – AcOEt, 60:1; циклогексан – AcOEt, 98:2). Препаративное разделение осуществляли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - гексан (циклогексан) с увеличивающимся содержанием этилацетата от 5 до 100%). Пятна веществ проявляли парами йода и водным раствором перманганата калия.

Исходные соединения 1,1,2-трихлор-2-(хлорметил)циклопропан (**Ia**), *цис*- и *транс*-1,1,2трихлор-3-(хлорметил)циклопропан (*cis*-**I**, *trans*-**I**) были получены по известной методике [3].

Методика взаимодействия фенолов Пав и спиртов VIa-в с замещенными гем-дихлорциклопропанами (Ia, cis-I, trans-I) [4-6]. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружали 0.15 моль фенола На-в (или 0.25 моль спирта VIa-в), 0.3 моль NaOH (или 0.5 моль в случае VIа-в), 42 мл ДМСО. Реакционную смесь перемешивали при температуре 55-60 °С в течение 1ч. Затем при интенсивном перемешивании и охлаждении (0-5 °C) прикапывали раствор 0.05 моль замещенного гем-дихлорциклопропана (Іа, cis-I, trans-I) в 20 мл ДМСО. По истечении 0.2 ч реакционную массу разбавили 600 мл воды, экстрагировали хлороформом, органический слой промывали 400 мл 20%-ного раствора NaOH, затем водой до нейтральной реакции (рН 7), сушили свежепрокаленным MgSO<sub>4</sub>, хлороформ удаляли в слабом вакууме, остаток хроматографировали на SiO<sub>2</sub>.

**1,1'-[[(2Z)-2-(хлорметилен)циклопропан-1,1-диил]бис(окси)]дибензол (Ша)**.  $R_f$  0.30 (элюент–гексан–АсОЕt, 60:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 2.21 (д, 2H, цСH<sub>2</sub>, J=3.23), 6.93 (т, 1H, CHCl, J=3.23), 7.05 – 7.37 (м, 10H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 21.34 (цСH<sub>2</sub>); 85.3 (цС); 113.73 (=CHCl); 117.1 (*орто-*Ph); 122.9 (*пара-*Ph); 126.2 (цС=); 129.5 (*мета-*Ph); 156.0 (Ph). Массспектр *m/e*, (І<sub>отн</sub>, %): 271/273 [M-1]<sup>+</sup> (1), 235 (2), 179/181 [M-OPh]<sup>+</sup> (39/14), 151/153 (34/11), 143 (19), 115 (100), 94 (17), 91 (56), 77 (78), 65 (21), 51 (51).

**1,1'-[[(2***E***)-2-(хлорметилен)циклопропан-1,1-диил]бис(окси)]дибензол (Шб). R\_f 0.21 (элюент–гексан–АсОЕt, 60:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, \delta, м.д.): 2.13 (д, 2H, цСH<sub>2</sub>, J=2.47), 6.37 (т, 1H, CHCl, J=2.6), 7.05 – 7.37 (м, 10H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, \delta, м.д.): 20.49 (цСH<sub>2</sub>); 84.61 (цС); 115.34 (=CHCl); 117.1 (***opmo***-Ph); 122.9 (***napa***-Ph); 125.99 (цС=); 129.5 (***мета***-Ph); 156.0 (Ph). Массспектр** *m/e***, (І<sub>отн</sub>, %): 271/273 М-1 (1), 235 (2), 179/181 М-OPh (42/13), 151/153 (32/10), 143 (19), 115 (100), 94 (15), 91 (45), 77 (75), 65 (17),51 (39).** 

**1,1'-[(2-хлор-3-метиленциклопропан-1,1**дии)бис(окси)дибензол] (Шв). *R<sub>f</sub>* 0.26 (элюент– гексан–АсОЕt, 60:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 4.03 (т, 1Н, цСНСl, J=2.07), 5.95 (д., 1Н, =CH<sub>2</sub>, J=1.55), 6.07 (д., 1Н, =CH<sub>2</sub>, J=1.03), 7.11 – 7.38 (м, 10Н, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 36.20 (цСНСl); 82.69 (цС-(О-)<sub>2</sub>); 113.32 (=CH<sub>2</sub>); 116.92, 117.29 (*opmo*-Ph); 122.95, 123.10 (*napa*-Ph); 129.52, 129.72 (*mema*-Ph); 132.30 (uC); 155.13, 156.11 (Ph). Macc-chektry *m/e*, ( $I_{oth}$ , %): 272/274 [M]<sup>+</sup> (<0.1), 236 (<1), 207 (1), 179/181 [M-OPh]<sup>+</sup> (1/0.3), 161 (100), 131 (1), 121 (5), 94 (5), 77 (28), 65 (14), 51 (8).

**1,1'-[[(2Z)-2-(хлорметилен)циклопропан-1,1-диил]бис(окси)]бис(2-метилбензол) (IVa)**. *R<sub>f</sub>* 0.38 (элюент–гексан–АсОЕt, 60:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.25 (с, 6H, CH<sub>3</sub>; 2H, цСH<sub>2</sub>), 6.93 – 7.45 (м, 8H, Ph; 1H, CHCl). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 16.42 (CH<sub>3</sub>); 21.60 (цСH<sub>2</sub>); 84.66 (цС); 113.84 (=CHCl); 114.92 (*opmo*-Ph); 122.56 (*napa*-Ph); 126.54 (цС=); 126.9 (*мета*-Ph); 131.18 (мета-Ph); 154.28 (Ph). Масс-спектр *m/e*, (I<sub>отн</sub>, %): 300/302 M<sup>+</sup> (58/19), 265 [M-Cl]<sup>+</sup> (1), 193/195 (22/8), 165/167 (40/13), 157 (21), 129 (100), 108 (9), 91 (55), 75 (15), 65 (40).

**1,1'-[[(2***E***)-2-(хлорметилен)циклопропан-1,1-диил]бис(окси)]бис(2-метилбензол) (IVб)**. *R<sub>f</sub>* 0.26 (элюент – гексан–АсОЕt, 60:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.20 (д., 2H, цСH<sub>2</sub>, *J* 2.33), 2.26 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.41 (т, 1H, CHCl, *J* 2.33), 6.97 – 7.66 (м, 8H, Ph). Масс-спектр *m/e*, (I<sub>отн</sub>, %):300/302 M<sup>+</sup> (35/12), 265 [M-Cl]<sup>+</sup> (0.5), 193/195 (23/8), 165/167 (34/10), 157 (19), 129 (100), 108 (9), 91 (49), 75 (14), 65 (40).

**1,1'-[(2-хлор-3-метиленциклопропан-1,1**дии)бис(окси)]бис(2-метилбензол) (IVв).  $R_f$  0.33 (элюент – гексан–АсОЕt, 60:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 2.21 (с., 6H, CH<sub>3</sub>), 3.96 (т, 1H, цСНСl, J=2.2), 5.90 (д., 1H, =CH<sub>2</sub>, J=1.47), 6.04 (д., 1H, =CH<sub>2</sub>, J=2.2), 6.92 – 7.43 (м, 8H, Ph). Массспектр *m/e*, (I<sub>отн</sub>, %): 300/302 [M]<sup>+</sup> (<0.1), 265 [M-Cl]<sup>+</sup> (2), 249 (1), 221 (2), 207 (55), 193/195 [M-OPh]<sup>+</sup> (40/14), 178/180 (3/1), 158 (10), 129 (30), 115 (5), 108 (30), 91 (25), 73 (22), 65 (20).

**1,1'-[[(2Z)-2-(хлорметилен)циклопропан-1,1-диил]бис(окси)]бис(4-хлорбензол)** (Va):  $R_f$  0.35 (элюент-гексан–АсОЕt, 60:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 2.15 (д, 2H, цCH<sub>2</sub>, J=3.23), 6.92 (т, 1H, CHCl, J=3.23), 7.09 – 7.30 (м, 8H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 21.06 (цCH<sub>2</sub>); 85.27 (цC); 114.23 (=CHCl); 118.25 (орто-Ph); 125.23 (цС=); 128.16 (Ph); 129.48 (мета-Ph); 154.19 (Ph). Масс-спектр *m/e*, (I<sub>отн</sub>, %): 340/342/344/346 M<sup>+</sup> (1), 339/341/343/345 [M-1]<sup>+</sup> (1), 303/305/307 (1), 213/215/217 (43/27.5/5), 185/187/189 (45/27.5/5), 177/179 (27/8), 149/151 (100/31), 128/130 (14/4), 125/127 (82/32), 111/113 (46/17), 99/101 (27/10), 85/87 (8.5/3), 75 (75), 63 (14), 50 (15).

**1,1'-[[(2***E***)-2-(хлорметилен)циклопропан-1,1-диил]бис(окси)]бис(4-хлорбензол) (Vб**). *R<sub>f</sub>* 0.24 (элюент – гексан–АсОЕt, 60:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.12 (д, 2H, цСH<sub>2</sub>, J=2.4), 6.39 (т, 1H, CHCl, J=2.5), 7.09 – 7.30 (м, 8H, Ph). **1,1'-[(2-хлор-3-метиленциклопропан-1,1**дии)бис(окси)]бис(4-хлорбензол) (Vв).  $R_f$  0.29 (элюент – гексан–АсОЕt, 60:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 3.93 (т, 1Н, цСНСl, J=2.07), 5.93 (д., 1Н, =CH<sub>2</sub>, J=0.77), 6.0 (д., 1Н, =CH<sub>2</sub>, J=2.07), 7.06 – 7.31 (м, 8Н, Ph). Масс-спектр *m/e*, (I<sub>отн</sub>, %): 340/342/344/346 M<sup>+</sup> (5/5/2/0.3), 215/217/219 (35/18/5), 178/180 (100/33), 149/151 (42/15), 128/130 (34.5/10.5), 115/117 (44/15), 111/113 (16/5), 99/101 (16.5/5.5), 85/87 (7/2), 75 (25), 63 (11), 50 (11).

(2Z)-1,1-бис(аллилокси)-2-(хлорметилен)циклопропан (VIIa). *R<sub>f</sub>* 0.29 (элюент – циклогексан–АсОЕt, 98:2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.74 (д., 2H, цСH<sub>2</sub>, *J* 2.96 Гц), 4.04-4.17 (м., 4H, CH<sub>2</sub>-O), 5.09-5.23 (м., 4H, <u>CH<sub>2</sub>=</u>CH), 5.80-5.94 (м., 2H, CH<sub>2</sub>=<u>CH</u>), 6.67 (т., 1H, CHCl, *J* 3.1 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 21.77 (цСH<sub>2</sub>), 69.06 (О-CH<sub>2</sub>), 86.53 (цС), 108.91 (CHCl). 117.03 (<u>CH<sub>2</sub></u>=CH), 128.45 (цС=), 134.20 (CH<sub>2</sub>=<u>CH</u>). Масс-спектр *m/e*, (І<sub>отн</sub>, %): 200/202 (<0.1) [M]<sup>+</sup>, 165 (1) [M-Cl]<sup>+</sup>, 159/161 (3/1), 143/145 (4/1.5), 124 (24), 95 (35), 79 (100), 67 (23), 53 (25).

(2*E*)-1,1-бис(аллилокси)-2-(хлорметилен)циклопропан (VIIб). *R<sub>f</sub>* 0.24 (элюент – циклогексан–АсОЕt, 98:2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.74(д., 2H, цСH<sub>2</sub>, *J* 2.37 Гц), 4.23 (м., 4H, CH<sub>2</sub>-O), 5.09-5.23 (м., 4H, <u>CH<sub>2</sub></u>=CH), 5.80-5.94 (м., 2H, CH<sub>2</sub>=<u>CH</u>), 6.16 (т., 1H, CHCl, *J* 2.37 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 20.78 (цСH<sub>2</sub>), 68.63 (О-CH<sub>2</sub>), 88.27 (цС), 111.40 (CHCl). 117.03 (<u>CH<sub>2</sub></u>=CH), 128.45 (цС=), 134.20 (CH<sub>2</sub>=<u>CH</u>). Масс-спектр *m/e*, (І<sub>отн</sub>, %): 200/202 ( <0.1) [M]<sup>+</sup>, 165 ( <1) [M-Cl]<sup>+</sup>, 159/161 (2/0.6), 143/145 (4/1.5), 124 (25.5), 95 (35), 79 (100), 67 (26), 53 (28).

(1,1-[[(2Z)-2-(хлорметилен)]циклопропан-1,1-диил]бис(оксиметилен)]дибензол (VIIIа).  $R_f$ 0.31 (элюент – циклогексан–АсОЕt, 98:2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 2.04 (д., 2H, цСH<sub>2</sub>, J 1.55 Гц), 5.26 (м., O-CH<sub>2</sub>), 7.36 (т., 1H,CHCl, J 1.55 Гц), 7.32-7.40 (м, 5H, Ar). Масс-спектр *m/e*, (I<sub>отн</sub>, %): 300/302 ( <0.1) [M]<sup>+</sup>, 210/212 ( <1) [M-Bn]<sup>+</sup>, 175 (17), 147 (15), 103/105 (31/11), 91 (100), 77 (15), 65 (21).

**1,1-[[(2***E***)-2-(хлорметилен)циклопропан-1,1-диил]бис(оксиметилен)]дибензол (VIIIб).** *R<sub>f</sub>* 0.26 (элюент – циклогексан–АсОЕt, 98:2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.04 (д., 2H, цСH<sub>2</sub>, *J* 1.33 Гц), 5.26 (м., О-CH<sub>2</sub>), 6.58 (т., 1H,CHCl, *J* 1.33 Гц), 7.32-7.40 (м, 5H, Ar). Масс-спектр *m/e*, (І<sub>отн</sub>, %): 300/302 ( <0.1) [М]<sup>+</sup>, 210/212 ( 1.5/0.5) [М-Вп]<sup>+</sup>,

Кафедра общей и аналитической химии

175 (12), 147 (13), 103/105 (30/10), 91 (100), 77 (14), 65 (18).

(2Z)-1,1-дибутокси-2-(хлорметилен)циклопропан (IXa). *R*<sub>f</sub> 0.36 (элюент – циклогексан– AcOEt, 98:2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.97 (т., 6H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.49 (м., 4H, <u>CH<sub>2</sub>-</u>CH<sub>3</sub>), 1.59-1.69 (м., 4H, <u>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.98</u> (д., 2H, цCH<sub>2</sub>, *J* 1.33 Гц), 4.08-4.29 (м., 4H, O-CH<sub>2</sub>), 7.28 (т., 1H,CHCl, *J* 1.33 Гц). Масс-спектр *m/e*, (I<sub>отн</sub>, %): 231/233 (<0.1) [M]<sup>+</sup>, 197 (<1) [M-Cl]<sup>+</sup>, 183 (4), 159/161 (33/10), 141 (2), 127 (11), 103/105 (87/30), 85 (14), 71 (46), 57 (100).

(2Е)-1,1-дибутокси-2-(хлорметилен)циклопропан (IX6).  $R_f$  0.28 (элюент – циклогексан– AcOEt, 98:2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 0.97 (т., 6H, CH<sub>3</sub>), 1.37-1.49 (м., 4H, <u>CH<sub>2</sub></u>-CH<sub>3</sub>), 1.59-1.69 (м., 4H, <u>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.97</u> (д., 2H, цCH<sub>2</sub>, *J* 1.11 Гц), 3.74 (м., 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6.60 (т., 1H,CHCl, *J* 1.11 Гц).

#### 1,1-дибутокси-2-хлор-3-метиленцикло-

пропан (IX в).  $R_f$  0.26 (элюент-циклогексан-AcOEt, 98:2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 0.95 (т., 6H, CH<sub>3</sub>, *J* 7.2 Гц), 1.35-1.48 (м., 4H, <u>CH<sub>2</sub></u>-CH<sub>3</sub>), 1.63-1.72 (м., 4H, <u>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.17-4.27</u> (м., O-CH<sub>2</sub>), 5.95 (д., 1H,CH<sub>2</sub>, *J* 1.33 Гц), 6.35 (д., 1H,CH<sub>2</sub>, *J* 1.33 Гц). Масс-спектр *m/e*, (I<sub>отн</sub>, %): 231/233 (<0.1) [M]<sup>+</sup>, 197 (<1) [M-Cl]<sup>+</sup>, 181 (1), 157 (19), 141 (21), 115 (37), 101 (100), 85 (50), 71 (46), 57 (33).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Левашова В.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 10. С. 25-29; Levashova V.I. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2001. N 10. P. 25-29 (in Russian).
- Левашова В.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 8. С. 33-36; Levashova V.I. // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2001. N 8. P. 33-36 (in Russian).
- Шириазданова А.Р., Казакова А.Н., Злотский С.С. // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 2. С. 142-146;
   Shiriazdanova A.R, Kazakova A.N., Zlotskiy S.S. // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 2009. V.16. N 2. P. 142-146 (in Russian).
- Казакова А.Н., Злотский С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 3-5;
   Каzakova A.N., Zlotskiy S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 3-5 (in Russian).
- Богомазова А.А., Злотский С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 32-34;
   Bogomazova A.A., Zlotskiy S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 32-34 (in Russian).
- Jończyk A., Kmiotek-Skarżyńska I. // Synthesis. 1992. N 10. P. 985-989.
## Е.И. Малышева, И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова

## ОБЪЕДИНЕННЫЙ СТАБИЛЬНЫЙ ТЕТРАЭДР LiF-KCl-KF-K₂M₀O₄ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li, K|| F, Cl, M₀O₄

(Самарский государственный технический университет) e-mail: baschem@samgtu.ru, mallena\_05@mail.ru

Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в объединенном стабильном тетраэдре LiF-KCl-KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> четырехкомпонентной взаимной системы Li, K // F, Cl, MoO<sub>4</sub>. Разграничены объемы кристаллизующихся фаз, описаны фазовые реакции для каждого элемента фазовой диаграммы. Определены состав и температура четверной эвтектической точки.

Ключевые слова: термический анализ, фазовые равновесия, эвтектика, Т-х диаграмма

#### ВВЕДЕНИЕ

Солевые ионные расплавы широко применяются в качестве электролитов химических источников тока (ХИТ), рабочих тел тепловых аккумуляторов, сред для проведения химических реакций, растворителей в различных технологических процессах, в состав которых в большинстве случаев входят как компоненты галогениды щелочных металлов [1]. Изучение фазовых диаграмм позволяет выявить процессы, протекающие при плавлении и кристаллизации сплавов, фазы находящиеся в равновесии при данных термодинамических условиях, а также определить характеристики (состав, температура плавления) важных в прикладном отношении композиций. Поэтому исследование систем с участием галогенидов щелочных металлов является актуальным как для научных, так и прикладных целей. Для этих целей нами были изучены фазовые равновесия, протекающие в системе и выявлены характеристики эвтектики в объединенном стабильном тетраэдре LiF-KCl-KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, являющемся стабильным секущим элементом четырехкомпонентной взаимной системы Li, K|| F, Cl, MoO<sub>4</sub>

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Термоаналитические исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) [2] в платиновых микротиглях с использованием комбинированной Pt-Pt/Rhтермопары в интервале температур 300...900°С. Холодные спаи термопар термостатировали при 0°С в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 -15 К/мин и регулировалась терморегулятором. Масса навесок составляла 0.3 г. Исходные соли, предварительно обезвоженные, были следующих квалификаций: LiF и K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- «х.ч.», KF и KCl-«ч.д.а.», индифферентное вещество – свежепрокаленный оксид алюминия – «ч.д.а.». Все составы выражены в мольных процентах, температура – в °С.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходной информацией для проведения исследований стабильного тетраэдра явилось разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, MoO<sub>4</sub> на симплексы, приведенное в [3]. На основании проведенного исследования были выявлены стабильные секущие и стабильные элементы данной четырехкомпонентной системы. Данная работа посвящена исследованию стабильного сечения LiF-KCl-KF-K2MoO4, представляющего собой два объединенных стабильных тетраэдра LiF-KCl-KF-D<sub>1</sub> и LiF-KCl-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-D<sub>1</sub> (D<sub>1</sub> -К<sub>3</sub>FMoO<sub>4</sub>), элементами огранения которого являются стабильные треугольники: KCl-KF-LiF, KCl-KF-K2MoO4, LiF-KF-K2MoO4, LiF-KCl-K2MoO4, a также секущий треугольник LiF-KCl-D<sub>1</sub>. На рис. 1 приведена развертка граневых элементов объедистабильного тетраэдра ненного LiF-KCl-KF-К<sub>2</sub>МоО<sub>4</sub> четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || F, Cl, MoO<sub>4</sub>. Все граневые элементы были изучены ранее в [4-6] и нами. Как видно из рис. 1, все бинарные (KF-KCl, KCl-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, KF-LiF, KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), квазибинарные (LiF-KCl, LiF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) и квазитройные системы являются эвтектическими.

Для нахождения и определения характеристик точек нонвариантных равновесий в стабильном тетраэдре для экспериментального изучения выбрано двумерное политермическое сечение *abc*  $(a - 70\% \text{ KCl}+30\% \text{ KF}, b - 70\% \text{ KCl}+30\% \text{ K}_2\text{MoO}_4, c - 70\% \text{ KCl}+30\% \text{ LiF}$ ), пересекающее объемы кристаллизации KCl, LiF и представленное на рис. 2.

Точки  $\overline{E}_1$ ,  $\overline{E}_2$ ,  $\overline{E}_3$ ,  $\overline{E}_5$  являются проекциями соответствующих эвтектик, нанесенных из вершины хлорида калия на стороны сечения *abc*. В двумерном политермическом сечении *abc* выбран для экспериментального изучения одномерный политермический разрез MN: M - 70% KCl + 15% LiF + 15% KF; N - 70% KCl + 15% LiF + 15% D<sub>1</sub> (расположен в объеме KCl и не пересекает объем LiF ограниченной проекцией поверхности на треугольник линией *df*).



Рис. 1. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра LiF-KCl-KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> системы Li, K || F, Cl, MoO<sub>4</sub> и расположение сечения *abc* 





K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> of Li,K||F,Cl,MoO<sub>4</sub>

Фазы, кристаллизующиеся на *Т-х* диаграмме разреза MN, показаны на рис. 3. Пересечение ветвей третичной кристаллизации определило положение проекций  $\overline{E} \square u \ \overline{P} \square$  четверных эвтектической и перитектической точек. Изучением политермического разреза  $c \to \overline{E} \square \to \overline{E} \square$  найдена точка  $\overline{E} \square$ , которая является проекцией четверной эвтектики на двумерное сечение *abc*. Таким образом, определено соотношение компонентов фторида лития, фторида и молибдата калия в четверной эвтектике и ее температура плавления.



Рис. 3. *Т*-*х*-диаграмма политермического разреза MN сечения *abc* тетраэдра LiF-KCI-KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

Fig. 3. *T-x*-diagram of polythermal cut MN of section *abc* of tetrahedron LiF-KCl-KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации хлорида калия без изменения известных соотношений других компонентов по разрезу, выходящему из вершины хлорида калия через точку  $\overline{E}$   $\Box$ . Состав эвтектики  $E\Box$  462°C: 51,5% KCl+19,4% LiF+27,94% KF+1,16% K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

На рис. 4 представлен эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiF-KCl-KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> четырехкомпонентной взаимной системы Li, K ||F, Cl, MoO<sub>4</sub>. Объемы кристаллизации молибдата калия и фторида лития являются преобладающими. Состав переходной точки не определялся, определена температура и состав четверной эвтектической точки.



Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiF-KCl-KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

Fig. 4. Sketch of crystallization volumes of a stable tetrahedron LiF-KCl-KF-K $_2$ MoO $_4$ 

Исследования показали, что в тетраэдре LiF-KCl- $K_2MoO_4$ - $D_1$  отсутствуют нонвариантные точки. Для дивариантных плоскостей, линий моновариантного равновесия и четверной эвтектики и перитектики объединенного тетраэдра приведены фазовые реакции (таблица).

Таблица Характеристики фазовых равновесий в объединенном стабильном тетраэдре LiF-KCl-KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> *Table*. Characteristics of phase equilibria in the joint stable tetrahedron LiF-KCl-KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

Элементы диаграммы	Фазовые равновесия
поверхности:	дивариантные:
$e_9PE_4P^{\Box}E_5e_9$	ж≓ α-K₂MoO₄+LiF
$e_8E_3P^{\Box}E^{\Box}E_4e_8$	ж <b>≓</b> КF+LiF
$e_4E_1E^{\Box}P^{\Box}E_4e_4$	ж≓KF+D <sub>1</sub>
$e_3E_2P^{\Box}E_4Pe_3$	ж≓ $\alpha$ -K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> +D <sub>1</sub>
$e_7E_3P^{\Box}E_5e_7$	ж <b>≓</b> KCl+LiF
$e_1E_2P^{\Box}E_5e_1$	ж≓KCl+α-K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
$e_5E_1E^{\Box}P^{\Box}E_2e_5$	ж≓KCl+D <sub>1</sub>
$e_2E_1E^{\Box}P^{\Box}E_3e_2$	ж≓KCl+KF

Кафедра общей и неорганической химии

линии:	моновариантные:
$E_1E^{\Box}$	ж≓KCl+LiF+D <sub>1</sub>
$E_4P^{\Box}$	ж≓ $D_1$ + $K_2$ MoO <sub>4</sub> +LiF
E₅E□	ж≓KCl+LiF+ α-K₂MoO₄
$E_5P^{\Box}$	ж≓KCl+LiF+ α-K₂MoO₄
P□E□	ж≓LiF+D <sub>1</sub> +KF
E <sub>3</sub> P□	ж≓KCl+KF+LiF
точки:	нонвариантные:
E□	ж≓KCl+KF+LiF+D <sub>1</sub>
P□	
Примечание: D1 – K <sub>2</sub> FN	MoO <sub>4</sub>

Note:  $D1 - K_3 FMoO_4$ 

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, номер контракта П985 от 27 мая 2010 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 86-87;

**Egortsev G.E., Garkushin I.K., Istomova M.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 10. P. 86-87 (in Russian).

 Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара. 1996. 270 с.;
 Egunov V.P. Introduction to thermal analysis. Samara. 1996.

**Egunov V.P.** Introduction to thermal analysis. Samara. 1996. 270 p. (in Russian).

- Малышева Е.И., Губанова Т.В., Гаркушин И.К. // Неорганич. соединения и функциональные материалы: сб. материалов Всеросс. конф. с элементами научн. школы для молодежи. Казань. КГТУ. 2010. 128 с.; Malysheva E.I., Gubanova T.V., Garkushin I.K. // Inorganic compounds and functional materials. Proceedings of All-Russian Conf. with elements of a scientific. School for
- Youth. Kazan.: KSTU. 2010. 128 р. (in Russian).
  4. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. Ш / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия. 1977. 204 с.;

Melting diagram of the salt systems. Part III / Ed. Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A. M: Metallurgy. 1977. 204 p. (in Russian).

- Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С., Анипченко Б.В. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: Машиностроение-1. 2005. 118 с.; Garkushin I.K., Gubanova T.V., Petrov A.S., Anipchenko B.V. Phase equilibria in systems involving metavanadates of some alkali metals. M.: Mashinostroenie-1. 2005. 118 p.
- (in Russian).
  6. Посыпайко В.И., Трунин А.С., Хитрова Л.М. // Журн. неорг. химии. 1976. Т. 21. Вып. 2. С. 547-550; Розурајуко V.I., Trunin A.S., Khitrova L.M. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1976. V. 21. N 2. P. 547-550 (in Russian).

## Ю.С. Перегудов\*, С.И. Нифталиев\*, В.И. Корчагин\*, Л.В. Лыгина\*, С.И. Богунов\*\*, Ю.М. Малявина\*

ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОФОБНОГО МЕЛА С ВОДОЙ

(\*Воронежская государственная технологическая академия, \*\*OAO «Минудобрения») e-mail: sabukhi@gmail.com, inorganic\_033@mail.ru

Калориметрическим методом исследован процесс взаимодействия гидрофобных карбонатных наполнителей с водой. Взаимодействие с водой мела, модифицированного пальмитиновой и олеиновой кислотой, сопровождается эндотермическим эффектом, а стеариновой кислотой и стеаратом цинка – экзотермическим.

Ключевые слова: мел химически осажденный, гидрофобные агенты, калориметрический метод, взаимодействие с водой

Мел (карбонат кальция) является дешевым и доступным неорганическим наполнителем полимерных, лакокрасочных, строительных материалов, как коагулянт латексов и т.д. Однако при влажности более 0,2 % по массе, мел агрегируется, что вызывает технологические трудности при его использовании. Гидрофобизация мела приводит к снижению его водопоглощения и несмачиваемости поверхности. Полезную информацию о процессах взаимодействия гидрофобных наполнителей с водой дают термодинамические характеристики, получаемые калориметрическим методом [1-3].

В исследовании использовался мел химически осажденный, образующийся в больших количествах как побочный продукт при производстве нитроаммофоски на ОАО «Минудобрения» (г. Россошь, Воронежская область). Его характеристики приведены в работе [4]. Предварительную подготовку мела проводили следующим образом. Мел высушивали до влажности не более 0,2 %. Для удаления аммиака, содержащегося в исходном образце мела, его нагревали до 200°С. Затем от карбоната кальция с помощью сит отделяли кремнезем и силикаты. Для получения высокодисперсного наполнителя с большой удельной поверхностью мел химически осажденный измельчали на шаровой мельнице. В качестве гидрофобных добавок применялись стеариновая, пальмитиновая, олеиновая кислоты и стеарат цинка. Были получены образцы карбонатных наполнителей с массовыми долями ( $\omega$ ) C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 % и C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH 1,0 %, C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH 1,0 %, (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>2</sub>Zn 1,0 %.

Для оценки баланса гидрофильных и гидрофобных свойств кислот использовали упрощенный критерий гидрофобности Шатца (параметр Н), который основан на том, что размер молекул определяется в первую очередь числом атомов углерода, а снижение гидрофобности при введении в молекулу полярной функциональной группы определяется не столько специфической гидрофильностью группы, сколько самим фактом ее наличия [5]. Кислоты содержали полярные группы -СООН. Органические соединения с отрицательными значениями Н в пределах от -4 до 0 относятся к гидрофильным соединениям. Соединения с параметром H=0-4 являются низкогидрофобными. Для функциональных производных углеводородов с M=100-500 характерен Н порядка 4-20, что относит их к гидрофобным соединениям [6]. Характеристика гидрофобных агентов приводится в табл. 1 [6-8].

Таблица 1

Tuble 1. Characteristics of hydrophobic agents												
Гидрофобный агент	Формула	М, г/моль $\rho$ , г/см <sup>3</sup> $T_{пл.}$ , °С $F$		Растворимость, г/100 г воды	Параметр гидрофобности							
Пальмитиновая кислота	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	256, 43	0,841	62,9	0,0007 (20 °C)	12						
Стеариновая кислота	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	284, 48	0,940	69,6	0,034 (25 °C)	16						
Олеиновая кислота	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	282, 46	0,895	16,3	Не растворима	Нет данных						
Стеарат цинка	$(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$	632,33	1,100	121	Не растворим	Нет данных						

Характеристики гидрофобных агентов Table 1. Characteristics of hydrophobic agents

Исследования процесса взаимодействия гидрофобных карбонатных наполнителей на основе мела с водой проводили при 25°С на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [9]. Методика эксперимента заключалась в следующем. В калориметрический стакан помещали 50 см<sup>3</sup> раствора воды, а в лодочку, плавающую на поверхности, 0,5 г гидрофобного мела. Навеску гидрофобного мела взвешивали на аналитических весах WA 34 TYP PRLT A-14 с точностью до четвертого знака. Далее калориметр термостатировался в течение 24 часов. Микрокалориметр считается вышедшим на рабочий режим, если он вышел на режим по дрейфу нулевой линии теплового процесса (изменению калориметрического сигнала во времени), при этом температура рабочих ячеек выставлялась с погрешностью не более ±1°С. Затем мел и вода смешивались и регистрировались тепловые эффекты их взаимодействия. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2%.

По результатам калориметрических измерений получены термокинетические кривые W = f(t), приведенные на рис. 1 на примере мела с массовыми долями стеариновой кислоты 2,0%; 3,0 %; 5,0 %. Эти зависимости представляют собой изменение выделенного (поглощенного) тепла в единицу времени в результате протекающих процессов.



Рис. 1. Зависимость энергии процесса от времени Fig. 1. Dependence energy of process on time

На термокинетических кривых имеется один ярко выраженный максимум. Установлено, что взаимодействие с водой мела, модифицированного 1,0 % пальмитиновой, 1,0 % олеиновой и 0,5 % стеариновой кислотой, сопровождается поглощением тепла, а 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 % стеариновой кислотой и 1,0 % стеаратом цинка – выделением. Время достижения максимума тепловыделения (теплопоглощения) и общее время процесса приведено в табл .2.

Таблица 2

	Массовая доля	Время достижения максимума		Энтальпия
Гидрофобный агент	гидрофобного агента в	тепловыделения	процесса с	процесса,
	наполнителе, %	(теплопоглощения), с	процесса, с	Дж/г
Пальмитиновая кислота	1,0	65	3900	485
Олеиновая кислота	1,0	50	3200	359
Стеарат цинка	1,0	9	1890	-128
Стеариновая кислота	0,5	54	4000	672
Стеариновая кислота	1,0	44	1500	-114
Стеариновая кислота	2,0	134	4300	-1258
Стеариновая кислота	3,0	108	3600	-880
Стеариновая кислота	5,0	137	3640	-807

Результаты калориметрических измерений *Table 2.* Results of calorimetric measurements

Смачивание гидрофобной поверхности твердого полярного тела жидкостью является сложным физико-химическим процессом, который протекает в гетерогенных системах и определяется интенсивностью взаимодействия между поверхностью твердого тела и жидкостью. При гидрофобизации полярного дисперсного мела с жирными кислотами происходит образование адсорбционных слоев, в которых полярные группы – СООН расположены на поверхности твердой фазы, а углеводородные цепи находятся в слое кислоты [10]. Такое модифицирование позволяет качественно менять характер контактного взаимодействия воды с твердым телом. Вероятно, поглощение тепла можно объяснить тем, что пальмитиновая и олеиновая кислоты образуют более плотные слои и полностью экранируют поверхность мела. Суммарный тепловой эффект процесса взаимодействия наполнителей с водой складывается из тепловых эффектов нескольких параллельно протекающих процессов: растворения, гидратации, взаимодействия частиц с водой и энергетической составляющей того, что гидрофобные частицы мела в воде нарушают образуемую молекулами воды пространственную сетку прочных водородных связей и др. Также было проведено калориметрическое измерение теплового эффекта взаимодействия негидрофобного карбоната кальция с водой, значение которого было сравнимо с погрешностью прибора. Поэтому величиной вклада этого взаимодействия в суммарный эффект можно пренебречь.



Рис. 2. Зависимость энтальпии процесса от массовой доли стеариновой кислоты в карбонатном наполнителе Fig. 2. Dependence of process enthalpy on a stearic acid mass fraction in carbonate filler

Как видно из рис. 2, увеличение массовой доли с 0,5 % до 1,0 % меняет знак энтальпии. Максимальное значение ДН достигается при массовой доле С<sub>17</sub>Н<sub>35</sub>СООН 2,0 %. При дальнейшем увеличении массовой доли C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH до 3,0 % наблюдается уменьшение энтальпии и при 5,0 % оно становится незначительным. Рост экзотермического эффекта можно объяснить следующим. Увеличение массовой доли стеариновой кислоты приводит к тому, что на поверхности мела, уже покрытой слоем, начинается образование противоположно-ориентированного второго слоя. Углеводородные радикалы стеариновой кислоты ориентированы к таким же радикалам, а полярные группы -СООН находятся в воде и взаимодействуют с полярными молекулами воды, что сопровождается выделением тепла.

Проведенные калориметрические исследования показали, что природа и количество гидрофобного агента влияют на величину и знак энтальпии процесса взаимодействия наполнителя с водой, а также на время его протекания. Результаты работы могут быть использованы при подборе количественного состава модифицирующих добавок в производстве гидрофобных карбонатных наполнителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Перегудов Ю.С., Амелин А.Н., Перелыгин В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 39. Вып. 5. С. 63-66; Рогонист Ул S. Amelin A.N. Porelycin V.M. // Глу.

**Peregudov Yu.S., Amelin A.N., Perelygin V.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 1994. V. 39. N 5. P. 63-66 (in Russian).

- Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Горболетова Г.Г., Крутова О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 78; Kochergina L.A., Emelyanov A.V., Gorboletova G.G., Krutova O.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol 2011. V. 54. N 1. P. 78 (in Russian).
- Ромодановский П.А., Дмитриева Н.Г., Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 127;
   Вотородский В.А. Dmitriovo N.C. Cridchin S.N. //

Romodanovskiy P.A., Dmitrieva N.G., Gridchin S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2009. V. 52. N 7. P. 127 (in Russian).

4. Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Лыгина Л.В., Богунов С.И., Комарова Ю.В. // ЭКиП. 2010. Вып. 5. С. 26-29;

Niftaliev S.I., Peregudov Yu.S., Lygina L.V., Bogunov S.I., Komarova Yu.V. // EKiP. 2010. V. 5. P. 26-29 (in Russian).

- Шатц В. Д., Сахартова О. В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне. 1988. 390 с.;
   Shats V.D., Sakhartova O.V. High efficiency liquid chromatography. Riga: Zinatne. 1988. 390 p. (in Russian).
- Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Физико-химическеие системы сорбат-сорбент-элюент в жидкостной хроматографии. Воронеж: ВГУ. 2003. 240 с.; Rudakov O.B., Selemenev V.F. Physical-chemical systems of sorbat-sorbent-eluent in liquid chromatography. Voronezh: VGU. 2003. 240 p. (in Russian).
- Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия.1992. Т. 3. 639 с.; Chemical encyclopedia.M.: Bolshaya Khimicheskaya Entsiklopediya.1992. Т. 3. 639 р. (in Russian).
- Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия. 1995. Т. 4. 639 с.; Chemical encyclopedia. М.: Bolshaya Khimicheskaya Entsiklopediya. 1995. Т. 4. 639 р. (in Russian).
- Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: ВГУ. 1991. 103 с.;
   Amelin A.N., Leiykin Yu.A. Calorimetry of ion-exchange processes. Voronezh: VGU. 1991. 103 p. (in Russian).
- Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк. 2004. 445 с.;
   Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. Colloid chemistry. M.: Vysshaya. shkola. 2004. 445 p. (in Russian).

Кафедра неорганической химии и химической технологии

#### Е.А. Яшкина, С.Н. Яшкин, Д.А. Светлов

## МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ БИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА БАЗИСНОЙ ГРАНИ ГРАФИТА

(Самарский государственный технический университет) e-mail: physchem@samgtu.ru

В рамках атом-атомного приближения молекулярно-статистической теории адсорбции рассчитаны равновесные параметры адсорбции (константы адсорбционного равновесия (константы Генри), молярные дифференциальные энтальпии и изменения энтропии адсорбции, молярное изменение теплоемкости адсорбата при адсорбции) молекул бициклоалканов, бициклоалкенов и бициклоалкадиенов на поверхности базисной грани графита. Выполнен подробный термодинамический анализ рассчитанных параметров адсорбции. Показано влияние особенностей геометрического и электронного строения соединений на их адсорбционные свойства. С помощью констант спин-спинового взаимодействия <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> определены поправки в значения параметров потенциальной функции парного межмолекулярного взаимодействия атомов С в адсорбате с атомом С графита, учитывающие особенности электронного строения молекул адсорбатов. На основании теоретических величин констант Генри были рассчитаны значения логарифмических индексов удерживания Ковача молекул бицикло[п.т.0]алканов, хорошо согласующиеся с экспериментальными величинами, полученными в условиях равновесной газо-адсорбционной хроматографии на колонках с графитированной термической сажей.

Ключевые слова: адсорбция, бициклические углеводороды, графитированная термическая сажа, молекулярно-статистические расчеты, константа Генри, теплота адсорбции, энтропия адсорбции, атом-атомные потенциалы, модель двумерного идеального газа, индексы удерживания

#### ВВЕДЕНИЕ

Значительные успехи в развитии теории газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) были достигнуты благодаря созданной А.В. Киселевым и его школой полуэмпирической молекулярностатистической теории адсорбции (ПМСТА), позволяющей в рамках атом-атомного приближения рассчитывать основные термодинамические характеристики межмолекулярного взаимодействия адсорбат-однородная поверхность. В качестве адсорбента с однородной поверхностью в ПМСТА рассматривается базисная грань графита, воспроизводящая свойства широко распространенной в практике ГАХ графитированной термической сажи (ГТС). Результаты молекулярно-статистических расчетов зачастую хорошо согласуются с экспериментальными газохроматографическими данными, полученными в области предельно малых заполнений поверхности («область Генри») для молекул различных углеводородов и их производных [1]. Аддитивный характер атом-атомных потенциальных функций, описывающих взаимодействие атомов или атомных группировок в адсорбирующейся молекуле с поверхностью, а также известные геометрические параметры молекулы адсорбата позволяют распространить молекулярно-статистические расчеты на круг соединений, для которых отсутствуют экспериментальные значения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА). Вместе с тем, заметные расхождения между экспериментальными и теоретическими данными наблюдаются в случае тех соединений, для которых характерны различные внутримолекулярные эффекты (орто-эффекты [2], внутримолекулярная водородная связь [3], стерическое напряжение [4], делокализация электронной плотности [5] и т.д.), что обусловливает введение необходимых поправок в процедуру соответствующих молекулярно-статистических расчетов. Так, для соединений с жесткой молекулярной структурой (в частности, циклических углеводородов и их производных), геометрическое строение которых надежно определено различными физическими методами (газовая электронография, микроволновая спектроскопия и др.), требуется уточнение и адекватное задание параметров ААП, аддитивный характер которых нарушается в результате взаимного влияния атомов в молекуле. В ряде работ [6-8] на примере молекул малых насыщенных карбоциклов было показано, что использование в молекулярно-статистических расчетах значений параметров ААП для атомов углерода в  $sp^3$ -гибридизации не позволяют достичь удовлетворительного соответствия между рассчитанными и экспериментальными значениями ТХА. Авторами [6-8] подробно обсуждаются причины и пути решения подобных ограничений в применении ПМСТА для априорного расчета ТХА рассмотренных выше соединений. В контексте обсуждаемой здесь проблемы следует упомянуть также работы по изучению закономерностей адсорбции на однородной поверхности молекул триангуланов [9], бицикло[*n.m.*0]алканов [10], дициклопропанов [11], производных норборнана [12-13], валентных изомеров бензола [14] и др.

Молекулы бициклоалканов, бициклоалкенов и бициклоалкадиенов являются интересными объектами при исследовании зависимости параметров ААП от валентного состояния атомов в адсорбирующейся молекуле. Изменение размера и числа циклов, их взаимная ориентация в пространстве, количество кратных связей в молекулах данных соединений оказывают заметное влияние на их химические и физико-химические свойства, обусловленные особенностями валентного состояния образующих цикл атомов углерода [15]. Кроме того, полное отсутствие или, напротив, хорошо прогнозируемый состав конформационных изомеров у рассмотренных соединений не требует введения соответствующих поправок на неопределенность задания геометрических параметров соединений, что значительно упрощает процедуру соответствующих молекулярно-статистических расчетов ТХА.



Рис. 1. Структурные формулы и нумерация атомов в молекулах изученных соединений: бицикло[1.1.0]бутан (1), бицикло[2.1.0]пентан (2), цис-бицикло-[3.1.0]гексан (3), *транс*-бицикло[3.1.0]гексан (4), цис-бицикло[3.2.0]гептан (5), *транс*бицикло[3.2.0]гептан (6), цис-бицикло[4.1.0]гептан (7), *транс*-бицикло-[4.1.0]гептан (8), цис-бицикло[3.3.0]октан (9), *транс*бицикло[3.3.0]октан (10), цис-бицикло[4.2.0]октан (11), *транс*-бицикло[4.2.0]октан (12), цис-бицикло-[5.1.0]октан (13), *транс*бицикло[5.1.0]октан (14), бицикло[1.1.1]пентан (15), бицикло[2.1.1]гексан (16), бицикло[3.1.1]гептан (17), бицикло[2.2.1]гептан (18), цис-бицикло[3.2.1]октан (19), *транс*-бицикло[3.2.1]октан (20), *ванна-ванна*-бицикло[3.3.1]нонан (21), *кресло-ванна*бицикло[3.3.1]нонан (22), *кресло-кресло*-бицикло[3.3.1]нонан (23), бицикло[2.1.1]гекса-2-ен (24), бицикло[2.2.1]гепта-2-ен (25), бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен (26), бицикло[2.2.2]октан (27), бицикло[2.2.2]окта-2-ен (28).

Fig. 1. Structural formulae and numbering atoms in molecules of investigated compounds: bicyclo[1.1.0]butane (1), bicyc-lo[2.1.0]pentane (2), *cis*-bicyclo[3.1.0]hexane (3), *trans*-bicyclo[3.1.0]hexane (4), *cis*-bicyclo[3.2.0]heptane (5), *trans*-bicyclo[3.2.0]heptane (6), *cis*-bicyclo[4.1.0]heptane (7), *trans*-bicyclo[4.1.0]heptane (8), *cis*-bicyclo[3.3.0]octane (9), *trans*-bicyclo[3.3.0]octane (10), *cis*-bicyclo[4.2.0]octane (11), *trans*-bicyclo[4.2.0]octane (12), *cis*-bicyclo[5.1.0]octane (13), *trans*-bicyclo[5.1.0]octane (14), bicyclo[1.1.1]pentane (15), bicyclo[2.1.1]hexane (16), bicyclo[3.3.1]nonane (18), *cis*-bicyclo[3.2.1]octane (19), *trans*-bicyclo[3.2.1]octane (20), double boat bicyclo[3.3.1]nonane (21), chair-boat bicyclo[3.3.1]nonane (22), double chair bicyclo[3.3.1]nonane (23), bicyclo[2.1.1]hex-2-ene (24), bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (25), bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (26), bicyclo[2.2.2]octane (27), bicyclo[2.2.2]oct-2-ene (28)

Целью настоящей работы явился молекулярно-статистический расчет ТХА (констант адсорбционного равновесия (константы Генри), молярных дифференциальных энтальпий и изменений энтропий адсорбции, молярных изменений теплоемкости адсорбции, молярных изменений теплоемкости адсорбата при адсорбции) для молекул бициклоалканов, бициклоалкенов и бициклоалкадиенов на поверхности базисной грани графита. Представляло интерес изучение влияния особенностей молекулярной структуры рассмотренных соединений на их адсорбционно-хроматографические свойства в условиях равновесной газо-адсорбционной хроматографии на ГТС.

#### РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 приведены структурные формулы исследованных в работе углеводородов бициклического строения.

Процедура выполнения молекулярностатистических расчетов значений констант Генри (К1.С) подробно описана нами в предыдущих сообщениях [8, 14, 16]. При этом значения  $K_{1C}$  рассчитывали в предположении свободного движения квазижестких молекул адсорбата вдоль математически однородной поверхности графита и гармонического колебания перпендикулярно его поверхности [1]. Необходимые в молекулярностатистических расчетах данные по равновесной геометрии свободных молекул в газовой фазе были взяты из источников, содержащих сведения по их электронографическому и микроволновому исследованию [17-18]. Также были выполнены квантово-химические расчеты геометрических параметров молекул исследованных соединений с использованием пакета программ Gamess v.6.0 в рамках методов ab initio RHF/3-21G и RHF/6-31G\*\*.

На основании рассчитанных величин  $K_{1,C}$  в работе были определены значения молярных дифференциальных энтальпий  $\overline{q}_{dif,1}$  (кДж/моль) и изменения энтропий  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$  (Дж/(моль-К)) адсорбции. Для этого было использовано уравнение зависимости  $\ln K_{1,C} = f(T)$ , учитывающее зависимость величин  $\overline{q}_{dif,1}$  и  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$  от температуры. Подробный вывод этого уравнения приведен в работе [19]:

$$\ln K_{1,C} = \frac{(\Delta \overline{S}_{1,C}^{o})^{S} - \Delta \overline{C}_{1,p}^{S} (\ln T_{av} + 1) - R \ln T_{av}}{R} + \frac{\overline{q}_{dif,1} + T_{av} (\Delta \overline{C}_{1,p}^{S} + R)}{RT} + \left[\frac{\Delta \overline{C}_{1,p}^{S} + R}{R}\right] \ln T = A + \frac{B}{T} C \cdot \ln T;$$
(1)

где  $\Delta \overline{C}_{1,p}^{s} = \overline{C}_{ads,p}^{o} - \overline{C}_{gas,p}^{o}$  – разность между величинами молярной дифференциальной теплоемкости вещества в адсорбированном состоянии ( $\overline{C}_{ads,p}^{o}$ , Дж/(моль-К)) и молярной теплоемкости вещества в равновесной газовой фазе при *p*=const ( $\overline{C}_{gas,p}^{o}$ , Дж/(моль-К)); *T*<sub>av</sub> - середина исследованного температурного интервала (К); *R* – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль-К)). Подробный теоретический анализ величин *K*<sub>1,C</sub>,  $\overline{q}_{dif,1}$  и

 $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$ , получаемых в области предельно малых заполнений поверхности и их сопоставление с данными равновесной газо-адсорбционной хроматографии выполнены в серии работ А.А. Лопаткина [19-21] и поэтому в рамках настоящей работы рассматриваться не будет. Рассчитанные нами значения ТХА приведены в табл. 1.

#### Таблица 1

Рассчитанные значения ТХА молекул углеводородов бициклического строения на базисной грани графита с использованием теоретически определенных в рамках различных приближений геометрических параметров *Table 1.* The calculated values of TCA of the bicyclic hydrocarbons molecules on the graphite basal face surface using experimentally and theoretically determined in the frame of different approximations of geometrical parameters

_												C													
ат			<sub>v</sub> , К етод					Геомет	рическ	ие пара	метры														
opo	T, K v, K	1v, K			экспер	имент			ab initi	o 3-21G		ab initio 6-31G**													
Адс	$\nabla$	$T_i$	Μ	$\ln K_{1,C}^{a}$	$\bar{q}_{\mathrm{dif},1}^{-\mathrm{f}}$	$\Delta(\overline{S}_{1,C}^{o})^{s^{B}}$	$\Delta \overline{C}_{1,p}^{s}{}^{B}$	$\ln K_{1,C}$	$\bar{q}_{\mathrm{dif},1}$	$\Delta(\overline{S}_{1,C}^{o})^{s}$	$\Delta \overline{C}_{1,p}^{s}$	$\ln K_{1,C}$	$\bar{q}_{\mathrm{dif},1}$	$\Delta(\overline{S}_{1,C}^{o})^{s}$	$\Delta \overline{C}_{1,p}^{s}$										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16										
1	<b>1</b> 303-	3/3	3/3	Γ	-2.21	22.1	-91.2	5.90	-2.34	21.9	-91.7	6.96	-2.16	22.2	-91.0	5.42									
I	383	343	$\mathbf{II}^{\mathtt{A}}$	-1.60	24.2	-92.0	6.48	-1.75	23.9	-92.5	7.55	-1.55	24.2	-91.7	5.88										
r	303-	343	Ι	-1.08	26.1	-93.1	9.13	-0.98	26.2	-92.9	8.92	-0.98	26.2	-92.9	8.94										
4	383		545	545	II	-0.62	27.6	-93.8	10.07	-0.57	27.7	-93.7	9.89	-0.57	27.7	-93.7	9.90								
3	303-	242	212	242	242	242	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	Ι	0.24	31.5	-98.2	22.52	0.27	30.8	-95.9	13.74	0.30	31.0	-96.1	14.09
3	383	545	II	0.58	32.8	-99.1	23.68	0.60	32.0	-96.6	14.51	0.63	32.1	-96.8	14.85										
4	303-	3/3	Ι	0.17	30.8	-96.8	18.95	0.10	29.7	-94.1	10.67	0.10	29.7	-94.2	10.86										
4	383	545	II	0.50	32.1	-97.6	20.11	0.42	30.8	-94.7	11.59	0.42	30.9	94.8	11.79										
5	333-	373	Ι	0.35	34.1	-96.8	16.41	0.39	34.1	-96.4	15.27	0.41	34.1	-96.5	15.10										
5	413	373	II	0.57	34.9	-97.2	16.54	0.60	34.8	-96.7	15.24	0.62	34.9	-96.8	15.09										

Продолжение таблицы

r.,								Гаана				проволжение ниом				
бал	X	X	Ц					I eome	рическ	ие пара	метры					
do	T, I	и, I	етс		экспер	имент			ab initi	o 3-21G		a	b initio	6-31G*	*	
Адс	$\nabla$	$T_{i}$	X	$\ln K_{1C}^{a}$	— б <i>а</i> ла 1	$\Lambda(\overline{S}_{1}^{0}C)^{s^{B}}$	$\Lambda \overline{C}_{1n}^{s}$	$\ln K_{1C}$	$\bar{q}_{d;f,1}$	$\Lambda(\overline{S}_{1}^{0}c)^{s}$	$\Delta \overline{C}_{1n}^{s}$	$\ln K_{1C}$	$\overline{q}_{d:f_1}$	$\Delta(\overline{S}_{1}^{0}c)^{s}$	$\Delta \overline{C}_{1n}^{s}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1	333-	5	T	0.10	31.9	-93.1	7 59	0.35	33.3	-94 7	10.94	0.16	32.0	-92.7	6.29	
6	413	373	П	0.10	32.7	-93.4	8.01	0.55	34.0	-94.9	11.03	0.10	32.0	-93.0	6.46	
	333-		I	2.41	44.2	-106.9	17.26	2.60	45.1	-107.6	16.86	2.63	45.3	-107.9	16 99	
7	413	373	П	2.11	44.9	-107.2	16.97	2.00	45.8	-107.9	16.55	2.03	46.0	-108.2	16.57	
	333-		I	1.00	36.9	-967	11.40	1 39	37.3	-96.8	10.33	1.36	37.2	-96.8	10.88	
8	413	373	<u>п</u>	1.27	37.5	-96.9	11.40	1.57	37.8	-96.9	10.20	1.50	37.8	-97.1	10.82	
	333-		I	0.39	34.1	-96.6	14.84	0.47	34.3	-96.3	13.61	0.49	34.5	-96.8	14.95	
9	413	373	<u>п</u>	0.57	34.9	-96.9	14.04	0.47	35.0	-96.6	13.51	0.70	35.3	-97.1	14.93	
	333-		I	0.01	32.6	-94.0	8 56	0.00	33.4	-94.4	8 53	0.70	32.9	-94.1	8 66	
10	413	373	<u>п</u>	0.22	33.4	_94.0	9.03	0.42	3/ 3	-9/ 8	8.96	0.50	33.8	-9/ 5	9.10	
	333-		I	1.90	41.2	-102.9	16.29	2.06	41.9	-103.6	16.29	2.09	42.0	-103 7	16 37	
11	413	373	<u>п</u>	2 11	42.0	-103.4	16.27	2.00	42.8	-104.1	16.23	2.07	42.0	-104.2	16.31	
	333-		I	1.07	35.4	-94 4	9.01	1 15	35.8	-94 7	9.42	1 16	35.8	-94 7	9 35	
12	413	373	П	1.07	36.0	-94.6	9.11	1.13	36.4	-94.9	9.50	1.10	36.4	-94.9	9 44	
	303-		I	1.21	38.1	-98.3	13.66	1.52	38.5	-98.6	13 74	1.55	38.6	-98.6	13 40	
13	383	373	П	1.17	38.8	-98.5	13.38	1.30	39.3	-98.8	13.46	1.30	39.3	-98.9	13.16	
	333-		I	1.07	37.2	-96.9	10.48	1.77	37.4	-96.9	10.06	1.75	37.5	-97.0	10.08	
14	413	373	П	1.55	38.0	-97.3	10.80	1.62	38.2	-97.2	10.27	1.65	38.3	-97.4	10.31	
	303-		I	-1.29	24.2	-89.7	1.52	-1.24	24.3	-89.6	1.28	-1.21	24.4	-89.6	1.26	
15	383	343	П	-1.04	25.0	-90.0	1.70	-0.99	25.1	-89.9	1.46	-0.96	25.2	-89.9	1.45	
	303-		I	-0.26	27.3	-90.2	2.03	-0.22	27.4	-90.0	1.73	-0.20	27.5	-90.0	1.72	
16	383	343	П	-0.09	27.9	-90.3	2.21	-0.04	28.0	-90.2	1.89	-0.02	28.0	-90.2	1.89	
	333-		I	-0.01	31.0	-91.4	4.38	0.07	31.3	-91.6	4.69	0.07	31.3	-91.5	4.60	
17	413	373	II	0.09	31.3	-91.5	4.45	0.17	31.6	-91.7	4.76	0.17	31.6	-91.6	4.64	
	333-		I	-0.12	30.1	-89.9	1.96	-0.05	30.3	-90.0	2.02	-0.05	30.3	-90.0	2.01	
18	413	373	II	-0.03	30.4	-90.0	2.03	0.04	30.6	-90.1	2.09	-0.05	30.7	-90.1	2.08	
	333-		Ι	0.85	33.7	-91.5	4.02	0.93	34.0	-91.7	4.33	1.15	35.9	-95.0	13.28	
19	413	373	II	0.89	33.8	-91.6	4.02	0.97	34.1	-91.7	4.33	1.20	36.0	-95.0	13.20	
• •	333-	272	Ι	1.05	35.5	-94.8	13.09	1.13	35.8	-95.0	13.37	0.93	35.8	-95.0	13.37	
20	413	373	II	1.09	35.6	-94.8	13.12	1.18	35.9	-95.0	13.40	0.98	34.1	-91.7	4.12	
•	333-	272	Ι	2.51	42.9	-102.4	26.66	2.52	42.6	-101.5	24.14	2.54	42.7	-101.8	25.05	
21	413	373	II	2.53	42.9	-102.4	26.52	2.54	42.6	-101.5	23.97	2.56	42.8	-101.8	24.88	
•••	333-	272	Ι	2.13	39.9	-97.7	16.32	2.22	40.4	-98.2	17.01	2.22	40.3	-97.9	16.44	
22	413	373	II	2.15	40.0	-97.6	16.16	2.24	40.4	-98.1	16.85	2.24	40.3	-97.8	16.28	
	333-	272	Ι	1.93	38.6	-95.8	13.30	1.95	38.5	-95.2	11.75	1.95	38.4	-95.2	11.60	
23	413	3/3	II	1.95	38.6	-95.7	13.15	1.97	38.5	-95.1	11.59	1.97	38.5	-95.1	11.45	
• •	333-	272	Ι	-0.57	26.9	-91.5	3.79	-0.61	26.8	-91.4	3.66	-0.59	26.8	-91.4	3.60	
24	413	3/3	II	-0.17	27.8	-92.0	4.41	-0.22	28.0	-91.9	4.06	-0.20	28.2	-92.0	4.33	
27	333-	272	Ι	-0.50	29.5	-91.4	5.42	-0.44	29.6	-91.3	5.07	-0.43	29.6	-91.4	5.07	
25	413	373	II	-0.21	30.2	-91.2	4.81	-0.15	30.7	-91.9	6.10	-0.15	30.7	-91.9	6.10	
~	333-	272	Ι	-0.69	30.2	-95.1	13.62	-0.65	30.2	-94.7	12.61	-0.64	30.3	-94.8	12.76	
26	413	373	II	-0.15	34.2	-95.7	7.90	-0.12	32.4	-96.2	15.47	-0.11	32.5	-96.3	15.66	
	333-	272	Ι	0.66	32.5	-90.1	1.99	0.75	32.9	-90.3	2.42	0.75	32.9	-90.3	2.42	
27	413	513	II	0.75	32.9	-90.3	2.25	0.78	33.0	-90.3	2.43	0.78	33.0	-90.3	2.31	
20	303-	242	Ι	0.41	32.8	-92.8	8.10	0.47	33.0	-92.8	7.98	0.48	33.0	-92.8	8.01	
28	383	543	II	0.58	33.5	-93.3	9.31	0.65	33.7	-93.3	9.14	0.65	33.7	-93.3	9.17	

 26
 383
 545
 II
 0.58
 33.5
 -93.3
 9.31
 0.65
 33.7
 -93.3
 9.14
 0.65
 33.7
 -93.3
 9.17

 Примечание: <sup>a</sup>размерность  $K_{1,C}$  см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>; <sup>6</sup>кДж/моль; <sup>B</sup>Дж/(моль·K); <sup>г</sup>рассчитано с помощью  $\phi_{C(алкан)...C(графит)}$  (метод I); <sup>a</sup>рассчитано с помощью  $\beta \cdot \phi_{C(алкан)...C(графит)}$  (метод II).
 <sup>a</sup>размерность  $K_{1,C}$  см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>; <sup>6</sup>кДж/моль; <sup>b</sup>Дж/(моль·K); <sup>r</sup>рассчитано с помощью  $\phi_{C(алкан)...C(графит)}$  (метод II).

Note: <sup>a</sup>dimension of  $K_{1,C}$  cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>; <sup>b</sup>kJ/mol; <sup>c</sup>J/(mol·K); <sup>d</sup>calculation by the  $\varphi_{C(alkane)...C(graphite)}$  (method I); <sup>e</sup>calculation by the  $\beta \cdot \varphi_{C(alkane)...C(graphite)}$  (method II)

Принимая состояние молекул адсорбата на поверхности ГТС близким к состоянию двумерного идеального газа, при неспецифической адсорбции характеризующегося потерей одной поступательной степени свободы, с помощью выражения, предложенного А.А. Лопаткиным [19], в работе также были рассчитаны значения  $\Delta(\vec{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$  (теор.):

$$\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}_{(\text{reop.})} = R \cdot \ln(M \cdot T_{av})^{0.5} + 56.95 + R, \qquad (2)$$

где M - молярная масса адсорбата (г/моль).

Расчет логарифмических индексов удерживания ( $I_i$ ) для молекул некоторых бицикло[n.m.0]алканов осуществляли по стандартной методике [22], с использованием экспериментальных значений  $K_{1,C}$ , предварительно полученных для *н*-алканов на колонках с ГТС в широком интервале температур:

$$I_{i} = 100 \frac{\lg K_{1,C(i)} - \lg K_{1,C(z)}}{\lg K_{1,C(z+1)} - \lg K_{1,C(z)}} + 100z, \qquad (3)$$

где z – число атомов углерода в молекуле *н*-алкана, элюирующемся перед анализируемым веществом (i); z+1 – число атомов углерода в молекуле *н*-алкана, элюирующемся после анализируемого вещества (i).

#### ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе для уточнения параметров ААП использован метод, основанный на предложенной нами корреляционной зависимости между величиной поправочного множителя в параметры ААП (β) и значениями констант спинспинового взаимодействия  ${}^{1}J_{CH}$  [8]. В литературе имеется большое число данных по величинам констант  ${}^{1}J_{C,H}$ , что значительно облегчает процедуру уточнения параметров ААП для соответствующих атомов С в молекулах рассмотренных соединений. Важно отметить, что значения параметров ААП для атомов Н принимались такими же, как и в н-алканах [1]. Соответствующие значения  ${}^{1}J_{C,H}$ , а также рассчитанные на их основе величины поправки β приведены в табл. 2. Из представленных данных видно, что, величина В для атомов углерода, входящих в состав циклопропанового и циклобутанового фрагментов заметно отличается от 1.00 (*sp*<sup>3</sup>-гибридизация) и для разных соединений изменяется в интервале от 1.077 до 1.090, что оказывается сопоставимо со значением β для атома С в *sp*<sup>2</sup>-гибридизации (1.070). Последнее еще раз указывает на то, что атомы С в циклопропановом фрагменте по своему валентному состоянию оказываются ближе к атому С в *sp*<sup>2</sup>-гибридизации, что хорошо согласуется с данными различных исследований [15, 23]. Нужно отметить, что на необходимость использования ААП для  $sp^2$ -гибридизованного атома С в молекулярно-статистических расчетах ТХА молекулы циклопропана для их удовлетворительного соответствия с данными эксперимента также указывается в ряде литературных источников [1, 6]. Аналогичные результаты были получены и для других рассмотренных в работе напряженных молекул бициклов. Очевидным преимуществом использования величин <sup>1</sup> J<sub>C.H</sub> для уточнения параметров ААП является их универсальный характер и применимость ко всем атомам углерода в молекуле, содержащей атомы водорода. Вместе с тем, вследствие высокой чувствительности параметров ААП к электронному состоянию и окружению атомов в молекуле адсорбата, в случае сложных соединений число таких ААП может оказаться достаточно большим, что, безусловно, приводит к некоторому соответствующих усложнению молекулярностатистических расчетов. В случае рассмотренных здесь молекул некоторых бициклических соединений возникает неопределенность, связанная с тем, что при одном атоме С имеется несколько неэквивалентных С-Н-связей, характеризующихся разными константами  ${}^{1}J_{C,H}$ . Так, в частности, речь идет о молекулах 1, 17, 24, 25 и др., в которых для связей С-Н в мостиковой СН2-группе константы <sup>1</sup>*J*<sub>С.Н</sub> заметно различаются [24] (табл. 3). В этом случае при расчете величины β использовали усредненные константы <sup>1</sup> J<sub>C.H.</sub> Так, для молекулы 1 средняя величина <sup>1</sup>*J*<sub>С.Н</sub> для 2-го и 4-го положений в цикле равна (169+153)/2=161, что и приведено в табл. 2.

Молекулярно-статистические расчеты были выполнены без учета и с учетом электронного строения молекул рассмотренных адсорбатов. В первом случае использовали 2 набора параметров ААП, соответствующих "классическим"  $sp^3$ - (в случае четырехкоординированных атомов С) и  $sp^2$ - (в случае трехкоординированных атомов С) гибридным состояниям (строка I в табл. 1). Во втором случае (строка II в табл. 1) были использованы параметры ААП, скорректированные с помощью поправок  $\beta$ , приведенных в табл. 2. В качестве опорного ААП был выбран ААП для  $sp^3$ гибридизованного атома углерода в алканах ( $\beta$ =1.00).

С ростом числа атомов С в цикле как в случае *транс*-, так и *цис*-изомеров наблюдается увеличение значений теплот адсорбции. Анализ данных табл. 1 позволяет установить, что *цис*изомеры обладают большими значениями ТХА по сравнению с соответствующими *транс*-изомерами. Данная закономерность связана с особенностями пространственного расположения молекул

## Таблица 2

# Значения величин <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> (Гц) и поправки β (в скобках) в параметры ААП для пары взаимодействующих атомов С<sub>(алкан</sub>)...С<sub>(графит)</sub>

r	1		400		)•••• $\bigcirc$ (graphite	.)			
1				Номер	атома С в м	олекуле			
Адсороат	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	205	161	205	161		~		~	-
1	203	101	203	101	_	_	-	_	_
	(1.174)	(1.077)	(1.174)	(1.077)					
2	176	176	140	140	160				
4	(1.110)	(1.110)	(1.031)	(1.031)	(1.075)	_	_	_	_
	166	166	130	130	130	161			
3	(1.089)	(1.089)	(1.005)	(1,000)	(1,000)	(1.077)	-	_	_
	(1.088)	(1.088)	(1.003)	(1.009)	(1.009)	(1.077)			
4	166	166	130	130	130	161	_	_	_
-	(1.088)	(1.088)	(1.005)	(1.009)	(1.009)	(1.077)	_	_	_
_	159	129	129	129	159	136	136		
5	(1.073)	(1.010)	(1.010)	(1.010)	(1.073)	(1.025)	(1.025)	-	-
	(1.075)	(1.010)	(1.010)	(1.010)	(1.073)	(1.023)	(1.025)		
6	159	129	129	129	159	130	130	_	_
· ·	(1.073)	(1.010)	(1.010)	(1.010)	(1.073)	(1.025)	(1.025)		
-	160	160	126	126	126	126	158		
7	(1.075)	(1.075)	(1.000)	(1.000)	(1.000)	(1.000)	(1.071)	—	-
	160	160	126	126	126	126	159		
8	100	100	120	120	120	120	138	_	_
	(1.075)	(1.075)	(1.000)	(1.000)	(1.000)	(1.000)	(1.071)		
0	151	130	130	130	151	130	130	130	
9	(1.055)	(1.005)	(1.005)	(1.005)	(1.055)	(1.005)	(1.005)	(1.005)	_
	151	120	120	120	151	120	120	120	
10	131	130	130	130	151	130	130	130	_
	(1.055)	(1.005)	(1.005)	(1.005)	(1.055)	(1.005)	(1.005)	(1.005)	
11	157	126	126	126	126	157	141	141	
11	(1.069)	(1.0003)	(1.0003)	(1.0003)	(1.0003)	(1.069)	(1.033)	(1.033)	_
	157	126	126	126	126	157	141	141	
12	(1.060)	(1,0002)	(1,0002)	(1,0002)	(1,0003)	(1.060)	(1.022)	(1.022)	_
	(1.009)	(1.0003)	(1.0003)	(1.0003)	(1.0003)	(1.009)	(1.055)	(1.033)	
13	161	125.5	125.5	125.5	125.5	125.5	161	161	_
15	(1.077)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(1.077)	(1.077)	
	161	125.5	125.5	125.5	125.5	125.5	161	161	
14	(1.077)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(0.999)	(1.077)	(1.077)	-
	(1.077)	(0.777)	(0.555)	(0.777)	(0.777)	(0.777)	(1.077)	(1.077)	
15	167.5	134	167.5	134	134	_	_	_	_
	(1.092)	(1.018)	(1.092)	(1.018)	(1.018)				
16	150.5	135.1	150.5	132.5	132.5	135.1			
10	(1.054)	(1.020)	(1.054)	(1.015)	(1.015)	(1.020)	-	-	-
	144.0	134	144.0	125	125	125	134		
17	(1.042)	(1.010)	(1.042)	(0.000)	(0.000)	(0.000)	(1.010)	_	_
	(1.042)	(1.018)	(1.042)	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(1.018)		
19	141	130.3	130.3	141	130.3	130.3	131.3		
10	(1.033)	(1.010)	(1.010)	(1.033)	(1.010)	(1.010)	(1.012)	_	_
	133.7	130	130	133.7	125	125	125	132	
19	(1.017)	(1,000)	(1,000)	(1.017)	(0.008)	(0.008)	(0.008)	(1.014)	_
	(1.017)	(1.009)	(1.009)	(1.017)	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(1.014)	
20	133.7	130	130	133.7	125	125	125	132	_
20	(1.017)	(1.009)	(1.009)	(1.017)	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(1.014)	
	129.4	125	125	125	129.4	125	125	125	132
21	(1.008)	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(1.008)	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(1.014)
	120.4	125	125	(0.550)	120.4	125	(0.550)	125	122
22	129.4	123	123	123	129.4	123	123	123	152
	(1.008)	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(1.008)	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(1.014)
22	129.4	125	125	125	129.4	125	125	125	132
23	(1.008)	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(1.008)	(0.998)	(0.998)	(0.998)	(1.014)
	155	132.7	155	175	175	132.7	(1111)	(1111)	
24	(1.0(4)	(1, 100)	(1.0(4)	(1,100)	(1,100)	(1.102)	-	_	_
	(1.064)	(1.102)	(1.064)	(1.108)	(1.108)	(1.102)	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
25	145	166	166	145	133	133	136		
25	(1.042)	(1.088)	(1.088)	(1.042)	(1.016)	(1.016)	(1.022)	_	_
	148	173	173	148	173	173	135		1
26	(1.040)	(1.104)	(1.104)	(1.040)	(1.104)	(1 104)	(1.020)	-	-
	(1.049)	(1.104)	(1.104)	(1.049)	(1.104)	(1.104)	(1.020)	107 -	
27	134.3	125.7	125.7	134.3	125.7	125.7	125.7	125.7	_
<i>41</i>	(1.019)	(0.9997)	(0.9997)	(1.019)	(0.9997)	(0.9997)	(0.9997)	(0.9997)	_
	134.3	1257	125.7	134.3	162.8	162.8	125.7	125.7	
-				1 10 110	102.0	102.0			1

<i>Table 2.</i> The values of ${}^{1}J_{C,H}$ (Hz) and corrections $\beta$ (in	brackets) to AAP parameters for the pair of interacting
atoms C <sub>(all</sub>	ane)C(granhite)

Примечание (Note):  $\beta = 0.7313 + 0.00216 \cdot {}^{1}J_{C,H}$ .

*цис*-изомеров относительно плоской поверхности ГТС. Вследствие этого наибольшей энтальпией сорбции обладает *цис*-бицикло[4.1.0]гептан, что позволяет сделать вывод о реализации наиболее близкого контакта звеньев данной молекулы с поверхностью графита, т.е. расстояние адсорбатграфит не превышает сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов атома С графита и атомов С молекулы адсорбента.

Сопоста	вление вел	ичин <sup>1</sup> J <sub>С,Н</sub>	для молек	<i>Таблица 3</i> ул некото-						
рых бициклов										
Table 3	3. Comparis	on of the va	lues of ${}^{1}J_{C,H}$	<sub>I</sub> (Hz) for						
molecules of some of bicycles										
	H'	H = 7 - H'	11 6 11	и 7 ц,						

Соеди- нение		$H \xrightarrow{7} H'$		$H = \frac{1}{2} + \frac{1}{6}$
$^{1}J_{\mathrm{C,H}}$	153	129.3	144.1	136.0
$^{1}J_{\mathrm{C,H}^{2}}$	169	132.6	132.7	130.0

Наибольшее расхождение между ТХА, рассчитанными с "классическим" набором параметров ААП и определенных с учетом поправок  $\beta$ , наблюдается для молекул, обладающих наибольшей энергией напряжения - бицикло[1.1.0]бутан и бицикло[2.1.0]пентан. Данный результат является прогнозируемым, поскольку силовые характеристики атомов С в данных молекулах значительно превышают таковые для атомов С в состоянии *sp*<sup>3</sup>-гибридизации.

Анализ значений  $\Delta \overline{C}_{1,p}^{s}$ , приведенных в табл. 1, показывает, что молекулы цис-бицикло-[3.2.0]гептана (5), иис-бицикло[4.1.0]гептана (7), иис-бицикло[4.2.0]октана (11), двойная ваннабицикло[3.3.1]нонана (21), бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена (26) характеризуются большими по сравнению с другими рассмотренными соединениями значениями  $\Delta \overline{C}_{1,p}^{s}$ , что, вероятно, обусловлено наличием у этих молекул в адсорбированном состоянии одной предпочтительной ориентации относительно плоской поверхности графита [25]. Отсюда следует, что для этих соединений значение энтальпии сорбции  $(\bar{q}_{\mathrm{dif},1})$  в большей степени зависит от температуры, рост которой приведет к увеличению энергии теплового движения, что увеличит вероятность реализации менее энергетически выгодной ориентации относительно поверхности адсорбента. Реализация одной наиболее предпочтительной ориентации таких молекул относительно плоской поверхности графита должно сопровождаться меньшей подвижностью этих молекул в адсорбированном состоянии, что хорошо подтверждается численными значениями изменений дифференциальной энтропии адсорбции  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$ . Для более "плоских" изомеров величины  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$  существенно выше по абсолютному значению относительно  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$  для менее "плоских" молекул.



Рис. 2. Зависимость величин  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{o})^{s}$  (Дж/(моль·К)), рассчи-

танных в рамках модели двумерного идеального газа (сплошная линия) и молекулярно-статистическим методом (точки) от молекулярной массы адсорбата (M, г/моль) (пунктирными линиями обозначен доверительный интервал при экспериментальном определении величины  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$  (5%) из газохроматографических данных относительно значений  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$ , рассчитанных по формуле (2))

Fig. 2. Plots of the  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{o})^{s}$  (J/(mol·K)) values vs molecular weight of the studied adsorbates M (g/mol): the sold line corresponds to the  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{o})^{s}$  values calculated by formula (2); the points corresponds to the  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{o})^{s}$  values calculated by the molecular statistical method; the dashed lines represent the permissebble interval at experimental determination of  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{o})^{s}$  (5%) values from gas-chromatography data relative to the  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{o})^{s}$ values (which were calculated by formula (2))

На рис. 2 сопоставлены рассчитанные молекулярно-статистическим методом и в рамках модели двумерного идеального газа по формуле (2) значения  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$ . Видно, что для большой группы соединений модель двумерного идеального газа удовлетворительно описывает рассчитанные молекулярно-статистическим методом значения  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$  (точки, заключенные между пунктирными линиями на рис. 2). Вместе с тем, для некоторых соединений значения  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{\circ})^{s}$ , рассчитанные в рамках ПМСТА, оказываются существенно выше определенных по уравнению (2). Последнее свидетельствует о том, что модель двумерного идеального газа в случае молекул указанных соединений является грубым приближением и не отражает реальной картины потери части степеней свободы молекулы при их переходе из равновесной газовой в адсорбированное на графите состояние. Наибольшие отклонения в поведении адсорбата от модели двумерного идеального газа наблюдаются для молекул 7, 11, 21 и др., что, вероятно, обусловлено особенностями их геометрического строения. Отметим, что аналогичные расхождения наблюдаются и для других, включая каркасные, соединений [25].



Рис. 3. Соотношение между энтальпийным и энтропийным вкладами в константу адсорбционного равновесия на ГТС (пунктирная линия соответствует равенству энтальпийного и энтропийного вкладов в величину *K*<sub>1,C</sub>, *T*=373 K)

Fig. 3. Ratio between the enthalpy and entropy contributions to the adsorption equilibrium constant on GTCB (the dashed line corresponds to the equality of the enthalpy and entropy contributions to the  $K_{1,C}$  value, T=373 K)

Для рассмотренных соединений при средней температуре T<sub>av</sub>=373 К исследованного температурного интервала были сопоставлены энтальпийный  $(\bar{q}_{\mathrm{dif},1}/RT)$  и энтропийный  $((\Delta(\bar{S}_{1,\mathrm{C}}^{\mathrm{o}})^{\mathrm{s}}/R)+1)$ вклады в общую энергию межмолекулярного взаимодействия молекулы с адсорбентом (рис. 3). Видно, что для большинства рассмотренных соединений при Т=373 К энтальпийный (энергетический) вклад в энергию адсорбции меньше энтропийного, что связано с неплоским строением молекул и сохранением при адсорбции части вращательных и колебательных степеней свободы. В то же время, для уже упоминавшихся выше соединений 7, 11, 21, 22 и 23 энтальпийный вклад превышает энтропийный, что согласуется с ранее приведенными данными об изменении дифференциальной теплоемкости при адсорбции, т.е. реализации у этих молекул одного наиболее энергетически выгодного положения относительно плоской поверхности ГТС.

Более подробно остановимся на рассмотрении возможного конформационного перехода молекулы бицикло[3.3.1]нонана в адсорбированном на графите состоянии. Молекула этого соединения характеризуется наличием трех устойчивых конформационных изомеров, однако во всех трех конформациях существует сильное дестабилизирующее отталкивание несвязанных атомов, не позволяющее с уверенностью определить наиболее устойчивый конформер. В ваннообразных конформациях наблюдается "скручивание" бицикла вследствие питцеровского напряжения, в конформации двойное кресло наблюдается сильное отталкивание эндо-атомов Н. Из анализа рассчитанных ТХА конформеров бицикло[3.3.1]нонана видно, что имеет место увеличение теплоты сорбции при переходе от конформации двойное кресло (38.6 кДж/моль) к конформации кресло-ванна (40.0 кДж/моль) и при переходе от конформации кресло-ванна к конформации двойная ванна (42.9 кДж/моль) (табл.1). Известно, что за счет действия адсорбционных сил возможно смешение конформационного равновесия, существующего в газовой фазе, в сторону образования конформера с наибольшей теплотой адсорбции и наибольшим изменением дифференциальной энтропии адсорбции [1]. Согласно литературным данным [26] барьер перехода из конформации двойная ванна в кресло-ванна составляет 43.1 кДж/моль, из конформации кресло-ванна в двойное кресло - 26.8 кДж/моль, что сопоставимо с рассчитанной теплотой адсорбции конформеров (рис. 4).



цикло[3.3.1]нонана на поверхности базисной грани графита Fig. 4. The energy of conformational transitions [26] and enthalpy of adsorption ( $\overline{q}_{dif,1}$ , kJ/mol) of bicyclo[3.3.1]nonane isomeric

molecules on the graphite basal face surface

Наименее устойчивой является конформация *двойная ванна*, обладающая наибольшей энергией напряжения в ряду конформеров. Молекуле бицикло[3.3.1]нонана, находящейся в этой конформации соответствуют наибольшие в ряду конформеров значения  $K_{1,C}$ ,  $\overline{q}_{dif,1}$  и  $\Delta(\overline{S}_{1,C}^{o})^{s}$  (табл. 1),

что, по видимому, обусловлено более близким контактом звеньев этой молекулы с плоской поверхностью графита. Вполне вероятно, что при адсорбции бицикло[3.3.1]нонана на ГТС конформационное равновесие может сместиться в сторону образования именно этого конформера. Однако ответ на этот вопрос могут дать только экспериментальные данные по величинам ТХА изомерных молекул бицикло[3.3.1]нонана, которые позволят определить равновесное соотношение изомеров при адсорбции на ГТС.

#### Таблица 4

Экспериментальные и рассчитанные значения логарифмических индексов удерживания Ковача для некоторых бицикло[*n.m.*0]алканов на поверхности ГТС (*T*=363.15 K)

*Table 4.* Experimental and calculated values of the Kovacs logarithmic retention indices for some bicyclo[n.m.0]alkanes on GTC surface (*T*=363.15 K)

10[11.111.0	and on one su	11400 (1-30)	5.15 K)
A = 0 = 0 = 5 = =		$I_{\mathrm{i}}$	
Адсороат	Эксперимент [10]	I <sup>a</sup>	$\Pi_{\varrho}$
Циклогексан	515	-	-
3	528	341	524
Циклогептан	612	-	-
5	569	383	570
7	577	399	575
Циклооктан	697	-	-
9	658	473	661
11	655	466	653
13	673	482	670

Примечание: <sup>а</sup>молекулярно-статический расчет величин  $K_{1,C}$  выполнен без поправок ( $\beta$ =1.000) в параметры ААП; <sup>б</sup>молекулярно-статический расчет величин  $K_{1,C}$  выполнен с поправками ( $\beta$ ≠1.000) в параметры ААП.

Note: <sup>a</sup>molecular statistical calculation of values  $K_{1,C}$  was made without corrections ( $\beta$ =1.000) to the AAP parameter; <sup>b</sup>molecular statistical calculation of values  $K_{1,C}$  was made with corrections ( $\beta$ ≠1.000) to the AAP parameter.

В табл. 4 приведены экспериментальные [10] и рассчитанные в данной работе с помощью различных приближений значения логарифмических индексов Ковача (I<sub>i</sub>) для некоторых рассмотренных выше молекул бицикло[*п.т.*0]алканов, адсорбированных на колонках с ГТС. Из данных табл. 4 следует, что молекулы моноциклоалканов характеризуются заметно более высокими значениями индексов удерживания на ГТС по сравнению с молекулами соответствующих бицикло[п.т.0]алканов (исключение составляет парациклогексан – бицикло[3.1.0]гексан). Поскольку адсорбция на ГТС чрезвычайно чувствительна к особенностям геометрического строения молекул адсорбатов, можно предположить, что молекулы циклогептана и циклооктана имеют более плоское расположение на графитоподобной поверхности сажи, что и обеспечивает их больший адсорбционный потенциал. Более подробное описание влияния особенностей молекулярной структуры на значения  $I_i$  в ряду различных бицикло[*n.m.*0]алканов можно найти в работе [10]. Отметим лишь, что использование в молекулярно-статистических расчетах ААП для  $sp^3$ -гибридизованного атома С приводит к существенно более низким значениям  $I_i$ , не согласующихся с экспериментальными данными. Напротив, результаты молекулярно-статистических расчетов, выполненные с учетом предложенной поправки  $\beta$  позволяют достичь практически полного совпадения рассчитанных и экспериментальных величин  $I_i$  (табл. 4).

Таким образом, анализируя полученные данные по ТХА молекул бициклов можно сделать следующие выводы:

использованные в молекулярно-статистических расчетах квантово-химически определенные значения геометрических параметров адекватно отражают структуру молекул рассмотренных молекул бициклов в адсорбированном состоянии и поэтому могут быть использованы в дальнейшем при выполнении аналогичных исследований;

– для достижения удовлетворительного соответствия между экспериментальными и теоретически рассчитанными значениями ТХА для молекул напряженных бициклов на поверхности графита в значения параметров ААП необходимо вводить поправки, учитывающие значительные отклонения валентного состояния атомов С в молекулах малых циклов от классического *sp*<sup>3</sup>гибридного состояния;

– установлено, что атомы С в молекулах бициклов являются адсорбционно неэквивалентными, поскольку характеризуются различными значениями  ${}^{1}J_{C,H}$ , а, следовательно, и отличающимися наборами параметров ААП, численные значения которых непосредственно определяют суммарную энергию взаимодействия в системе "адсорбатадсорбент".

#### ЛИТЕРАТУРА

 Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия. 1986. 272 с.;
 Kiselev A.V., Poshkus D.P., Yashin Ya.I. Molecular bases

of adsorption chromatography. M.: Khimiya.1986. 272 p. (in Russian).

 Буряк А.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. Т. 49. № 4. С. 681-687;

Buryak A.K. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2000. V. 49. N 4. P. 685-691.

3. Варфоломеева В.В., Терентьев А.В., Буряк А.К. // ЖФХ. 2009. V. 83. № 4. С. 655-660; Varfolomeeva V.V., Terent'ev A.V., Buryak A.K. // Russ. J. Phys. Chem. 2009. V. 83. N 4. P. 558-564.

- Архипова Е.Ю. Дис... к.х.н. Москва. МГУ. 1988. 132 с.; Arkhipova E.Yu. Candidate dissertation on chemical sciences. MGU. 1988. 132 p. (in Russian).
- Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Курбатова С.В., Буряк А.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. Т. 49. № 5. С. 849-853; Yashkin S.N., Svetlov D.A., Kurbatova S.V., Buryak A.K. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2000. V. 49. N 5. P. 847-851
- Kiselev A.V., Poshkus D.P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1976. V.72. N 5. P. 950-966.
- Архипова Е.Ю., Димитров Л.Д., Калашникова Е.В., Петрова Р.С., Щербакова К.Д. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С.1133-1135;
   Arkhipova E.Yu., Dimitrov L.D., Kalashnikova E.V., Petrova R.S., Shcherbakova K.D. // Russ. J. Phys. Chem. 1989. V. 63. N 7. P. 1017-1021.
- Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Кузьменко И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 139-145;

Yashkin S.N., Svetlov D.A., Kuz'menko I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 10. P. 139-145 (in Russian).

- Назарова В.И., Щербакова К.Д. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2044-2047; Nazarova V.I., Shcherbakova K.D. // Russ. J. Phys. Chem. 1999. V. 82. N 7. P. 1841-1844.
- 10. Engewald W., Epsch K., Welsch Th., Graefe J. // J. Chromatogr. 1976. V. 119. N 1. P. 119-128.
- Буряк А.К., Ульянов А.В. Всероссийский симпозиум по теории и практике хроматографии и электрофореза, посвященный 95-летию открытия хроматографии М.С. Цветом. Самара. СГТУ. 1999. С. 50-59;
   Buryak A.K., Ul'yanov A.V. All-Russian Symposium on

theory and practice of Chromatography and Electrophoresis. Samara. SSTU. 1999. P. 50-59 (in Rusian).

- Kalashnikova E.V., Shcherbakova K.D. // J. Chromatogr. 1974. V. 91. N 1. P. 695-698.
- Яшкин С.Н., Светлов А.А., Светлов Д.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1342-1349;
   Yashkin S.N., Svetlov А.А., Svetlov D.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2008. V. 82. N 7. Р. 1189-1196.
- Яшкин С.Н., Новоселова О.В., Яшкина Е.А., Светлов Д.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 51-59;

Кафедра аналитической и физической химии

Yashkin S.N., Novoselova O.V., Yashkina E.A., Svetlov D.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 51-59 (in Russian).

- 15. Strained Hydrocarbons / Ed. H. Dodziuk. Weiheim: WILEY-VCH. 2009. 471 p.
- Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Мурашов Б.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. Т. 59. № 8. С. 1478-1487; Yashkin S.N., Svetlov D.A., Murashov B.A. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2010. V. 59. N 8. P. 1512-1522.
- 17. Structure of free polyatomic molecules. Basic data / Ed. K. Kuchitsu. Berlin: Springer. 1998. 215 p.
- Structure Data of Free Polyatomic Molecules, in Landolt-Börnstein, New Series / Ed. K. Kuchitsu. Berlin: Springer. 2002. V. 25. Subvolume C, D.
- Лопаткин А.А. // Рос. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 5-18; Lopatkin А.А. // Ross. Khim. Zhurn. 1996. V. 40. N 2. P. 5-18 (in Russian).
- Лопаткин А.А. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 3. С. 85-95;

Lopatkin A.A. // Ross. Khim. Zhurn. 1997. V. 41.N 3. P. 85-95 (in Russian).

21. Лопаткин А.А. // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 3. С. 91-101;

**Lopatkin A.A.** // Ross. Khim. Zhurn. 1998. V. 42. N 3. P. 91-101 (in Russian).

Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир. 1993. 208 с.;
 Кгејсі М., Pajurek J., Komers R.. Vypocty a veliciny v

sorpcni kolonove chromatografii (SNTL. Praha. 1990. Mir. Moscow. 1993).

- Liu B., Kang D. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1994. V. 34. N 2. P. 418-420.
- 24. Kalinowski H.O., Berger S., Braun S. 13C-NMR-Spektroskopie. Stuttgart: Thieme. 1984. 685 p.
- 25. Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Новоселова О.В., Яшкина Е.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 12. С. 2422-2432;

Yashkin S.N., Svetlov D.A., Novoselova O.V., Yashkina E.A. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. N 12. P.2472-2482.

 Михайлов В.К., Аредова Е.Н., Севостьянова В.В., Шляпочников В.А. // Изв. АН. Сер. хим.. 1978. Т. 27. № 11. С. 2455-2459;
 Mikhaiylov V.K., Aredova E.N., Sevost'yanova V.V., Shlyapochnikov V.A. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1978. V.27. N 11. P. 2184-2189.

#### С.П. Сафронов, Е.Л. Красных, А.С. Маслакова, С.В. Леванова

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ МЕТОДОМ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

(Самарский государственный технический университет) e-mail: kinterm@samgtu.ru

В работе проведен анализ сложных эфиров карбоновых кислот методом хроматомасс-спектрометрии. Изучены особенности фрагментации трех типов эфиров: сложных эфиров многоатомных спиртов, сложных эфиров предельных жирных кислот и сложных эфиров непредельных жирных кислот (с низкомолекулярными спиртами). Выявлены общие закономерности и различия.

Ключевые слова: хроматомасс-спектрометрия, сложные эфиры, многоатомные спирты, предельные, непредельные жирные кислоты, фрагментация, перегруппировка Мак-Лафферти, ионы

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все больший интерес в качестве пластифицирующих добавок к полимерам приобретают высококипящие сложные эфиры карбоновых кислот с различными спиртами: алифатическими, ароматическими, диоксановыми, многоатомными [1-4].

Основными промышленными способами получения эфиров являются процессы этерификации и переэтерификации. При этом образуется сложная смесь эфиров разных кислот, и возникает проблема универсальной идентификации полученных веществ. Решить поставленную задачу можно при помощи хроматомасс-спектрометрии. Однако, в базах масс-спектров содержится лишь общая информация, не позволяющая точно идентифицировать эфиры.

Цель настоящей работы – идентификация сложных эфиров методом хроматомасс-спектрометрии, выявление общих закономерностей их фрагментации.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез сложных эфиров на основе многоатомных спиртов и кислот C<sub>1</sub> — C<sub>5</sub> осуществляли путем азеотропной этерификации глицерина и этиленгликоля соответствующей кислотой при катализе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> по следующим реакциям [4]:



2. Синтез сложных эфиров на основе жирных кислот  $C_{15} - C_{22}$  проводили переэтерификацией их глицериновых эфиров, содержащихся в растительном масле, избытком алифатических спиртов  $C_1 - C_5$  в присутствии щелочных катализаторов:

Анализ структуры полученных эфиров проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Finnigan Trace DSQ с базой Nist 2002, Xcalibur 1.31. Sp 5.

В хроматомассе полученная смесь в начале разделяется и анализируется хроматографически в зависимости от молекулярных масс веществ, входящих в состав смеси. Затем разделенные вещества поочередно подвергаются ионизации, в результате которой ионизированные молекулы распадаются на отдельные фрагменты (в виде положительно заряженных ионов), которые фиксируются детектором и выводятся в виде пиков на масс-спектре, в зависимости от величины m/z (m – масса иона, г/моль; z – относительный заряд) [5].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ масс-спектров метиловых эфиров предельных жирных кислот (рис. 1, 2) показал, что одним из самых интенсивных является ацилийкатион (m/z = 43), что подтверждает низкую энергию разрыва связи С-О. Кроме того, интенсивно проявляются продукты распада С-С связей. Основные направления фрагментации молекулярных ионов ( $M^+$ ) сложных эфиров связаны с разрывом связей рядом с карбонильной группой [4]. Для сложных эфиров характерно протекание перегруппировки ионов с m/z = 74.



Рис. 1. Масс-спектр метилового эфира эйкозановой кислоты Fig. 1. Mass spectrum of methyl ester of eicozane acid

Неспецифические миграции атомов Н в метиловых эфирах кислот ведут к образованию ионов  $[(CH_2)_{2+4n}COOCH_3]^+$  (m/z = 87, 143, 199...) [4]. Распаду С-С связей в середине углеводородной цепи кислотного остатка соответствуют пики с m/z = 55, 69, 83, 97 (схема 1).

В случае аналогичных эфиров непредельных жирных кислот масс-спектр весьма схож, что указывает на похожую фрагментацию ионов. Од-

Схема фрагментации эфиров предельных кислот



нако различия все же имеются. Как и у предельных кислот, высокую интенсивность дает ацилийкатион (m/z = 43). Также достаточно интенсивно проявляют себя продукты перегруппировки Мак-Лафферти с m/z = 74 и неспецифических миграций атомов H (m/z = 87). Но эти пики не так интенсивны, как у предельных эфиров, кроме того, ионы с m/z = 143, 199 вообще отсутствуют. Гораздо более высокую интенсивность проявляют продукты распада С-С связей в углеводородной цепи кислотного остатка, на что, видимо, влияет наличие двойной связи. Так пики с m/z = 55, 69, 83, 97 (разрыв С-С связи с образованием одной двойной связи) значительно выше. Кроме того, едва заметные на масс-спектре предельных эфиров ионы с m/z = 54, 67, 81, (разрыв C-C связи с образованием двух двойных связей) здесь становятся едва ли не самыми интенсивными (схема 2).



Fig. 2. Mass spectrum of methyl ester of stearic acid



Scheme 3

Проанализируем масс-спектр эфиров многоатомных спиртов и легких карбоновых кислот на примере триэтаноата глицерина (рис. 3).

Как и у метиловых эфиров жирных кислот высокую интенсивность проявляет ацилий-катион (m/z = 43), более того, в данном случае этот пик самый высокий. Это неудивительно, учитывая, что подобных групп в триэтаноате глицерина в 3 раза больше, чем в метиловых эфирах жирных кислот. Характерная для всех эфиров перегруппировка Мак-Лафферти проявляется и здесь в виде ионов с m/z = 86 и 145. Отличие лишь в том, что двойная связь образуется в спиртовой, а не в кислотной части, так как углеродная цепь глицерина выглядит внушительнее единственной С-С связи в уксусной кислоте. Из-за большой разветвленности молекулы триэтаноата глицерина возможны разрывы сразу нескольких связей, например одновременный разрыв С-О и соседней С-С связи, о чем свидетельствуют ионы с m/z = 103, 115 (схема 3).

Таким образом, на масс-спектре для всех эфиров характерна высокая интенсивность иона, являющегося продуктом распада связи С-О (m/z = = 43). При этом, фрагментация эфиров предельных жирных кислот происходит преимущественно по связям, сопряженным с С-О, в то время как для эфиров непредельных кислот характерна

#### Таблица 1

Интенсивность пиков (ионов) на масс-спектре метиловых эфиров жирных кислот, % <i>Table 1.</i> The intensity of ions peaks on the mass spectrum of methyl esters of fatty acids,%													
Процесс*	1	2	3			4				5			
m/z	43	74	87	143	199	55	69	83	97	54	67	81	

процесс		1	2		3		4		5					
m/z		43	74	87	143	199	55	69	83	97	54	67	81	95
Предельные	метилпальмиат	80	100	62	11	5	27	22	16	3	5	4	2	8
	метилстеарат	64	100	53	7	2	31	12	7	7	I	1	-	-
	метилэйкозат	60	100	55	10	2	35	15	7	6	2	1	-	1
Непредельные	метиллинолат	73	44	20	-	-	100	53	43	25	22	38	26	14
	метилолеат	68	45	27	-	-	100	52	34	28	26	42	29	23

#### Таблица 2

Интенсивность пиков (ионов) на масс-спектре эфиров многоатомных спиртов, % *Table 2.* The intensity of ions peaks on the mass spectra of esters of polyatomic alcohols,%

Процесс	1	2		3	6	
m/z	43	86	145	115	73	103
триэтаноат глицерина	100	2	12	5	2	14
диэтаноат этиленгликоля	100	16	-	-	5	3
***************************************						

Примечание: <sup>\*</sup>1) Разрыв С-О связей с образованием ацилий-катиона. 2) Перегруппировка Мак-Лафферти. 3) Перегруппировка Мак-Лафферти с миграцией Н. 4) Разрыв С-С связи с образованием 1 двойной связи. 5) Разрыв С-С связи с образованием 2 двойных связей. 6) Одновременный разрыв С-С и С-О связей.

Note: \*1) C-O bonds breaking with formation of acyl-cation 2) Mac-Lafferti's rearrangment 3) Mac-Lafferti's rearrangment with the H-migration 4) C-C bond breaking with the formation of one double bond 5) C-C bond breaking with the formation of two double bonds 6) simulteneous breaking C-C and C-O bonds

фрагментация по углеводородной цепи. Для всех эфиров характерно протекание перегруппировки Мак-Лафферти как по спиртовой так и по кислотной части эфира в зависимости от их длины. Отличительным фактором фрагментации эфиров многоатомных спиртов является одновременный разрыв С-О и сопряженной С-С связи.



Рис. 3. Macc-спектр триэтаноата глицерина Fig. 3. Mass spectrum of threeethanote of glycerine

Работа выполнена по государственному контракту НК-149П (П1660 от 15.09.2009) в рамках программы ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В., Киргизова И.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 26-28;

Guryanova O.P., Glazko I.L., Levanova S.V., Kirgizova I.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 10. P. 26-28 (in Russian).

 Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Леванова С.В., Козлова С.А., Нейман Н.С. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 6. С. 972 – 976;

Glazko I.L., Guryanova O.P., Levanova S.V., Kozlova S.A., Neiyman N.S. // Zhurnal prikladnoiy khimii. 2005. V. 78. N 6. P. 972 – 976 (in Russian).

 Глазко И.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В., Тихонова И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 3. С. 68-71;

Glazko I.L., Sokolov A.B., Levanova S.V., Tikhonova I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 3. P. 68-71 (in Russian).

 Красных Е.Л., Леолько А.С., Кукушкин И.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 125 – 127;

Krasnykh E.L., Leolko A.S., Kukushkin I.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 4. P. 125 – 127 (in Russian).

 Преч Э., Больцман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир. 2006. 440 с.; Prech E., Boltzmann F., Affolter K. Determination of organic compounds structure. М.: Mir. 2006. 440 p. (in Russian).

#### В.И. Баканов, Н.В. Ларина

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР: ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ВИСМУТА

(Тюменский государственный университет) e-mail: larina\_nat@mail.ru

Рассмотрены теоретические вопросы формирования тонких пленок металлов с нанокристаллической структурой. Приведены результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии поверхности и структуры электрохимически осажденного Ві на медные подложки. Показана возможность получения блестящих пленок висмута с нанокристаллической структурой.

Ключевые слова: электроосаждение, нанокристаллическая структура, наноструктурные пленки

Многие широко используемые материалы фактически связаны с нанотехнологиями [1-6]. Это, в первую очередь, относится к технологиям осаждения тонких пленок, однослойных и многослойных покрытий, интересы исследователей сосредоточены на разработке методов получения и стабилизации частиц различных веществ [7,8]. Существующие в настоящее время способы получения наночастиц трудоемкие и дорогостоящие.

Электрохимическое осаждение наночастиц отличается тем, что появляется возможность управления процессом синтеза наноструктур путем изменения параметров осаждения, при этом можно получать не только пленки, имеющие наноструктуру, но и отдельные наночастицы на различных подложках, играющих основную роль при стабилизации наночастиц.

Образование островковой или сплошной пленки существенно зависит от соотношения между значениями поверхностной энергии вещества ультрадисперсной фазы  $\sigma_M$ , подложки  $\sigma_s$  и межфазной поверхностной энергии на границе ультрадисперсная частица-подложка  $\sigma_{Ms}$ . При  $\sigma_M + \sigma_{Ms} < \sigma_s$  уже начиная с моноатомного слоя, образуется сплошная пленка (механизм Франка -Ван-дер-Мерве). Если  $\sigma_M + \sigma_{Ms} > \sigma_s$ , то сначала образуются изолированные трехмерные зародыши конденсированной фазы, затем в дальнейшем происходит их рост (механизм Фольмера-Вебера) с образованием сплошной пленки. Здесь велика роль поверхностно-активных добавок.

Важным свойством электроосажденных пленок является их зеркальность и блеск [9]. Блеск осадка в основном не зависит от размеров зерен, а скорее от их формы (иногда от текстуры осадка). Иными словами, чем более сглаженной будет поверхность зерен (например, ближе к сфере), тем более блестящим будет осадок. Очевидно, если размеры зерен будут меньше, чем длина волны коротких световых волн (0,4 мкм), микрошероховатости поверхности заметны не будут, и осадок будет иметь блеск.

На образование зародышей металлов указывает необычная «аномальная» форма импульсных потенциостатических и гальваностатических кривых при электроосаждении металлов и сплавов [10, 11]. Минимум на кривых соответствует образованию критических зародышей. После достижения максимума происходит рост зародышей в условиях диффузионных ограничений. Показано [10], что по мере роста зародышей диффузионные зоны вокруг них начинают перекрываться, и устанавливается плоский фронт роста осадка - выполняются закономерности линейной диффузии. В этом случае зависимости Q от  $\sqrt{t}$  являются линейными, где Q - количество электричества, эквивалентное количеству осадка на электроде.

Дадим оценку времени, необходимого для перекрывания диффузионных зон зародышей, а значит и установления плоского фронта диффузии. Воспользуемся соотношением, выведенным нами ранее [11]:

$$R_{2} \ge 5.6 \sqrt{D_0 t} , \qquad (1)$$

где  $R_3$  - радиус диффузионной зоны,  $D_0$  - коэффициент диффузии ионов металла в растворе.

Для оценки принимаем среднее число зародышей  $2 \cdot 10^6$ /см<sup>2</sup>. Такое число зародышей согласуется с микроскопическими данными. Отсюда радиус эквивалентной сферы вокруг растущего зародыша равен  $0,4\cdot 10^{-3}$  см. Из соотношения (1) получим  $t \ge 10^{-3}$  с. Таким образом, перекрывание диффузионных зон происходит за миллисекунды. На самом деле число зародышей превышает среднюю величину, поэтому перекрывание диффузионных зон происходит за более короткие промежутки времени. Принимая во внимание перекрывание диффузионных зон по Аврами, запишем

$$\theta = 1 - e^{-\pi I \mathsf{V} \mathsf{K} D_0 t}, \qquad (2)$$

где  $\theta$  - доля реагирующей поверхности, обусловленной ростом *N* одновременно образовавшихся зародышей. Учитывая, что форма растущих зародышей отклоняется от сферической, получим выражение для величины реакционной поверхности в виде:

$$S(t) = S_m \left( 1 - e^{-bt^n} \right), \tag{3}$$

где n учитывает вид нуклеации: n=1 в случае мгновенной и n=2 – прогрессирующей нуклеации, b определяется эмпирически [12].

Видно, что с течением времени поверхность становится равной величине поверхности  $S_m$  растущей пленки. В этом случае кинетика роста пленки определяется диффузией ионов металла к поверхности электрода (участок I-t кривой после максимума). Подставляя выражение (3) в кинетическое уравнение, получим уравнение I-t кривой [12], которое можно записать в виде:

$$I(t) = \frac{zFD_0^{1/2}C_0^0}{\sqrt{\pi t}} \left(1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta}\right) \cdot \left(1 - e^{-bt^n}\right).$$
(4)

Условием формирования ультрадисперсного осадка является граничное условие

$$C_0(r,t)_{r=r_0} = 0.$$
 (5)

Условие (5) означает, что ионы металла непосредственно разряжаются на растущих зародышах с прямым встраиванием атомов металла в кристаллиты.

В случае необратимого процесса:

$$I(t) = zFk_1 C_0^0 S(t) \exp\left(b_1^2 t\right) \operatorname{erfc}\left(b_1 \sqrt{t}\right), \qquad (6)$$

где  $b_1 = \frac{k_1}{\sqrt{D_0}}$ ,  $k_1$  - гетерогенная константа скоро-

сти.

При больших  $t (b_1 \sqrt{t} \ge 5)$  уравнение (6) пе-

реходит в уравнение (4) и процесс контролируется диффузией.

Следует указать, что уравнения (4) и (6) не учитывают движение границы пленка-раствор. Это вполне оправданно, поскольку скорость роста пленки намного меньше скорости движения ионов [10], что дает возможность применять (4) и (6) для описания I-t кривых роста пленок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований была использована измерительная установка в составе импульсного потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 в комплекте с электронным самописцем «Графит-2» и трехэлектродной ячейки. Кривые I-t осаждения висмута изучались на стеклоуглеродном электроде диаметром 0,2 см. Осаждение висмута проводили на медную подложку ( $S = 1 \text{ см}^2$ ) из цитратного и тартратного растворов. Для получения тонкокристаллической структуры осадков выбирали малые плотности тока.

Импульсные *I-t* кривые восстановления висмута на стеклоуглеродном электроде имеют характерный вид (рис. 1). Форма таких кривых обсуждалась выше. На начальном участке *I-t* кривой происходит образование и рост зародышей, после достижения максимума процесс лимитируется диффузией ионов Bi (III). Время достижения максимума зависит от величины потенциала и при  $E_3 \le -0.6$  В время  $t_{max} \le 0.5$  с. Изменение формы кривой происходит в узком интервале потенциалов (0,06 В).



Рис. 1. Потенциостатические кривые осаждения висмута из цитратного раствора при различных значениях потенциала *E*,B: *1*-0,50; *2*-0,52; *3*-0,54; *4*-0,56; *5*-0,57; *6*-0,58; *7*-0,6; С<sub>Bi(III)</sub> =4·10<sup>-3</sup> М

Fig. 1. Potentiostatic curves for the bismuth deposition from citrate solution at different potentials *E*,V: *1*-0.50; *2*-0.52; *3*-0.54; *4*-0.56; *5*-0.57; *6*-0.58; *7*-0.6; C<sub>Bi(III)</sub> =4·10<sup>-3</sup> M

Вид *I-t* кривых существенно изменяется, если в раствор ввести поверхностно-активные добавки ПА-1, полученные на основе полиамина (рис. 2). Время образования зародышей заметно уменьшается и на кривых исчезает максимум.

Добавка ПА-1 приводит к образованию тонкодисперсного осадка, при этом качество осадка изменяется, и поверхность его становится блестящей. Аналогичные кривые наблюдаются и при электроосаждении висмута из тартратных растворов, пленки становятся более блестящими.

Для Ві и твердых растворов Ві-Си, Ві-Sb имеется возможность выращивания пленок с со-

вершенной кристаллической структурой, что обеспечивает высокие подвижности носителей заряда. При понижении температуры весьма заметно уменьшается сопротивление пленок висмута и его сплавов. Поэтому в пленках висмута в широком интервале температур проявляются квантовые размерные эффекты [13].



Рис. 2. Потенциостатические кривые осаждения висмута из цитратного раствора в присутствии ПА-1 при различных значениях потенциала *E*,B: *1*-0,82; *2*-0,88; *3*-0,96; *4*-1,04; *5*-1,10;  $C_{\text{Bi(III)}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \text{ pH 9,2}$ 

Fig. 2. Potentiostatic curves for the bismuth deposition from citrate solution in the presence of PA-1 at different potentials *E*,V: *1*-0.82; 2-0.88; 3-0.96; 4-1.04; 5-1.10;  $C_{Bi(III)} = 4 \cdot 10^{-3}$  M, pH 9.2

Известно, что кристаллическая структура пленок висмута, полученных напылением при высоких температурах [14] отличается упорядоченной структурой, особенно на подложках из слюды. Электролитические осадки висмута могут иметь текстуру, при этом ось текстуры  $C_3$  расположена не перпендикулярно поверхности, а под некоторым углом к ней. Как правило, ориентация пленки зависит от природы подложки. Широкие возможности в исследовании структуры пленок предоставляет применение метода атомносиловой микроскопии (ACM) [15].

Методом атомно-силовой микроскопии проведены исследования электролитически осажденного висмута на медную и стальную подложки на сканирующем зондовом микроскопе «NTEGRA AURA» компании NT-MDT в полуконтактном режиме. Использовались кантелевры с резонансной частотой 155 кHz, радиусом кривизны острия ≤10 нм и углом при его вершине 20°. Осаждение пленок висмута проводили в электролите: 0,25 M тартрата калия-натрия, 0,2 M сульфата калия, 0,01 M ПА-1 и 5·10<sup>-3</sup> M Bi(III); плотность тока 1 мА/см<sup>2</sup>; время осаждения 20 мин. Особое внимание уделялось подготовке поверхности подложек. Подложки, как правило, полировали до блеска и обезжиривали пропиловым спиртом. Толщина пленки не превышала 1 мкм. Для получения информации о структуре пленок был использован метод сканирующей АСМ. В процессе измерений регистрировали изображения топографии и изображения контрастов: изображение латеральных сил в контактном режиме сканирования и изображение сдвига фазы в динамическом режиме сканирования.

Топография поверхности пленок образуется неровностями подложки, агломерацией кластеров роста, размерами и формой самих кластеров. Изображения латеральных сил и фазового контраста позволяют отразить границы зерен и дают дополнительную информацию, на основании которой можно охарактеризовать структуру покрытий. Поэтому для представления результатов используются топография поверхности и топография в 3D изображении.

Результаты исследований поверхности и структуры пленок Ві на медной подложке представлены на рис. 3 и 4. На рис. 3 в форме 3 D наблюдаются фигуры роста высотой 80-120 нм. Покрытия обладают сглаженным рельефом, кристаллиты имеют округлую форму, что характерно для блестящих покрытий.



Рис. 3. Топография поверхности осадка висмута на медной подложке, в формате 3D (поле сканирования 2×2 мкм) Fig. 3. Topography of surface of bismuth deposit on the copper substrate, in a format 3D (scanning field of 2×2 µm)

Можно выделить кристаллиты, выросшие из кластеров различного размера (рис. 4). Минимальный размер сферического кристаллита 20 нм. Для получения частиц диаметром менее 20 нм необходимо уменьшить толщину пленки. Границы между зернами просматриваются четко. Регулирование параметров электролиза позволяет управлять размером зерен и нанокристаллической структурой. В случае стальной подложки фигуры роста представляют собой треугольники, выступающие на 20-40 нм над поверхностью и заполняющие всю поверхность пленки.



Рис. 4. Морфология поверхности осадка висмута на медной подложке (поле сканирования 2×2 мкм)

Fig. 4. Morphology of the surface of bismuth deposit on the copper substrate (scanning field of  $2\times 2 \ \mu m$ )

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Сергеев Г.Б. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 915-933; Sergeev G.B. // Uspekhi Khimii. 2001. V. 70. N 10. Р. 915-933 (in Russian).
- Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия. 2005. 192 с.;
   Andrievskiy R.A., Ragulya A.V. Nanostructural materials. M.: Akademiya. 2005. 192 р. (in Russian).
- 3. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2007. 376 с;

**Poole Ch.P., Owens F.J.** Introduction to nanotechnology. Wiley-Intersciens: John Wiley & Sons. Inc. Publication. 2003. 376 p.

 Алферов Ж.И., Асеев А.Л., Гапонов С.В., Коптев П.С., Панов В.И., Полторацкий Э.А., Сибельдин Н.Н., Сурис Р.А. // Микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3-13;

Кафедра неорганической и физической химии

Alferov Zh.I., Aseev A.L., Gaponov S.V., Koptev P.S., Panov V.I., Poltoratskiy E.A., Sibeldin N.N., Suris R.A. // Mikrosistemnaya tekhnika. 2003. N 8. P. 3-13 (in Russian).

- Асеев А.Л. // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 3. С. 2-11;
   Aseev A.L. // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. 2005. N 3. P. 2-11. (in Russian).
- Гусев А.И., Ремполь А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит. 2001. 224 с.; Gusev A.I., Rempol A.A. Nanocrystalline materials. M.: Fizmatlit. 2001. 224 p. (in Russian).
- Решетняк Е.Н., Стрелецкий В.Е. // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 2. С. 119-130; Reshetnyak E.N., Streletskiy V.E. // Voprosy atomnoiy nauki i tekhniki. 2008. N 2. Р. 119-130 (in Russian).
- Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 330-343;
   Petriy О.А., Tsirlina G.A. // Uspekhi Khimii. 2001. V. 70.
- N 4. P. 330-343 (in Russian). 9. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и
- химические покрытия. Л.: Химия. 1990. 288 с; Grilikhes S.Ya., Tikhonov K.I. Electrolytic and chemical coatings. L.: Khimiya. 1990. 288 p. (in Russian).
- Баканов В.И., Ларина Н.В. // Сб. Синтез и свойства химических соединений. Тюмень: ТюмГУ. 2007. С. 217-226;
   Bakanov V.I., Larina N.V. // Coll. Synthesis and properties of chemical compounds. Tyumen: TyumGU. 2007. P. 217-226 (in Russian).
- Баканов В.И., Ларина Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 6. С. 86-91;
   Bakanov V.I., Larina N.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 6. P. 86-91 (in Russian).
- Данилов А.И., Полукаров Ю.М. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 7. С. 1082-1103;
   Danilov A.I., Polukarov Yu.M. // Uspekhi Khimii. 1987. V. 56. N 7. P. 1082-1103 (in Russian).
- Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. М.: Атомиздат. 1979. 264 с.;
   Komnik Yu.F. Physiks of metal films. M.: Atomizdat. 1979. 264 p. (in Russian).
- Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 7. С. 1312-1316;
   Grabov V.M., Demidov E.V., Komarov V.A. // Phys. Solid State. 2008. V. 50. N 7. P. 1312-1316 (in Russian).
- Рыков А.С. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. СПб.: Наука. 2001. 52 с.;
   Rykov A.S. Scanning probe microscopy of semiconductor

**Rykov A.S.** Scanning probe microscopy of semiconductor materials and structures. SPb.: Nauka. 2001. 52 p. (in Russian).

#### А.Б. Шеин, И.Л. Ракитянская

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ MoSi<sub>2</sub> В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

(Пермский государственный университет) e-mail: ashein@psu.ru

В настоящей работе изложены результаты исследования анодного и катодного поведения дисилицида молибдена в сернокислом электролите. Установлено, что анодная стойкость MoSi<sub>2</sub> на 5-6 порядков величины тока выше, чем Мо, но она существенно снижается во фторидсодержащих растворах, что обусловлено разрушением защитного слоя SiO<sub>2</sub>.

Ключевые слова: молибден, силицид, анодное растворение, выделение водорода

В последние годы появляется все больше данных о перспективности использования интерметаллических и металлоподобных соединений в качестве новых полифункциональных электродных материалов, коррозионно- и износостойких покрытий [1-3]. Наиболее полно исследованы карбиды, нитриды и силициды металлов. Имеющиеся данные по силицидам, в основном, относятся к силицидам металлов триады железа [4,5], а также марганца [6,7]. Несомненный научнопрактический интерес представляют и другие силициды, в частности, силициды молибдена.

Диаграмма состояния системы Мо - Si предполагает существование в ней при 25°С следующих соединений: Mo<sub>3</sub>Si, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и MoSi<sub>2</sub> [8, 9]. Дисилицид молибдена известен с 1907 года, и с тех пор он используется в качестве антикоррозионного покрытия в условиях высоких температур. Активное развитие новых, микро- и нанотехнологий существенно расширило область его применения. Он используется в технологии изготовления диффузионных барьеров, в качестве защитного покрытия на интерметаллических соединениях, в кремниевых интегральных схемах, как покрытие на авиационных конструкциях. Такой широкий спектр применения дисилицида молибдена обусловлен стабильностью его свойств. Электрохимическое поведение дисилицида молибдена MoSi2 изучено слабо, но должно быть интересно тем, что в его состав входит довольно стойкий к электрохимическому растворению в кислой среде кремний, а также молибден, достаточно стойкий в кислых средах, но, в отличие от металлов триады железа, не стойкий в щелочных растворах.

Цель данной работы – сравнительная оценка электрохимического поведения дисилицида молибдена, а также ранее исследованных кремния [1] и молибдена [10] в кислых растворах.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил дисилицид молибдена MoSi<sub>2</sub>. Методики изготовления и подготовки электродов к исследованиям описаны panee [1-6].

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) получены с помощью потенциостата ПИ-50-1. Скорость поляризации v изменяли в диапазоне v = 1 - 50 мВ/с. Электролит – раствор 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, приготовленный из реактива квалификации "ос.ч." на бидистилляте. Значения потенциала Е в работе приведены к стандартной водородной шкале. Методика проведения электрохимических исследований описана в [2-6].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ диаграмм потенциал – pH для молибдена показывает, что молибден обладает очень узкой областью активного растворения, поскольку катионы молибдена и молибденила образуются только в очень кислых средах. Однако область его пассивации (по потенциалам) также довольно мала, и чем более щелочной является среда, тем шире становится область транспассивности, что ограничивает применение молибдена в сильнощелочных средах.

На потенциостатических поляризационных кривых для  $MoSi_2$  в сернокислых растворах (рис. 1) можно выделить область активного растворения, начиная от потенциала свободной коррозии  $E_{\text{кор}}$ , равного 0.28 В, до потенциала  $\approx$ 0.6 В. В этой области можно выделить два участка с точкой перегиба при  $E \approx 0.4$  В. Первый участок предположительно соответствует выходу молибдена из подрешетки силицида по реакции:

 $Mo + 2H_2O \rightarrow MoO_2 + 4H^+ + 4e.$ 

На втором участке, предположительно, протекают следующие процессы:

$$MoO_2 \rightarrow MoO_2^{2+} + 2e,$$
  
$$MoO_2 + 2H_2O - 2e \rightarrow MoO_4^{2-} + 4H^+.$$

Таким образом, молибден из дисилицида молибдена переходит в раствор. Концентрация кислоты оказывает слабое влияние на величину тока максимума активного растворения. При увеличении концентрации кислоты в растворе в 1000 раз, анодный ток увеличивается в два раза.

В этой же области потенциалов кремний находится в окисленном состоянии соответственно возможным реакциям:

 $Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e$ ,

 $Si + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4H^+ + 4e.$ 

Циклические вольтамперные кривые, снятые для MoSi<sub>2</sub> в 0.5М растворе серной кислоты при v = 5 мB/с (рис. 2) показывают, что при анодной развертке потенциала в условиях нестационарного процесса потенциал максимума анодного тока сдвигается на 0.32 В в положительную область. Форма поляризационной кривой и излом при  $E \approx 0.4$  В, однако, при этом сохраняются. При этом, анодные токи, регистрируемые в первом цикле при повышении анодной поляризации, оказываются на порядок выше, нежели на последующих циклах, а пик активного растворения практически исчезает уже во 2-м цикле, что свидетельствует о формировании защитного слоя на поверхности дисилицида молибдена, который, в дальнейшем, препятствует растворению соединения. Исходя из термодинамики возможных процессов, протекающих на MoSi<sub>2</sub> в данной среде, самым вероятным поверхностным соединением является SiO<sub>2</sub>.



Рис. 1. Анодные поляризационные кривые  $MoSi_2$  в растворах  $H_2SO_4$ , M: 1-5.0; 2-0.5; 3-0.05; 4-0.005 Fig. 1. Anodic polarization curves for  $MoSi_2$  in  $H_2SO_4$ , M: 1-5.0; 2-0.5; 3-0.05; 4-0.005

Как следует из диаграммы состояния системы Mo-Si-O при 25° C, химическое сродство кремния к кислороду гораздо выше, чем у молибдена. Следствием этого является тот факт, что кремний, содержащийся в Мо-Si сплавах, будет окисляться, в первую очередь, с образованием стойкого в кислой среде SiO<sub>2</sub>. Однако равновесное давление кислорода, необходимое для окисления молибдена и его сплавов до его высшего оксида, гораздо ниже, чем давление кислорода в стандартных условиях. Это значит, что окисление сплавов системы Mo-Si должно протекать полностью и завершиться образованием оксидной пленки, состоящей из MoO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. Конкретный состав оксидной пленки будет сильно зависеть от содержания кремния в сплаве. Если оно достаточное для того, чтобы образовать на поверхности сплошную пленку SiO<sub>2</sub>, то молибден останется запассивированным и не будет окисляться. В противном случае в состав оксидной пленки будут входить и различные оксиды молибдена.



Рис. 2. Циклические вольтамперограммы MoSi<sub>2</sub> в 0.5M
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, полученные при v = 5 мB/с. Номер у кривых обозначает № цикла
Fig. 2. Cyclic voltammograms of MoSi<sub>2</sub> in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at v = 5 мV/s. Number near curves shows N of cycle

Авторами [11,12] исследовано анодное поведение MoSi<sub>2</sub> в 3% растворе NaCl. Показано, что решающее значение в пассивации поверхности образцов играет формирование защитной стеклообразной пленки SiO<sub>2</sub>, образование которой зависит как от термодинамических и кинетических факторов, так и от кристаллической структуры дисилицида. Стационарный режим окисления MoSi<sub>2</sub> с образованием пленки SiO<sub>2</sub> сопровождается одновременным образованием слоя низшего силицида. Электрохимическое окисление MoSi<sub>2</sub> начинается стадией частичного растворения дисилицида и образования субоксида молибдена, о чем свидетельствует соотношение атомных концентраций Мо : О = 3 : 1 в глубоких слоях пленки оксида согласно данным Оже-спектроскопии.

Автором [11] предложена физическая модель процесса роста оксидной нанопленки в нейтральной среде: на поверхности зерен  $MoSi_2$  происходит рост слоя матрицы  $SiO_2$ , сквозь который ионы  $O^{2-}$ , ускоренные электрическим полем анода, диффундируют к поверхности раздела дисилицид / кремнезем. Эти ионы образуются из молекул воды в прианодном слое электролита. Тем временем атомы молибдена диффундируют к так называемым «молибденовым каналам» – островкам  $MoO_3$ , сквозь которые происходит диффузия молибдена в электролит. Когда атом молибдена входит в кристаллит  $MoO_3$ , молибдат-ион  $MoO_4^{2-}$ , растворяется со стороны электролита. Таким образом, слой  $SiO_2$  покрывает всю поверхность зерен  $MoSi_2$ , кроме вкраплений  $MoO_3$ .

В сернокислом растворе в исследованном диапазоне pH и значениях Е образование смешанного оксида представляется маловероятным, особенно при такой высокой концентрации кремния, как в MoSi<sub>2</sub>. Образование поверхностной пленки SiO<sub>2</sub> делает дисилицид молибдена чрезвычайно стойким в сернокислом электролите. Значения анодных токов в области потенциалов активного растворения и пассивности для MoSi<sub>2</sub> на 3-6 порядков величины тока ниже, чем для чистого Mo.

Одним из доказательств того, что высокая анодная стойкость дисилицида молибдена в сернокислом электролите обусловлена барьерными свойствами SiO<sub>2</sub>, могут служить результаты исследования анодного растворения MoSi<sub>2</sub> во фторид-содержащем сернокислом растворе. Известно, что фтористоводородная кислота и ее соли растворяют кремний и диоксид кремния с образованием ионов SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, при этом фторид-ионы практически не изменяют кинетику анодного процесса для большинства металлов [5] в области потенциалов активного растворения, иногда способствуя лишь их депассивации.



Рис. 3. Анодные поляризационные кривые  $MoSi_2 = 0.5M$  $H_2SO_4 + xM$  NaF: I - x = 0; 2 - x = 0.01; 3 - x = 0.1Fig.3. Anodic polarization curves for  $MoSi_2$  in  $H_2SO_4 + xM$  NaF: I - x = 0; 2 - x = 0.01; 3 - x = 0.1



Рис. 4. Циклические вольтамперограммы  $MoSi_2$  в 0.5M  $H_2SO_4$  + 0.01M NaF Fig. 4. Cyclic voltammograms of  $MoSi_2$  in 0.5M  $H_2SO_4$  + 0.01M NaF

На рис. 3, 4 приведены потенциостатические поляризационные кривые и циклические вольтамперограммы для  $MoSi_2$  в 0.5M  $H_2SO_4$  + 0.01M NaF и 0.5M  $H_2SO_4$ +0.1M NaF. Видно, что во фторидных растворах анодные токи для  $MoSi_2$ имеют значительно более высокие значения, увеличение их происходит в последовательности: 0.5M  $H_2SO_4 \rightarrow 0.5M H_2SO_4$ +0.01M NaF  $\rightarrow 0.5M$  $H_2SO_4$ +0.1M NaF (рис. 3).

При ЦВА-исследованиях (рис. 4) в первом цикле наблюдается явно выраженный пик активного растворения, приблизительно при потенциале 0.95 В. Во втором и последующих циклах при повышении анодной поляризации ток пика снижается, но в отличие от бесфторидных растворов пик не исчезает и в 10-м цикле. При этом величина плотности тока пика перестает заметно изменяться после второго цикла. Это говорит о том, что поверхность образца продолжает растворяться, но так как в эксперименте была захвачена область пассивности, не весь диоксид кремния успевает раствориться, чем и объясняется снижение тока пика.

В целом, анодные токи на поляризационной кривой для дисилицида молибдена выше, чем в аналогичных условиях для ранее изученного кремния [1]. Это можно объяснить следующим образом. Пассивная пленка SiO<sub>2</sub>, присутствующая на дисилициде молибдена растворяется в присутствии фторид-ионов, вследствие чего начинает переходить в раствор молибден, так как он достаточно активен в растворе серной кислоты.

Ток пика активного растворения MoSi<sub>2</sub> возрастает с увеличением концентрации фторидионов (рис. 5).



Рис. 5. Зависимость плотности анодного тока от концентрации NaF для  $MoSi_2$  в 0.5M  $H_2SO_4$  при E = 0.5 B Fig. 5. Dependence of anodic current density on concentration of

NaF for MoSi<sub>2</sub> in 0.5M  $H_2SO_4$  at E = 0.5 B

Таким образом, очевидно в кислых средах происходит селективная ионизация металла из подрешетки в силициде с окислением кремния, остающегося в поверхностном слое. В последующем процесс контролируется диффузией металла в объеме силицида и окисленного металла в поверхностном слое, состоящем из гидратированного SiO<sub>2</sub>. С увеличением содержания кремния в силициде вклад диффузионных процессов, повидимому, будет расти, что связано с образованием более плотных и компактных поверхностных пленок SiO<sub>2</sub>. Следует отметить, что данный механизм, очевидно, является общим для силицидов металлов [1].

Исследование катодного поведения MoSi<sub>2</sub> в сернокислых растворах было выполнено методом поляризационных кривых, результаты обработки которых приведены в таблице.

Таблица

Параметры катодного процесса для Мо и MoSi<sub>2</sub> в сернокислом электролите

 Table
 Cathodic process parameters for Mo and MoSi2

 in sulphuric acid solution

in supirir dela solution								
Элек- трод	$C_{H_2SO_4}$ , M	<i>b</i> <sub>к</sub> , В	<i>п</i> при <i>E</i> <sub>к</sub> = -0.35 В	<i>i</i> <sub>к</sub> , (А/см <sup>2</sup> ) при <i>E</i> <sub>к</sub> = −0.35 В				
Мо	0.5	0.088		5.20·10 <sup>-3</sup>				
	0.3	0.098	1 1 5	$2.80 \cdot 10^{-3}$				
	0.05	0.107	1.15	$0.34 \cdot 10^{-3}$				
	0.005	0.148		$0.15 \cdot 10^{-3}$				
MoSi <sub>2</sub>	0.5	0.066		$1.62 \cdot 10^{-3}$				
	0.3	0.069	1.25	$1.75 \cdot 10^{-3}$				
	0.05	0.077	1.23	$0.08 \cdot 10^{-3}$				
	0.005	0.095		$0.05 \cdot 10^{-3}$				

Явно выраженный тафелевский участок, соответствующий процессу выделения водорода для Мо лежит в области потенциалов от E = -0.26 В до E = -0.38 В и имеет наклон 0.088 В. Для MoSi<sub>2</sub> линейный участок несколько больше, лежит в области потенциалов от E = -0.23 В до E = -0.40 В, имеет наклон 0.069 В. Однако скорость реакции выделения водорода  $i_{\kappa}$  при потенциале E = -0.35 В на MoSi<sub>2</sub> в 3.2 раза меньше, чем на чистом металле  $(i_{\rm K} = 5.20 \cdot 10^{-3} \text{ µ} i_{\rm K} = 1.62 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \text{ соответственно}$ для Мо и MoSi<sub>2</sub>), что свидетельствует о том, что катодный процесс на металлоподобном соединении замедляется. Это может быть обусловлено тем, что даже после длительной предварительной катодной поляризации дисилицида возможно нахождение на поверхности не до конца удаленной оксидной пленки. Кроме того, поверхностная концентрация атомов Мо в дисилициде существенно ниже, чем в собственной фазе Мо.

Для определения механизма реакции выделения водорода необходимо также иметь данные по порядкам катодной реакции по ионам водорода  $n=(\partial \lg i_{\kappa}/\partial pH)_{E=const}$ .

На рис. 6 представлена зависимость lg  $i_{\kappa}$  – pH для Мо и MoSi<sub>2</sub> при E = -0.35 В в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Из полученных результатов следует, что порядок катодной реакции для Мо и MoSi<sub>2</sub> немно-го больше 1 и составляет 1.15 и 1.25 для Мо и MoSi<sub>2</sub> соответственно.



Рис. 6. Зависимость lgi<sub>k</sub>-pH для Mo (1) и MoSi<sub>2</sub> (2) в растворе  $H_2SO_4$  при E = -0.35 В

Fig. 6. Dependence of  $lgi_k$ -pH for Mo (1) and MoSi<sub>2</sub> (2) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at E = -0.35 B

Полученные значения порядков реакции ~ 1 и Тафелевы коэффициенты  $b_{\kappa} \sim 0.09 - 0.15$  В для Мо и  $b_{\kappa} \sim 0.07 - 0.10$  В для МоSi<sub>2</sub> находятся в согласии с выводами теории замедленного разряда. Выделение водорода на исследуемых электродах лимитируется стадией разряда ионов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, а удаление атомарного водорода может происходить как в соответствии с рекомбинационным механизмом, так и по реакции электрохимической десорбции. Отметим, что механизм замедленного

разряда ионов водорода характерен для материалов с прочной химической связью и низкой энергией адсорбции, которым и является дисилицид молибдена.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь.: Изд-во Пермского гос. унта. 2009. 269 с.;
   Shein A.B. Electrochemistry of silicides and germanides of transition metals. Perm.: Perm State University. 2009. 269 p.
- (in Russian).
   Шенн А.Б. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 403-413;
   Shein A.B. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. N 4. P. 479-488 (in Russian).
- Шеин А.Б., Ракитянская И.Л., Вилесов С.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 81-83;

Shein A.B., Rakityanskaya I.L., Vilesov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 81-83 (in Russian).

- Шеин А.Б., Канаева О.В. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 8. С. 1034-1037;
   Shein А.В., Kanaeva O.V. // Elektrokhimiya. 2000. V. 36. N 8. P. 1034-1037 (in Russian).
- Шеин А.Б., Иванова О.С., Минх Р.Н. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 1. С. 38-44;
   Shein A.B., Ivanova O.S., Minkh R.N. // Zashchita Metallov. 2008. V. 44. N 1. Р. 38-44 (in Russian).
   Шеин А.Б., Зубова Е.Н. // Электрохимия. 2004. Т. 40.
- 6. Шеин А.Б., Зубова Е.Н. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 222-227;

**Shein A.B., Zubova E.N.** // Elektrokhimiya. 2004. V. 40. N 2. P. 222-227 (in Russian).

Кафедра физической химии

 Шеин А.Б., Зубова Е.Н. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 3. С. 258-266;
 Shein А.В., Zubova E.N. // Zashchita Metallov. 2005.

V. 41. N 3. P. 258-266 (in Russian).

- 8. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. // Journal of Phase Equilibria. 1991. V. 12. N 4. P. 493-498.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 2000. Т. 3. Кн. 1. С. 449-452. State diagrams of double metal system. Handbook. Ed. N.P. Lyakishev. M.: Mashinostroenie. 2000. V. 3. Book 1. P. 449-452 (in Russian).
   Волгания О.Ю. Великическия И.Т. Шеми А.Б. // Сб.
- Патокина О.Ю., Ракитянская И.Л., Шеин А.Б. // Сб. статей VI Всероссийской научно-практ. конф. «Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении. Пенза: Приволжский Дом знаний. 2009. С. 53-57;

Patokina O.Yu., Rakityanskaya I.L., Shein A.B. // Paper coll. of VI All-Russian sci.-pract. Conf. "Protective and special coatings, surface treatment in machinery building and instrument engineering". Penza. Privolzhskiy Dom Znaniy. 2009. P. 53-57 (in Russian).

 Чиркин А.Д. Формирование оксидных нанослоев на поверхности MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub> и TiSi<sub>2</sub> при анодной поляризации. Дис.... к.х.н. Киев: Институт проблем материаловедения НАН Украины. 2009. 186 с.;

**Chirkin A.D.** Formation of oxide nano layers on the surface of MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub> and TiSi<sub>2</sub> at anodic polarization. Candidate dissertation for chemical science. Kiev. Inst. Problem Materialovedeniya NAN of Ukraine. 2009. 186 p.

 Чиркин А.Д., Лавренко В.А., Панасюк А.Д., Талаш В.Н. // Доклады НАН Украины. 2006. № 12. С. 96-101; Chyrkin A.D., Lavrenko V.F., Panasyuk A.D., Talash V.N. // Dokl. Akad. Nauk Ukraine. 2006. N 12. Р. 96-101

УДК 537.525

### А.И. Максимов\*, А.В. Хлюстова

## ВЛИЯНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА НСІ

(Ивановский государственный химико-технологический университет, \*Институт химии растворов РАН) e-mail: aim@isc-ras.ru

Получены данные воздействия тлеющего разряда атмосферного давления на структурные характеристики растворов на примере раствора HCl с pH 2.54. Показано, что изменения физико-химических характеристик раствора (электропроводности, вязкости) не связаны только с изменением температуры или кислотности раствора.

Ключевые слова: разряд, раствор, электропроводность, вязкость

Плазменно-растворные системы, представляющие собой комбинацию газового разряда с раствором электролита, образующим один или оба электрода, имеют большие перспективы практического применения для решения ряда экологических и технологических проблем [1-3]. Простейшим случаем плазменно-растворной системы является тлеющий разряд атмосферного давления с металлическим электродом в газовой фазе и раствором электролита в качестве катода. Положительные ионы из зоны плазмы ускоряются в области катодного падения потенциала, величина которого составляет около 500 В [1]. Нами показано, что очень узкую область катодного падения потенциала ионы проходят почти без соударений [4]. Это значит, что максимальная энергия ионов, попадающих на поверхность раствора, составляет сотни электронвольт, что на порядки величины больше энергии химических связей. Ионная бомбардировка поверхностного слоя раствора приводит к генерации химически активных частиц (Н, ОН, e<sub>solv</sub>), инициирующих окислительно-восстановительные реакции. Но химическая активация раствора не является единственным следствием ионной бомбардировки. Гидратированные ионы гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> с энергией 500 эВ проникают в раствор не более чем на 30 нм [5]. В этом тонком слое они не только вызывают диссоциацию и ионизацию молекул воды, но разрывают сетку водородных связей и выбивают молекулы воды и ионы растворенного вещества в газовую фазу. Последний процесс, известный в физике газового разряда как катодное распыление, может быть назван инициируемым ионной бомбардировкой неравновесным испарением раствора. Следствием этого процесса является возникновение в растворе циркулирующих потоков, приносящих в область катодного пятна раствор из объема [6]. Подвергнутый ионной бомбардировке раствор частично испаряется, а частично возвращается в объем. Если под действием ионной бомбардировки происходит нарушение сетки водородных связей, то вместе с потоком это нарушение будет распространяться в основной объем, меняя структурные характеристики раствора. Если это так, то такие изменения можно уловить, исследуя структурно чувствительные транспортные процессы в растворах электролитов, подвергнутых действию газового разряда.

Исследование инициируемого ионной бомбардировкой неравновесного испарения раствора демонстрирует влияние газового разряда на свойства раствора. Кинетику неравновесного испарения мы исследовали весовым методом на установке, схема которой подробно рассмотрена в работе [6]. При исследованиях разбавленных растворов электролитов весовой метод практически показывает скорость неравновесного испарения растворителя – воды. Измеряемая скорость убыли массы раствора позволяет найти поток испаряемых молекул воды и, разделив его на поток положительных ионов, бомбардирующих раствор определить коэффициент переноса молекул воды s — количество молекул воды, выбиваемых из раствора в газовую фазу в расчете на один падающий ион.

Коэффициенты неравновесного испарения воды, полученные в опытах с раствором HCl (pH 2,55), приведены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, при постоянном токе скорость испарения возрастает в процессе горения разряда. За десять минут горения разряда коэффициент неравновесного испарения увеличился почти в 6 раз. Его зависимость от времени можно аппроксимировать следующей формулой

$$s = 53 + 302, 5(1 - e^{-t/304}).$$

Так как нам известна величина катодного падения потенциала, среднее значение которого составляет около 500 В, зная коэффициент неравновесного испарения, несложно оценить затраты энергии разряда на (неравновесное) испарение одной молекулы воды. Действительно, максимальная энергия, которой обладает ион, достигший поверхности раствора, равна 500 эВ. На один падающий ион приходится *s* испарившихся молекуль воды. Следовательно, на испарение одной молекулы тратится энергия L=500/s зВ. Результаты таких оценок приведены также на рис. 1.





испарения воды при температуре 40 °C Fig. 1. Non-equilibrium evaporation coefficients of solvent in HCl-glow discharge system. pH 1, current is 70 mA. (1)-energy consumption on the one water molecule transfer during glow discharge burning (2). Direct line is value of thermodynamic heat of water evaporation at 40 °C

Результатам, представленным на рис. 1, может быть дано следующее объяснение. Разрушение сетки водородных связей, вызываемое ионной бомбардировкой раствора, приводит к постепенному уменьшению энергии, требуемой для отрыва молекул воды и перевода их в газовую фазу. Однако эти нарушения сетки водородных связей в объеме раствора релаксируют, стремясь к прежнему или новому равновесному состоянию. Спустя примерно 300 с (время релаксации) скорость релаксации сетки водородных связей сравнивается со скоростью их разрушения ионной бомбардировкой. Наступает стационарное состояние, коэффициент неравновесного испарения перестает изменяться.

Из приведенных данных следует, что если релаксация свойств раствора происходит с его переходом в исходное состояние, исследовать влияние газоразрядной обработки на такие свойства раствора, как вязкость и электропроводность, сложно. Сложность экспериментального доказательства такого влияния, прежде всего, заключается в том, что эти характеристики растворов являются функциями температуры, а в ходе газоразрядной обработки температура раствора повышается. Добиться качественного термостатирования раствора в ячейке, содержащей плазму, практически не удается, а при охлаждении обработанного раствора можно не найти изменений параметров растворов, связанных с их структурой ввиду того, что инициированные разрядом изменения сами релаксируют за сравнительно короткое время. Таким образом, целесообразно находить другие пути регистрации влияния газового разряда на указанные характеристики растворов.

При действии тлеющего разряда в воздухе на растворы электролитов одновременно с электропроводностью раствора меняется и его кислотность, раствор подкисляется. Изменение кислотности означает изменение концентрации носителей зарядов – ионов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>. Если при газоразрядном воздействии подвижность ионов не меняется (структурные характеристики раствора сохраняются), то расчет электропроводности раствора, учитывающий изменение его кислотности, должен дать результат, совпадающий с измерениями. Большие расхождения между этими величинами можно рассматривать как свидетельство структурных изменений. Результаты таких измерений и расчетов показаны на рис. 2. Они показывают, что в случае растворов кислот такие структурные изменения фиксируются.

После выключения разряда в остывающем растворе проводятся многократно повторяемые измерения его свойств с одновременным контролем температуры раствора. Если единственным эффектом действия разряда является повышение температуры раствора, то в процессе релаксации все свойства раствора должны стремиться к исходным, также как и после обычного нагрева без включения разряда. Ответ на поставленный вопрос должно дать асимптотическое поведение релаксационных кривых.



Рис. 2. Сопоставление расчетной (1) и экспериментальной (2) электропроводностей раствора HCl в процессе горения тлеющего разряда

Fig. 2. Comparison of calculated (1) and experimental (2) conductivity of HCl solution during burning the glow discharge

В таблице представлены данные времен истечения раствора в капиллярном вискозиметре, характеризующие вязкость раствора, в зависимости от времени газоразрядной обработки. Нагрев раствора без воздействия газового разряда характеризуется возвращением времени истечения практически к исходному значению. В то же время после газоразрядной обработки такого возвращения может не наблюдаться. Эффект зависит от времени действия газового разряда.

Таблица

## Влияние времени обработки на времена истечения раствора HCl

 
 Table 1. The influence of gas discharge time treatment on the time of HCl solution outflow

Время обработки, мин	Время истечения, с
0 (необработанный раствор)	106.52
5	103.2
10	101.9
15	104.8
20	108.4
25	111.35
нагрев	106.0

Иным оказалось поведение электропроводности раствора как после газоразрядного воздействия, так и после обычного нагрева. Соответствующие данные приведены на рис. З. Известно, что электропроводность большинства электролитов при повышении температуры на 1°С возрастает приблизительно на 2%. Так как в наших экспериментах под действием разряда температура раствора повышалась на 15-20°С, можно было ожидать роста электропроводности на 30-40% с последующей релаксацией к исходному значению после выключения разряда. Однако, раствор HCl ведет себя иначе. После газоразрядной обработки, также как и после нагрева (приблизительно до той же температуры) электропроводность раствора уменьшилась приблизительно на 10%, причем уменьшение было больше при простом нагреве.



Рис. 3. Релаксация электропроводности раствора HCI: *I* – исходное значение электропроводности; *2* – изменение электропроводности после нагрева без действия газового разряда; *3* – результат действия газового разряда

Fig. 3. The relaxation of solution electroconductivity: 1 – initial value; 2 – after heating, no discharge action; 3 – after glow discharge action



Рис. 4. Релаксация электропроводности раствора HCl после газоразрядной обработки. Стрелкой указано направление процесса релаксации: AB – температурная релаксация, BC – релаксация электропроводности при постоянной температуре Fig. 4. The relaxation of HCl solution conductivity after the gas discharge treatment. The arrow shows the direction of the relaxation process: AB – temperature relaxation, BC – relaxation of conductivity at T=const

После прекращения воздействия (как газоразрядного, так и теплового) происходит длительный монотонный рост электропроводности, которая достигает значений, значительно превышающих исходное. В случае нагрева исходное значение электропроводности все же устанавливается приблизительно через двое суток. Для раствора, обработанного разрядом, возвращения к исходному состоянию не наблюдалось.

На рис. 4 представлена кривая температурной релаксации электропроводности. Отчетливо видно 2 участка: участок АВ – температурная релаксация и участок ВС – структурные изменения при постоянной температуре.

Таким образом, действие тлеющего разряда атмосферного давления приводит к структурным изменениям в растворе, которые не связаны с изменением температуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумплазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 498 с.; Киtepov A.M., Zakharov A.G., Maxomov A.I. Vacuumplasma and plasma-solution modification of polymeric materials. М.: Nauka. 2004. 498 р. (in Russian).
- Титова Ю.В., Стокозенко В.Г., Конычева М.В., Максимов А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 110-113;
   Titova Yu.V., Stokozenko V.G., Konycheva M.V., Maximov A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 110-113 (in Russian).
- Максимов А.И., Хлюстова А.В., Субботкина И.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 9. С. 160; Maximov A.I., Khlyustova A.V., Subbotkina I.N. // Izv.

Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 9. P. 160 (in Russian).

- Максимов А.И., Хлюстова А.В. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 43. № 6. С. 562-565;
   Maximov A.I., Khlyustova A.V. // Khimiya Vysokikh Energiy. 2008. V. 43. N 6. P. 562-565 (in Russian).
- Полак Л.С., Кабакчи М.С., Кузьмин Н.Г. Химия высоких энергий. М.: Энергоатомиздат. 1988. С. 410; Polak L.S., Kabakchi M.S., Kuzmin N.G. // Khimiya Vysokikh Energiy. M.: Energoatomizdat. 1988. P. 410 (in Russian).
- Maximov A.I., Khlyustova A.V., Kuz'micheva L.A., Titova Yu.V., Dydykin M.G. // Mendeleev Communication. 2007. N 5. P. 294-295.

## М.И. Абдуллин\*, А.Б. Глазырин\*, О.С. Куковинец\*, А.А. Басыров\*, Р.Р. Муслухов\*\* ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

(\*Башкирский государственный университет, \*\*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН) e-mail: glaab@mail.ru

Обсуждены результаты химической модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена под действием реагентов различной химической природы. На основании анализа литературных данных и результатов собственных исследований проведена оценка влияния природы реагента на реакционную способность двойных >C=C< связей в макромолекулах 1,2-полибутадиена при его химической модификации и строение модифицированных полимерных продуктов.

Ключевые слова: синдиотактический 1,2-полибутадиен, химическая модификация, степень функционализации, полимерные продукты

Химическая модификация является важным направлением получения новых полимерных продуктов. В результате полимераналогичных превращений, осуществляемых путем введения в состав макромолекул функциональных групп различной химической природы, полимер приобретает новые свойства, что существенно расширяет области его применения [1]. Интересным объектом для химической модификации макромолекул является синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ), получаемый стереоспецифической полимеризацией бутадиена в растворе на комплексных катализаторах [2-5].

В отличие от 1,4-полибутадиенов и 1,2-полибутадиенов атактического строения, являющихся эластомерами, 1,2-СПБ проявляет свойства термоэластопласта, сочетая эластичность вулканизованных каучуков со способностью переходить в вязкотекучее состояние при повышенных температурах и перерабатываться подобно термопластичным полимерам [6-8].

Наличие в боковых цепях 1,2-СПБ винильных звеньев предопределяет возможность вовлечения этого полимера в разнообразные химические реакции, приводящие к образованию новых полимерных продуктов с физико-химическими свойствами, отличающимися от свойств исходного полимера. Синдиотактическая конфигурация винильных звеньев в полимерной цепи создает возможность синтеза модификатов с регулярным расположением функциональных групп в макромолекулах, что позволяет получать полимерные продукты с существенно измененными свойствами по сравнению со свойствами полимеров атактического строения.

В отличие от 1,4-полибутадиенов химическая модификация 1,2-полибутадиенов изучена недостаточно, хотя имеются некоторые сведения [9-12], касающиеся этого вопроса. В этой связи изучение полимераналогичных превращений 1,2-СПБ представляется интересной задачей, тем более что в настоящее время химическая индустрия начинает осваивать производство 1,2-полибутадиенов.

Особенностью строения макромолекул производимого в настоящее время 1,2-СПБ, согласно данным спектроскопии ЯМР<sup>13</sup>С, является наличие в их составе наряду с последовательностями звеньев 1,2-полимеризации бутадиена-1,3 статистически распределенных *цис-* и *транс*звеньев 1,4-полимеризации диена [13, 14]. Общее содержание 1,4-звеньев, рассчитанное из углеродного спектра 1,2-СПБ, составляет 10-16%. Согласно спектральным характеристикам строение макромолекул такого 1,2-СПБ можно представить в следующем виде:

1

Таким образом, по химическому строению 1,2-СПБ можно рассматривать как сополимерный продукт, содержащий в своем составе упорядоченно расположенные звенья 1,2- и статистически распределенные между ними звенья 1,4-полимеризации бутадиена-1,3.

Характеристика образцов синдиотактического 1,2-полибутадиена, которые были использованы при проведении полимераналогичных превращений, представленных в настоящей работе, приведена в табл. 1.

Учитывая особенности микроструктуры 1,2-СПБ и наличие в составе макромолекул полидиена >C=C< связей различного типа можно ожидать, что на химические реакции двойных связей полимера будут оказывать влияние как электронное состояние последних, так и стерические факторы.

Table 1. Parameter of sindiotactic 1,2 polybutadiene							
Наименование показателей	СПБ-1	СПБ-2	СПБ-3				
Содержание 1,2-звеньев, %	85,6	85,5	88,6				
Молекулярная масса:							
$M_{\rm w} \cdot 10^{-3}$	115	117	128				
$M_n \cdot 10^{-3}$	57,3	52,6	71,6				
M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	2,01	2,22	1,79				
Степень кристалличности, %	14	18	22				
Синдиотактичность, %	40	53	60				

Таблица 1 Характеристика синдиотактического 1,2-полибутадиена Table 1 Parameter of sindiotactic 1 2 polybutadiene

В рамках настоящей работы рассмотрено взаимодействие 1,2-СПБ с реагентами различной химической природы: озоном, перекисными соединениями, галогенами, дихлоркарбеном, ароматическими аминами и малеиновым ангидридом. На основании анализа литературных данных и результатов собственных исследований проведена оценка влияния природы реагента на реакционную способность двойных >C=C< связей в макромолекулах 1,2-СПБ при его химической модификации.

Озонирование. Влияние индуктивного эффекта алкильных заместителей при двойной углерод-углеродной связи на реакционную способность 1,2- и 1,4-связей полидиена наиболее ярко проявляется при взаимодействии 1,2-СПБ с озоном. Атаке озоном в первую очередь подвергаболее электрононасыщенная внутренняя ется двойная связь полимерной цепи, что сопровождается разрывом >C=C< связей основной цепи макромолекул. Об этом свидетельствует снижение характеристической вязкости и молекулярной массы полимера, наблюдаемое на начальной стадии процесса (степень озонирования α<15%) (рис.1) [14-17]. Озон является высокореакционноспособным электрофильным агентом, поэтому по мере расходования двойных связей в основной цепи происходит расщепление винильных групп.

В зависимости от химической природы реагента, используемого для разложения продуктов озонолиза 1,2-СПБ – диметилсульфид или алюмогидрид лития, образуются полимерные продукты, содержащие альдегидные или гидроксильные группы (схема 1) [14-17]:

Scheme 1

$$\begin{array}{c} - \begin{bmatrix} CH_2 & -CH_1 \end{bmatrix}_n CH_2 & -CH_2 OH \\ R_1 & \hline \\ R_1 & \hline \\ R_1 & CH_2 & CH_2 \\ R_1 & CH_2 & CH_2 \\ R_2 & CH_2 & CH_2 \\ CXEMA & 1 \\ \end{array} \right) \xrightarrow{I. O_3 / G3\pi}_{2. (CH_3)_2 S} - \begin{bmatrix} CH_2 & -CH_1 \\ -CH_2 \\ CH_2 & -CH_2 \\ CH_2 & CH_2 \\ CH_2 &$$



Рис. 1. Зависимость среднечисловой молекулярной массы M<sub>n</sub> полимерных продуктов от степени озонирования (α) 1,2-СПБ (растворитель - хлороформ, 25 °С)

Fig. 1. Dependence of number-average molecular weight  $M_n$  of polymeric products on ozonation degree ( $\alpha$ ) of 1,2-SPB in chloro-form at 25 °C

Структура полученных соединений доказана с привлечением ИК- и ЯМР-спектроскопии [14]. Так, в спектрах ЯМР<sup>13</sup>С С-атомы, связанные с альдегидными или гидроксильными группами, дают характерные сигналы в области 201,0-201,5 и 56,0-65,5 м.д., соответственно, что позволяет провести точную идентификацию модифицированных полимерных продуктов:



В зависимости от степени озонирования данным методом могут быть получены полимерные продукты с различной молекулярной массой и содержанием гидроки- или карбонильных групп.

Эпоксидирование. Влияние электронных и стерических факторов проявляется в реакции

эпоксидирования 1,2-СПБ, которая протекает при действии на полидиен различных надкислот (надмуравьиной, надуксусной, *мета*-хлорнадбензойной) [18-24] или гидропероксида *трет*-бутила [18-21]. В зависимости от природы эпоксидирующего агента и условий проведения реакции могут быть получены полимерные продукты различного состава и степени функционализации (табл. 2).

Установлено, что при взаимодействии 1,2-СПБ с надуксусной кислотой, получаемой in situ действием концентрированного раствора гидропероксида на уксусную кислоту, эпоксидированию подвергаются, главным образом, двойные >C=C< связи макромолекул полидиена в 1,4- звеньях полимеризации [18,19] (схема 2).

Таблица 2

Влияние природы эпоксидирующего агента на степень функционализации 1,2-полибутадиена *Table 2*. The influence of epoxydazing agent nature on functionalization degree of 1,2-polybutadiene

Содер	жание		Степень	
звеньев в		Эпоксидирующий	эпоксиди-	Литера-
1,2-ПБ, %		агент	рования,	тура
1,2	1,4		%	
81,0	19,0	HCOOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10-22	[9,22,23]
86,0	14,0	CH <sub>3</sub> COOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,5	[24]
76,0	24,0	Мета-хлор- надбензойная ки- слота	90,0	[23]
86,0	14,0	$C_2H_5COOH + H_2O_2$	21,1	[22]
86,0	14,0	$C_2H_4OHCOOH + H_2O_2$	21,0	[22]

Напротив, в реакции эпоксидирования 1,2-СПБ действием на полимер гидроперекиси *трет*бутила в присутствии Мо(СО)<sub>6</sub> химическим превращениям с образованием оксирановых групп подвергаются в основном двойные связи в 1,2звеньях макромолекул [18,19] (схема 3).



Направление протекания реакции оценивали методом ЯМР-спектроскопии по значению химических сдвигов и мультиплетности сигналов С-атомов оксирановых групп, входящих в состав основной цепи или боковых звеньев модифицированных макромолекул:



Наличие кросс-пиков в спектрах COSY C-H указанных сигналов, наряду с сигналами в области 2,6-3,0 м.д. в протонных спектрах, является дополнительным свидетельством вовлечения винильных групп 1,2-СПБ в реакцию эпоксидирования [18, 19].

Полученные результаты свидетельствуют, что при эпоксидировании 1.2-СПБ надкислотами направление реакции эпоксидирования контролируется электронными факторами, тогда как при действии объемного каталитического комплекса [t-BuOOH – Mo(CO)<sub>6</sub>] основным становится стерический контроль при подходе реагентов к двойной связи полимера. Таким образом, изменяя природу эпоксидирующего агента, можно получать модифицированные полимерные продукты, содержащие оксирановые группы в основной цепи или в боковых звеньях макромолекул.

Гидрохлорирование. В реакциях присоединения галогенов и галогенводородов к двойной >C=C< связи 1,2-полидиена, протекающих в соответствующих условиях по механизму электрофильного присоединения, достигаемая степень

> функционализации полимера в значительной степени определяется реакционной способностью электрофильного агента. Относительно низкая степень гидрохлорирования полидиена

(10-20%), наблюдаемая при взаимодействии HCl с 1,2-СПБ, по-видимому, обусловлена недостаточной реакционной способностью хлороводорода в реакции электрофильного присоединения по двойной связи [13,25] (схема 4):



Подтверждением этому является интенсификация процесса при гидрохлорировании полидиена в присутствии AlCl<sub>3</sub>. Склонность AlCl<sub>3</sub> к комплексообразованию способствует при взаимодействии его с HCl образованию более жесткого электрофила H<sup>+</sup>[AlCl<sub>4</sub>]. Это, в свою очередь, приводит к увеличению скорости реакции гидрохлорирования и образованию полимерного продукта с более высокой степенью функционализации – до ~ 70%.

Методом ЯМР<sup>13</sup>С-спектроскопии установлено наличие в составе макромолекул гидрохлорированного 1,2-СПБ следующих типов звеньев [25]:





Для гидрохлорированного 1,2-СПБ со степенью функционализации 28% содержание звеньев составляет приблизительно (%): a - 45; b - 40; c - 15 от общего числа гидрохлорированных звеньев [25]. Это свидетельствует в пользу того, что более активной в реакции гидрохлорирования является двойная >C=C< связь в 1,4-звеньях полидиена. При гидрохлорировании двойных связей в боковой цепи присоединение атома хлора контролируется образованием на промежуточной стадии наиболее устойчивого карбкатиона, что приводит к структуре **b**.

Галоидирование. Экспериментальные результаты, полученные при изучении галоидирования 1,2-СПБ, свидетельствуют, что более эффективные, чем HCl, электрофильные агенты, такие как хлор и бром, легко присоединяются к двойным углерод-углеродным связям как в боковых звеньях макромолекул, так и в основной цепи полимера [13, 26-28] (схема 5).

Получены хлорпроизводные 1,2-СПБ с содержанием хлора до 56 мас.%, что соответствует степени функционализации макромолекул *а* ~99% и бромпроизводные 1,2-СПБ, содержащие до 70 мас.% брома (α ~94%). Несколько меньшая по сравнению с хлорированием степень галоидирования 1,2-СПБ при бромировании может быть обусловлена стерическими затруднениями, возникающими при введении в состав макромолекул полидиена более объемных заместителей – атомов брома.



Согласно данным спектроскопии ЯМР<sup>13</sup>С основными продуктами хлорирования 1,2-СПБ являются полимерные молекулы с дихлорсодержащими структурными фрагментами *d* и *e* со статистическим их распределением в макроцепи [13]:



Аналогичные структуры выявлены в составе макромолекул бромпроизводных 1,2-СПБ [28].

Дихлорциклопропанирование. Активным электрофильным агентом, способным взаимодействовать с двойными >C=C< связями полидиена, является дихлоркарбен. Согласно экспериментальным результатам [29], дихлорциклопропанирование 1,2-СПБ проходит эффективно при генерировании дихлоркарбена по методу Макоши [30-32] - реакцией хлороформа с водным раствором гидроксида щелочного металла в присутствии катализатора межфазового переноса, с последующим взаимодействием дихлоркарбена in situ с двойными связями полидиена (схема 6):


Результаты ЯМР<sup>13</sup>С-спектроскопии свидетельствуют о дихлорциклопропанировании двойных связей, как в основной полимерной цепи, так и в боковых звеньях макромолекул полидиена:



Изучение состава полимерного продукта со степенью функционализации 25% выявило наличие звеньев k и l (схема 6) в соотношении ~ 2:1 (мол.), хотя в исходном полимере соотношение 1,2- и 1,4-звеньев составляет ~ 6:1 (мол.). Это указывает на более высокую активность в реакции с дихлоркарбеном *цис- и транс-* двойных связей звеньев 1,4-полимеризации, что обусловлено их более высокой электронной плотностью, т.е. про-

цесс дихлорциклопропанирования 1,2-СПБ, как и галоидирование контролируется электронными факторами.

Получены

полимерные про-

дукты с содержанием хлора до 50,6 %, что соответствует степени функционализации 1,2-СПБ ~ 98%, т.е. в условиях эксперимента может быть достигнуто практически исчерпывающее дихлор-карбенирование ненасыщенных >C=C< связей полимерной цепи.

Наряду с электронными факторами на направление протекания реакции и степень функционализации 1,2-СПБ могут оказывать влияние и стерические факторы. Примерами стерического контроля, кроме рассмотренной выше реакции эпоксидирования 1,2-СПБ гидроперекисью *трет*бутила, являются реакции полидиена с ароматическими аминами и малеиновым ангидридом. Взаимодействие с ароматическими аминами. Стерические затруднения препятствуют взаимодействию двойных связей основной цепи макромолекул 1,2-СПБ с ароматическими аминами – анилином, N,N-диметиланилином и ацетанилидом. В реакцию с аминами, катализируемую Na[AlCl<sub>4</sub>], вступают винильные группы полимера с образованием соответствующих ариламинопроизводных 1,2-СПБ [14, 17, 29] (схема 7).

Величины химических сдвигов и мультиплетность сигналов в ЯМР-спектрах свидетельствуют о функционализации полимера по β-атому угле-





Введение в состав макромолекул 1,2-СПБ ариламиногрупп приводит к значительному увеличению молекулярной массы  $M_w$  полимера (рис. 2) и размера макромолекулярных клубков, характеризуемого параметром «среднеквадратичный радиус инерции ( $\overline{R^2}$ )<sup>1/2</sup>» [14, 17].



Полученные результаты свидетельствуют о протекании при модификации 1,2-СПБ межмолекулярных реакций взаимодействия модифицированных ароматическими аминами мономерных звеньев с винильными группами макромолекул полидиена с образованием разветвленных и линейных макромолекул [14]:





Рис. 2. Влияние природы ароматического амина на молекулярную массу (M<sub>w</sub>) полимера, модифицированного: 1- ацетанилидом; 2- N,N-диметиланилином; 3- анилином

Fig. 2. The influence of aromatic amine nature on molecular mass (M<sub>w</sub>) of polymer modified with: 1- acetylanilide; 2-N,N-dime-thylaniline; 3 - aniline

Введение объемных заместителей в состав макромолекул полидиена не позволяет в силу стерических затруднений («эффект соседа» [33,34]) получать полимерные продукты с высокой степенью функционализации: содержание ариламиногрупп в модифицированном полимере не превышает 8 мол. %.

Взаимодействие с малеиновым ангидридом. Термическим присоединением (180°С) малеинового ангидрида к 1,2-СПБ синтезированы полимерные продукты, содержащие ангидридные группы (схема 8) со статистическим их распределением в макромолекулярной цепи [29]:



Результаты ЯМР<sup>13</sup>-спектроскопии свидетельствуют, что присоединение малеинового ангидрида происходит как *ен*-реакция [35-37] по винильным связям полимера без раскрытия цикла, при этом двойная связь смещается к β-углеродному атому винильной связи:



Присоединения малеинового ангидрида к двойным >C=C< связям 1,4-звеньев макромолекул полидиена не происходит. Как и при синтезе ариламинопроизводных 1,2-СПБ это следует связывать со стерическими затруднениями, препятствующими взаимодействию объемных молекул малеинового ангидрида с внутренними двойными связями полимерной цепи. Установлено, что при модификации 1,2-СПБ малеиновым ангидридом (как и при введении ариламино-групп) проявляется так называемый «эффект соседа» [33] - введение в полимерную цепь объемных заместителей препятствует функционализации соседних звеньев полимера вследствие стерических затруднений. По этой причине содержание ангидридных групп в макромолекулах модифицированного полимера не превышает ~20 мол. %.

Таким образом, двойные >C=C< связи в 1,2- и 1,4-звеньях макромолекул 1,2-СПБ ввиду особенностей строения полидиена существенно различаются по реакционной способности: индуктивный эффект алкильных заместителей, приводящий к повышению электронной плотности внутренних двойных связей макромолекул, обусловливает их более высокую активность в рассмотренных реакциях с различными электрофильными агентами.

При взаимодействии 1,2-СПБ с сильными электрофилами, такими как озон, галогены, дихлоркарбен в реакцию вовлекаются как внутренние двойные связи, так и боковые винильные группы макромолекул полидиена. В результате образуются полимерные продукты с достаточно высокой степенью функционализации. В том случае, когда используемый для химической модификации реагент не проявляет достаточной активности (взаимодействие 1,2-СПБ с хлороводородом, надуксусной кислотой) процесс контролируется электронными факторами: модификации подвергаются преимущественно более активные двойные связи в 1,4-звеньях полимерной цепи, а образующиеся полимерные продукты характеризуются относительно невысокой степенью функционализации.

Реакции модификации полимера преимущественно по винильным группам макромолекул протекают, в основном, при возникновении стерических затруднений, связанных с образованием в ходе реакции объемного промежуточного комплекса или использованием реагентов, имеющих большие размеры молекул (реакции с ароматическими аминами, малеиновым ангидридом, t-BuOOH / Mo(CO)<sub>6</sub>). Подобные реакции контролируются стерическими факторами - преимущественное протекание реакции по боковым винильным группам макромолекул полимера обусловлено их большей доступностью атаке реагента. Однако в таких реакциях высокая степень функционализации 1,2-СПБ не может быть достигнута в силу стерических затруднений, возникающих в результате введения объемных заместителей в полимерную цепь («эффект соседа»).

Таким образом, двойные >C=C< связи 1,2-СПБ в силу особенностей строения макромолекулы полидиена существенно различаются по реакционной способности, что может быть использовано для целенаправленной химической модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена и получения полимерных продуктов на основе 1,2-СПБ с новыми свойствами. Варьируя природу модифицирующего агента, степень функционализации полимера и условия синтеза, на основе 1.2-СПБ можно получать разнообразные по функциональному назначению полимерные продукты с заданным комплексом свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кочнев А.М., Галибеев С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 3-10; Kochnev A.M., Galibeev S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 4. P. 3-10 (in Russian).
- Бырихина Н.Н., Аксенов В.И., Кузнецов Е.И. Патент РФ № 2177008. 2001;
   Вугікhina N.N., Aksenov V.I., Kuznetsov E.I. Patent of

RU N 2177008. 2001 (in Russian).

 Ермакова И.И., Дроздов Б.Д., Гаврилова Л.В., Шмелева Н.В. Патент РФ № 2072362 // РЖХим. 1998. № 12. С. 386 П;
 Егтакоvа I.I., Drozdov B.D., Gavrilova L.V., Shmeleva

**N.V.** Patent of RU № 2072362 // RZhHim. 1998. N 12. P. 386 II. (in Russian).

- 4. **Luo Steven.** Patent of US № 6284702 // РЖХим. 2002. N 21. 19У. 19П.
- 5. Wong Tang Hong, Cline James Heber. Patent of US № 5986026 // РЖХим. 2000. N 23. 19 С. 440 П.
- Obata Y., Tosaki Ch., Ikeyama M. // Polym. J. 1975. V. 7. N 2. P. 207-216
- Глазырин А.Б., Шелудченко А.В., Забористов В.Н., Абдуллин М.И. // Пласт. массы. 2005. № 8. С. 13-15; Glazyrin A.B., Sheludchenko A.V., Zaboristov V.N., Abdullin M.I. // Plast. massy. 2005. N 8. P. 13-15 (in Russian).

- Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Шелудченко А.В., Самойлов А.М., Забористов В.Н. // Журнал прикл. химии. 2007. Т. 80. № 11. С. 1913-1917;
   Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Sheludchenko A.V., Samoiylov A.M., Zaboristov V.N. // Zhurnal Prikl. Khimii. 2007. V. 80. N 11. P. 1913-1917 (in Russian).
- Xigao J. // Polymer Sci. 1990. Ser. C. V. 28. N 9. P. 285-288
   Эндо Масаюки, Йосинари Седзи, Харада Тохиро. Патент Японии № 5390735. 1980;
   Endo Masayuki, Josinari Sedzi, Kharada Tohiro. Patent of Jap. № 5390735. 1980
- Гусев Ю.К., Сигов О.В., Рукина О.А. Патент РФ № 2123015. 1998;
   Gusev Yu.K., Sigov O.V., Rukina O.A. Patent of RU
  - **Gusev Yu.K., Sigov O.V., Rukina O.A.** Patent of RU N 2123015. 1998(in Russian).
- Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. М.: Химия. 1979. 232 с.;
   Dontsov A.A., Lozovik G.Ya., Novitskaya S.P. Chlorinated polymers. М.: Khimiya. 1979. 232 p. (in Russian).
- Асфандияров Р.Н. Синтез и свойства галогенпроизводных 1,2-полибутадиенов. Дис. ... к.х.н. Уфа: Башкирский гос. ун-т. 2008. 135 с.;
   Asfandiyarov R.N. Synthesis and properties of halogenderivatives of 1,2-polybutadiene.Candidate dissertation for chemical science. Ufa: BSU. 2008. 135 p. (in Russian).
- 14. Каюмова М.А. Синтез и свойства кислород- и арилсодержащих производных синдиотактического 1,2-полибутадиена Дис. ... к.х.н. Уфа: Башкирский гос. ун-т. 2007;

**Kayumova M.A.** Synthesis and properties of oxygen and aryl-containing derivatives of sindiotactic 1,2-polybutadiene. Candidate dissertation for chemical science. Ufa: BSU. 2007. (in Russian).

15. Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Каюмова М.А., Сигаева Н.Н., Ионова И.А., Муслухов Р.Р., Забористов В.Н. // Высокомолек. соед. 2004. Сер. Б. Т. 46. № 10. С. 1774-1778;

Abdullin M.I., Kukovinets O.S., Kayumova M.A., Sigaeva N.N., Ionova I.A., Muslukhov R.R., Zaboristov V.N. // Vysokomolek. soed. 2004. Ser. B. V. 46. N 10. P. 1774-1778 (in Russian).

- Gainullina T.V., Kayumova M.A., Kukovinets O.S., Sigaeva N.N., Muslukhov R.R., Zaboristov V.N., Abdullin M.I. // Polymer Sci. 2005. Ser. B. V. 47. N 9-10. P. 248-252
- Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Каюмова М.А., Сигаева Н.Н., Муслухов Р.Р. // Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13. № 1. С. 29-30;
   Abdullin M.I., Kukovinets O.S., Kayumova M.A., Sigaeva N.N., Muslukhov R.R. // Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal. 2006. V. 13. N 1. Р. 29-30 (in Russian).
- Гайнуллина Т.В., Каюмова М.А., Куковинец О.С., Сигаева Н.Н., Муслухов Р.Р., Забористов В.Н., Абдуллин М.И. // Высокомолек. соед. 2005. Сер. Б. Т. 47. № 9. С. 1739-1744; Gaiynullina T.V., Kayumova M.A., Kukovinets O.S.,

Sigaeva N.N., Muslukhov R.R., Zaboristov V.N., Abdullin M.I. // Vysokomolek. soed. 2005. Ser. B. V. 47. N 9. P. 1739-1744 (in Russian).

 Абдуллин М.И., Гайнуллина Т.В., Куковинец О.С., Халимов А.Р., Сигаева Н.Н., Муслухов Р.Р., Каюмова М.А. // Журнал прикл. химии. 2006. Т. 79. № 8. С. 1320-1325; Abdullin M.I., Gaiynullina T.V., Kukovinets O.S.,

Khalimov A.R., Sigaeva N.N., Muslukhov R.R., Kayumova M.A. // Zhurnal Prikl. Khimii. 2006. V. 79. N 8. P. 1320-1325 (in Russian).

- Курмакова И.Н. // Высокомолек. соед. 1985. Т. 21. Б. № 12. С. 906-910;
   Кигтакоvа I.N. // Vysokomolek. soed. 1985. V. 21. В. N 12. Р. 906-910 (in Russian).
- Кошель П.А., Сапунов В.И., Туров Б.С., Попова В.В., Уставщиков Б.Ф. // Высокомолек. соед. 1980. Сер. А. Т. 22. № 11. С. 2411-2415; Koshel P.A., Sapunov V.I., Turov B.S., Popova V.V., Ustavshchikov B.F. // Vysokomolek. soed. 1980. Ser. A. V. 22. N 11. P. 2411-2415 (in Russian).
- 22. Hayashi O., Kurihara H., Matsumoto Y. Patent of US № 4528340. 1985.
- 23. Blackborow John R. Patent of US N 5034471. 1991.
- 24. Jacobi M.M., VigaA Alegre M.E., Schuster R.H. // Raw materials and application. 2002. N 3. P. 82 89
- 25. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н. // Высокомолек. соед. 2009. Сер. Б. Т. 51. № 8. С. 1567-1572;

**Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Asfandiyarov R.N.** // Vysokomolek. soed. 2009. Ser. B. V. 51. N 8. P. 1567-1572 (in Russian).

- 26. Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Akhmetova V.R., Zaboristov V.N. // Polymer Science. Ser. B. 2006. V. 48. N 4. P. 104-107
- Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н. // Журнал прикл. химии. 2007. № 10. С. 1699-1702;
   Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Asfandiyarov R.N. // Zhurnal Prikl. Khimii. 2007. N 10. Р. 1699-1702 (in Russian).
- 28. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Асфандияров Р.Н., Ахметова В.Р. // Пласт. массы. 2006. № 11. С. 20-22; Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Asfandiyarov R.N., Akhmetova V.R. // Plast. massy. 2006. N 11. P. 20-22 (in Russian).

- Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Куковинец О.С. // Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14. № 3(1) С. 1133-1140;
   Glazyrin A.B., Abdullin M.I., Kukovinets O.S. // Vestnik Bashkirskogo Universiteta. 2009. V. 14. N 3(1) P. 1133-
- 1140 (in Russian).
  30. Лишанский И.С, Щитохцев В.А., Виноградова Н.Д. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. С. 186; Lishanskiy I.S, Shchitokhtsev V.A., Vinogradova N.D. // Vysokomolek. soed. 1966. V. 8. P. 186 (in Russian).
- 31. Komorski R.A., Horhe S.E., Carman C.J. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 89-96
- 32. Nonetzny A., Biethan U. // Angew. makromol. Chem. 1978. Bd. 74. P. 61-79
- Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия. 1990. 152 с.;

**Fedtke M.** Chemical reactions of polymers. M.: Khimiya. 1990. 152 p. (in Russian).

- Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС. 2007. 367 с.;
   Kuleznev V.N., Shershnev V.A. Chemistry and Physics of Polymers. M.: KolosS. 2007. 367 p. (in Russian).
- Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Йменные реакции в органической химии. М.: Химия. 1976. 528 с.;
   Vatsuro K.V., Mishchenko G.L. Personal reactions in organic chemistry. М.: Khimiya. 1976. 528 p. (in Russian).
- Ланов К.О. Малеиновая кислота и малеиновый ангидрид. М.: Химия. 1985. 265 с.;
   Lanov K.O. Maleic acid and maleic anhydride. М.: Khimiya. 1985. 265 p. (in Russian).
- 37. Попович Т.Д., Гловати О.Л., Плиев Т.Н., Гордаш Ю.Т. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 5. С. 778-784;
   Popovich T.D., Glovati O.L., Pliev T.N., Gordash Yu.T. // Neftekhimiya. 1976. V. 16. N 5. P. 778-784 (in Russian).

УДК 541.64:542.954

# Р.М. Кумыков\*, А.А. Беев\*, А.К. Микитаев\*\*, <u>А.Л. Русанов</u>\*\*\* НОВЫЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭФИРФТАЛИМИДЫ НА ОСНОВЕ

**ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАЛЯ** (\*Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия им. В.М. Кокова,

\*\* Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, \*\*\* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)

e-mail: defend@mail.ru

Не описанные ранее хлорсодержащие полиимиды получены реакцией бис(эфирофталевых ангидридов) с ароматическими диаминами, содержащими дихлорэтиленовые группы. Изучено влияние вводимых дихлорэтиленовых, карбонильных и ацетиленовых группировок на растворимость, тепло-, термо- и огнестойкость, пленкообразующие свойства синтезированных полимеров.

Ключевые слова: полиэфирфталимид, полициклоконденсация, термостойкость, растворимость, деструкция

#### ВВЕДЕНИЕ

В исследованиях, проведенных в ряду полигетероариленов (ПГА), содержащих пятичленные имидные циклы в макромолекулярной цепи [1, 2], интенсивно изучаемых в связи с развитием современных технологий, основное место занимают полиэфирфталимиды (ПЭФИ), характеризующиеся высокими термическими и физикомеханическими свойствами [3-6]. Следует, однако, отметить, что известные ПЭФИ базируются на сравнительно дорогостоящем сырье. Существенным недостатком этих полимеров является их плохая перерабатываемость в изделия, связанная, с одной стороны, с их нерастворимостью в органических растворителях, а с другой - малыми "окнами" между температурами размягчения и начала деструкции. Наиболее эффективным применительно к синтезу плавких и растворимых ПГА представляется введение объемистых заместитетелей [7-9], а также "шарнирных" мостиковых фрагментов. Типичными "шарнирными" мостиковыми группами являются простые эфирные и дихлорэтиленовые группировки [10-12]. В рамках данного исследования была предпринята попытка создания ПГА, в частности ПЭФИ за счет использования в качестве исходных соединений бис-(эфирофталевых ангидридов 1,1- дихлор-2,2-бис-[4(о-дикарбоксифенокси)фенил]этилена, 4,4'-бис-(о-дикарбоксифенокси)бензофенона и 4,4'-бис(одикарбоксифенокси)дифенилацетилена, а также диаминов – 1,1-дихлор-2,2-бис(п-аминофенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-бис(п-аминофеноксифенил)этилена, содержащих вышеперечисленные группировки

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров. Диангидриды 1,1-дихлор-2,2-бис[4(о-дикарбоксифенокси)фенил]этилена (Т<sub>пл</sub> 101-102°С), 4,4'-бис(о-дикарбоксифенокси)бензофенона (Т<sub>пл</sub> 228-230°С) и 4,4'-бис(о-дикарбоксифенокси)дифенилацетилена (Т<sub>пл</sub> 217-218°С) были получены согласно работам [13-15]. Продукты были очищены перекристаллизацией из смеси диметилсульфоксид : толуол.

1,1-Дихлор-2,2-бис[4(*n*-аминофенил)]этилен был получен в результате постадийного процесса, отдельные стадии которого представлены в работах [16 -19]. Целевой продукт был перекристаллизован из этанола с водой; Т<sub>пл.</sub> 140-142 °С.

1,1-Дихлор-2,2-*бис*[4(*n*-аминофенокси)фенил]этилен был получен в результате постадийного процесса, отдельные стадии которого представлены в работе [20]. Т<sub>пл.</sub> 132,5-133,5°С.

Синтез полимеров. Синтез полимеров осуществлен в результате постадийного процесса, включающего: низкотемпературное ( $20\pm2$ ) взаимодействие диангидридов с диаминами в среде N-метил-2-пирролидона (N-MII) в течение 4-6 ч при суммарной концентрации мономеров – 15 вес %, приводящее к образованию поли(*о*-карбокси)-амидов (ПКА); последующее нагревание реакционных растворов ПКА, содержащих *о*-дихлорбензол в качестве азеотропобразующего соединения, при 185-195°С в течение 4 часов, приводящее к образованию ПЭФИ.

Исследование ПЭФИ. Приведенные вязкости ПЭФИ измеряли для 0,5%-ных растворов полимеров в N-МП при 25°С с применением вискозиметра Оствальда.

ИК спектры ПЭФИ записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer с применением пластин КВг толщиной 5-6 мк.

Термостойкость ПНИ изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 5% исходной массы ПЭФИ.

Температуры размягчения ПЭФИ определяли на приборе Цейтлина.

Кислородные индексы ПЭФИ определяли на приборе Stanton-Rekraft.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бис(эфирофталевые ангидриды) были получены взаимодействием бисфенолов – производных хлораля с двукратным мольным количеством 3-нитро-N-метилфталимида [13, 14] в среде ДМСО при температуре 60°С в течение 12 ч, приводящим к образованию диимидов [13], которые путем гидролиза (щелочного) с последующей дегидратацией превращены в соответствующие бис(эфирофталевые ангидриды) (схема 1).

1,1-Дихлор-2,2-бис[4(*n*-аминофенил)]этилен был получен в результате постадийного процесса [16-19] (схема 2), включающего конденсацию хлораля с двукратным мольным количеством бензола [17]; нитрование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана [17, 18]; дегидрохлорирование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-бис[4(*n*-нитрофенил)]этана до 1,1-дихлор-2,2-бис[4(*n*-нитрофенил]этилена [18]; восстановление последнего до 1,1-дихлор-2,2- бис[4(*n*-аминофенил]этилена [18] (схема 2).

1,1-Дихлор-2,2*бис*-[4(*n*-аминофенокси)фенил]этилен был получен в результате постадийного процесса [17, 20] (схема 3), включающего: конденсацию хлораля с двукратным мольным количеством фенола [17]; дегидрохлорирование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-*бис*[4(*n*-оксифенил)]этана до 1,1-дихлор-2,2-*бис*[4(*n*-оксифенил)]этилена [17]; обработку синтезированного 1,1-дихлор-2,2*бис*[4(*n*-оксифенил)]этилена двукратным мольным количеством *n*-нитрохлорбензола [20]; восстановление синтезированного 1,1-дихлор-2,2*бис*[4(*n*-аминофенкси)фенил]этилена до 1,1-дихлор-2,2*бис*[4(*n*-аминофенкси)фенил]этилена [20] (схема 3).

Строение всех полученных полупродуктов и мономеров было подтверждено данными элементного анализа и ИК спектроскопии.



Scheme 3

Синтез ПЭФИ был осуществлен взаимодействием бис(эфирофталевых ангидридов) с диаминами, содержащими дихлорэтиленовые группы в соответствии со схемой 4.

В качестве метода синтеза ПЭФИ была выбрана двухстадийная реакция в среде N-MП, включающая образование на первой стадии ПКА, а на второй стадии высокотемпературной - целевых ПЭФИ [13-15].

На обоих стадиях реакции протекают гомогенно, приводя к получению полимеров, структуры которых были подтверждены данными ИКспектрального анализа.

В ИК спектрах всех синтезированных ПКА содержатся максимумы поглощения в области 3350-3450 см<sup>-1</sup>, относящиеся к NH амидных связей, и узкие максимумы поглощения в области 1650-1660 см<sup>-1</sup>, относящиеся к СО амидных групп [21].

В спектрах всех ПЭФИ отсутствуют максимумы поглощения в области 3350-3450 см<sup>-1</sup>, но присутствуют максимумы поглощения в областях 1770-1780, 1710-1720, 1370-1380 и 720-730 см<sup>-1</sup>, соответствующие различным фрагментам фталимидных циклов.

Кроме того, в спектрах всех ПКА и ПЭФИ

на основе дихлорэтиленсодержащих диаминов имеются максимумы поглощения в областях 840 и 960 см<sup>-1</sup> приписываемые дихлорэтиленовым группам [21].

Все синтезированные ПЭФИ хорошо растворяются в полярных апротонных растворителях – N-МП, ДМФА, ДМАА и даже в хлороформе. Улучшенная растворимость рассматриваемых ПЭФИ по сравнению с традиционными полимерами этого класса связана, по-видимому, с наличием в их макромолекулах «шарнирных» гибких простых эфирных связей и дихлорэтиленовых групп, способствующих, согласно работам [12, 13], уменьшению межмолекулярного взаимодействия и образованию менее плотной упаковки полимеров, а также с повышенной гибкостью рассматриваемых ПЭФИ по сравнению с традиционными ПГА.



Приведенные вязкости растворов синтезированных ПЭФИ в N-МП лежали в пределах 0,47-0,68 дл/г (для ПЭФИ на основе 1,1-дихлор-2,2*бис*[4(*n*-аминофенил)]этилена (табл. 1) и 0,62-0,75 дл/г (для ПЭФИ на основе 1,1-дихлор-2,2-*бис*[4(*n*аминофенокси)фенил]этилена (табл. 2)

#### Таблица 1

Некоторые характеристики полиэфирфталимидов общей формулы *Table 1.* Some characteristics of polynaphtilimides of

common formula

$ + \underbrace{\begin{smallmatrix} c_{-} \\ c_{-}$							
-R-	η <sub>прив.</sub> , дл/г	Т <sub>разм.</sub> , °С	T <sub>5 %</sub> , ℃	КИ, %			
	0,68	250	440	46			
C— O	0,54	280	480	40			
$-C\equiv C$	0,47	270	470	41			

Рентгеноструктурное исследование синтезированных ПЭФИ на основе 1,1-дихлор-2,2-бис-[4(*n*-аминофенокси)фенил]этилена показало, что в отличие от других ПЭФИ, синтезированных в рамках данной работы, имеют кристаллическую структуру и содержат 3 максимума в области углов 20: 19°, 21,5° и 26,5° (рисунок).

# Таблица 2

Некоторые характеристики полиэфирфталимидов общей формулы *Table 2.* Some characteristics of polynaphtilimides of

common formula					
-R-	$\eta_{\Pi PUB.}$ ,	T <sub>ππ</sub> , °C	T₅‰, °C	КИ, %	

-R-	дл/г	Тпл., °С	$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C} \qquad T_{5\%}, ^{\circ}\text{C}$	
Cl Cl	0,75	270	450	43
−−C−− O	0,71	290	510	36
—C≡C—	0,62	275	490	39

Все ПЭФИ, полученные по схеме 4, образуют из растворов в N-МП пленки с умеренными значениями прочности на разрыв ( $\delta_p$ = 110-120 МПа) и разрывного удлинения ( $\epsilon_p$ =15-18 %).

Термостарение пленок, граничащей с об-

ластью размягчения этих полимеров (≈280°С) приводило к некоторому возрастанию их разрывной прочости.





Величины разрывных удлинений пленок несколько уменьшились, что, по видимому, связано с процессами сшивания полимеров за счет дихлорэтиленовых групп.

Температуры размягчения ПЭФИ на основе 1,1-дихлор-2,2-*бис*[4(*n*-аминофенил)]этилена, определенные термомеханическим методом, составили 250-280°С.

Температуры плавления ПЭФИ на основе 1,1-дихлор-2,2-*бис*[4(*n*-аминофенокси)фенил]этилена составили 270-290°С.

Изучение температур термодеструкции, осуществленное с применениием метода ДТГА, показало, что на воздухе при скорости подъема температуры 10 град/мин синтезированные ПЭФИ теряли 5% исходной массы в температурном интервале 440-510°С, причем ПЭФИ с дихлорэтиленовыми группами в диангидридном фрагменте были менее термостойки (табл. 1, 2).

Анализ данных по огнестойкости синтезированных полимеров показал (табл. 1), что введение дихлорэтиленовых групп в макромолекулярные цепи приводит к значительно большему увеличению кислородного индекса, нежели традиционных ПГА. Наибольшей огнестойкостью обладают полимеры, содержащие дихлорэтиленовые группы одновременно в остатках и диаминов и диангидридов (табл. 1).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кумыков Р.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 3-17;

Kumykov R.M.// Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 3-17 (in Russian).

- Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ. 2007. С. 2-198; Китукоv R.M., Rusanov A.L., Mikitaev A.K. New soluble heat and flame stable polyheteroarylenes. М.: Izd RCTU. 2007. P. 2-198 (in Russian).
- 3. Cassidy P.E. // Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker. 1980. P. 97-101
- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды - класс термостойких полимеров. Л.: Наука. 1983. С. 328;

Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laiyus L.A. Polyimides -class of heat-resistant polymers. L.: Nauka. 1983. P. 328 (in Russian).

- Polyimides: Synthesis, Characterization and Application. // Ed. by K. Mittal. N.-Y.-L.: Plenum Press. 1984. V. 2. P. 3.
- 6. Maier G. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 3.
- Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. // J. Macromol. Sci.- Rev. 1974. V. C 11 N 1. P. 45.
- Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.F., Serushkina O.V. // Polym. 1996. V. 30. P. 279.
- Rusanov A.L., Tartakovskiy V.F., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.F., Serushkina O.V., Bulycheva E. G., Elshina L.B. // Polymer. 2000. V. 41. P. 5021.
- Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 1812;
   Кожскей V.V. Визования А.L. //Цевекски Кининии. 1983.
- Korshak V.V., Rusanov A.L. //Uspekhi Khimii. 1983. V. 52. N 5. P. 1812 (in Russian).
- 11. **Abadie M.J. M., Rusanov A.L.** Practikal Guide to Polyimides Shawbury: Rapra. England. 2007. P. 210-212.
- Коршак В.В., Кнунянц И.Л., Русанов А.Л., Лившиц Б.Р. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 489; Korshak V.V, Knunyants LL., Rusanov A.L, Livshits B.R. // Uspekhi Khimii. 1987. V. 56. N 3. P. 489 (in Russian).
- Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. // Совр. наукоемк. технологии. 2004. № 1. С. 88-89;
   Китукоv R.М., Mikitaev А.К., Rusanov А.L. // Sovrem. Naukoemk. Tekhnologii. 2004. N 1. P. 88-89 (in Russian).
- 14. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. // Успехи совр. естеств. 2005. № 7. С. 66-67; Китукоv R.M., Mikitaev А.К., Rusanov А.L. //Uspekhi Sovrem. Estestv. 2005. N 7. Р. 66-67 (in Russian).
- 15. Frank J., Williams I. Skotia N.Y. US Patent N 3 850,964. 1974.
- 16. **Bayer A.** // Ber. 1872. B. 5. P. 1094.
- 17. Kirkwood S., Philips P.H. // J. Chem. Soc. 1947. V. 69. N 4. P. 934.
- 18. Фельдман И. Х., Зицер А. И. // ЖОХ. 1952. Т. 22. № 5. С. 954;

**Feldman I.Kh., Zitser A.I.** // Zhurn. Org. Khimii. 1952. V. 22. N 5. P. 954 (in Russian).

- Forest J., Stephenson O., Waters W.A. // J. Chem. Soc. 1927. N 5. P. 333.
- Коршак В.В., Русанов А.Л., Фидлер С.Х., Какауридзе Р.Г., Маргалитадзе Ю.Н., Зиновьев С.Н. // Пласт. Массы. 1984. № 10. С. 28;
   Korshak V.V., Rusanov A.L., Fiedler, S.H., Kakauridze R.G., Margalitadze N., Zinoviev S.N. / / Plast. Massy. 1984. N 10. P. 28 (in Russian).
- Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1963. С. 583;
   Belami L. Infrared spectra of complex molecules. M.: Inostr. Literatura. 1963. P. 583 (in Russian).

# В.А. Смирнов

# СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗН-ТИАЗОЛОНА-2

(Самарский государственный технический университет) e-mail: orgchem@samgtu.ru

#### Синтезирован 2-ацетокситиазол и разработан способ получения из него 3Н-тиазолона-2.

#### Ключевые слова: синтез, 2-цетоокситиазол, 3Н-тиазолон-2

2-Гидрокситиазол представляет интерес не только в связи с особенностями его строения, обусловливающими особенности его химических свойств, но и в связи с изысканием биологически активных соединений на его основе. В работе [1] показано, что 2-гидрокситиазолы в кристаллическом виде и в растворах существуют преимущественно в форме 3H-тиазолонов-2. 3H-Тиазолон-2 (I) легко вступает в реакцию [4+2] циклоприсоединения с циклическими диенами, что используется для стереоселективного синтеза оптически чистых меркаптоаминов после гидролиза тиазолонового кольца [2].

Среди производных 3Н-тиазолона-2 найдены соединения, обладающие противовирусной, бактерицидной, фунгицидной, противовоспалительной и гипохолестеринемической активностью [3].

Однако получение незамещенного 3Hтиазолона-2 (I) представляет определенные трудности обусловленные либо низкими выходами, либо большой длительностью реакций. При взаимодействии тиокарбамата аммония с α,β-дихлорэтиловым эфиром [4] или хлорацетальдегидом [5] I образуется с выходом лишь 12-15%. 2-Хлор-(бром)тиазолы легко омыляются водными растворами щелочей, однако выходы I очень низкие [6]. Лучшие результаты получаются при длительном кипячении (48 часов) 2-бромтиазола с карбонатом натрия в *трет*-бутиловом спирте [2] и при термическом разложении гидрохлорида 2-этокситиазола [7].

Нами были апробированы различные теоретически приемлемые методы получения I. На схеме показаны изученные нами пути синтеза I.

При разложении 2-тиазолилдиазоний сульфата, полученного из 2-аминотиазола (II) I не образуется. Не удалось получить I и при попытке циклизации диметилацеталя тиоцианатоацетальдегида (III) в 10% серной кислоте.

Поскольку 2-бромтиазол (IV) при взаимодействии с водными щелочами дает I с очень низким выходом, по-видимому, вследствие гидролиза тиазолонового кольца, нами изучено его взаимодействие с гидроксидом калия в среде сухого ДМСО. При комнатной температуре реакция практически не идет. Заметное взаимодействие наблюдается при температурах выше 60°С, что подтверждается исчезновением характерного запаха IV и образованием осадка бромида калия. Однако, реакционная масса при этом сильно темнеет и выделить из нее I с приемлемым выходом не удается из-за значительного осмоления.



Изучено деметилирование 2-метокситиазола (V) под действием сухого хлористого водорода в среде метанола. Исходный V легко и с хорошим выходом (85-90%) получается при взаимодействии IV с метилатом натрия в метаноле. При дефлегмировании метанольного раствора V, насыщенного сухим хлористым водородом до прекращения выделения хлористого метила (1,5-2 часа), образуется осадок белого цвета, который по данным хроматомасс-спектрометрического анализа и ЯМР<sup>13</sup>С-, <sup>1</sup>Н-спектроскопии и представляет собой 5-(2'-оксотиазолидинил-4')3Н-тиазолон-2 (VI). По данным хроматомасс-спектрометрического исследования полученного продукта содержание VI в нем составляет 98,7%, а в масс-спектре наблюдается пик молекулярного иона [M<sup>+</sup>] 202, что соответствует молекулярной массе VI. В ЯМР <sup>13</sup>С-спектре VI наблюдаются шесть сигналов с химическими сдвигами (б м.д.): 35,9 (С5'), 53,6 (С4'), 119,2 (С5), 120,1 (С4), 172,6 и 172,9 (С2 и С2'), что подтверждает наличие в структуре шести атомов углерода. В ЯМР<sup>1</sup>Н-спектре VI наблюдаются шесть сигналов, химические сдвиги и мультиплетность которых подтверждают его строение. Соединение VI было получено ранее как побочный продукт при термическом разложении гидрохлорида 2-этокситиазола [7] и при обработке 2хлортиазол-5 карбоновой кислоты минеральными кислотами [8]. Температура плавления продукта VI соответствует литературным данным.

В связи с тем, что в кислой среде I димеризуется, представляло интерес синтезировать не описанный в литературе 2-ацетокситиазол (VII) с тем, чтобы изучить возможность его щелочного гидролиза до I. VII был получен с хорошим выходом при взаимодействии IV с плавленым ацетатом натрия в кипящей ледяной уксусной кислоте.

Строение VII подтверждено ИК, ЯМР <sup>13</sup>С-, <sup>1</sup>Н-спектрами и данными хроматомасс-спектрометрического анализа. В ИК спектре VII наблюдаются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний С-Н в ароматических соединениях, С=О и С-О в сложных эфирах фенолов 3101, 1705 и 1227 см<sup>-1</sup> соответственно [9]. В спектре ЯМР<sup>13</sup>С наблюдаются пять сигналов атомов углерода с химическими сдвигами (б м.д.): 25,0 (СН<sub>3</sub>), 105,1 (С5), 121,6 (С4), 168,9 (С2), и 171,5 (CO). В ЯМР <sup>1</sup>Н-спектре наблюдаются следующие сигналы (б м.д.): синглет интенсивностью 3Н с химическим сдвигом 2,46 и два дублета интенсивностью 1Н, с химическими сдвигами 6,63 и 7,33 и КССВ 5,5 Гц. соответствующие протонам метильной группы и тиазольного кольца. Хроматомасс-спектрометрический анализ подтвердил значение молекулярной массы VII ([M<sup>+</sup>] 143) и показал, что чистота продукта составляет не менее 99,0%.

VII легко в мягких условиях омыляется разбавленными водными растворами щелочей, давая с почти количественным выходом I, который пригоден к использованию без дополнительной очистки. Строение I подтверждено данными ИК-, ЯМР<sup>1</sup>Н- и ЯМР<sup>13</sup>С-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии. Температура плавления I соответствует литературным данным [7].

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры измерены на приборе Shimadzu FTIR-8400S в таблетках KBr. ЯМР <sup>1</sup>Н- и ЯМР<sup>13</sup>С-спектры измерены на спектрометре JEOL JNM ECX-400 (рабочая частота 400 МГц) в растворах ДМСО-d<sub>6</sub> и CDCl<sub>3</sub> с внутренним стандартом ГМДС. Хроматограммы и масс-спектры получены на хроматомасс-спектрометре Finnigan Trace DSQ с энергией ионизации 70 эВ.

2-Аминотиазол получен по методу [10], 2-бромтиазол по методу [8], 2-метокситиазол по методу [5].

5-(2'-Оксотиазолидинил-4')3Н-тиазолон-**2 (VI).** Раствор 11,5 г (0,1 моля) V в 40 мл метанола насыщают сухим хлористым водородом и затем дефлегмируют до прекращения выделения хлористого метила (1-1,5 часа, через 30-40 минут наблюдается образование белого осадка). Реакционную смесь упаривают на роторном испарителе досуха. Сухой остаток обрабатывают при перемешивании насыщенным раствором гидрокарбоната натрия до рН 6. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 105°С. Получают 10,0-10,1 г (91-92%) продукта белого цвета с т.пл. 228-30°С. После перекристаллизации из 70% водного этанола т.пл. 232-4°С. По данным работы [7] т.пл. 232-4°С. ЯМР<sup>1</sup>Н-спектр, (ДМСО-d<sub>6</sub>, обозначение геминальных протонов: H5<sup>'a</sup> и H5<sup>'b</sup>) δ, м.д.: 11,09 (1H, c, H3), 8,54 (1H, c, H3), 6,85 (1H, c, H4), 4,90 (1H, дд, J<sub>4',5'a</sub> 7,6, J<sub>4',5'б</sub> 5,7, H4'), 3,68 (1H, дд, J<sub>5'a,4'</sub> 7,6, J<sub>5'a,5'6</sub> 11,7, H5<sup>'a</sup>), 3,22 (1Н, дд, J<sub>5'6,5'a</sub> 11,7, J<sub>5′6 4′</sub> 5,7, H5′<sup>6</sup>). ЯМР<sup>13</sup>С-спектр (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ м.д.: 35,9 (С5'), 53,6 (С4'), 119,2 (С5), 120,1 (С4), 172,6 и 172,9 (С2 и С2').

2-Ацетокситиазол (VII). Смесь 49,2 г (0,3 моля) IV, 49,2 г (0,6 моля плавленого ацетата натрия и 100 мл ледяной уксусной кислоты дефлегмируют 8 часов. Уксусную кислоту отгоняют на роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса при температуре бани 80°С. Остаток охлаждают и обрабатывают насыщенным раствором гидрокарбоната натрия до рН 7,5-8. Продукт экстрагируют хлористым метиленом и экстракт сушат на безводном сульфате натрия. Хлористый метилен отгоняют, в остатке получают коричневатожелтое масло. Выход неочищенного VII 38,7-39,5 г (90-92%), проба Бельштейна отрицательна. По данным хроматомасс-спектрометрического анализа содержание VII в сыром продукте 94-95%. Сырой продукт очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – четыреххлористый углерод). После отгонки четыреххлористого углерода на роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса получают 31,0-32,5 г продукта с чистотой 99,0-99,2% в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 41-2°С. Масс-спектр, m/z, (I<sub>отн.</sub>, %): [M<sup>+</sup>] 143(100). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3101 (С-Н<sub>ар</sub>), 1705 (С=О), 1227 (С-О). ЯМР<sup>1</sup>Н-спектр (ДМСОd<sub>6</sub>), δ, м.д.: 2,46 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 6,63 (1H, д, J<sub>5,4</sub> 5,5, H5), 7,33 (1H, д, J<sub>4,5</sub> 5,5, H4). ЯМР<sup>13</sup>С-спектр (ДМСО-d<sub>6</sub>), б, м.д.: 25,0 (СН<sub>3</sub>), 105,1 (С5), 121,6 (С4), 168,9 (С2), и 171,5 (СО).

**ЗН-Тиазолон-2 (I).** К раствору 7,15 г (0,05 моля) VII в 10 мл 95% этанола прикапывают при перемешивании и температуре 35-40°С 50 мл 1М раствора гидроксида калия, поддерживая рН реакционной массы не более 8. После введения всего раствора гидроксида калия реакционную массу перемешивают еще 10 минут, охлаждают до комнатной температуры и подкисляют разведенной уксусной кислотой до pH 5,5-6. Реакционную смесь экстрагируют хлористым метиленом 3 раза порциями по 50 мл. Объединенный экстракт промывают водой и сушат над безводным сульфатом натрия. Хлористый метилен отгоняют, остаток кристаллизуют из петролейного эфира и получают 4,5-4,7 г (89-93 %) кристаллического продукта белого цвета, т.пл. 61-3°С. По данным [7] т.пл. 61-2°С. Масс-спектр, m/z, (*I*<sub>отн.</sub>, %): [M<sup>+</sup>] 101 (100). ЯМР<sup>1</sup>Н-спектр (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 10,28 (1H, c, NH), 6,62 (1Н, д, J<sub>4,5</sub> 5,3, Н4), 6,15 (1Н, д, J<sub>5,4</sub> 5,3, Н5). ЯМР<sup>13</sup>С-спектр (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 103,9 (C5), 120,9 (C4), 176,5 (C2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием научного оборудования ЦКП Са-

Кафедра органической химии

марского государственного технического университета "Исследования физико-химических свойств веществ и материалов".

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Haake P., Bausher L.P. // J.Phys.Chem. 1968. V. 72. P. 2215.
- 2. Hoshimoto S., Natsunaga H., Kunieda T. // Chem. & Pharm. Bull. 2000. V. 48. N 10. P. 1541-1544.
- Roussel C., Chanon M., Barone R. Thiazole and its derivatives. Part 2. Jacques V. Metzger Ed., J. Wiley – Interscience Publication. 1979. P. 438.
- Ganapathi K., Venkataraman A. // Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 1945. V. 22. P. 359.
- Ganapathi K., Kulkarni K. // Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 1953. V. 37. P. 58.
- 6. Erlenmeyer H., Buchman N., Schenkel H. // Helv. Chim. Acta. 1944. V. 27. P. 1432.
- 7. **Dahlbom R., Gronowitz S., Mathiasson B.** // Acta. chem. scand. 1963. V. 17. P. 2479-2486.
- 8. Klein G., Prijs B. // Helv. Chim. Acta. 1954. V. 37. N 7. P. 2057-2067.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностр. лит-ра. 1963. 590 с.;
   Belami L. Infrared spectra of complex molecules. M.: Inostr. Literatura. 1963. P. 590 (in Russian).
- Sprague J., Land A., Ziegler C. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 2155.

УДК 541.183+541.123.2

#### О.А. Федяева

# СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te

(Омский государственный технический университет) e-mail: phisicem@omgtu.ru

Методами ИК-спектроскопии и волюмометрическим изучена совместная адсорбция монооксида углерода и водорода на полупроводниковых катализаторах СdTe и Cd<sub>0,2</sub>Hg<sub>0,8</sub>Te. Показано, что химическое взаимодействие газов сопровождается образованием и распадом сложных промежуточных комплексов, в качестве которых выступают формильные лиганды и гидрокарбонильные структуры. Установлен преимущественно ударный механизм совместной адсорбции газов. Наиболее активным компонентом в смеси монооксида углерода и водорода выступает водород. Предложены схемы каталитического гидрирования монооксида углерода на CdTe и Cd<sub>0,2</sub>Hg<sub>0,8</sub>Te.

**Ключевые слова:** адсорбция, активные центры, поверхностные комплексы, каталитическое гидрирование

Большой научный интерес к реакции гидрирования монооксида углерода водородом объясняется тем, что она открывает доступ к большому классу каталитических реакций гидрирования СО и может протекать по-разному в зависимости от применяемого катализатора и температуры [1]. Механизм этих процессов в своих начальных стадиях может быть сходным и поэтому его изучение с участием полупроводниковых катализаторов приобретает особый интерес.

Первые сведения о механизме гидрирования монооксида углерода можно получить при изучении совместной адсорбции CO + H<sub>2</sub> в условиях вакуума. В этих условиях наблюдению доступны самые первые стадии процесса гидрирования, поскольку при низких давлениях термодинамически благоприятно образование только одноуглеродных фрагментов.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования представляли собой пластины объемных монокристаллов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (x = 0,210 - 0,223), легированные индием, в дальнейшем именуемые КРТ-ИР, ориентации (100) электронного типа проводимости с концентрацией основных носителей заряда 2,04·10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup> и подвижностью 22400 см<sup>2</sup>/(В·с); порошки CdTe и КРТ-ИР, приготовляемые измельчением объемных монокристаллов.

Адсорбцию водорода и монооксида углерода изучали методами ИК-спектроскопии и волюмометрическим, описанными в [2, 3]. Газы-адсорбаты получали по известным методикам [4].

Спектры ИК-Фурье снимали на приборе «Престиж» фирмы Shimadzu в диапазоне волновых чисел 500–4000 см<sup>-1</sup>. Образцы монокристаллов помещали в специальную вакуумную кювету с прозрачными для ИК-излучения окнами из КВг (400-1400 см<sup>-1</sup>) или CaF<sub>2</sub> (1200-4200 см<sup>-1</sup>), вакуумировали в течение нескольких часов, выдерживали в газах при 133 кПа и записывали спектры.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ИК спектров индивидуальной и совместной адсорбции газов СО и H<sub>2</sub> показал, что адсорбция водорода приводит к появлению в ИК спектрах CdTe и КРТ-ИР широкой полосы в области 950 см<sup>-1</sup>, обусловленной связью Ме-Н (Cd-H, Hg-H). Адсорбция СО при комнатной температуре не изменяет ИК спектр CdTe. Совместная адсорбция смеси газов  $CO + H_2$  (1:1) на образцах CdTe и КРТ-ИР приводит к появлению в ИК спектрах полос внеплоскостных деформационных колебаний связи  $\pi_{_{C-H}}$  (668 см<sup>-1</sup>) в формильном лиганде и валентных колебаний связи Ме-Н (965 см<sup>-1</sup>). Отсутствие химического взаимодействия СО с CdTe при комнатной температуре и появление связи Ме-Н при адсорбции смеси СО + Н<sub>2</sub> (1:1) указывает на то, что водород, химически адсорбируясь на поверхности CdTe, создает центры адсорбции для молекул СО. Частотный сдвиг валентных колебаний связи металл-водород на поверхности CdTe и KPT-ИP от 950 см<sup>-1</sup> до 965 см<sup>-1</sup> в присутствии CO можно интерпретировать как результат электроноакцепторного влияния диссоциированного водорода, которое уменьшает обратное донирование электронов на  $\pi$ -орбитали CO. В данном случае возможно образование как формильных лигандов, так и гидрокарбонильных комплексов типа H<sub>2</sub>CO.

Волюмометрические исследования адсорбции показали, что химическое взаимодействие водорода с поверхностью CdTe и КРТ-ИР начинается при очень низких температурах (173 и 77 К соответственно) (рис. 1, 2). Величины адсорбции водорода на КРТ-ИР имеют кажущиеся отрицательные значения за счет десорбции поверхностной ртути [5]. Монооксид углерода на CdTe при температурах ниже 293 К адсорбируется физически, что было подтверждено ИК спектрами, а начиная с 300 К – химически. На КРТ-ИР монооксид углерода адсорбируется химически.



Рис. 1. Изобары адсорбции CO (*1*), CO + H<sub>2</sub> (2), H<sub>2</sub> (*3*) на КРТ-ИР при *P* = 8 Па Fig. 1. Isobars of adsorption of CO (1), CO + H<sub>2</sub> (2), H<sub>2</sub> (3) on KRT-IR at P = 8 Pa



Внешний вид изобары адсорбции смеси газов CO +  $H_2$  (1:1) на CdTe, а также рост давления в системе указывают на интенсивное химиче-

ское превращение адсорбатов с образованием и распадом сложных реакционноспособных промежуточных комплексов. Таковыми, согласно ИКспектроскопическим исследованиям, могут быть формильные лиганды и поверхностные гидрокарбонильные структуры.

Изобары адсорбции СО и смеси СО +  $H_2$  (1:1) на КРТ-ИР сходны между собой, за исключением небольшого сдвига начала химической адсорбции смеси газов в низкотемпературную область. Совпадение величин адсорбции СО и смеси СО +  $H_2$  (1:1) на КРТ-ИР при температурах 365-373 К указывает на участие в данном взаимодействии адсорбированного водорода, находящегося в молекулярной и ион-радикальной формах  $H_2^+$ ,  $H^+$  (полоса Ме-Н в ИК спектрах).

Для образцов CdTe и КРТ-ИР общая адсорбируемость смеси CO + H<sub>2</sub> (1:1) оказывается меньшей, чем сумма отдельно адсорбируемых компонентов. При сопоставлении адсорбируемости H<sub>2</sub>, CO, CO + H<sub>2</sub> на различных образцах можно написать следующие соотношения: на CdTe  $\alpha_{\rm H_2} > \alpha_{\rm CO} > \alpha_{\rm CO+H_2}$ ; на КРТ-ИР  $\alpha_{\rm CO} > \alpha_{\rm CO+H_2} > -\alpha_{\rm H_2}$ .

Наличие в смеси газов CO +  $H_2$  активного компонента – водорода, позволяет считать выполнение правила вытеснения и протекание совместной адсорбции преимущественно по ударному механизму. Водород, адсорбируясь в первую очередь, создает дополнительные центры адсорбции для молекул CO из газовой фазы. При повышении температуры в адсорбции CO, особенно при его избытке, заметную роль начинают играть координационно-ненасыщенные атомы [6]. Не исключено также адсорбционное взаимодействие частиц  $H_2^+$ ,  $H^+$  с молекулами CO, адсорбированными в донорно-акцепторной форме.

Таким образом, ударный механизм совместной адсорбции смеси газов CO + H<sub>2</sub> можно представить следующими схемами:

1)  $H_2(\Gamma) + V \rightarrow H_2^+(aдc) + F$ 

 ${
m H_2^+}\,({
m agc}) + {
m V} 
ightarrow 2~{
m H^+}\,({
m agc}) + {
m F},$  где V – вакансия, F – F-центр;

2)  $H + M \rightarrow H - M$ ;



Первой стадией процесса гидрирования СО на образцах CdTe и КРТ-ИР является адсорбция молекулярного водорода на вакансиях с образованием частиц H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>. При этом не исключена диссоциация молекул на атомы:

# $H_2 \leftrightarrow H + H [5].$

Вторая стадия – процессы вторичного взаимодействия атомов водорода с поверхностными координационно-ненасыщенными атомами металла. На стадиях (3) и (4), как и на металличекатализаторах, происходит образование ских формильного лиганда путем внедрения СО по связям металл-водород. Возможность этих реакций, а также доказательства их протекания в гомогенных и гетерогенных системах детально рассмотрено в [7]. На (5) стадии формильный лиганд взаимодействует с другим металлическим центром, на котором адсорбирован водород. В результате образуется формальдегид, координированный в виде мостиковой структуры на двух металлических атомах. Согласно [8], мостиковые структуры более вероятны в случае поверхностных соединений и характеризуются полосами поглощения в ИК спектре, расположенными ниже 1900 см<sup>-1</sup>. Действительно, в ИК спектрах мы фиксируем полосы Ме-Н, С-Н, соответствующие одинарным связям.

На основе выполненных исследований индивидуальной и совместной адсорбции водорода и монооксида углерода на образцах СdTe и КРТ-ИР сделана предварительная оценка температурных условий протекания реакции каталитического гидрирования. Благоприятной оказалась область температур 275 – 375 К. В смеси газов CO + H<sub>2</sub> наиболее активным компонентом является водород. Он же образует с молекулами CO формильные лиганды и гидрокарбонильные структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Задов В.Е., Любяшкин А.В., Соколенко В.А., Товбис М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 3-5;
   Zadov V.E., Lyubyashkin A.V., Sokolenko V.A., Tovbis M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2010. V. 53. N 4. P. 3-5 (in Russian).
- Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: ИГУ. 1988. 168 с.;
   Kirovskaya I.A. Surface properties of diamond-like semiconductors. Irkutsk: IGU. 1988. 168 p. (in Russian).
- Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: ИГУ. 1995. 300 с.;
   Kirovskaya I.A. Adsorption ptocesses. Irkutsk: IGU. 1995. 300 p. (in Russian).
- Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат. 1963. 420 с.; Rapoport F.M., Il'inskaya A.A. Laboratory methods for obtaining pure gases. М.: Goskhimizdat. 1963. 420 p. (in Russian).
- Федяева О.А. Физико-химические свойства поверхности полупроводниковой системы CdHgTe. Автореф. к.х.н. Омск: ОмГТУ. 1998. 19 с.;
   Fedyaeva O.A. Physical-chemical properties of CdHgTe semiconductor system Extended abstract .of candidate dis-

sertation for chemical science. Omsk: OmGTU. 1998. 19 p. (in Rusian).

- Кировская И.А. Полупроводниковые катализаторы. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2004. 272 с.; Kirovskaya I.A. Semiconductor catalysts. Omsk: OmGTU. 2004. 272 p. (in Russian).
- 7. Хенрице-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО: Пер. с англ. М.: Мир. 1987. 248 с.;

Кафедра физической химии

Henrice-Olive G., Olive S. Chemistry of catalytic hydration of SO. M.: Mir. 1987. 248 p. (in Russian).

 Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИКи ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа. 1971. 264 с.; Kazitsina L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV-, IRand NMR spectroscopy in organic chemistry. Handbook for High School. M.: Vyssh. Shkola. 1971. 264 p. (in Russian).

# С.В. Байков, А.А. Баканова, Е.Р. Кофанов, Г.Г. Красовская

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *N'*-ГИДРОКСИАРИЛАМИДИНОВ С ХЛОРЭТИЛОКСАЛАТОМ В СРЕДЕ ПИРИДИНА

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

# Рассмотрено взаимодействие хлорэтилоксалата с N-гидроксиариламидинами в среде пиридина. Главным продуктом реакции являются ароматические нитрилы. Предложена схема их образования.

Ключевые слова: 5-этоксикарбонил-1,2,4-оксадиазол, бензонитрил, хлорэтилоксалат, пиридин

Основным способом синтеза эфиров 1,2,4оксадиазол-5-ил-карбоновых кислот является конденсация хлорангидрида моноэфиров щавелевой кислоты с амидоксимами. Обычно ее проводят в неполярном растворителе (дихлорметан, хлороформ, дихлорэтан, толуол,  $T\Gamma\Phi$ ) в присутствии основания (пиридин, ТЭА) [1-3].



Конденсация с хлорэтилоксалатом в среде пиридина, в отсутствии других растворителей изучена мало, хотя для других хлорангидридов этот способ весьма распространен [2].

Мы рассмотрели взаимодействие N'-гидроксиариламидинов с хлорэтилоксалатом в пиридине. Было обнаружено, что при нагревании реакционной массы до 115°С главным продуктом являются нитрилы карбоновых кислот 3а-с (схема 2).





При более низкой температуре (80°С) за 5 часов образуются как целевой 1,2,4-оксадиазол 2b, так и бензонитрил 3b с преобладанием последнего. Помимо продуктов 2b и 3b было выделено соединение неизвестного строения. Основываясь на результатах ИК- и ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии можно предположить структуру 4b – 3-(4-нитрофенил)-1,2,4-оксадиазол.

ЯМР <sup>1</sup>Н спектр данного соединения имеет характерный синглет (протон при  $C_5$  оксадиазольного кольца) в области 9,8 м.д., что соответствует литературным данным [4]. Масс спектр соедине-

ния 4b содержит сигнал с m/z 191, что соответствует молярной массе предполагаемой структуры и соответственно является молекулярным ионом. Кроме того, присутствуют сигналы, отвечающие типичным продуктам фрагментации как нитросоединений, так и 1,2,4-оксадиазолов [1,5]. Поскольку фрагментация 5незамещенных-1,2,4-оксадиазолов имеет свои особенности по сравнению с 3,5-дизамещенными-1,2,4-оксадиазолами и в литературе подробно не описана, то однозначно установить направление распада молекулярного

данных [1,5] можно предложить следующую схему фрагментации (схема 4).

При циклизации в пиридине ранее полученного эфира 5b образуется смесь, состоящая по данным ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии и хроматомассспектрометрии из соединений 2-4b.

ИК спектр смеси продуктов реакции содержит полосы характерные для CN-группы (2233 см<sup>-1</sup>), CO (1747см<sup>-1</sup>), NO<sub>2</sub> (1531, 1349 см<sup>-1</sup>).



иона в данном случае не представляется возможным. Тем не менее, основываясь на литературных



Рис. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр продуктов циклизации эфира 5b Fig. NMR <sup>1</sup>H spectrum of the ester's 5b cyclization products

В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н продуктов реакции (рис.) присутствуют следующие сигналы: синглет на 9.8 м.д., соответствующий протону при  $C_5$  оксадизольного кольца; мультиплет на 4.4-4.6 м.д. и триплет на 1.45 м.д., которые соответствуют этильной группе 1,2,4-оксадиазола 2b, при этом отсутствует сигнал в области 6.8-7.0 м.д., характерный для NH<sub>2</sub>-протонов соединения 5b.

Согласно газовой хроматограмме смесь состоит из трех веществ: 4-нитробензонитрил 3b

(rt 2,53), 3-(4-нитрофенил)-1,2,4-оксадиазол 4b (rt 3,8), 5-этоксикарбонил-1,2,4-оксадиазола 2b (rt 5,62). Данный вывод основан на анализе продуктов фрагментации под действием электронной ионизации.

Из литературы известно, что 5-незамещенные-1,2,4-оксадиазолы не устойчивы в основных средах и основным продуктом их деструкции являются нитрилы. Кроме того имеются данные, что 5-этоксикарбонил-1,2,4-оксадиазолы уже при 80 °C взаимодействуют с аминами с образованием 5-карбамидов. Поэтому можно предположить, что получающиеся в ходе реакции нитрилы За-с являются продуктами распада относительно неустойчивого 5-незамещенного-1,2,4-оксадиазола 4ас, который образуется в результате декарбоксилирования 5-этоксикарбонил-1,2,4-оксадиазола 2а-с (схема 5).



Схема 5 Scheme 5

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ полученных продуктов проводили на жидкостном хроматографе Perkin Elmer Series LS-20, колонка длиной 15 см, диаметром 4 мм, заполненная Separon-C18, подвижная фаза ацетонитрил - вода (80:20), детектор УФ 254 нм.

Тонкослойную хроматографию (TCX) реакционной смеси и конечных продуктов проводили с использованием пластинок для TCX «Silufol UV254» (Чехия) и элюэнта, который готовили по следующему рецепту: толуол – 6 см<sup>3</sup>, ацетон – 10 см<sup>3</sup>, петролейный эфир – 10 см<sup>3</sup>, уксусная кислота – 0,2 см<sup>3</sup>. Проявитель – кварцевая лампа. Инфракрасные спектры соединений записывали на приборе Spektrum RX-1 (Perkin Elmer). Образец готовили в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинками из бромистого калия.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н записывали на приборе Bruker MSL 300. Образец готовили в виде раствора в дейтерированном диметилсульфоксиде (стандарт тетраметилсилан).

Спектры электронного удара записывали на приборе GC/MS Perkin-Elmer «Clarus 500». Масс-спектрометр – квадрупольный, энергия ионизации 70 эВ, температура источника ионизации 180 °С, частота сканирования – 5 сканов/с, диапазон масс 30-500 г/моль. Настройка массспектрометра проводилась по перфтортрибутиламину. Колонка газового хроматографа – капиллярная Elite 5MS, длина 30 м, диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм.

Общая методика взаимодействия N'гидроксиариламидинов с хлорэтилоксалатом в пиридине. В круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником, растворили 5,5 ммоль амидоксима в 5 см<sup>3</sup> пиридина и добавили 7,2 ммоль хлорэтилоксалата. Нагревали 4 часа. Затем реакционную смесь выливали в холодную воду, экстрагировали хлористым метиленом, сушили, растворитель отгоняли. Остаток анализировали методом ГХ-МС.

4-Нитробензонитрил: rt 2,53; (m/z; I<sub>отн</sub>, %): 148 (M<sup>+</sup>, 33), 118 (11), 102 (100), 90 (31), 75 (52), 51 (31), 50 (29).

Бензонитрил: rt 2,0; (m/z; I<sub>отн</sub>, %): 103 (M<sup>+</sup>, 100), 85 (15), 83 (22), 76 (39), 75 (8), 51 (11), 50 (15).

4-Метоксибензонитрил: rt 2,3; (m/z; I<sub>отн</sub>, %): 133 (М<sup>+</sup>, 100), 118 (10), 103 (32), 90 (40), 76 (8), 63 (11).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Pace A., Piero P.** // Org. Biomol. Chem. 2009. N 7. P. 4337-4348.
- 2. Katritzky A.R. Compr. heterocyclic chem. III. Elseiver Ltd 2008. V. 5. 1087 p.
- Тырков А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 3-8; Тугкоv А.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.
- Tekhnol. 2003 V 46. N 5. P. 3-8 (in Russian).
  4. Katritzky A. R. Compr. heterocyclic chem. II. Elseiver Ltd 1996. V.4. 1006 p.
- Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знания. 2003. 496 с; Lebedev A.T. Mass-spectrometry in organic chemistry. М.: Binom. Laboratoriya znaniya. 2003. 496 p. (in Russian).

Кафедра органической химии

T 55 (5)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

УДК 547:541

#### Э.К. Спирин, Н.Ю. Луговцова, Л.В. Миськевич, Е.В. Лытягин

# АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского Томского политехнического университета) e-mail: 14eks@mail.ru, lnyu-70583@bk.ru, leon161@mail.ru, mirrowing@mail.ru

Разработан и испытан в опытно-промышленных условиях фторидный метод обескремнивания ионообменных материалов, в частности, анионита ВП-1Ап. Показано, что удельный расход смолы после фторидной десиликатизации на четверть ниже, чем в применяемом в настоящее время щелочном способе. Повышенный расход фтора по сравнению с натриевой щелочью может быть компенсирован, в частности, за счет вовлечения в процесс в качестве фторсырья различных продуктов флюоритовых обогатительных фабрик.

Ключевые слова: обескремнивание, отравление ионитов, сорбент, десорбция, плавиковая кислота, обменная емкость сорбента

В сорбционной технологии редких металлов едва ли не главным мешающим фактором является окремнение ионообменных материалов [1]. Считается [2], что отравление кремнием в гидрометаллургических процессах - явление эпизодическое, поскольку в циклах сорбция - десорбция оно развивается медленно. Однако факт наличия такого феномена во всех случаях сорбционной переработки кислых растворов и пульп выщелачивания руд алюмосиликатного типа свидетельствует о закономерности процесса. По мере роста концентрации SiO<sub>2</sub> в фазе ионита наблюдается существенное искажение картины ионного обмена, которая при удалении кремния из ионообменного материала не восстанавливается в первоначальном виде – так называемый гистерезис [2].

Наиболее распространенным способом обескремнивания смол является обработка раствором NaOH при pH 12,8...13,2 в присутствии защитных добавок. В качестве последних выступают соли двухвалентных металлов в сочетании с ионами нитрата и нитрита, перекисью водорода [3]. Назначение защитных добавок – элиминирование процессов деактивирования, раскрытия пиридиновых колец и деструкции в самом полимерном каркасе. Но даже наличие протектора не обеспечивает необходимую стойкость ионообменных смол. Наряду с достаточно продуктивным обескремниванием происходит необратимое снижение технологических, физических и механических характеристик ионитов и, как следствие, рост расхода смолы [1].

Здесь и далее по тексту свойства ионитов (емкость, механическая прочность, осмотическая и термическая стабильность, химическая и физическая устойчивость и т.д.) употребляются в определениях, данных государственными стандартами [4]. В тех же стандартах приведены методики контроля, по которым эти характеристики определяются. По этой причине мы не сочли нужным дублировать указанные материалы в данной статье.

Ниже описан метод десиликатизации ионообменных материалов, основанный на взаимодействии поглощенного смолой кремния с фторидами в кислых средах. Учитывая высокую химическую активность ионов  $F^-$  и токсическое воздействие на живые организмы ряда его соединений, могут возникнуть опасения относительно целесообразности реализации предлагаемого решения.

Тревоги такого рода сильно преувеличены. В атомной промышленности накоплен почти семидесятилетний опыт промышленного использования фтора, плавиковой кислоты, фторидов (сотни тысяч тонн), который однозначно говорит о том, что при соблюдении необходимых требований техники безопасности риски применения данных веществ сведены к нулю. Гексафторсиликаты широко применяют в промышленности стройматериалов для защиты конструкций и поверхностей от разного рода микроорганизмов и т.д. Во фторсодержащих реагентах устойчивость различных типов матриц и активных групп, как правило, велика.

Для анионитов процессы деструкции и деградации в растворах плавиковой и кремнефтористоводородной кислот мало характерны. Изучение устойчивости анионита AB-17х8 под действием HF (~10 г/л) в течение длительного времени показало, что в условиях эксперимента не происходит такого взаимодействия матрицы ионита с плавиковой кислотой, которое приводило бы к деструкции или вызвало бы заметное понижение обменной емкости сорбента [5].

В растворах 10%  $HNO_3$  – плавиковая кислота при температуре до 50°С аниониты на основе 2-метил-5-винилпиридина (ВПА) устойчивы вплоть до концентрации фтор-иона 10-15 %. При замене HF на  $H_2SiF_6$  ситуация практически не меняется (табл. 1).

Таблица 1

			<u> </u>			č
		Емкости	Емкость, мг-экв/г сорбента			Механинеская
Ионит	Среда	СОГ	НОГ	ПОЕ	метр гранулы, мм	прочность, % **
	10% HNO <sub>3</sub>	0,02	4,49	4,51	0,70	92
	10% HNO <sub>3</sub> +1% HF	0,02	4,47	4,49	0,75	93
ВП-1п	10% HNO <sub>3</sub> +5% HF	-	4,45	4,45	0,75	91
	10% HNO <sub>3</sub> +10% HF	0,02	4,45	4,47	0,75	94
	10% HF	-	4,51	4,51	0,70	91
	10% HNO <sub>3</sub>	0,02	4,49	4,51	0,70	92
	10% HNO <sub>3</sub> +1% H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	-	4,50	4,50	0,70	92
ВП-1п	10% HNO <sub>3</sub> +5% H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	-	4,46	4,46	0,75	94
	10% HNO <sub>3</sub> +10% H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	-	4,44	4,44	0,75	91
	$10\% H_2 SiF_6$	-	4,51	4,51	0,75	90
	Исходный образец	-	4,49	4,49	0,80	95
	10% HNO <sub>3</sub>	4,28	1,10	5,38	0,85	91
	10% HNO <sub>3</sub> +1% HF	4,28	1,02	5,30	0,85	90
	10% HNO <sub>3</sub> +5% HF	4,23	0,95	5,17	0,85	92
DII-IAII	10% HNO <sub>3</sub> +10% HF	4,17	0,82	4,99	0,80	90
	10% HF	4,34	1,07	5,41	0,80	92
	10% HNO <sub>3</sub>	4,28	1,10	5,38	0,80	90
	10% HNO <sub>3</sub> +1% H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	4,22	1,05	5,27	0,80	92
DII-IAII	10% HNO <sub>3</sub> +5% H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	4,18	0,96	5,06	0,85	92
	10% HNO <sub>3</sub> +10% H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	4,11	0,84	4,95	0,85	91
	$10\% H_2 SiF_6$	4,31	1,10	5,41	0,85	90
	Исходный образец	4,30	1,10	5,40	0,85	93

Влияние фторсодержащих реагентов на устойчивость винилпиридиновых анионитов при температуре 50 °C *Table 1*. The influence of fluorine-containing reagents on vinylpyridine anionite stability

Примечание: \*отклонение от указанных значений  $\pm 4,8$  % отн, \*\*среднее отклонение не более 1,3 % абс. Note: \* deviation from specified values is  $\pm 4,8$  %, \*\*average deviation is less than 1.3%.

Данные табл. 1 позволяют перейти непосредственно к описанию процесса обескремнивания фтор-ионом. Идея излагаемого ниже способа заключается в том, чтобы сначала конвертировать кремний в фазе ионита в ионную форму, обладающую низким сродством к сорбенту, с последующим вытеснением этой ионной формы в фазу внешнего раствора.

Наиболее приемлемым конвентирующим агентом представляется фтор-ион по следующим соображениям. Взаимодействие в кислой среде ионов фтора с поликремневыми кислотами или (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

$$\begin{array}{l} \text{HOSi}(\text{OH})_2[\text{OSi}(\text{OH})_2]_n\text{OH}+6(n+1)\text{HF} \rightarrow \\ \rightarrow (n+1)\text{H}_2\text{SiF}_6+(3n+4)\text{H}_2\text{O} \end{array} \tag{1}$$

 $nSiO_2+6nHF \rightarrow nH_2SiF_6+2nH_2O$  (2) приводит к образованию ионов кремнефторида, селективность которых к ВПА невелика и они легко удаляются из смолы действием другого противоиона. Ионы  $SiF_6^{2-}$  не являются новым компонентом, поскольку они образуются при сернокислотном выщелачивании алюмосиликатных руд, содержащих в своем составе некоторые количества флюорита.

Процессы деструкции во фторсодержащих средах для ВПА в присутствии ионов нитрата или бисульфата нехарактерны (табл. 1).

Из растворов кремнефторидов ионы фтора могут быть регенерированы действием ионов ОН<sup>-</sup>:

$$\operatorname{SiF}_{6}^{2-} + 4 \operatorname{OH}^{-} \rightarrow 6F^{-} + \operatorname{Si}(\operatorname{OH})_{4}\downarrow,$$

с выделением осадка кремневой кислоты и возвратом фторосодержащих растворов на стадию обескремнивания.

Фторидное обескремнивание (рис. 1) протекает по следующей схеме:



Кремнийсодержащие

элюаты

Рис. 1. Схема процесса фторидного обескремнивания Fig. 1. The process scheme of silicon removing with the fluoride method



Рис. 2. Интегральные кривые фторидного элюирования анионита в среде 10% HNO<sub>3</sub>+5% HF, T:Ж=1:4. V – количество объемов элюата на один объем смолы

Fig. 2. Integral curves of anionite fluoride elution in the medium of 10% HNO<sub>3</sub>+5% HF, S:L=1:4 of eluate volumes per one resin volume

Анализ интегральных кривых элюирования (рис. 2) позволяет разбить процесс на 3 стадии: *1* – быстрая стадия обескремнивания поверхности гранул и подповерхностных слоев; *2* – более медленная стадия, включающая в себя насыщение сорбента фтор-ионами и недиссоциированными молекулами кислоты с одновременным протеканием конверсии кремнекислот в кремнефториды; 3 – быстрая стадия элюирования анионов SiF  $_{6}^{2-}$  анионами нитрата или бисульфата, замедляющаяся по мере уменьшения их содержания в фазе ионообменного материала.

Технические результаты процесса фторидного обескремнивания по данным испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

Технологические показатели процесса десорбции кремния фторидным способом с анионита ВПА *Table 2*. Technological indicators of silicon desorption with the fluoride method from anionite VPA

		Исходный		Регенерирован-	
Регенерирующий	T·W	co	орбент	ный сорбент	
раствор	1.7	SiO <sub>2</sub> ,	механич.	SiO <sub>2</sub> ,	механич.
		%	прочн., %	%	прочн., %
	1:1			21,1	78
10% HNO 13% HE	1:2		79	19,2	78
(LTH)	1:3	36,8		16,1	79
(1 ТИП)	1:4			12,4	76
	1:5			10,8	76
	1:1			19,0	77
100/ UNO 150/ UE	1:2			13,9	76
10% HNO <sub>3</sub> +5% HF (II тип)	1:3	36,8	79	5,8	78
	1:4			2,8	76
	1:5			0,4	75

Расход фтор-ионов в режиме n=2, t=1 час, Т:Ж=1:3 в растворе II типа составил около 6-9 кг/кг SiO<sub>2</sub> при теоретическом по реакции (1) 3,1 кг. Превышение вызвано наличием в фазе ионита включений комплексов металлов, в основном, железа, молибдена, а также растворимых в кислых фторидных средах примесей типа щепы, минеральной органики и т.п. Падение механической прочности хотя и имеет место, но выражено несравненно слабее, чем при щелочном способе. Чтобы уменьшить влияние фактора случайности в таком сопоставлении, оба метода были испытаны одновременно на одной и той же партии сорбента, взятой из технологического цикла молибденового производства. С целью увеличения глубины обескремнивания регенерация велась в три стадии (табл. 3).

Таблица 3

Сопоставление показателей щелочного и фторидного способов обескремнивания ВПА (T:Ж=1:2,5) *Table 3.* Comparison of indicators for alkaline and fluoride methods of silicon removing from VPA (S:L=1:2.5)

Исходный сорбент		Способ						
		щелочной		фторидный				
		Регенерированный сорбент, % SiO <sub>2</sub> мас.		Механич.	Регенерированный сорбент, % SiO <sub>2</sub> мас.		Механич.	
	SiO <sub>2</sub> , %	механич. прочн., %	I стадия	III стадия	прочность, % отн	I стадия	III стадия	прочность, % отн
	39,0	81	31,3	11,5	40	27,8	6,2	77

Для полноты картины приведем еще данные по влиянию температуры на обескремнивание. При T: $\mathcal{K}$ =1:3 n=2, t=1 час степень обескремнивания раствором II типа (T: $\mathcal{K}$ =1:2,5) с увеличением температуры до 60°С возросла с 70 до 80% мас, механическая прочность практически не изменилась.

Самым важным технологическим показателем сорбционного передела на производстве является удельный расход ионита в граммах на тонну переработанной руды. Он слагается, главным образом, из разрушенных гранул, осколков, чей размер уже меньше, чем размер ячеек сетки на узлах контрольного улавливания отрегенерированного сорбента. Определенный вклад в величину потерь вносят операции загрузки и выгрузки смолы, перекачки, просыпи и аварийные ситуации.

С учетом сказанного, показатели расхода при исходном окремнении смолы 39% мас приведены в табл. 4

# Таблица 4 Изменение удельного расхода анионита ВП-1Ап после обескремнивания

 Table 4. Change of specific consumption of VP-1Ap

 after silicon removing

Расход анионита, г/т руды							
До обес- крем- нивания (SiO <sub>2</sub> 39% мас)	Щелочное обескрем- нивание	Содержа- ние SiO <sub>2</sub> конечное, % мас	Фторидное обескрем- нивание	Содержа- ние SiO <sub>2</sub> конечное, % мас			
160	206	10-12	166	5-8			

Таким образом, метод обескремнивания на основе F-иона может представлять альтернативу щелочному, особенно с учетом высокого расхода смолы в последнем. В качестве источника фторидов следует обратить внимание на отвалы и некондиционные концентраты флюоритовых фабрик. Тревогу внушает повышенная коррозия материалов в кислых фторидных средах. Для элиминирования этого явления предложено связывать фтор в малодиссоциированные соединения, которые при определенных условиях позволяют обычным нержавеющим сталям не обнаруживать следов коррозии даже при многомесячной выдержке в растворах HF.

В заключение заметим, что проблема окремнения сорбентов может быть вообще снята, например, за счет применения волокнистых сорбентов [6]. К сожалению, в крупнотоннажных производствах это далеко не всегда возможно.

# ЛИТЕРАТУРА

- Тупиков Д.Г., Шелудченко В.Г., Филоненко В.С. // Горный журнал. 2008. Вып. 8. С. 62-64;
   **Тирікоv D.G., Sheludchenko V.G., Filonenko V.S.** // Gornyiy Zhurnal. 2008. N 8. P. 62-64 (in Russian).
- Водолазов Л.И., Ласкорин Б.Н., Лошманова Д.Н., Родионов В.А. // Сб. Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция. / Под ред. акад. Б.Н. Ласкорина. М.: Наука. 1976. С. 124-132.; Vodolazov L.I., Laskorin B.N., Loshmanova D.N., Rodionov V.A. // Coll. Hydrometallurgy. Autoclave leaching, sorption, extraction. Ed. Acad. B.N. Laskorin. M.: Nauka. 1976. P. 124-132 (in Russian).
- Спирин Э.К., Бурых А.Н., Третьяков А.М. А.С. № 1074589 РФ // 1983; А.С. № 1334613 РФ // 1987; А.С. № 1669539 РФ // 1991;
   Spirin E.K., Burykh A.N., Tretyakov A.M. A.S. N 1074589 RF // 1983; А.S. N 1334613 RF//1987; А.S. N 1669539 RF // 1991 (in Russian).
- ГОСТ 10898.1-84; 2-84; 4-84; 5-84. Иониты. Методы физико-химических испытаний. М.: Изд-во стандартов. 1984. Пролонгирован 1989 г.; GOST 10898.1-84; 2-84; 4-84; 5-84. Ion exchangers. Physical-chemical tests. М.: publ standards. 1984. Prolonged 1989 g. (in Russian).
- Спирин Э.К., Ласкорин Б.Н., Водолазов Л.И., Спирин К.Э. Общие свойства ионообменных материалов. Астана: Изд-во Жана Арка. 1993. С. 180-223;
   Spirin E.K., Laskorin B.N., Vodolazov L.I., Spirin K.E. General properties of ion-exchange materials. Astana: Univ Jean Arch. 1993. P. 180-223 (in Russian).
- Буринский С.В., Александров С.Л., Вольф Л.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. Вып. 5. С. 590-591;
   Burinskiy S.V., Aleksandrov S.L., Wolf L.A. // Izv. Vyssh. Usbaba. Zawad. Khim. Khim. Takhaol. 1080. V. 23. N.5.

Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1980. V. 23. N 5. P. 590-591 (in Russian).

Кафедра безопасности жизнедеятельности, экологии и физического воспитания

# О.И. Одинцова, М.Н. Кротова, Е.Ю. Куваева, Ю.А. Рукавишникова, В.А. Фирсова

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ПРЯМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: odolga@yandex.ru

Изучены проблемы увеличения степени полезного использования прямых красителей, повышения экономической и экологической эффективности процессов колорирования, вопросы улучшения качественных показателей окрасок тканей. Рассмотрены теоретические вопросы взаимодействия производных алкиламинов в форме катионных полиэлектролитов с прямыми красителями различного химического строения. Полученные зависимости определяют эффективность использования катионных полиэлектролитов в качестве основы препаратов для закрепления окрасок текстильных материалов, колорированных прямыми красителями.

Ключевые слова: катионный полиэлектролит, прямой краситель, степени связывания красителя, прочность окраски

Прямые красители занимают важное место в колорировании текстильных материалов из целлюлозных волокон. Они имеют широкую цветовую гамму, которая постоянно расширяется за счет синтеза новых марок красящих веществ. Эти органические соединения дешевы, просты в применении, что обусловливает актуальность вопроса их дальнейшего использования в текстильной отрасли. Однако при всех достоинствах прямых красителей применение их сопряжено с рядом трудностей, обусловленных слабым удерживанием красителя на волокне за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей и как следствие характеризующихся низкой устойчивостью окрасок тканей к физико-химическим воздействиям [1, 2].

Для повышения прочностных показателей окрасок текстильных материалов к мокрым обработкам ткани после промывки традиционно обрабатывают закрепителями - веществами, которые прочно удерживают несвязанный с целлюлозой прямой краситель на волокне [3]. Наиболее часто для этих целей до недавнего времени применяли продукты конденсации дициандиамида и формальдегида – ДЦУ, ДЦМ, Устойчивый – 2. Действие этих закрепителей основано на образовании на окрашенных изделиях малорастворимых соединений с красителем. Одновременно на поверхности волокна закрепитель формирует пленку высокомолекулярного вещества, выполняющего функцию защитного экрана по отношению к красителю. В последнее время использование подобных препаратов ограничено вследствие повышенного содержания свободного формальдегида на ткани, прошедшей операцию закрепления.

Использование бесформальдегидных фиксирующих веществ нового поколения является наиболее перспективным с точки зрения достижения высокого качества текстильных материалов, экологичности и экономичности процессов колорирования хлопчатобумажных тканей прямыми красителями [4-6].

Цель исследования заключалась в оценке эффективности взаимодействия катионных полимерных электролитов различного химического строения с прямыми красителями.

В качестве объектов исследования использовали хлопчатобумажную ткань, предварительно очищенные и технические прямые красители различного химического строения и катионные полиэлектролиты (полидиметилдиаллиламмоний хлорид – ВПК-402; Праестол-854 ВС и Праестол-851 ВС – катионные сополимеры акриламида с различным количеством диссоциирующих катионных групп).

Критериями эффективности действия закрепителей служили степень связывания красящего вещества полиэлектролитами и устойчивость окрасок текстильных материалов к физикохимическим воздействиям, определяемая в соответствии с действующим ГОСТом 9733.0-83.

Исследование модельных систем типа синтетический полиэлектролит – краситель представляется целесообразным для выяснения закономерностей межмолекулярных взаимодействий, изучение которых позволит разработать универсальный подход к созданию новых экологически безопасных препаратов на основе полиэлектролитов и технологий их применения в химикотекстильном производстве.

В процессе эксперимента исследовано влияние катионных полиэлектролитов (КПЭ) различной природы на состояние прямых красителей в растворе и на волокнистом материале. Для изучения поведения прямых красителей в растворе в присутствии катионных полиэлектролитов были сняты и проанализированы спектральные кривые красителя прямого алого (рис. 1), полученные при добавлении к его растворам равных количеств полимерных электролитов различной химической природы. Из данных рис. 1 следует, что независимо от химического строения катионных веществ наблюдается идентичный характер воздействия их на состояние прямого алого в растворе, выражающийся в снижении его оптической плотности. Однако эффективность наблюдающегося воздействия полиэлектролита на краситель различна. Минимальное значение оптической плотности раствора прямого красителя наблюдается в присутствии полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ВПК-402).



Рис. 1. Спектры поглощения раствора красителя прямого алого в присутствии полиэлектролита. Наименование катионного полиэлектролита: 1 - водный раствор красителя; 2 - ВПК-402; 3 - Праестол -851 BC; 4 - Праестол 854 BC
Fig. 1. Spectra of absorption of dye solution of direct scarlet in the presence of polyelectrolyte. The type of cationic polyelectrolyte: 1 - water solution of dye; 2 - VPK-402; 3 - Praestol 851; VS4 - Praestol 854 VS

Для оценки степени взаимного влияния противоположно заряженных красителей и полиэлектролитов готовили серии растворов, характеризующихся постоянной концентрацией прямых красителей и переменным содержанием высокомолекулярного полимера. На рис. 2 представлены данные, характеризующие зависимость оптической плотности раствора прямого бирюзового СВ от содержания полимерных электролитов различного химического строения. Исходя из спектрофотометрических кривых, приведенных на рис. 2 видно, что введение КПЭ различной химической природы (ВПК-402, Праестол-854 ВС, Праестол-851 ВС) способствует снижению оптической плотности раствора красителя прямого бирюзового СВ. Характер полученных данных можно объяснить способностью синтетических катионных полиэлектролитов реагировать с противоположно заряженными молекулами и агрегатами прямого красителя. Это хорошо вписывается в рамки представлений о кооперативном электростатическом притяжении между звеньями катионного полиэлектролита и противоположно заряженными ионогенными группами красителей.



Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора прямого бирюзового CB от содержания катионного полиэлектролита. Наименование катионного полиэлектролита: 1 - ВПК-402; 2 - Праестол 851 ВС; 3 - Праестол 854 ВС
 Fig. 2. Dependence of optical density of direct Turquoise CB

solution upon the content of cationic polyelectrolyte. The type of cationic polyelectrolyte:1 - VPK-402; 2 - Praestol 851 VS; 3 - Praestol 854 VS

Показателем протекания процесса комплексообразования в рассматриваемой системе является изменение мутности или оптической плотности раствора [7]. Образование новой фазы, сопровождающееся изменением мутности, характерно для стехиометрических ПЭК или ПЭК, близких к стехиометриче. Нестехиометрические ПЭК существуют только в растворе и не могут образовывать новую фазу в нем, то есть являются растворимыми [8].

Реакция такого типа, например, между полидиметилдиаллиламмоний хлоридом и прямым красителем может быть изображена следующей схемой (1):



В результате реакции (1) образуется малорастворимое соединение полимер-краситель в форме стехиометрического комплекса, состав которого определяется состоянием ионизации звеньев катионного полиэлектролита и ионогенных групп молекул красителя или их ассоциатов.

Дальнейшее изучение действия полимерных КПЭ было проведено на широком ассортименте прямых красящих веществ. В качестве критерия оценки эффективности используемых препаратов служил показатель степени связывания красителя полиэлектролитом, определяемый по формуле:

$$\Phi = \frac{D_o - D_x}{D_o} \cdot 100 \, (\%),$$

где  $D_o$  – значение оптической плотности раствора красителя концентрации C, не содержащего КПЭ,  $D_x$  – значение минимальной оптической плотности раствора красителя концентрации C, с добавлением КПЭ концентрацией  $C_{3\Phi}$ .

В табл. 1 представлены данные, характеризующие степень взаимодействия исследуемых красителей с катионными полиэлектролитами различной природы в растворе.

Анализ экспериментальных данных табл. 1 показывает, что минимальная степень связывания прямых красителей наблюдается при использовании катионного препарата ВПК – 402, представляющего собой диметилдиаллиламмоний хлорид. Значение Ф для этого полиэлектролита варьируется от 15,4 до 54,6 % при введении его в растворы прямых красителей в концентрациях от 0,4·10<sup>-2</sup> до  $2,0\cdot10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>.

Катионные препараты марки Праестол, являющиеся сополимерами акриламида, более эффективно связывают прямые красители по сравнению с ВПК-402. Для катионного полиэлектролита Праестол-854 ВС, имеющего большее количество ионогенных звеньев, чем Праестол-851 ВС, характерна более высокая степень связывания различных прямых красителей (с 66 до 90,0 %) в области эффективных концентраций.

Рассмотренные Праестолы при растворении в воде образуют гелеобразную структуру, характеризующуюся высокой тягучестью, что препятствует их использованию на стадии пропитки текстильных материалов. Поэтому для дальнейших исследований был выбран ВПК-402, который обладает необходимыми технологическими качествами и позволяет связывать прямые красители различного химического строения в растворе. Необходимо отметить факт изменения степени связывания прямых красителей полидиметилдиаллиламмоний хлоридом в зависимости от их структуры (табл. 2).

К первой группе труднозакрепляемых полидиметилдиаллиламмонийхлоридом прямых красителей можно отнести дисазокраситель коричневый CB 2KX с полностью разобщенными азогруппами за счет ациламидной группы и азокрасители синих марок (прямые синие CB K и CB KУ, прямой чисто-голубой). Средней способностью к закреплению полиэлектролитом ВПК-402 обладают прямые дисазокрасители с карбодиимидной разобщающей группировкой – алый, яркооранжевый и красный 2С.

Медьсодержащие красители, например прямой бирюзовый СВ, связываются полиэлектролитом ВПК-402 более эффективно по сравнению с прямыми красителями, не содержащими в своей структуре металла. Красители подобного химического строения можно отнести к группе хорошо закрепляемых красящих веществ.

Исходя из полученных данных, можно предположить, что катион металла оказывает положительное влияние на взаимодействие прямого красителя с катионным полиэлектролитом в растворе.

Однако степень связывания прямых красителей различной структуры полидиметилдиаллиламмоний хлоридом не достаточно высока, то есть катионный полиэлектролит ВПК-402 не может эффективно работать как самостоятельный закрепляющий реагент.

Повысить прочность окраски текстильных материалов, колорированных прямыми красителями, можно обработкой солями двух- и трехвалентных металлов, если красящее вещество имеет в молекуле свободные группы -ОН или –СООН, расположенные в *орто*-положении к азогруппе или друг к другу. С указанными группами красителя медь, никель или хром образуют комплексные соединения. В дополнение к комплексообразованию медь или никель могут замещать натрий в сульфогруппах и образовывать нерастворимые в воде медные или никелевые соли красителя [9].

В процессе эксперимента был опробован ряд неорганических солей, имеющих различную активность катионов и анионов.

Результаты исследования влияния солей органических и неорганических кислот с металлами I, II, III групп периодической системы приведены на рис. 3. Первичный анализ эффективности действия неорганических солей проводили при содержании соли в системе 8 г/л (рис. 3), что было обусловлено максимальной растворимостью ряда солей в водном растворе полиэлектролита. Для оценки прочностных характеристик окрасок текстильных материалов к физико-химическим

Прямой коричне-

вый

CB 2KX

Прямой бирюзо-

вый СВ

Прямой синий

СВ КУ

П-851

ВПК-402

П-854

П-851

ВПК-402

П-854

П-851

ВПК-402

П-854

П-851

воздействиям использовали среднее арифметическое значение аналогичных показателей (СППО). Уровень СППО, удовлетворяющий требованиям нормативно-технической документации для прямых красителей, составляет 4 балла. Из данных представленных на диаграмме (рис. 3) видно, что введение неорганического электролита позволяет повысить прочностные показатели окрасок текстильного материала. Однако природа соли оказывает разное влияние на устойчивость окрасок тканей, колорированных труднозакрепляемым дисазокрасителем, являющимся производным дисаминобензонилида с разобщенными азогруппами за счет ациламидной группы – прямым коричне-

2,0-4,0

0,4-0,8

1,5

1,5

0,4-0,8

1,0-2,0

1,5-2,0

0,4

0,5-2,0

0,5-2,0

Таблица 1

Table 1. The inf	luence of cation polyelectroly	te nature on degree bondir	ng the direct dyes in solution
Наименование	Наименование катионного	Степень связывания	Эффективная концентрация,
красителя	полиэлектролита	красителя, Ф, %	$C_{ m bb}$ ·10 <sup>2</sup> , г/дм <sup>3</sup>
	ВПК-402	34,6	1,6
Прямой алый	П-854	90.0	1,5-3,0

88,9

18,6

66.0

60.1

54,6

93,4

91,7

15,4

88,6

86,4

Влияние природы катионного полиэлектролита на степень связывания прямых красителей в растворе

Таблииа 2

# Взаимосвязь химического строения прямых красителей и их способности к взаимодействию с катионным полиэлектролитом ВПК-402

Table 2.	Interrelation of chemical structure of direct dyes and their ability to	o interaction with	the cation polyelec-
	trolyte VPK-402		

Наименование красителя	Класс прямого красителя	Степень связывания, Ф, %	Эффективная концентрация, $C_{9\phi} \cdot 10^2$ , г/дм <sup>3</sup>	
	Дисазокраситель с полностью разобщен-			
Прямой алый	ными азогруппами за счет карбодиимид-	34,6	1,6	
	ной группировки			
Прямой ярко	Дисазокраситель с полностью разобщен-			
прямой ярко-	ными азогруппами за счет карбодиимид-	29,2	0,8	
оранжевыи	ной группировки			
	Дисазокраситель с полностью разобщен-			
Прямой красный 2С	ными азогруппами за счет карбодиимид-	33,3	0,4-0,8	
	ной группировки			
	Дисазокраситель – производный дисами-			
Прямой коричневый	нобензонилида с разобщенными азогруп-	18,6	0,4-0,8	
CD 2KA	пами за счет ациламидной группы			
	Натриевая соль дисульфокислоты медьф-	54.6	0409	
прямои оирюзовыи СВ	талоцианина	54,0	0,4-0,8	
Прямой синий СВ КУ	Дисазокраситель	15,4	0,4	
Прямой чисто-голубой	Дисазокраситель	12,9	0,4	
Прямой синий СВК	Трисазокраситель	14,8	0,6	

вым CB 2КХ. Так при использовании ацетатов никеля, меди и хлоридов магния, алюминия, кальция прочностные показатели окрасок повышаются до 4-4,5 баллов. Введение ацетатов магния, цинка, алюминия и сульфатов магния, цинка позволяет незначительно повысить устойчивость окрасок тканей.



Рис. 3. Влияние неорганических солей на прочностные показатели окрасок текстильных материалов, колорированных прямым коричневым СВ 2КХ. Наименование соли: 1 - без добавки; 2 - KCl; 3 - NaCl; 4 - ZnCl<sub>2</sub>; 5 - MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 6 - ZnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; 7 - Zn(CH<sub>3</sub>COOH)2·2H<sub>2</sub>O; 8 - Mg(CH<sub>3</sub>COOH)2·4H<sub>2</sub>O; 9 - CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 10 - AlCl<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O; 11 - Al(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub>; 12 - MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 13 -Ni(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; 14 - Cu(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O Fig. 3. Influence of inorganic salts on fixing the colourings of textile materials. Textile materials are coloured by direct SV 2KH brown. The salt type: 1. Without additives; 2. KCl; 3. NaCl; 4. ZnCl<sub>2</sub>; 5. MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 6. ZnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; 7. Zn(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; 8. Mg(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; 9. CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 10. AlCl<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O; 11. Al(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>3</sub>; 12. MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 13. Ni(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; 14. Cu(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

Таким образом, можно отметить, что эффективность действия неорганической соли зависит от природы ее аниона и катиона.

На примере сульфата алюминия изучено влияние солей на состояние прямого алого в растворе (рис. 4). Введение соли в постоянной концентрации (6 мг/дм<sup>3</sup>) способствует снижению оптической плотности раствора. При этом наблюдается расширение диапазона эффективных концентраций и повышение степени связывания красителя с полиэлектролитом ВПК-402 с 34,6 % до 95,4%.

Достигаемый эффект можно объяснить исходя из двух точек зрения.



Рис. 4. Влияние сульфата алюминия на состояние системы ВПК-402 – прямой алый. Раствор прямого алого и ВПК-402: 1 - без добавок; 2 - с добавкой Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Fig. 4. Influence of aluminium sulphate on the state of system VPK-402 – direct scarlet.Direct scarlet solution and VPK -402: 1 - without additives; 2 - with Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> additive

Согласно одной из них, увеличение степени связывания красителя может быть обусловлено изменением конформации полииона в присутствии низкомолекулярного электролита. Вторая точка зрения основана на предполагаемом действии соли как коагулянта по отношению к анионному красителю. Однако, скорее всего, в растворе одновременно протекают оба процесса, вызванные действием соли как на полиэлектролит, так и на краситель. Аналогичные зависимости получены при введении в систему солей двух- и трехвалентных металлов.

Способность большинства рассмотренных солей к образованию осадков с красителем может негативно повлиять на агрегативную устойчивость закрепляющих композиций на их основе. Для выяснения возможности включения электролитов в состав выпускных форм закрепителей изучали их действие на устойчивость закрепляющей композиции, прочностные и цветовые характеристики обработанных образцов (табл. 3).

Сопоставление данных рис. 3 и табл. 3 свидетельствует о том, что несмотря на повышение прочностных показателей окраски текстильных материалов, колорированных прямыми красителями, и хорошую агрегативную устойчивость композиций, соли меди и никеля вызывают резкое изменение цветового тона, насыщенности и светлоты окраски текстильного материала.

Помимо цветовых характеристик, не менее важным является совместимость неорганических

солей с полиэлектролитом в системе. Наиболее ярким примером является введение в систему солей цинка.

Добавление в закрепляющий состав солей цинка даже в малых количествах (~10 мг/дм<sup>3</sup>) приводит к структурным изменениям в системе, и как следствие, к значительному увеличению вязкости композиции, а в некоторых случаях вызывает мгновенную коагуляцию состава.

По результатам проведенных исследований можно заключить, что на закрепляющую спо-

собность композиции наиболее эффективно действуют хлориды алюминия и магния. Устойчивость композиций, содержащих соли данных металлов, составляет 60-90 дней. Из этих солей наилучшие прочностные показатели окраски ткани получены в присутствии хлорида магния в системе. Комплекс положительных свойств последнего и послужил предпосылкой для выбора хлорида магния в качестве неорганической добавки в дальнейших исследованиях.

#### Таблица З

#### Влияние добавок электролитов на устойчивость закрепителя и технические результаты крашения хлопчатобумажных тканей прямым коричневым CB 2KX *Table 3.* The electrolyte addition influence on fixer stability and on dving results of cotton fabrics with direct brown

Table 3. The electrolyte addition influence on fixer stability and on dying results of co	otton fabrics with direct brown
dve SV 2KKh	

Истойчивость окрасок, балл, к					Общее цвето-
Наименование неорганиче- ской добавки	у стоичивость композиции, дни	стирке №1	поту	сух. трению	вое различие, ед.
-	-	1/1/1	2/2/2	2-3	-
KCl	20	3/3-2/3-2	4/3-4/3-4	4	2,88
ZnCl <sub>2</sub>	мгновенная коагуляция	4/3/3	4/3/3	4	4,63
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	более 90	4/4/4	4/4-5/4-5	4	1,63
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4	4/4/4	4/4/4	4	1,95
AlCl <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	60	4/4/4	4/4/4	4	4,27
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	более 90	4/4-5/4-5	4/4-5/4	4	18,56
Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	более 60	4/4/4	4/3-4/3-4	4	2,04
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	4/4/4	4/3/3	4	3,91
Al(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	3	4/4/4	4/3/3	4	4,17
Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	более 60	4/4-5/4-5	4/4/4	4	9,98
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	-	4/3-4/3-4	5/5/5	4	4,25
$Zn SO_4 \cdot 5H_2O$	2	4/3-4/3-4	4/4/4	4	3,97
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	60	4/3-4/3-4	4/4/4	4	1,84

# ЛИТЕРАТУРА

 Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: Учеб. для вузов в 3-х т. Т. 2. Колорирование текстильных материалов. М.: 2001. 540 с.; Krichevsky G.E. Chemical technology of textile materials:

textbook for high school. 3 Vols. V. 2. Coloration of textile materials. M: 2001. 540 p. (in Russian).

- Отделка хлопчатобумажных тканей. Справочник / Под ред. Б.Н. Мельникова. Иваново: Талка. 2003. 484 с.; Finishing of cotton fabrics. Handbook. / Ed. B.N. Melnikov. Ivanovo: Talka. 2003. 484 p. (in Russian).
- Куваева Е.Ю., Одинцова О.И., Кротова М.Н. // М. 17 с. Деп. в ВИНИТИ 24.02.2004. № 304; Киvaeva Е.Yu., Odintsova O.I., Krotova M.N. // М. 17 р. Dep. in VINITI 2/24/2004 N 304 (in Russian).
- 4. Куваева Е.Ю., Одинцова О.И., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Технология текст. пром-ти. 2002. № 3. С. 52-55; Kuvaeva E.Yu., Odintsova O. I., Melnikov B.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhonol Text. Prom. 2002. N 3. P. 52-55 (in Russian).
- 5. Крюков В.К., Мурзабекова Т.Г. // Текстильная промышленность. 1998. № 3. С. 38-39;

Kryukov V.K., Murzabekova T.G. // Tekstil. Prom. 1998. N 3. P. 38-39 (in Russian).

- Одинцова О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 3-11;
   Odintsova O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 3-11 (in Russian).
- 7. Абдиев К.Ж., Шайхутдинов Е.М., Журсумбаева М.Б, Хусаин С.Х. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 4. С. 437-440;

Abdiev K.Zh., Shaiykhutdinov E.M., Zhursumbaeva M.B, Khusain S.Kh. // Kolloidn. Zhurnal. 2003. V. 65. N 4. P. 437-440 (in Russian).

- Кабанов В.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 5-23; Kabanov V.A. // Uspekhi Khimii. 2005. V. 74. P. 5-23 (in Russian).
- Куваева Е.Ю. Разработка малоформальдегидного закрепителя для прямых красителей. Автореф...к.т.н. Иваново. 2003. 17 с.;

**Kuvaeva E.Yu.** Development of few-formaldehyde-free fixing agent for direct dyes. Extended abstract of Candidate Dissertation for tech. science. Ivanovo. ISUCT. 2003. 17 p. (in Russian).

Кафедра химической технологии волокнистых материалов

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ *н*-ГЕКСАНА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ВЫСОКОКРЕМНИСТОМ ЦЕОЛИТЕ

(Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского) e-mail: aniskovatv@mail.ru

Проведены систематические исследования риформинга н-гексана на катализаторе Cu-Gd-ЦВК-III-895 при различных условиях активации катализатора (в токе воздуха и в токе водородсодержащего газа). Установлено, что на данной каталитической системе возможно получение высокооктановых компонентов автомобильных топлив в условиях, отличных от промышленного процесса риформинга, без введения водорода.

Ключевые слова: риформинг, медногадолиниевый высококремнистый катализатор, *н*-гексан

#### ВВЕДЕНИЕ

В связи с сокращением разведанных запасов углеводородного сырья возрастает актуальность работ в области гетерогенного катализа углеводородов нефти. Сегодня Россия после нескольких лет динамичного роста нефтедобычи стоит перед перспективой нехватки моторных топлив, в первую очередь, высокооктановых бензинов. Весьма остро стоит проблема увеличения выпуска экологически качественных моторных топлив.

В настоящее время процесс каталитического риформулирования является одним из важных процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности. Он широко используется для повышения детонационной стойкости бензинов и производства ароматических углеводородов [1-2].

Современные промышленные катализаторы риформинга парафиновых углеводородов являются в основном бифункциональными и представляют собой алюмоплатинорениевые каталитические системы. Катализаторы, содержащие в своем составе платину, являются достаточно дорогостоящими, также необходимо помнить о том, что данные катализаторы достаточно чувствительны к каталитическим ядам. Разработка катализаторов процессов риформинга, не содержащих в своем составе платины, является актуальной задачей.

В последние годы развитие процесса изомеризации парафинов направлено на разработку и использование цеолитных катализаторов, обеспечивающих получение изопарафинов  $C_5$ - $C_7$ , обладающих высоким октановым числом [3-7].

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе исследовано превращение н-гексана на высококремнистом цеолитном катализаторе ЦВК-III-895 (удельная поверхность 250  $m^2/\Gamma$ ) с силикатным модулем M=88,7 моль/моль, промотированном медью и гадолинием. Медь выбрана в качестве наносимого металла вследствие своей схожести (с точки зрения электронного строения) с известными металлами VII и VIII групп периодической системы, проявляющими каталитическую активность. Для меди незавершенной является 3*d*-оболочка. В металлическом состоянии часть электронов из *d*-оболочки переходит в зону проводимости и возникает возможность обмена электронами между d- и внешней sоболочкой; этому способствует энергетическая легкость подобного перехода. Наличие и легкость образования незаполненных *d*-оболочек приводит к тому, что на внешних s- и d-оболочках образуются (или существуют в основном состоянии) неспаренные электроны. В результате этого атомы меди оказываются способными образовывать ковалентные связи за счет неспаренных d- и s-электронов. Таким образом, при образовании кристалла атома меди или его соединения определенная часть связей осуществляется за счет неспаренных электронов *d*-оболочек. Поскольку образование промежуточного соединения должно быть облегчено при наличии свободных валентностей на поверхности катализатора, увеличение числа не спаренных электронов в общем случае должно приводить к увеличению каталитической активности.

Гадолиний в ряду лантаноидов отличается наиболее устойчивой конфигурацией наполовину заполненного 4*f*-уровня, электроны которого легко переходят с 4*f*- на 5*d*-уровень и могут принимать участие в формировании поверхности, активной в катализе, этим и обусловлен выбор металлов для промотирования цеолита. Катализатор готовили пропиточным способом – путем последовательного нанесения металлов из растворов солей: ацетата меди и этилмалоната гадолиния на высококремнистый цеолит. Исследования активности катализатора проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, в интервале температур 300-500 °C с шагом в 50 °C. Загрузка катализатора – 8 см<sup>3</sup>, размер зерна 1.5 - 2.0 мм.

Процесс превращения *н*-гексана проводили при скорости его подачи 6 мл/ч, без подачи водородсодержащего газа. Перед испытанием катализатор активировали в токе воздуха при температуре 500 °C в течение 1 часа при объемной скорости подачи воздуха 2 л/ч. Опыт проводился без подачи водорода.

Анализ сырья и полученных продуктов его превращения проводили методом газовой хроматографии. Анализ жидких продуктов проводили на хроматографе «Кристалл 5000М» с линейным программированием температуры с  $35^{\circ}$ С до 250 °C. Расчет проводили с помощью программы «Хроматэк Аналитик». Анализ газа осуществляли на колонке длиной 2 м, заполненной «Рогарас Q» при программируемой температуре термостата колонок с двумя изотермами 80–110 °C. На колонке происходит разделение углеводородных компонентов (от C<sub>1</sub> до C<sub>6</sub>) содержащихся в газе, а также диоксида углерода и водорода. Температура детектора 140°C, скорость потока газа-носителя – 50 мл/мин.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных данных превращения *н*-гексана на цеолите ЦВК-III-895 показывает, что селективность по реакции изомеризации наиболее значительна при 350 °C и достигает 51,7 %, но снижается с повышением температуры и при 550 °С уже составляет всего 4,4 %. Вклад реакций гидрокрекинга увеличивается с повышением температуры, селективность по этому направлению процесса конверсии н-гексана при 350 °C составляет 6,7 % и достигает 10,1 % при 550 °C. Эта температурная зависимость хорошо коррелирует с ароматизующей активностью цеолита. При 350 °C селективность превращения н-гексана по реакции ароматизации составляет только 0,9 %, но уже при 450°С - 78,0 %, а при дальнейшем повышении температуры немного падает.

Анализ полученных данных на модифицированном катализаторе показывает, что процесс риформинга *н*-гексана в данных условиях в зависимости от температуры на Cu-Gd-ЦВК-III-895 катализаторе протекает со степенью превращения исходного продукта 69,3-72,4%. Результаты превращения н-гексана на Cu-Gd-ЦВК-III-895 катализаторе приведены в табл. 1 и 2.

Исследуемый высококремнистый цеолитсодержащий катализатор с добавками Си и Gd, наиболее активен в реакциях изомеризации при температуре 350 °C, что подтверждается относительно высоким выходом продуктов изостроения (30 масс. %), а максимальный выход изомеров нгексана составил 15,8 масс. % при 350 °C, селективность при этом составила 22,8 %. При увеличении температуры процесса риформинга до 450 °С на Си, Gd-цеолитном катализаторе суммарный выход ароматических углеводородов растет, в то же время возрастает количественный вклад реакций крекинга в состав смеси продуктов реакций, а общее содержание компонентов изостроения уменьшается. При этом выход изомеров гексана снижается, а выход изомеров бутана и пентана, которые так же образуются в результате крекинга, растет.

Таблица 1

#### Состав катализата превращения *н*-гексана на катализаторе Cu-Gd-ЦВК-III-895 при активации последнего в токе воздуха *Table 1.* Catalyzate composition of *n*-hexane transformation on Cu-Gd-TSVK-III-895 catalyst at its activa-

tion in air flow

Компоненты	Состав катализата, масс.%						
продукта	350°C	400°C	450°C	500°C			
$\Sigma C_1 - C_3$	5,1	17,3	28,3	47,9			
$\Sigma$ i-C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	13,2	10,2	8,1	5,1			
$\Sigma$ n-C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	23	20,3	15,3	9,3			
$\Sigma$ i-C <sub>6</sub>	15,8	6,3	4,5	0,6			
Σ ароматических углеводородов	12,2	15,3	16,2	8,7			
Конверсия <i>н</i> -гексана	69,3	69,4	72,4	71,6			

Таблица 2

Результаты превращения *н*-гексана на Cu-Gd-ЦВК-Ш-895 катализаторе при активации последнего в токе воздуха

<i>Table 2.</i> Transformation results of <i>n</i> -hexane on (	Cu-Gd-
TSVK-III-895 catalyst at its activation in air	flow

Групна рошостр	Селективность, %						
труппа веществ	350°C	400°C	450°C	500°C			
$\Sigma C_1 - C_3$	7,4	24,9	39,1	66,9			
$\Sigma$ i-C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	19,0	14,7	11,2	7,1			
$\Sigma$ n-C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	33,2	29,3	21,1	13,0			
$\Sigma$ i-C <sub>6</sub>	22,8	9,1	6,2	0,8			
Σ ароматических	17.6	22.0	22.4	12.2			
углеводородов	17,0	22,0	22,4	12,2			

Из представленных данных видно, что при 500 °C значение выхода продуктов крекинга возрастает настолько, что количество ароматических углеводородов снижается практически в 2 раза. Так же наблюдается падение выхода продуктов изосоединений *н*-гексана и бутан-пентановой фракции, но оно не слишком значительно по сравнению с падением выхода ароматики.

Селективность катализатора по реакциям крекинга при 350 °С составляет около 7,5 %, что соизмеримо с выходом продуктов  $C_1$ - $C_3$  на образцах промышленных катализаторов риформинга (РБ-44, КР-108У) фракции 85-180°С (6,0 %).

Активация катализатора оказывает существенное значение на состав получаемых продуктов превращения. Активация в токе водорода позволяет создавать дополнительные металлические центры и тем самым увеличивает вероятность протекания реакций дегидрирования и дегидроциклизации.

#### Таблица З

# Состав катализата превращения *н*-гексана на катализаторе Cu-Gd-ЦВК-Ш-895 при его активации в токе водорода

 Table 3. Catalyzate composition of n-hexane transformation on Cu-Gd-TSVK-III-895 catalyst at its activation in hydrogen flow

Групна рашаатр	Состав в катализате, масс.%						
труппа веществ	350 °C 400 °C		450 °C	500 °C			
$\Sigma C_1 - C_3$	10,3	16,6	19,7	44,0			
$\Sigma$ i-C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	13,6	8,3	4,6	7,6			
$\Sigma$ n-C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	14,7	12,3	5,5	9,8			
$\Sigma$ i-C <sub>6</sub>	1,6	0,9	0,6	0,6			
Σ ароматических углеводородов	3,9	6,7	6,3	10,2			
Конверсия <i>н</i> -гексана	44,1	44,8	36,7	72,2			

Таблица 4

Селективность образования продуктов превращения *н*-гексана на катализаторе Cu-Gd-ЦВК-Ш-895 при его активации в токе водорода *Table 4.* Formation selectivity of *n*-hexane transformation products on Cu-Gd-TSVK-III-895 catalyst at its activation in hydrogen flow

Группа	Селективность, %						
веществ	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C			
$\Sigma C_1 - C_3$	23,4	37	53,7	60,9			
$\Sigma$ i-C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	30,8	18,5	12,8	10,5			
$\Sigma$ i-C <sub>6</sub>	3,7	2	1,5	0,8			
$\Sigma$ n-C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	33,3	27,4	14,9	13,6			
Σ ароматических углеводородов	8,8	14,9	17,2	14,1			

С целью более полного изучения каталитической активности испытуемого катализатора изменены условия активации катализатора: активация проводилась в токе водорода при температуре 500°С в течение 1 часа при объемной скорости подачи воздуха 2 л/ч. Опыт проводился без подачи водородсодержащего газа.

В данной серии опытов при активации катализатора в токе водорода максимальный выход изомеров н-гексана составил всего лишь 1,6 масс. % при 350°С, в тоже время наблюдаются высокие выходы изомеров бутан-пентановой фракции и продуктов крекинга фракций С1-С3 и п-С4-С5. С увеличением температуры селективность по изомеризации н-гексана и бутан-пентановой фракции падает, в то время как значительно увеличиваются количества фракции C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> с 10,3 при 350 °С до 44 масс. % при 500°С. Если рассматривать ситуацию с образованием ароматических соединений, то здесь наблюдается вполне закономерный рост селективности с ростом температуры от 350°С до 450 °С: селективность образования ароматических углеводородов увеличивается с 8,8 % до 17,2%. Как и в первой серии опытов при увеличении температуры еще на 50 °С резко увеличивается выход продуктов крекинга до 60,9 масс. %, а количество всех остальных соединений довольно быстро падает. Результаты опыта приведены в табл. 3 и 4.

Таким образом, изучена каталитическая активность Си-Gd-ЦВК-III-895 катализатора в различных условиях проведения процесса. Показано, что катализатор проявляет наибольшую активность и селективность в реакциях изомеризации и ароматизации в среднетемпературной области (350-400 °C). Селективность по реакциям изомеризации н-гексана при 350°С составляет 22,8%, по ароматизации – 17,6%. Во всех сериях экспериментов наблюдается рост продуктов реакций крекинга, особенно заметный в интервале температур 450-500°С, где селективность по реакциям крекинга составляет 70%. Введение модифицирующих добавок меди и гадолиния интенсифицирует протекание реакций дегидрирования и дегидроциклизации, приводящих к образованию ароматических углеводородов, что особенно очевидно при температуре 350°С (0,9% на катализаторе ЦВК-III-895 и 12,2% - Си-Gd-ЦВК-III-895), что сопровождается перераспределением вклада всех реакций превращения н-гексана. Максимальный вклад реакций изомеризации отмечен при температуре 350°С независимо от количества водорода в реакционной среде.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Лапидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А., Мишин И.В., Силакова А.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 7. С. 9-12;
   Lapidus A.L., Mentyukov D.A., Dergachev A.A., Mishin I.V., Silakova A.A.// Neftepererabotka i neftekhimiya. 2005. N 7. P. 9-12 (in Russian).
- Смирнов В.К., Талисман Е.Л., Капустин В.М., Бабаева И.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 2. С. 14-17;
   Smirnov V.K., Talisman E.L., Kapustin V.M., Babaeva I.A. // Neftepererabotka in neftekhimiya. 2005. N 2. P. 14-17
- I.A. // Neftepererabotka in neftekhimiya. 2005. N 2. P. 14-17 (in Russian).
   Степанов В.Г., Ионе К.Г. // Химическая промышлен-

ность. 1996. № 3. С. 59-64;

Stepanov V.G., Ione K.G // Khimicheskaya Promyshlennost. 1996. N 3. P. 59-64 (in Russian).

- Степанов В.Г., Ионе К.Г. // Химическая промышленность. 1999. № 10. С. 3-9;
   Stepanov V.G., Ione K.G. // Химическая промышленность. 1999. N 10. Р. 3-9 (in Russian).
- Stepanov V.G., Ione K.G., Snytnikova G.P. // Catalysis in petroleum refining and petrochemical industries. 1996. V. 100. P. 477-482.

Кафедра химической технологии нефти и газа

- 6. **Stepanov V.G., Ione K.G., Shoenfeld R.** // Heterogeneus Catalysis: Proc. 9th Int. Symp. Varna. 2000. P. 853-860.
- Кузьмина Р.И., Кабков А.А., Кожемякин И.В., Ливенцев В.Т., Ветрова Т.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 90-93;
   Кигтіпа R.I., Каbkov А.А., Коглетуакіп І.V., Liventsev V.T., Vetrova T.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 7. P. 90-93 (in Russian).

УДК 678.762.2

#### С.С. Никулин, И.Н. Пугачева

# ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

(Воронежский государственный университет инженерных технологий) e-mail: eco-inna@yandex.ru, nikulin\_sergey48@mail.ru

Рассмотрен способ переработки волокнистых отходов на основе целлюлозы, образующихся на текстильных предприятиях. Показана возможность наполнения бутадиен-стирольных каучуков порошкообразными наполнителями на основе целлюлозы на стадии их производства. Изучено влияние рассматриваемых наполнителей на процесс коагуляции и свойства получаемых вулканизатов.

Ключевые слова: текстильные отходы, порошкообразные наполнители, бутадиен-стирольный каучук, вулканизаты

Рост промышленного потенциала сопровождается образованием и накоплением значительного количества отходов. На производство целевой промышленной продукции расходуется примерно 1/3 потребляемых сырьевых ресурсов, 2/3 составляют отходы и побочные продукты. Одним из перспективных наполнителей для полимерных композиционных материалов являются отходы, содержащие волокна различной природы, которые в больших количествах образуются на предприятиях текстильной промышленности [1]. В настоящее время эти отходы не нашли своего полного применения, например отходы льнопроизводства сжигаются, хотя могут быть сырьем для получения микрокристаллической коллоидной [2] и порошкообразной целлюлозы [3].

В промышленности введение волокнистых наполнителей в резинотехнические изделия осуществляется на вальцах в процессе приготовления резиновых смесей. Присутствие волокна в составе резиновых смесей позволяет улучшить свойства получаемого вулканизата. Однако введение на вальцах не позволяет достичь равномерного распределения волокнистых наполнителей в объеме резиновой смеси, что, в свою очередь, отражается на физико-механических показателях вулканизатов. В опубликованных работах [4, 5] отмечено, что в каучуки, получаемые эмульсионным способом, волокнистые наполнители целесообразно вводить с подкисляющим агентом на стадии выделения их из латекса. Данным приемом вводили в каучук небольшие количества волокнистого наполнителя (до 1 % мас.).

Введение более высоких количеств волокнистого наполнителя на стадии производства каучуков, получаемых методом эмульсионной сополимеризации, имеет важное прикладное значение. С целью расширения ассортимента наполнителей, а также изучения их влияния на свойства получаемых композитов целесообразно рассмотреть возможность перевода волокнистого наполнителя на основе природного полимера – целлюлозы в порошкообразное состояние. Интерес к данному вопросу базируется еще и на том, что природа данных наполнителей будет одна и та же. В тоже время влияние их на свойства получаемых композитов будет различно. Кроме того, перевод волокнистого наполнителя в порошкообразное состояние должно позволить получить композит с повышенным содержанием порошкового компонента в каучуковой матрице.

Цель данной работы – теоретическое и практическое обоснование переработки и использования отходов текстильных производств, содержащих целлюлозу.

Перевод хлопкового волокна в порошкообразное состояние сопровождался следующими операциями. На первом этапе волокна измельчали и при перемешивании обрабатывали раствором серной кислоты с концентрацией 20-30 % мас. Реакционную смесь нагревали до 60-80°С и выдерживали при этой температуре 1,5-2,0 ч. Образовавшуюся кашеобразную массу (волокна + раствор серной кислоты) фильтровали. Далее полученный порошкообразный наполнитель сушили при температуре 70-80°С. После завершения сушки порошкообразную массу дополнительно измельчали до более мелкодисперсного состояния. Данным приемом получали кислый порошкообразный наполнитель. Фракционный состав получаемого порошкообразного наполнителя представлен на рисунке.



Рис. Фракционный состав порошкообразных наполнителей: *d* – диаметр ячеек сита, мм; *A* – процентное содержание порошкообразного наполнителя, задержавшегося на сите Fig. Fractional composition of powder-like fillers: acid powder filler; newtral powder filler, *d* – diameter of sieve cells, mm; *A* – content of powder filler remaining on sieve

Получаемый таким образом порошкообразный наполнитель содержал остатки серной кислоты, а также продукты ее взаимодействия с целлюлозой. Однако этот недостаток превращается в преимущество в случае использования данного порошкообразного наполнителя в производстве эмульсионных каучуков, где осуществляется подкисление системы на завершающей стадии выделения каучука из латекса.

Можно ожидать, что использование кислого порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы в технологическом процессе производства бутадиен-стирольного каучука должно снизить общий расход серной кислоты и стабилизировать стадию коагуляции. При этом необходимо отметить, что в реальных промышленных масштабах отпадают стадии отделения полученного порошкообразного наполнителя от раствора серной кислоты и его сушка, т.к. выделение бутадиенстирольных каучуков из латекса сопровождается подкислением системы раствором серной кислоты. Поэтому получаемую кашеобразную смесь, состоящую из раствора серной кислоты и порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы, целесообразно разбавить водой до снижения концентрации серной кислоты до 1-2 % мас. и осуществить ввод полученной дисперсии в коагулируемый латекс вместо «чистого» сернокислотного раствора. Для более полной оценки влияния порошкообразных наполнителей на основе целлюлозы на процесс коагуляции и свойства получаемых композитов целесообразно провести испытания и с нейтральным порошкообразным наполнителем. С этой целью кислый порошкообразный наполнитель нейтрализовали водным раствором гидроксида натрия с концентрацией 1,0-2,0 % мас. Фракционный состав нейтрализованного порошкообразного наполнителя представлен на рисунке. Для эксперимента были выбраны полученные нейтральный и кислый порошкообразные наполнители на основе целлюлозы, с дозировками 3, 5, 7, 10 % мас. на каучук.

Процесс выделения каучука из латекса изучали на лабораторной установке, представляющей собой емкость, снабженную перемешивающим устройством, и помещенную в термостат для поддержания заданной температуры. В коагулятор загружали 20 мл латекса (сухой остаток ~ 18 % мас.), термостатировали при заданной температуре 10-15 минут.

Все рассматриваемые способы ввода порошкообразных наполнителей на основе целлюлозы проводились с использованием в качестве коагулирующего агента водного раствора хлорида натрия с концентрацией 24 % мас., а подкисляющего агента – водного раствора серной кислоты с концентрацией 1-2 % мас. В табл. 1 представлены данные по влиянию способа ввода порошкообразного наполнителя на полноту вхождения его в образующуюся крошку каучука.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что введение кислого порошкооб-

разного наполнителя на основе целлюлозы целесообразно осуществлять с коагулирующим агентом, а введение нейтрального порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы – в сухом виде непосредственно в латекс перед подачей его на коагуляцию. Во всех случаях следует отметить, что увеличение дозировки порошкообразных наполнителей от 3 до 10 % мас. на каучук приводит к возрастанию их количеств в водной фазе (серуме), оставшейся после отделения от нее образующейся крошки каучука. При введении кислого порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы с дозировкой 7-10 % мас. на каучук полная коагуляция латекса проходит без добавления подкисляющего агента – серной кислоты.

Таблица 1

Влияние способа ввода порошкообразного наполнителя на полноту вхождения его в образующуюся крошку
каучука
<i>Table 1.</i> Influence of addition procedure of powder-like filler on its penetration into polymeric matrix

<b>.</b>	•								
Способ ввода	Кислый порошкообразный на- полнитель, % мас. на каучук				Нейтральный порошкообраз- ный наполнитель, % мас. на каучук				
	3	5	7	10	3	5	7	10	
1- (латекс в порошок)+NaCl+серн. к-та	85-88	85-88	82-85	82-85	91-93	91-93	89-92	86-89	
2-(латекс в порошок)+NaCl+серум pH 2-3	82-85	80-82	77-80	75-77	86-91	87-90	85-87	80-82	
3-(латекс в порошок)+NaCl+серум pH 4-5+ серн. к-та	84-86	82-84	80-82	80-82	80-82	80-82	80-82	80-85	
4-(латекс+NaCl)+порошок+серн. к-та	80-82	80-82	78-82	70-75	80-82	77-82	75-78	75-78	
5-(латекс+NaCl)+порошок +pH 2-3	82-85	82-85	82-80	82-80	62-65	60-62	60-65	60-65	
6-(латекс+NaCl)+порошок+рН 4-5 + серн. к-та	75-80	75-80	75-80	75-80	67-70	63-67	60-63	60-63	
7- латекс+NaCl+(1/3 серума pH 2-3 + по- рошок) + 2/3 серума pH 2-3	62-65	62-65	58-62	55-60	62-65	62-65	57-60	55-60	
8- латекс+NaCl +(1/3 серум pH 4-5 + по- рошок) + 4/5 серум pH 4-5 + серн. к-та	65-70	60-65	60-65	55-60	60-65	60-65	60-62	55-60	
9- порошок в латекс +NaCl+серн. к-та	91-94	91-94	88-91	85-88	90-92	88-90	87-91	87-91	
10 - порошок в латекс +NaCl+серум pH 2-3	85-87	85-87	83-85	80-83	67-70	65-67	60-65	60-65	
11 - порошок в латекс +NaCl+ серум pH=4-5+серн. к-та	82-85	85-87	82-85	75-80	67-70	65-70	60-65	60-65	
12 - латекс +(NaCl+порошок) + серн. к-та	93-95	93-95	90-93	90-93	82-85	82-85	80-85	80-85	
13-латекс+(NaCl+порошок) + серум pH 2-3	70-75	72-75	70-75	70-75	65-70	65-70	65-70	65-70	
14 - латекс + (NaCl+порошок) + серум pH 4-5 + серн к-та	67-70	67-70	67-70	65-70	62-65	60-65	60-65	60-65	

Примечание: при дозировке кислого порошкообразного наполнителя 3-5 % мас. на каучук, расход серной кислоты на коагуляцию составляет 10<sup>-5</sup> кг/т каучука, а при дозировке 7-10 % мас. на каучук процесс коагуляции протекал без применения серной кислоты.

Note: at dosage of acid powder filler of 3-5% per rubber the sulphuric asid consumption on coagulation is  $10^{-5}$  kg/ton, whereas at dosage of 7-10% the coagulation process proceeded without suphuric acid application

Таблица 2

Физико-механические показатели вулканизатов, содержащих порошкообразные наполнители *Table 2.* Physical-mechanical parameters of vulcanizates containing powder-like fillers

Наименование показателей	Стандартный образец (без наполнения)	Дозировка кислого порош- кообразного наполнителя, % мас. на каучук				Дозировка нейтрального порошкообразного наполнителя, % мас. на каучук			
		3	5	7	10	3	5	7	10
Вязкость по Муни при 100°С, усл.ед.	67	63	66	67	68	62	71	71	72
Условное напряжение при растяжении 300%, МПа	14,4	12,7	13,0	13,2	13,6	12,8	12,5	13,0	13,7
Условная прочность при растяжении, МПа	19,3	16,8	17,6	17,2	17,4	15,3	15,9	16,1	16,3
Относительное удлинение при разрыве, %	350	340	330	320	320	340	350	350	350
Твердость по Шору А, у.е.	68	63	64	68	69	64	64	64	65
Эластичность по отскоку, %	24	24	28	27	26	30	30	30	30
Коэффициент теплового старения по прочности (при 100°С, 72 ч)	0,48	0,52	0,65	0,64	0,64	0,60	0,67	0,68	0,70

Физико-механические показатели вулканизатов, содержащих порошкообразные наполнители, представлены в табл. 2. Полученные данные показали, что порошкообразные наполнители целесообразно вводить в количестве 5-10 % мас. на каучук. Резиновые смеси с этим содержанием наполнителей обладают необходимым уровнем вязкости, позволяющим обеспечить их переработку на существующем оборудовании. Физикомеханические свойства вулканизатов, содержащих порошкообразные наполнители на основе целлюлозы, соответствуют требованиям, предъявляемым к резинотехническим изделиям [6]. Получаемые вулканизаты могут использоваться для производства клиновых ремней.

Введение кислого и нейтрального порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы может быть осуществлено в каучуки, получаемые методом эмульсионной полимеризации, на стадии их производства.

Применение кислого порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы в количестве 7-10 % мас. на каучук позволяет исключить применение серной кислоты для коагуляции, а в количестве 3-5 % мас. на каучук снижает расход серной кислоты в 2-3 раза.

Применение нейтрального порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы во всех рассматриваемых дозировках требует подкисления системы серной кислотой.

Наилучшими способами ввода являются – для кислого порошкообразного наполнителя на

основе целлюлозы с коагулирующим агентом (хлоридом натрия), а для нейтрального порошкообразного наполнителя – в сухом виде непосредственно в латекс.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков. М.: Академия Естествознания. 2008. 145 с.; Nikulin S.S., Pugacheva I.N., Chernykh O.N. Composite materials on a base of butadiene-styrene rubbers. M.: Academiya estestvoznaniya. 2008. P. 145( in Russian).
- Гребенкин А.Н., Бармин М.И., Гребенкин А.А., Картавых В.П., Мельников В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 7. С. 25-28;
   Grebenkin A.N., Barmin M.I, Grebenkin A.A., Kartavykh V.P, Melnikov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. Т. 47. N 7. P. 25-28 (in Russian).
- 3. Гребенкин А.Н., Бармин М.И., Королев Е.А., Павличенко В.В., Мельников В.В., Буринская А.А., Пармузина Ю.Ю. Патент РФ № 2186071. 2002. Grebenkin A.N, Barmin M.I, Korolev E.A., Pavlichenko V.V, Melnikov V.V., Burinskaya A.A., Parmuzina Yu.Yu. Patent of the Russian Federation № 2186071. 2002. (in Russian).
- Никулин С.С., Акатова И.Н. // Прикладная химия. 2004. Т. 77. Вып. 4. С. 696-698; Nikulin S.S., Akatova I.N. // Prikladnaya Khimiya. 2004. V. 77. N 4. P. 696-698 (in Russian).
- Никулин С.С., Акатова И.Н. // Химическая технология. 2005. № 1. С. 27-30; Nikulin S.S., Akatova I.N. // Khimicheskaya Tekhnologiya. 2005. N 1. P. 27-30 (in Russian).
- Кошелев Ф.Ф., Корнеев А.Ф., Буканов А.М. Общая технология резины. М.: Химия. 1978. 528 с.; Koshelev F.F., Korneev A.F., Bukanov A.M. General technology of rubber. M: Khimiya. 1978. 528 p. (in Russian).

Кафедра инженерной экологии и техногенной безопасности

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАПСУЛ ИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Представлены результаты исследования процессов, протекающих при формировании капсул из водорастворимых полимеров на поверхности дисперсных материалов. Описан метод капсулирования дисперсных материалов путем проведения реакции полимеризации в тарельчатом грануляторе с термообработкой при помощи инфракрасного излучения. Рассматривается математическая модель процесса капсулирования при образовании оболочки на одиночной частице. Разработана методика определения режимно-технологических параметров проведения процесса капсулирования.

Ключевые слова: капсулирование, математическое моделирование, полимеризация, тарельчатый гранулятор, дисперсные материалы

Капсулированные продукты (драже, капсулы, микрокапсулы) находят свое применение во многих отраслях промышленности. Целью капсулирования является замедленное или управляемое выделение целевого компонента в окружающую его среду, защита материала от воздействия окружающей среды и организация селективного взаимодействия капсулированного продукта с окружающей средой [1, 2].

Применение растворов полимеров для капсулирования имеет ряд недостатков: высокая вязкость растворов создает определенные трудности при их диспергировании; низкая концентрация полимера в растворе влечет за собой повышенные энергетические затраты на удаление растворителя. От этих недостатков свободен метод химического формирования оболочки путем проведения реакции полимеризации непосредственно на поверхности частиц. При этом, как правило, не возникает проблем с диспергированием капсулянта, так как растворы мономеров - низковязкие жидкости. Применение концентрированных растворов мономеров позволяет уменьшить затраты тепловой энергии на испарение растворителя. Введение сшивающих агентов, пластификаторов, регуляторов роста цепи делает возможным получение полимерной пленки с нужным комплексом свойств.

В данной работе капсулирование осуществляется как с применением готовых растворов полимеров, так и путем проведения реакции полимеризации на поверхности частиц. В результате проведенных экспериментов были получены капсулированные материалы с тонкими оболочками из поливинилового спирта, метилоксипропилцеллюлозы, полиакриламида [3]. Формирование полимерной капсулы из полиакриламида осуществляется следующим образом. Водный раствор мономера с инициатором полимеризации распыляется на поверхность движущегося слоя частиц в тарельчатом грануляторе и формирует жидкостную пленку. Термообработка материала с помощью инфракрасного излучения инициирует протекание реакции полимеризации и испарение растворителя.

Математическое описание процессов, протекающих при формировании водорастворимой полимерной оболочки из полиакриламида на одиночной частице, включает уравнения теплового и материального балансов, химической кинетики и дополняющие соотношения. При записи уравнения теплового баланса (1) предполагалось, что вся масса пленкообразующего вещества наносится на поверхность частицы единовременно и равномерно; градиенты температур по радиусу частицы и толщине пленки пренебрежимо малы.

$$m_{m}c_{m} + m_{c.ns}c_{ns} \frac{dt}{d\tau} = q_{u\kappa}F_{\Pi} + \frac{dm_{ns}}{d\tau}(r^{*} - c_{ns}t) + \frac{dB}{d\tau}\Delta Hm_{MOH.} + \alpha_{m}F_{\Pi}(t_{c} - t).$$
(1)

Здесь t – температура частицы, °С; m<sub>m</sub>,

 $m_{c.nn}, m_{nn}, m_{MOH}$  — массы твердой частицы, сухой и влажной пленки, начальная масса мономера, соответственно, кг;  $C_m, C_{nn}$  — теплоемкость материала частицы и пленки, Дж/(кг·К);  $q_{u\kappa}$  — плотность теплового потока инфракрасного излучения, Вт/м<sup>2</sup>;  $r^*$  — удельная теплота парообразования, Дж/кг;  $F_{II}$  — поверхность пленки, м<sup>2</sup>;  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции, Дж/кг; B — степень превращения мономера;  $\alpha_{\rm r}$  — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·K);  $t_c$  — температура окружающей среды, °С. Изменение массы пленки происходит вследствие испарения растворителя:

$$\frac{dm_{n\pi}}{d\tau} = \beta_P F_{\Pi} \left( P_C - P_{\Pi} \right), \tag{2}$$

где  $\beta_p$  – коэффициент массоотдачи, кг/(м<sup>2</sup>·с·Па);  $P_C$ ,  $P_{\Pi}$  – парциальные давления водяных паров в воздухе и над поверхностью полимерных растворов, Па.

Парциальное давление водяных паров в воздухе определяется по формуле:

$$P_{c} = \frac{P_{a}x_{c}}{0,622 + x_{c}},$$
(3)

где  $P_a$  – атмосферное давление, Па;  $x_c$  – влагосодержание воздуха, кг/кг.

Уравнения кинетики полимеризации позволяют прогнозировать степень превращения *В* мономера:

$$\frac{dB}{d\tau} = k_{s\phi} (1-B) I^{0.5}, \qquad (4)$$

$$\frac{dI}{d\tau} = -k_{_d}I, \qquad (5)$$

где I – концентрация инициатора, моль/л;  $k_{3\phi}$  – эффективная константа скорости полимеризации, л/(моль·с);  $k_d$  – константа скорости распада инициатора, с<sup>-1</sup>.

Начальные условия для уравнений (1) – (5):  $t = t_{\mu}, m_{n\pi} = m_{n\pi,\mu}, B = B_{\mu}, I = I_{\mu}.$ 

В случае использования в качестве капсулирующего агента водного раствора акриламида с пероксидным инициатором полимеризации, дополняющие соотношения имеют вид [4]:

$$P_{_{II}} = 617\psi_{_{P}}(C_{_{B}})\exp\left[\frac{17.25t}{238+t}\right],$$
 (6)

$$\psi_p = 1/(-0.9153 - 5.4093 \ln C_{_B}),$$
 (7)

$$k_{s\phi} = k_{p} (2k_{d} / k_{i})^{0.5}, \qquad (8)$$

$$k_{p} = 0.8 \cdot 10^{7} \exp[-11700/(RT)]$$
 (9)

$$k_{t} = 6.8 \cdot 10^{11} \exp[-11700/(RT)],$$
 (10)

$$k_{d} = 7.53 \cdot 10^{16} \exp\left[-131800 / RT\right]$$
. (11)

Вдесь 
$$C_{_B} = (m_{_{nn}} - m_{_{c.nn}}) / m_{_{nn}}$$
 - массовая доля

воды в пленке, кг вл/кг раствора;  $k_p$  – константа скорости роста цепи, л/(моль·с);  $k_t$  – константа скорости обрыва цепи, л/(моль·с).

Поправочный коэффициент  $\psi_p$ , учитывающий понижение давления насыщенного пара над раствором, был получен путем обработки экспериментальных данных по сушке тонких пленок водорастворимых полимеров. Зависимость поправки  $\psi_p$  от концентрации воды в растворе полиакриламида изображена на рис. 1.

На рис. 2. представлены результаты мате-

матического моделирования процессов тепломассопереноса при капсулировании дисперсных материалов.



Рис.1. Зависимость поправки  $\Psi_p$  от концентрации воды в растворе полиакриламида:  $C_s^{\mu} = 0,72$ ;  $I_0 = 9,52 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

Fig. 1. The dependence of correction  $\Psi_p$  on the water concentration in the solution of polyacrylamide:  $C_w^{or} = 0.72$ ;  $I_0 = 9.52 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ 



Рис. 2. Зависимости температуры частицы (а), массовой доли воды в пленке и степени превращения мономера (б) от времени процесса: 1-q<sub>ик</sub>=600 BT/m<sup>2</sup>; 2-q<sub>ик</sub>=800 BT/m<sup>2</sup>; 3-q<sub>ик</sub>=1000 BT/M<sup>2</sup>

Fig. 2. Dependence of particle temperature (a), the mass fraction of water in the film and the degree of monomer conversion (b) on the process time:  $1-q_{in}=600 \text{ W/m}^2$ ;  $2-q_{in}=800 \text{ W/m}^2$ ;  $3-q_{in}=1000 \text{ W/m}^2$ 

При синтезе водорастворимых полимеров вода является необходимым компонентом реакционной среды. Поэтому процесс сушки не должен опережать полимеризацию. В противном случае реакция заканчивается при низких степенях превращения. Предложенное математическое описание программно реализовано в пакете MathCAD и позволило путем вычислительного эксперимента подобрать рациональные режимные параметры, при которых процесс протекает с достаточной скоростью и соблюдается указанное выше условие.

Результаты проведенных исследований показали возможность формирования полимерных оболочек как из водных растворов полимеров, так и из полиакриламида путем проведения полимеризации на поверхности частиц в тарельчатом грануляторе. Разработана методика определения рациональных режимно-технологических параметров процесса капсулирования зернистых материалов в полимерные водорастворимые оболочки.

Исходными данными для расчета являются массовая доля оболочки, состав (концентрации компонентов) раствора пленкообразующего вещества, теплофизические свойства материала. Кроме того, задаются требуемыми величинами степени превращения мономера  $B_{mpe\delta}$ , влагосодержания пленки  $U_{mpe\delta}$ .

Расчет проводится в следующей последовательности.

1. Задаются значением удельного теплового потока от источника ИК-излучения в интервале  $q_{IIK}$ =600-1000 Вт/м<sup>2</sup> (по опытным данным) и решают уравнения математической модели для одиночной частицы с целью определения времени процесса  $\tau$  и степени превращения мономера  $B^*$ . Для этого производится интегрирование системы (1-11) численным методом до момента достижения требуемого влагосодержания пленки  $(U \ge U_{mpe\delta}), U = C_{6}/(1 - C_{6}).$ 

2. Проверяется, достигнута ли требуемая степень превращения ( $B^* \ge B_{mpe\delta}$ ). Если степень превращения мала ( $B^* < B_{mpe\delta}$ ), увеличивается концентрация инициатора и расчет повторяется.

3. Задают радиус тарели *r*, высоту борта тарели *H* гранулятора и рассчитывают массу обрабатываемого материала на тарели [5]:

$$G_{MH} = \rho_{nac} \left( \sin \frac{\lambda}{2} - \frac{1}{3} \sin^3 \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{2} \cos \frac{\lambda}{2} \right) \frac{Hr^2}{1 - \cos \frac{\lambda}{2}}, \quad (12)$$

$$G_{MK} = G_{MH} (1 + C_{nn}),$$
(13)

где  $C_{n\pi}$  – массовая доля пленки;  $G_{MH}$ ,  $G_{MK}$  – массы некапсулированного и капсулированного материала, кг;  $\lambda$  – центральный угол, рад.

4. Исходя из уравнений материального и теплового балансов рассчитываем массовый расход раствора *G<sub>p</sub>* и мощность ИК-излучателя:

$$G_{P} = (G_{MK} - G_{MH}) / [(1 - U_{H} + U_{K})\tau], \qquad (14)$$

$$Q_{HK} = (G_{MK}c_{M}t_{MK} - G_{MH}c_{M}t_{MH}):$$
  
:  $\tau - G_{p}C_{A}\Delta H + r^{*}G_{p}(U_{\mu} - U_{\kappa}) + Q_{\Pi}.$  (15)

Здесь  $c_M$  – теплоемкость материала, Дж/(кг·К);  $U_n$ ,  $U_\kappa$  – начальное и конечное значения влагосодержания пленки, кг вл/кг а.с.в.;  $C_A$  – концентрация активного (реагирующего) вещества в растворе пленкообразователя, масс. доли.

5. Рассчитываем оптимальную частоту вращения тарели по формуле [6]

$$\omega^2 r = g(\sin\alpha - tg\beta\cos\alpha), \qquad (16)$$

согласно которой

$$n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{r} (\sin \alpha - tg \beta \cos \alpha)}, \qquad (17)$$

где r – радиус тарели, м;  $\alpha$  – угол наклона тарели;  $\beta$  – угол естественного откоса материала (определяется экспериментально);  $\omega$  – угловая скорость вращения тарели, с<sup>-1</sup>.

Работа выполнена в лаборатории "Теплои массопереноса в химически реагирующих средах" НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Зайцев А.И., Сидоров В.Н., Бытев Д.О. Оборудование для нанесения оболочек на зернистые материалы. Ярославль: ЯПИ. 1997. 272 с.;
   Zaitsev A.I., Sidorov V.N., Bytev D.O. Equipment for deposition of shells on granular materials. Yaroslavl: YPI. 1997. 272 p. (in Russian).
- Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия. 1980. 216 с.;

**Solodovnik V.D.** Microencapsulation. M.: Khimiya. 1980. 216 p. (in Russian).

 Кувшинова А.С., Липин А.Г. // Материалы II Межд. научн. - техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и покрытия». Ярославль: ЯГТУ. 2005. С. 105-107;

**Kuvshinova A.S., Lipin A.G.** // Proceedings of II International scientific - technical conference. "Polymer composite materials and coatings". Yaroslavl.: YGTU. 2005. P. 105-107 (in Russian).

- Кувшинова А.С. Моделирование процессов агломерирования и капсулирования дисперсных материалов в полимерные оболочки в тарельчатом грануляторе. Автореф. дис. ... к.т.н. Иваново.: Ивановский гос. химикотехнологич. университет. 2005. 16 с.;
   Kuvshinova A.S. Modeling processes agglomeration and encapsulation of materials dispersed in polymeric shells in a plate granulator. Extended abstract of candidate dissertation for tech. science. Ivanovo: ISUCT. 2005. 16 p. (in Russian).
- Кислов Б.И., Матенчук Е.В., Лутицкий В.В. // Хим. промышленность. 1989. № 3. С. 226 – 227;
   Kislov B.I., Matenchuk E.V., Lutitskiy V.V. // Khim. Pormyshlennost. 1989. N 3. P. 226 – 227 (in Russian).
- Кононенко Н.П., Вакал С.В., Холин Б.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 1. С. 123 – 126; Kononenko N.P., Vakal S.V., Kholin B.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 1. P. 123 – 126 (in Russian).
### М.В. Корчагин

### СИНТЕЗ ГИБКИХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА КОНФЛИКТА КРИТЕРИЕВ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ

(Воронежский государственный университет инженерных технологий) e-mail: korchaginmv@rambler.ru

Рассмотрены пути повышения экологической эффективности химикотехнологических систем утилизации отходов на основе топологического анализа их структуры в пространстве конфликта критериев. Предложены приемы декомпозиции системных связей и модели объектов утилизации, которые позволяют создать топологическую модель, инвариантную относительно аппаратурного оформления.

Ключевые слова: совместная переработка отходов, гибкая химико-технологическая система, конфликт критериев эффективности функционирования, структурно-топологические характеристики, синергетический эффект

Системный подход при проектировании производств по переработке отходов и малоценных продуктов позволяет обеспечить комплексную экологическую безопасность в производстве эластомеров [1].

Исследование системных связей и закономерностей функционирования процессов утилизации отходов производств (эластомеров, водоподготовки, водо- и газоочистки и т.д.) ориентированы на повышение эффективности управления с использованием современных методов обработки информации, что позволяет ставить и решать следующие задачи:

- синтеза и анализа гибких технологических систем получения конечных продуктов при использовании вторичных ресурсов с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками при минимальных затратах [2];

- многокритериальной оптимизации комплексного использования компонентов отходов с целью повышения экологической эффективности и качества получаемых продуктов.

Одним из путей достижения экологически эффективного проектного решения для утилизации отходов является создание гибких химикотехнологических систем (ХТС), включающих в себя гипотетически идеальную гиперструктурную обобщенную технологическую схему технологического процесса и системы управления, позволяющую произвести выбор конкретной технологии, оптимизировать ее реализацию по ряду критериев эффективности ХТС [3].

В работе [4] предложены приемы декомпозиции системных связей и формальные модели объектов утилизации латексных стоков и отработанных сорбентов, которые позволили создать топологическую модель XTC, инвариантную относительно аппаратурного оформления. Структуризация информации о способах переработки позволяет построить обобщенное морфологическое пространство технологических решений в виде кортежа из четырех множеств [5]:  $S_p M = \langle P, R_p, H, C(H) \rangle,$ 

где P – множество всех технологических решений в гиперструктуре XTC;  $R_p$  – множество комбинаций технологических решений; H – множество отношений между технологическими решениями; C(H) – множество функций или условий выбора взаимосвязей между технологическими решениями.

Сложноформализуемая задача P синтеза XTC имеет множество альтернативных семантических решений  $\{P\}$  как класса рациональных задач синтеза ресурсосберегающих XTC, поэтому частному решению  $P_i \in \{P\}$  можно поставить в соответствие некоторую математическую модель. Эвристическое решение задачи синтеза оптимальной XTC  $P^* \in \{P\}$  может быть представлено в виде технологической схемы, для которой коэффициент эффективности функционирования экстремален.

Верхний предел размерности морфологического пространства  $S_pM$  семантических решений  $\{P\}$  для очистки смеси из N компонентов при наличии S типовых процессов разделения имеет высокую численную оценку, для чего достаточно показать, что мощность множества  $R_p=N\times S$  равна [6]:

 $|R_p| = \{ [2(N-1)]! / [N!(N-1)!] \} \times S^{N-1}$ (1)

Наряду с большой размерностью для задач синтеза и анализа XTC в структурном представлении наблюдается отсутствие принципов, в основе которых лежит классификация отношений подсистем, что не позволяет в экспертных системах эффективно выделять из гиперструктуры XTC семантическое решение. Экспертиза пространства  $S_pM$  семантических решений {P} может быть затруднена при предъявлении большой совокупности векторов  $P^* \in \{P\}$ , а при разбиении ее на порции допустимого для восприятия экспертом объема не исключена ситуация коллизии. Поэтому при ранжировании  $P^* \in \{P\}$  требуется задавать для процессов *S* в пространстве  $S_pM$  отношения совершенного порядка.

Здесь и далее будем рассматривать XTC  $S \subset X \times Y$ , которая в процессе своего функционирования на некотором промежутке времени  $t \in [t_0, t_k] = T$  стремится к достижению экстремального значения W некоторой целевой функции и состоит из действующих процессов  $S_i \subset X_i \times Y_i$ ,  $i = \overline{1..N}$  со своими локальными экстремумами  $W_i$ , где  $X_i$  – входной объект системы  $S_i$ ,  $Y_i$  – выходной объект системы  $S_i$ ,  $Y_i$  – выходной объект системы  $S_i$ ,  $Y_i$  – выходной объект системы  $S_i$  (×– декартово произведение). Будем считать  $X_{i,k} = \{x_{ik}\}, k = [1..m\}, Y_{i,r} = \{y_{ir}\}, r = [1..n]$  – множества реализаций соответственно входов и выходов процесса  $S_i$  на множестве  $X_i$  и определены критерии эффективности  $q_i(x_i(t)) = q_i(x_i(t), R_i(c_i(t), x_i(t)))$ , такие, что:

если  $x_i^1, x_i^2 \subset X$  и  $x_i^1 \succ x_i^2$ , то  $q(x_i^1) > q(x_i^2)$ , (2) где  $R_i$  – глобальная реакция подсистемы  $S_i$ , такая что:

 $R_i: (C_i \times X_i) \to Y_i \to (x_i, y_i) \subset S_i \Leftrightarrow (\exists c_i) [R_i(c_i, x_i) = y_i], (3)$ где  $C_i = \{c_i\}$  – множество глобальных состояний XTC.

Без ограничения общности, XTC S можно считать помещенной в окружающую среду, которую можно описать системой:

$$S_0 \subset X_0 \times Y_0 \cap W_0, R_0 \cap q_0(x_0(t), R_0(c_0(t), x_0(t)))$$
(4)

Агрегирование процессов  $S_i$  и  $S_j$  для любого примитивного статического взаимодействия их в составе XTC: каскадном соединении, параллельном соединении, либо замыкание обратной связи, позволяет ввести бинарные отношения совершенного (качественного) порядка, которые, формализуют задачу выбора технологического процесса в XTC с целью повышения критерия эффективности.

В работах В.В. Сысоева [7-9] введено понятие конфликта для подобных процессов *S<sub>i</sub>* в предположении, что функции *q*, *R* дифференцируемы по *x*, тогда при условии:

$$q_j(S_i, S_j) < q_j(\overline{S}_i, S_j) \tag{5}$$

$$S = \{(S_i, S_j) \lor (\overline{S}_i, S_j) \lor (S_i, \overline{S}_j) \lor (\overline{S}_i, \overline{S}_j)\}$$
(6)

$$S_i < \tilde{I} S_j \tag{7}$$

В формуле (7) «>I» - обозначение конфликта подсистемы  $S_i$  с  $S_j$ .

Формула (5) означает уменьшение общей полезности в достижении локального экстремума  $W_j$  целевой функции  $q_j$ . Конфликт вырождается в бинарные отношения:

1) сотрудничества подсистем (обозначение «> $I_c$ »):

$$q_j(S_i, S_j) > q_j(S_i, S_j) \tag{8}$$

2) в отношение независимости (или безразличия, обозначение «> $I_{\rm H}$ »):

$$q_j(S_i, S_j) = q_j(S_i, S_j) \tag{9}$$

Формулы (5) и (8) характеризуют строгие отношения Слейтора. Отношения Парето задаются нестрогими неравенствами. Рассмотрим ситуацию, когда:

$$q_j(S_i, S_j) \propto q_j(\overline{S}_i, S_j), \qquad (10)$$

где «∞» – обозначение несравнимых подсистем. Тогда конфликт примет вид:

$$> I \Longrightarrow I_{\mathfrak{g}} \cup > I_{\text{par}} \Leftrightarrow > I_{\mathfrak{g}} \cap I_{\text{par}} = 0, \quad (11)$$

где > $I_{\delta}$  - безусловный конфликт процессов, когда  $S_i \prec S_i$ , (12)

>*I*<sub>par</sub>- частичный конфликт процессов, когда:

$$S_i \propto S_j$$
. (13)

Следовательно:

$$>I = \{>I \cup \ge I_{\rm C} \cup \ge I_{\rm H}\} = 1 \iff I \implies I_{\rm 6} \cup >I_{\rm par} = 1(14)$$

Формула (14) представляет полную группу для экспертизы технологического решения, что удобно для построения функций принадлежности.

Частичный конфликт в формулах (10, 13) на множестве состояний функционирования XTC количественно может быть измерен через энтропию [10]. Такая мера позволяет определять степень развития противоречия, вытекающего из упорядоченности или хаотичности процессов в XTC, при нечеткой идентификации расширенного множества состояний XTC в виде

нахождения технологического решения  $p_i$ включающего процесс  $S_i$ , при котором имеют место технологическое решение  $p_j$  с процессом  $S_j$ .

Для такой идентификации (отображения) на числовое множество необходимо для некоторого оператора выбора V(A) полное упорядочивание пар S/p и выполнение условия нормировки (15):

$$\sum_{i=1}^{n} V_i (\frac{S_i}{p_i}) = 1$$
(15)

тогда:

$$V_{i}(A) = \begin{vmatrix} p_{i}, & \text{если } V(\overset{S_{i}}{p_{i}}) > V(\overset{S_{i}}{p_{j}}), & p_{i} > I_{c} & p_{j} \\ p_{j}, & \text{если } V(\overset{S_{i}}{p_{i}}) < V(\overset{S_{i}}{p_{j}}), & p_{i} > I & p_{j} \end{vmatrix}$$
(16)

Энтропия конфликта в данном случае имеет как топологическую –  $S_i$ , так и информационную –  $p_i$  составляющие на множестве состояний XTC. Это позволяет рассматривать два уровня сложности XTC: сложность на структурном уровне (топологическая сложность), которая определяется количеством элементов системы и связями между ними, и на информационном уровне (динамическая сложность), определяемая динамикой развития системы.

Информационная составляющая энтропии конфликта для оператора выбора V(A) в XTC может быть посчитана по формуле:

$$H_{uh\phi} = -\sum_{i=1}^{N} V_i(A) \log_2(V_i(A)), \ i = \overline{1..N}, \ (17)$$

где *N* – число состояний XTC в расширенном множестве состояний.

Топологическая составляющая энтропии при оценке сложности XTC должна учитывать сложность составляющих ее подсистем:

$$s = \sum_{i=1}^{n} s_i k_i \tag{18}$$

где i – количество подсистем;  $s_i$  – сложность i-ой подсистемы;  $k_i$  – число процессов. В ряде случаев может учитываться также сложность связей между элементами системы.

Априорная информация, полученная в результате экспертного ранжирования величин, может быть связана с видом функции принадлежности аналогично тому, как связаны параметры случайной величины (среднее значение, дисперсия) с видом функции распределения вероятности. Мера неопределенности Шеннона для функции распределения  $V_i(A)$  вероятности имеет вид:

$$H_{uu} = -k \sum_{i=1}^{N} V_i(A) \ln(V_i(A))$$
(19)

В нашем случае при соблюдении условия нормировки:

$$\sum_{i=1}^{n} V_i (\frac{S_i}{p_i}) = 1$$
 (20)

максимальная мера Шеннона (19) или информационная составляющая энтропии конфликта (18) позволяют построить оптимальное распределение:

$$V_i = \frac{S_i}{p_i}$$
(21)

в условиях неполной и нечеткой априорной информации на основе качественного представления о неопределенности. Поиск оптимального распределения сводится к решению (23) задачи (22) методом неопределенных множителей Лагранжа:

$$\prod_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} V_i(A) \cdot q_j(S_i, S_j) = E, \qquad (22)$$
$$\sum_{i=1}^{N} V_i(A) = 1.$$
$$V_i(A) = \exp(-\eta - \lambda \sum_{j=1}^{N} q_j(S_i, S_j)) \qquad (23)$$

Общеизвестно, что нахождение множителей Лагранжа – задача численного линейного программирования. Произведем статический анализ конфликтных отношений подсистем XTC с помощью графа, что позволяет произвести анализ энтропийной топологической составляющей.

Зададим бинарные отношения >I,  $>I_{c}$ ,  $>I_{H}$  матрицами смежности (24-26):

$$K^{>I} = [k_{ii}^{>I}], R = n \times n$$
 (24)

$$K^{>I_{c}} = [k_{ii}^{>I_{c}}], R = l \times l$$
(25)

$$K^{>I_{\rm H}} = [k_{ii}^{>I_{\rm H}}], R = m \times m$$
(26)

для подграфов ориентированного графа *G* (рисунок), как гиперструктуру XTC:

$$G = G(S^M, E(t)), \qquad (27)$$

где кортеж подмножеств образует множество вершин (28) и множество дуг (29) графа XTC:

$$S^{M} = \{S^{>I}, S^{>I_{c}}, S^{>I_{H}}\}$$
(28)

$$E(t) = \{E^{>1}(t), E^{>1_{c}}(t), E^{>1_{u}}(t)\} = \{e_{ij}(t)\}$$
(29)

Заметим, что:

$$q'_{j}(t,s_{i}) = k_{ij}^{>I} = k_{ij}^{>I_{c}} = k_{ij}^{>I_{u}} = 0,$$
 если  $\{e_{ij}(t)\} \notin E$ , (30)

когда (31) – производная по системе, такая, что:  $q'_{j}(t,s_{i}) < 0 \Rightarrow S_{i}(t) > I S_{j}(t), q'_{j}(t,s_{i}) > 0 \Rightarrow S_{i}(t) > (31)$ 

$$> I_{c} S_{j}(t), q'_{j}(t,s_{i}) = 0 \Longrightarrow S_{i}(t) > I_{H} S_{j}(t)$$

По вершинам графа вычисляется степень воздействия процесса  $S_i$  на другие процессы в смысле рассматриваемых бинарных отношений в виде суммы (33) и степень воздействия других процессов на  $S_i$  в виде суммы (34):

$$\lambda_0(S_i) = \left(\sum_{j=1}^N k_{ij}\right) / \left(\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N k_{ij}\right),$$
(33)

$$\lambda_B(S_i) = \left(\sum_{i=1}^N k_{ij}\right) / \left(\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N k_{ij}\right).$$
(34)



Рис. Пример графа G гиперструктуры ХТС

Fig. Example of the graph G of chemical- engeneering system hyperstructure

Полустепени исхода (35) и захода (36) соответственно равны:

$$\eta_0(S_i) = \sum_{i=1}^r \omega_{ij} , \ i = \overline{1..r} , \qquad (35)$$

$$\eta_{\mathfrak{s}}(S_i) = \sum_{i=1}^r \omega_{ij}, \quad j = \overline{1..r}, \quad (36)$$

где ранг матрицы инцинденций ориентированного

графа G равен (37):

$$Rank |\omega_{ij}| = m \cup n \cup l \tag{37}$$

В табл. 1 показана матрица смежности  $10 \times 10$  графа *G* и соответствующие подсистемам *S<sub>i</sub>* характеристики бинарных отношений >*I*, >*I<sub>c</sub>*, >*I<sub>n</sub>*, рассчитанные по формулам (33) – (36).

Таблица 1

C

-		1. 1.100	in or the	Si upi	o conne	salty and			build of bu	bbybtemb	billar j 10	iations
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\lambda_0$	$\mu_0$
1	Я	0	0	3	0	0	0	0	0	0	2.488	30
2	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	2.958	36
3	0	0	0	0	5	7	3	3	0	0	23.217	280
4	0	0	0	0	0	0	0	0	3	2	5.39	65
5	0	0	0	0	0	4	1	3	0	0	7.463	90
6	0	3	3	3	0	0	1	0	0	0	5.97	72
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	2.488	30
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\lambda_0$	0	0.249	11.94	5.804	5.804	14.096	6.468	0.249	3.234	2.156	100	603
$\mu_0$	0	3	144	70	70	170	78	3	39	26	603	$206 \cdot 10^3$

Матрица смежности графа G и характеристики бинарных отношений по	дсистем
Table 1. Matrix of the graph G contiguity and the characteristics of subsystems bin	arv relatior

Очевидно, что если  
$$\eta_0(S_i) = 0$$
 (38)

то действие подсистем  $S_i$  не оказывает влияния на формирование бинарных отношений  $>I, >I_{c_x}>I_{H}$ .

Числовые характеристики (33) - (36) в полной мере характеризуют вес (важность) процесса  $S_i$  в гиперструктуре XTC, описываемой графом G. В нашем случае их можно использовать в качестве оценок параметров энтропии конфликта. Для более широкого применения оценок энтропии необходимо их отдельные исследования, в частности, требуется показать эффективность и несмещенность оценок.

Структурно-топологическими характеристиками для бинарных отношений >I, > $I_c$ , > $I_H$  на графе G, оценивающими энтропию конфликта в ХТС могут быть степень централизации (39), структурная избыточность (40), структурная компактность, выраженная диаметром структуры (42) и структурной близостью (43):

$$\gamma = \left(\sum_{i}^{r} (\eta_{\max} - \eta_i(S_i)) \middle/ ((r-1) \cdot (\eta_{\max} - 1)), \quad (39)\right)$$

$$\eta_i(S_i) = \eta_0(S_i) + \eta_e(S_i), \ \eta_{\max}(S_i) = \max_i \eta_i(S_i);$$

$$\phi = (|E| - |E|_{\min}) / |E|_{\min} = [|E| / (r-1)] - 1, \quad (40)$$

где мощность множества дуг (число связей):

$$\left|E\right| = \left|\{e_{ij}(t)\}\right| \tag{41}$$

$$d(U(\tilde{>}I)) = \max d(S_i, S_i), \qquad (42)$$

где  $d(S_{i}, S_{j})$  – расстояние между вершинами *S* (длина кратчайшего пути между  $S_{i}$ ,  $S_{j}$ , равная числу дуг, составляющих этот путь;

$$\varepsilon_{om} = (\varepsilon / \varepsilon_{\min}) - 1, \qquad (43)$$

где 
$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=1}^{r} d(S_i, S_j), \ \varepsilon_{\min} = r(r-1)$$

Рассчитанные по формулам (39) – (43) для симметричного и транзитивного гиперструктурного графа *G* структурно-топологические характеристики, приведены в табл. 2.

Таблица 2 Структурно-топологические характеристики графа G Table 2. Structurally-topological characteristics of the graph G

	F	-	
	Степень цен- траль-ности ү	Структурная избыточ- ность ф	Структурная компакт- ность є <sub>от</sub>
Гиперструктурный граф G	0,450	0,961	2,0
Транзитивный граф <i>G</i>	0,831	-1,753	0,053
Симметричный граф <i>G</i>	0,534	0,754	1,342

Степень центральности в (39) представляет собой количественную оценку несмещенности бинарного отношения. Если (39) обращается в 0, то связи распределены равномерно, если стремится к 1, то структура ХТС, имеет максимальную степень централизации в смысле отношений конфликта.

Структурная избыточность (40) характеризует относительную разность числа связей (41), имеющихся в структурном представлении бинарного отношения, и числа связей минимально необходимых для связанности графа. Показатель оценивает меру избыточности структуры по связям, если эта величина положительная, то структура графа имеет максимальную избыточность (граф является полным), если обращается в ноль – случай с минимальной избыточностью.

Метрические характеристики графа G, выраженные (42, 43) показывают структурную близость процессов  $S_{i}, S_{j}$ .

Исследования численных характеристик бинарных отношений технологических подсистем и структурно-топологических свойств XTC позволяют выделить:

- ядра конфликта, таким образом, чтобы повысить эффективность функционирования XTC по экологическим и экономическим критериям;

- инвариантное пространство конфликта и его базис, с целью анализа и синтеза комплексных технологических решений в гибких ХТС;

- количественные и качественные шкалы оценки бинарной природы конфликта, повышающие эффективность процедур выбора и принятия решения.

Бинарные отношения конфликта технологических подсистем расширяют возможности инфологического синтеза и анализа ХТС за счет применения структурно-топологических и энтропийных оценок синергетического эффекта в ХТС.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ватагин В.С., Невский А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 3. С. 119-121;

Vatagin V.S., Nevsky A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 3. P. 119-121.

- Мешалкин В.П., Образцов А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 10. С. 102-105; Meshalkin V.P., Obrazstov А.А. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 51. N 10. P. 102-105.
- Невский А.В. Анализ и синтез водных ресурсосберегающих химико-технологических систем. М.: Наука. 2004 г. 212 с.; Nevskiy A.V. The analysis and synthesis of water resourcesaving chemical-engineering systems. М.: Nauka . 2004.
- P. 212 (in Russian).
  Корчагин М.В. Формализация задач управления комплексной утилизацией латексных стоков и отработанных сорбентов. Автореф. дис. ...к.т.н. Иваново. 2009. 16 с.; Korchagin M.V. Management problems formalization of the latex drains and the fulfilled sorbents complex recycling. Extended abstract of candidate dissertation for tech.science. Ivanovo. ISUCT. 2009. P.16 (in Russian).
- Рашидов Т.Б. Разработка математического обеспечения для изобретающей экспертной системы. Автореф. дис. ...к.т.н. Москва: РХТУ. 2008. 16 с.;
   Rashidov T.B. Software developing for inventing expert system. Extended abstract of candidate dissertation for tech.science. Moscow: MUCTR. 2008. P.16 (in Russian).
- Кафаров В.В. Анализ и синтез химико-технологических систем. Учебник для вузов. М.: Химия. 1991. 432 с.; Kafarov V.V. The analysis and synthesis of chemicalengineering systems .Manual for the institution of higher education. M.: Khimiya. 1991. P. 432 (in Russian).
- Сысоев В.В. Определение конфликта функционирующих систем. Вып. 2. Воронеж: Воронеж. гос. техн. акад. 1997. С. 4-9;
   Sysoev V.V. Definition of the functioning systems conflict. V. 2. Voronezh : Voronezh State Technological Academy. 1997. P. 4-9 (in Russian).
- Sysoev V.V. Formation of conflict in structural representation of systems. Minsk-Szczecin. Belarus-Poland. 1996. V. 1. P. 139-146.
- Sysoev V.V. System Model of Conflict formation Formation in Structural Representation. Szczecin: Inst. Of Computer science & Information Systems. Technical University of Szczecin. 1997. P. 155-161.
- Десятов Д.Б. Синтез информационных технологий анализа функционирования стохастических технологических систем. Дис. ... д.т.н. Воронеж: ВГТА. 1998. 268 с.; Desyatov D.B. Synthesis of information technologies of the stochastic technological systems functioning analysis. Extended abstract of doctor dissertation for tech.science. Voronezh: VGTA.1998. P. 268 (in Russian).

### И.С. Гуданов, П.П. Юрыгин, Г.М. Гончаров, А.А. Ломов

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГОСИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СОЭКСТРУЗИИ ТРУБЧАТЫХ ПРОФИЛЕЙ ИЗ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: goudanov@ya.ru

### Приведен сравнительный анализ энергосиловых характеристик червячных машин агрегированных формующими головками с различной геометрией границ профилирующего канала.

**Ключевые слова:** соэкструзия, мультиплексные головки, стратифицированное течение, резиновые смеси, формование, межматериальное деформирование

Соэкструзия - один из основных способов изготовления длинномерных агрегированных профилей, подразумевающий одновременное формование двух и более пластифицированных материалов в мультиплексной головке червячного агрегата. Широкое распространение соэкструзия получила в производстве изделий из резиновых смесей, полимеров и термопластов. Альтернативными способами выпуска комбинированных профилей по праву могут считаться дублировочное каландрование и ламинирование. Однако по отношению к последним соэкструзия отличается меньшей стадийностью и более универсальна применительно к производству профилей сложных форм. Одними из таких следует считать кольцевые профили. Примерами их использования могут служить армирование токопроводящих жил изоляционными слоями, производство трубок и шлангов различного назначения. Несмотря на очевидное сходство указанных профилей подходы к конструктивной реализации формующих головок существенно отличаются. В зависимости от способа подсоединения червячных эктрудеров к мультиплексной головке различают угловые (Vобразные), прямоточные (С-образные) и встречные (Т-образные) конфигурации формующих каналов. Эксплуатационные характеристики многослойных кольцевых профилей определяются положением поверхности раздела материалов. Так например, при соэкструзии кабельной изоляции отклонение толщин отдельных слоев от допусковых значений может ухудшить изоляционную способность, износостойкость и прочностные характеристики.

Формообразование граничной поверхности – сложный многофакторный процесс, зависящий не только от реологических характеристик совмещаемых материалов, но и от режимных параметров и геометрии области стратификации головки [1]. Одной из важнейших характеристик участка дублирования является его длина. Динамика изменения граничной поверхности отображена на рис. 1.



Рис. 1. Структура стратифицированного потока в профилирующем канале цилиндрической формыFig. 1. Structure of the stratified flow in the profiling channel of the cylindrical form

Анализируя продольное сечение нельзя не отметить волновой характер, проявляемый положением граничной поверхности (рис. 1, а). Приобретаемые при этом формы граничной поверхности могут иметь вид правильного кольца или кольца с поднутрениями (рис. 1, б). Такой характер межматериального деформирования диктуется эволюцией профиля результирующей скорости и давления по мере продвижения материалов по каналу (рис. 2).

При проведении численного эксперимента совмещаемые резиновые смеси рассматривались как вязкоупругие среды, подаваемые со скоростями: 0,01 м/с для материала А и 0,007 м/с для материала Б; скорость движения кабельной жилы (внутренней поверхности 0,01 м/с). Система уравнений включала в себя уравнения неразрывности, движения, энергии, дополненных реологическим уравнением состояния Максвелла с верхними конвективными членами [2]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial p}{\partial x} &= \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z}, \\ \frac{\partial p}{\partial y} &= \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z}, \\ \frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z}, \\ oc \left( v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) &= \\ &= k \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \Phi, \\ T_1 + \lambda_{T_1}^{\nabla} &= 2\eta_1 D, \\ &= \frac{DT_1}{Dt} - T_1 \cdot \nabla v - \nabla v^T \cdot T_1; \ T_2 &= 0, \\ D &= 0.5 \left( \nabla v + \nabla v^T \right), \end{aligned}$$

где p – давление;  $\tau$  – напряжения сдвига; c – теплоемкость;  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  – компоненты вектора скорости; T – температура;  $\Phi$  – диссипативная функция;  $T_1$  – тензор вязкоупругих экстра-напряжений;  $T_2$  – тензор чисто вязких экстра-напряжений;  ${\stackrel{\nabla}{T}}_1$  – верхняя конвективная производная по времени вязкоупругих напряжений;  $\eta_1$  – фактор консистентности; D – тензор скоростей деформации.

 $\stackrel{\nabla}{T}_1$ 

К числу факторов определяющих гидродинамическую и энергетическую картину стратифицированного потока, в первую очередь, следует отнести соотношения реологических характеристик, скоростей на входе в профилирующий канал и геометрические характеристики области дублирования [3, 4]. Последние являются наиболее прерогативными для исследования и обеспечения качества формуемого изделия. Так в ходе эксперимента варьировались соотношение длины области стратификации к радиусу фильеры ( $L/r_2$ ) в пределах от 1 до 30 и соотношение толщин совмещаемых слоев на входе в канал ([ $r_2-r_1$ ]/[ $r_1-r_0$ ]).

При изменении длины профильной планки дуплексной головки были выявлены следующие закономерности (рис. 3). Относительная высота граничной поверхности ( $[r_i-r_0]/[r_1-r_0]$ ) с увеличением длины канала уменьшается синусоидально, все более отклоняясь от заданного профилирующим инструментом положения. Другая характери-

стика качества агрегированного изделия – относительный периметр смачивания в срезе проявляет схожий характер изменения по длине канала. Однако при *L*/*r*<sub>2</sub>>22 она резко возрастает, что обусловлено началом образования поднутрений граничной поверхности со стороны материала, имеющего большую вязкость. При этом мощность, затрачиваемая на продвижение материала по каналу, увеличивается линейно.



Рис. 2. Распределения давлений материалов в продольном сечении канала

Fig. 2. Distributions of materials pressure in longitudinal section of channel





Fig. 3. Distributions of relative length of wetting, relative height and power in duplicating channels of various length

Сводный анализ данных свидетельствует о том, что наиболее предпочтительным для ведения соэкструзии кабельной изоляции при заданных скоростях является дублирующий канал с отношением  $L/r_2=8$ . Именно в этом случае относительный периметр смачивания в срезе имеет максимальное значение, равновесное положение граничной поверхности приближено к заданному, а мощность имеет относительно небольшие значения.

Для исчерпывания вопроса влияния геометрических характеристик области дублирования на параметры процесса соэкструзии рассмотрен ряд случаев варьирования исходного положения граничной поверхности (с различным соотношением толщин слоев). Отметим, что постепенное уменьшение толщины слоя материала с большей вязкостью приводит к степенному росту скорости выдавливания (табл.). При этом наибольшее отклонение граничной поверхности от заданного значения (37%) свойственно для канала с максимальной долей высоковязкого материала (r<sub>1</sub>=0,012 м). Поэтому зачастую при проектировании изоляции новых кабельных изделий внутренний слой, соприкасающийся с токопроводящей жилой стараются делать более вязким чем материалы покрывных слоев. Кроме того, данное расположение слоев будет способствовать более качественному управлению процессом за счет регулирования скорости вытяжки. Как следствие нелинейность скоростного профиля совмещаемых материалов будет уменьшаться, ровно также как и степень негативного межматериального деформирования.

#### Таблица

### Распределения гидродинамических и энергосиловых параметров в зависимости от исходного положения граничной поверхности

*Table.* Distributions of hydrodynamic and energypower parameters as a function of the initial position of the boundary surface

<i>r</i> <sub>1</sub> , м	$10^{-2} \text{ M/c}$	<i>P</i> <sub>1</sub> , МПа	<i>P</i> <sub>2</sub> , МПа	$h_{\text{отн}}$	<i>N</i> <sub>A</sub> , Вт	$N_{\rm b},{ m Bt}$
0,012	1,142	1,498	1,968	0,233	0,591	3,177
0,013	1,169	1,593	2,067	0,330	1,009	2,941
0,014	1,204	1,643	2,214	0,444	1,598	2,722
0,015	1,254	1,939	2,557	0,563	2,387	2,493
0,016	1,299	2,260	2,896	0,660	3,596	2,009

Кафедра технологических машин и оборудования

Рост суммарной мощности здесь имеет Sобразный характер, при этом различие между максимумом и минимумом не превышает 49%. Однако с позиции качества выпускаемых профилей предпочтительным считается промежуточный случай, когда толщины совмещаемых материалов примерно равны.

Резюмируя вышесказанное следует, что для реализации процесса соэкструзии кабельной изоляции предпочтительной считается дуплексная головка оформляющий канал которой имеет  $L/r_2=7-9$  и ( $[r_2-r_1]/[r_1-r_0]$ ) $\cong 1$ , он же считается достаточно целесообразным в энергосиловом отношении. Однако данное замечание имеет частный характер и для более сложных случаев необходимо детальное рассмотрение взаимовлияния параметров процесса соэкструзии.

### ЛИТЕРАТУРА

- Гончаров Г.М., Гуданов И.С., Лаврентьев Ю.Б., Ломов А.А. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2009. № 1. С. 6-9;
   Goncharov G.M., Gudanov I.S., Lavrentiev Yu.B., Lomov A.A. // Khimicheskoe I neftegazovoe mashinostroenie. 2009. N 1. P. 6-9 (in Russian).
- Малкин А.Я. Реология. Концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия. 2007. 560 с.;
   Malkin A.Ya. Rheology. Concepts, methods and applications. St. Petersburg.: Professiya. 2007. 560 p. (in Russian).
- Раувендааль К. Экструзия полимеров. Пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина СПб.: Профессия. 2006. 768 с.; Rauvendaal K. Extrusion of polymers. Trans. from English. ed. A..Ya. Malkin. St. Petersburg.: Professiya. 2006. 768 p. (in Russian).
- Гуданов И.С., Лаврентьев Ю.Б., Гончаров Г.М. // Каучук и резина. 2008. № 2. С. 31-35; Gudanov I.S., Lavrentiev Yu.B., Goncharov G.M. // Cauchuk i rezina. 2008. N 2. Р. 31-35 (in Russian).

### Е.В. Пузанова, М.М. Флорес Ариас, Ю.К. Рубанов, А.С. Полякова

### ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

(Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова) e-mail: blaido@yandex.ru; yrubanov@yandex.ru

Разработан состав адсорбционного комплекса. Предложена технологическая схема очистки воды от эмульгированных нефтепродуктов, включающая введение сорбента в очищаемую среду, обработку полученной суспензии в магнитном поле с последующим отделением сорбента фильтрованием. Приведены результаты эффективности очистки сточных вод. Выявлена взаимосвязь между сорбционной емкостью и электрокинетическим потенциалом.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающая жидкость, железорудный концентрат, электросталеплавильный шлак, магнитная обработка, адсорбционная емкость, электрокинетический потенциал

В настоящее время вопросы предотвращения загрязнения окружающей среды за счет повторного использования отходов металлургического комплекса являются очень актуальными. Это в свою очередь сопряжено с улучшением общей экологической обстановки на металлообрабатывающих производствах.

В данной работе рассмотрена проблема переработки отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), образующихся в механообрабатывающих цехах машиностроительных и металлургических предприятий.

Отработанные СОЖ представляют собой особый вид сточных вод, очень опасных для окружающей среды, так как содержат большое количество устойчиво эмульгированных нефтепродуктов, механические примеси, свободные масла, деструктурированные органические составляющие, образующиеся при разложении добавок – серо-, хлор-, фосфор- и азотосодержащих органических соединений, а также присадки алкилфенольного типа. В результате предприятия вынуждены 1-2 раза в месяц направлять на разложение отработанные СОЖ, заменяя их свежеприготовленными. Доля так называемых нефтесодержащих вод составляет 40-60% общезаводского стока.

Для очистки сточных вод широко используются пористые материалы, благодаря своей сорбирующей способностью. Очень удобны для использования сорбенты с магнитными свойствами, так как они легко извлекаются из воды любыми магнитными ловушками [1].

Целью исследований данной работы заключалось в разработке адсорбента с повышенной адсорбционной емкостью и способа очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты.

Для достижении поставленной цели разработан состав адсорбционного комплекса, содержащий смесь сухого магнетитового концентрата и самораспадающегося электросталеплавильного шлака, полученного способом сухого охлаждения, с размером частиц 50-100 мкм в количестве 30-40 % от массы магнетитового концентрата.

Для исследований использовали отработанную СОЖ «Эмульсол Т», марки А, применяемую на Старо-Оскольском электрометаллургическом комбинате (ОАО «ОЭМК», г. Старый Оскол). Исследуемая СОЖ относится к типу минеральных и полусинтетических СОЖ, как наиболее широко применяемых в металлургическом производстве.

Технология переработки СОЖ отходами металлургического производства заключалась в смешении ее с адсорбционным комплексом и последующим воздействием магнитного поля на полученную суспензию (рис. 1). При омагничивании суспензии в постоянном магнитном поле образуются крупные агрегаты из обмасленных металлических частиц, удерживаемых магнетитом и адсорбированных шлаковым порошком.

Результаты исследований зависимости степени очистки сточной воды от состава сорбента и применения магнитной обработки, показали, что введение шлака более 40% от массы магнетитового концентрата приводит к ухудшению условий магнитной обработки вследствие снижения магнитной восприимчивости. При количестве шлака менее 30% снижается степень извлечения примесей из очищаемой воды т.к. снижается адсорбционная емкость сорбента (табл. 1). Степень извлечения примесей контролировали по прозрачности раствора, определяемую по оптической плотности фотоколориметрическим методом. Абсолютная ошибка измерения коэффициента пропускания не превышает 1%. Данный метод применяется при определении мутности воды [2].



Рис. 1. Технологическая схема очистки отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей: 1 – бункер с сорбентом; 2 – трубопровод; 3 - вентиль; 4 – накопительная емкость с СОЖ; 5 – винтовой смеситель; 6 - магнитная катушка; 7 – резервуар; 8 – вакуумный фильтр

Fig. 1. The technological scheme of purification of lubricating-cooling liquids 1 - hopper with a sorbent; 2 - the pipeline; 3 - valve; 4 - cumulative capacity with lubricating-cooling liquids; 5 - screw mixer; 6 - magnetic coil; 7 - tank; 8 - vacuum filter

#### Таблица 1 Влияние состава сорбента и магнитной обработки на степень очистки Table. 1. Effect of sorbent composition and magnetic treatment on the purification degree

treatment on the purmeation degree						
		Степень о	чистки, %			
	Количество	Отработанная	Отработанная			
Количество	шлака в	СОЖ без об-	СОЖ после			
сорбента, г	сорбенте,	работки	обработки			
	г (%)	в магнитном	в магнитном			
		поле	поле			
175	35 (20%)	46	90			
175	52,5 (30%)	52	92			
175	70 (40%)	48	89			
175	87,5 (50%)	41	85			

Таким образом, применение магнитной обработки сточной воды, позволяет увеличить степень очистки в 2 раза.

Для определения необходимого времени магнитной обработки, суспензию помещали в электромагнитное поле в течение от 30 до 240 с. По полученным результатам – достаточное время нахождения СОЖ в магнитном поле составляет 120 с, что соответствует полному магнитному насыщению ферромагнитных частиц адсорбционного комплекса (Рис. 2).



Рис. 2. Зависимость эффективности очистки сточной воды от времени обработки в магнитном поле

Fig. 2. The dependence of the efficiency of the wastewater treatment on the processing time in a magnetic field

Влияние напряженности магнитного поля на степень очистки сточной воды определяли пу-

тем изменения силы тока магнитной катушки. Напряженность магнитного поля, кА/м, внутри соленоида большой длины в точках на его оси определялась по формуле:

$$H = \frac{W \cdot I}{l},\tag{1}$$

где W – число витков соленоида; l – длина соленоида в метрах; I – ток в амперах [3].

Результаты исследований получены при значениях напряженности от 0 до 180 кА/м (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость степени очистки от напряженности магнитного поля при содержании шлака в адсорбенте: 1 - 20%; 2 - 30%; 3 - 40%; 4 - 50%

Fig. 3. The degree of purification vs the magnetic field strenght at the slag content in the adsorbent: *I* - 20%; *2* - 30%; *3* - 40%; *4* - 50%

Физико-химические свойства сорбента изучали по сорбционной емкости сорбента, определяемой по метиленовому голубому индикатору, и по значениям электрокинетического потенциала (ЭКП). Адсорбционная емкость (Г, мг/г) и ЭКП (ξ) определялись по формулам 2 и 3:

$$\Gamma = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m},\tag{2}$$

где  $C_1$  — массовая концентрация исходного раствора индикатора, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_2$  — массовая концентрация раствора после контактирования с сорбентом, мг/дм<sup>3</sup>; V — объем раствора индикатора, взятого для осветления, дм<sup>3</sup>; m — масса навески сорбента, г.

$$\xi = \eta \alpha / \varepsilon \varepsilon_0 P, \qquad (3)$$

где п – вязкость дисперсной среды, Па·с;  $\alpha$  – удельная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>; Р – давление, Па; є – относительная диэлектрическая проницаемость воды;  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  м [4].

Физико-химические показатели сорбента						
Table. 2. Physical and chemical properties of the sorbent						
Компоненты адсорбционного	Г,					
комплекса	мг/г	ЭКП				
железорудный концентрат	54	- 0,02434				
электросталеплавильный шлак	61	+0,03042				
адсорбционный комплекс без	78	$\pm 0.01537$				
магнитной обработки	78	+ 0,01557				
адсорбционный комплекс после	104	$\pm 0.02519$				
магнитной обработки	104	1 0,02517				
адсорбционный комплекс после						
очистки сточной воды в маг-	_	+0,01174				
нитном поле						

Таблица 2

По представленным результатам установлено, что адсорбционная емкость каждого компонента в отдельности отличается незначительно (54 и 61 мг/г), а в комплексе адсорбционная емкость возрастает до 78 мг/г (без обработки в магнитном поле) и до 104 мг/г (после обработки в магнитном поле) (табл. 2).

Магнитная обработка сорбента повышает не только адсорбционную емкость до 104 мг/г, но и приводит к повышению ЭКП (табл. 2). Это объясняется тем, что входящий в состав адсорбционного комплекса железорудный концентрат обладает свойствами парамагнетика, т.е. это то вещество, молекулы которого обладают собственными магнитными моментами. Но в отсутствие внешнего магнитного поля их собственное магнитное поле в среднем равно нулю и молекулы парамагнетика расположены хаотически, а при взаимодействии этих частиц с внешним магнитным полем, они ориентируются вдоль поля [5]. При прекращении подачи тока в катушку магнитное поле пропадает, но за счет намагниченности железорудного концентрата, его частицы продолжают группироваться в центральной области, а частицы шлака ориен-

Кафедра промышленной экологии

тируются во внешней области адсорбционного комплекса.

Снижение ЭКП сорбента наблюдается после окончания процесса очистки сточной воды, содержащей отработанную СОЖ (табл.2). Это можно объяснить тем, что согласно закону действия масс, повышение концентрации электролита способствует понижению концентрации противоионов в диффузном слое. При этом часть противоионов переходит из диффузного в адсорбционный слой, в результате чего ЭКП уменьшается [6].

По представленным результатам можно сделать вывод о том, что ЭКП сорбента повышается под воздействием магнитного поля за счет межмолекулярного взаимодействия компонентов адсорбционного комплекса, расположения частиц железорудного концентрата и шлака в сорбенте. Адсорбционная емкость сорбента в свою очередь увеличивается за счет развитой дефектной поверхности частиц электросталеплавильного шлака.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Буният-заде И.А., Мамедов Г.Г., Азизов А.А., Алосманов Р.М., Маггерамов А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 114-117; Buniyat-Zade I.A., Mamedov, G.G., Azizov A.A., Alosmanov R.M., Maggeramov A.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. T. 53. N 4. P. 114-117 (in Russian).
- 2. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности; GOST 3351-74. Drinking water. Methods for determination of taste, smell, color and turbidity (in Russian). www.lightelectronics.ru
- 3.
- 4. Лаврова И.С. Практикум по коллоидной химии. Учебное пособие для хим. технол. специальностей вузов. М.: Высшая школа. 1983. 112 с.; Lavrova I.S. Workshop on Colloid Chemistry. Tutorial for chemic.-tehnolog. professions of high schools. M.: Vysshaya Shkola. 1983. 112 p. (in Russian).
- 5. Хёрд К.М. // УФН. 1984. Т. 142. 331 с.; Heard K.M. // UFN. 1984. V. 142. 331 p. (in Russian).

6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. 3-е изд. М.: ООО ТИД «Альянс». 2004. 464 с.; Frolov Yu.G. The course of colloidal chemistry. Surface phenomena and disperse systems. Textbook for high schools. 3rd ed. M. Ltd. TID Alliance. 2004. 464 p. (in Russian).

### Ю.С. Пестовский

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ СИГНАЛА В СПЕКТРЕ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

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

При иммобилизации золотых наночастиц на обработанные полиэлектролитами поверхности образуются различные типы агрегатов. Поверхностная концентрация наночастиц и агрегатов, а также вид агрегатов зависят от природы полиэлектролита. Автометаллография приводит к значительному увеличению способности полученных поверхностей к усилению сигнала в спектре гигантского комбинационного рассеяния иммобилизованного красителя. Интенсивность сигнала также зависит от противоиона, вводимого в раствор полиэлектролита.

Ключевые слова: автометаллография, золотые наночастицы, гигантское комбинационное рассеяние (ГКР)

### ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия ГКР обладает очень высокой чувствительностью и в ряде случаев позволяет обнаруживать одиночные молекулы [1]. Значительное увеличение чувствительности анализа достигается при правильном выборе подложки. Например, ГКР-активные поверхности могут быть созданы на основе острийных структур [2]. Показана возможность регистрации спектров ГКР 4,4'бипиридина и биомолекул на полученных поверхностях с пикограммовой чувствительностью. Получены также структурированные поверхности в виде системы полых микроцилиндров. Чувствительность анализа при использовании цилиндров примерно на порядок хуже, чем у острийных систем [2].

Более широкое распространение получил другой подход – создание наноструктур из самих же наночастиц. Наиболее простым способом их получения является высушивание раствора наночастиц на инертной поверхности. Была предпринята успешная попытка диагностики рака ротовой полости с использованием спектров ГКР слюны, снятых на полученной поверхности [3]. Однако такие структуры непригодны для количественного анализа вследствие их невоспроизводимости.

Наиболее удобным способом получения наноструктур является агрегация наночастиц в процессе их иммобилизации. Для данной цели может быть использована стеклянная поверхность, ковалентно модифицированная аминогруппами [4] или покрытая монослоем хлорида полидиметилдиаллиламмония [5].

Золотые наноструктуры могут быть видоизменены с использованием автометаллографии – метода, позволяющего изменять плазмонные свойства наноструктур и, следовательно, их способность к усилению сигнала ГКР. Данная возможность к настоящему времени не изучалась.

### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали аминопропилтриэтоксисилан Merck (Германия), золотые наночастицы Sigma (США) с распределением диаметров 8.5 - 12 нм (средний диаметр 10 нм, A<sub>520</sub> = 0.75), золотохлористоводородную кислоту Aldrich (США), хлорид цетилтриметиламмония Aldrich (Германия), 5,5'-дитиобис(2-нитробензойную кислоту) Fluka (Германия), хлорид полидиметилдиаллиламмония Aldrich (США), полиэтиленимин Sigma (Германия), полианетолсульфонат натрия Serva (Германия), поли-(2-акриламидо-2-метил-1пропансульфокислоту) Aldrich (Германия), пероксид водорода Merck (Германия), соли и компоненты буферного раствора Merck (Германия), ICN (США), алюминиевые тарелочки PerkinElmer (США). Все реактивы использовались без предварительной очистки. Все растворы готовились на воде, удельное сопротивление которой составляет 18.2 МОм/см, полученной с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (США).

Для получения изображений образцов использовался растровый электронный микроскоп Supra-40 (Carl Zeiss). Обработка изображений производилась в программе Gwyddion 2.16 в среде Gtk+ 2.12.9-2. Спектры комбинационного рассеяния получали на спектрометре innoRam (B&WTek, Inc.) Длина волны возбуждающего лазера составляет 785 нм, диаметр луча 0.1 мм (собственные измерения). Измерения проводили при следующих параметрах: мощность лазера 10%, время накопления 1.5 с, усреднение по 10 спектрам. Перед получением каждого спектра вручную при времени накопления 1 с без усреднения настраивали резкость так, чтобы интенсивность максимума в спектре была наибольшей. В случае если интенсивность максимума была больше предельной для ПЗС-матрицы прибора, подбирали соответствующее время накопления; полученные данные нормировали на время накопления 1.5 с в предположении линейной зависимости интенсивности спектральных максимумов от времени накопления (правомерность такой нормировки была доказана экспериментально). Обработку спектров осуществляли в программе GRAMS Research 3.01A Level II. Из найденных интенсивностей максимума вычитали уровень базовой линии, который находили вручную для каждого спектра.

Для модификации аминогруппами образцы кремния выдерживали под слоем аминопропилтриэтоксисилана без растворителя в закрытых пробирках в течение 2 часов, затем поверхность промывали водой до полного удаления непрореагировавшего вещества и высушивали в потоке воздуха. Время обработки поверхности образца растворами полиэлектролитов во всех случаях составляло 10 мин, затем образец промывали водой и высушивали. Исходный раствор золотых наночастиц перед проведением иммобилизации разбавляли водой в 5 раз. Образцы с раствором находились в течение 30 мин во влажной камере, затем их выдерживали в воде в течение 1 мин при слабом перемешивании и высушивали в потоке воздуха. В случае исследования влияния наноструктурированной поверхности на интенсивность ГКР для иммобилизации использовали неразбавленный раствор наночастиц, продолжительность иммобилизации составляла 1 час.

Автометаллографию проводили в 0.01 М натрий-фосфатном буферном растворе (pH 7.2), содержащем  $2 \cdot 10^{-3}$  М хлорида цетилтриметиламмония,  $2 \cdot 10^{-4}$  М золотохлористоводородной кислоты и  $2 \cdot 10^{-2}$  М пероксида водорода. Образцы выдерживали с соответствующими растворами во влажной камере при комнатной температуре в течение 30 мин. По истечении требуемого времени образцы промывали водой и высушивали в потоке воздуха, после чего хранили их в эксикаторе с силикагелем не менее 1 часа.

Для иммобилизации красителя к 500 мкл раствора золотых наночастиц диаметром 45 нм (8.97·10<sup>-11</sup> М, pH 4.42) добавляли 1000 мкл насыщенного водного раствора красителя 5,5'-дитиобис(2-нитробензойной кислоты). Реакцию проводили при комнатной температуре в защищенном от света месте в течение 7 часов. Затем наночастицы отделяли центрифугированием при 13000 об/мин в течение 10 мин и ресуспендировали в 200 мкл воды.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от свободных золотых наночастиц, агрегаты золотых наночастиц коммерчески недоступны, что, вероятно, связано с их низкой стабильностью и невоспроизводимостью экспериментов по их получению. В связи с этим была исследована возможность получения агрегатов путем иммобилизации золотых наночастиц на обработанные полиэлектролитами поверхности кремния и алюминия и модифицированные аминогруппами и затем обработанные полиэлектролитами образцы кремния. Был также использован метод послойного нанесения полиэлектролитов, состоящий в последовательном нанесении на поверхность противоположно заряженных полиэлектролитов. Один слой в действительности соответствует двум: одному слою поликатиона (хлорида полидиметилдиаллиламмония) и одному слою полианиона.

Наилучшими критериями сравнения изображений, коррелирующими с результатами визуального сравнения, являются суммарная площадь объектов и площадь агрегатов. Для их вычисления наиболее эффективной оказалась следующая методика, которая была автоматизирована:

- объекты, площадь которых была меньше площади круга диаметром 8 нм, отсекались и далее не рассматривались;

- вычислялась суммарная площадь оставшихся объектов;

- объекты, площадь которых менее чем в 2 раза превышала площадь наименьшего из оставшихся объектов, отсекались и далее не рассматривались;

- вычислялась суммарная площадь оставшихся объектов и интерпретировалась как площадь агрегатов.

Суммарная площадь агрегатов коррелирует с их визуально наблюдаемым количеством, а суммарная площадь объектов – с визуально оцениваемым количеством наночастиц. Взаимодействие золотых наночастиц с полиэлектролитами в растворе и на поверхности, а также с поверхностями, модифицированными аминогруппами, позволяет получить разнообразные агрегаты. Наиболее высокая поверхностная концентрация наночастиц и агрегатов на поверхности кремния и алюминия достигается при предварительной обработке поверхности раствором хлорида полидиметилдиаллиламмония. Дальнейшая модификация агрегатов может быть проведена с помощью автометаллографии, в ходе которой протекает следующая реакция:

$$\operatorname{AuCl}_{4}^{-} + \frac{3}{2} \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} \rightarrow \operatorname{Au} + 4\operatorname{Cl}^{-} + \frac{3}{2}\operatorname{O}_{2} + 3\operatorname{H}^{+}$$

Проведение автометаллографии помимо увеличения размеров наночастиц приводит к приобретению некоторыми наночастицами неправильной формы, что, вероятно, объясняется возникновением золотых нанокластеров на поверхности растущих наночастиц [6]. Наночастицы, входящие в состав агрегатов, также подвергаются автометаллографии, в результате чего на поверхности образца возникают объекты необычной формы. С ростом концентрации пероксида водорода количество таких объектов возрастает.



Рис. 1. Интенсивность сигнала алюминиевых образцов, последовательно обработанных растворами: 10.98 мг/л хлорида полидиметилдиаллила аммония в присутствии 20 мМ KCl (a) или KI (b); раствором 10 нм наночастиц золота (1,3) или 45 нм наночастицами золота (2); раствором полиэлектролита, имеющего такой же состав; 45 нм наночастиц золота с иммобилизованным красителем. Колонка 3 соответствует 10 нм наночастицам, подвергнутым автометаллографии после иммобилизации

Fig. 1. The signal intensity of aluminum samples sequentially treated with solutions: 10.98 mg/ml polydimethyldiallylammomium chloride in the presence of 20 mM KCl (a) or KI (b); solution of 10 nm gold nanoparticles (1, 3) or 45 nm gold nanoparticles (2); polyelectrolyte solution having the same composition; 45 nm gold nanoparticles with immobilized dye. Column 3 corresponds to the 10 nm nanoparticles undergone autometallography after immobilization Таким образом, автометаллография приводит не только к изменению распределения иммобилизованных наночастиц по высоте, но и к качественному изменению поверхности – появлению видоизмененных агрегатов, состоящих из частично соединившихся наночастиц неправильной формы. Количество таких объектов возрастает с увеличением концентрации пероксида водорода, использующейся для автометаллографии.

Интенсивность сигнала красителя в спектрах ГКР образцов, подвергшихся автометаллографии, оказалась значительно выше, чем в спектрах образцов, содержащих наночастицы размером 10 или 45 нм, не подвергавшиеся автометаллографии. Сравнение с золотыми наночастицами диаметром 45 нм обусловлено тем, что они обеспечивают наиболее высокую интенсивность сигнала в спектре ГКР иммобилизованного красителя [7]. Интенсивность сигнала всех образцов, для обработки которых использовался раствор хлорида полидиметилдиаллиламмония в присутствии КСІ (рис. 1, а), оказалась ниже, чем в случае использования КІ (рис. 1, б).



Рис. 2. Поверхность одного из образцов, подвергнутых автометаллографии, результаты исследования которого методом Рамановского рассеяния показаны на рис. 1 (b)
 Fig. 2. The surface of one of the samples wich were undergone autometallography the results of investigation of which by SERS spectrometry are shown in fig. 1 (b)

Исследование тех же самых образцов методом электронной микроскопии показывает, что автометаллография приводит к возникновению на поверхности разнообразных агрегатов. В случае если для обработки поверхности использовался раствор хлорида полидиметилдиаллиламмония с добавлением KI, на изображениях подвергшихся автометаллографии образцов часто присутствуют агрегаты ветвистой формы (рис. 2). При использовании раствора того же полиэлектролита с добавлением KCl на изображениях также много агрегатов, но агрегаты ветвистой формы отсутствуют (рис. 3). На изображениях образцов, не подвергавшихся автометаллографии, при использовании КСl поверхностная концентрация наночастиц в среднем ниже.



Рис. 3. Поверхность одного из образцов, подвергнутого автометаллографии, результаты исследования которого методом Рамановского рассеяния приведены на рис. 1(a)

Fig. 3. The surface of one of the samples which were undergone autometallography the results of investigation of which by SERS spectrometry are given in fig. 1 (a)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование процесса aгрегации золотых наночастиц в процессе их иммобилизации на обработанные полиэлектролитами поверхности. Разработана методика количественного анализа изображений полученных наноструктурированных поверхностей, что позволило провести сравнение результатов, полученных при различных методиках обработки поверхности. Установлено, что автометаллография позволяет дополнительно увеличить ГКР-активность поверхностей более чем на порядок. Показано, что интенсивность сигнала также зависит от природы противоиона, вводимого в раствор полиэлектролита.

### ЛИТЕРАТУРА

- Yonzon C.R., Stuart D.A., Zhang X., McFarland A.D., Haynes C.L., Van Duyne R.P. // Talanta. 2005. V. 67. N 3. P. 438-448.
- Олейников В.А., Первов Н.В., Мчедлишвили Б.В. // Мембраны. 2004. Т. 4. № 24. С. 17-28; Oleiynikov V.A., Pervov N.V., Mchedlishvili B.V. // Membrany. 2004. V. 4. N 24. P. 17-28 (in Russian).
- Kah J.C.Y., Kho K.W., Lee C.G.L., Sheppard C.J.R., Shen Z.X., Soo K.C., Olivo M.C. // International Journal of Nanomedicine. 2007. V. 2. N 4. P. 785-798.
- 4. Makiabadi T., Bouvrée A., Le Nader V., Terrisse H., Louarn G. // Plasmonics. 2010. V. 5. P. 21-29.
- Song C., Wang Z., Yang J., Zhang R. and Cui Y. // J. Raman spectrosc. 2011. V. 42. Issue 3. P. 313-318.
- Zayats M., Baron R., Popov I., and Willner I. // Nanoletters. 2005. V. 5. N 1. P. 21-25.
- Rule K.L. and Vikesland P.J. // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 1147-1152.

T 55 (5)

### ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547. 971.2 721.812. 467.2

### Л.Н. Иванова<sup>\*</sup>, Р.М. Султанова<sup>\*</sup>, С.С. Злотский<sup>\*\*</sup>, В.А. Докичев<sup>\*</sup>

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ С МЕТИЛДИАЗОАЦЕТАТОМ

(<sup>\*</sup>Учреждение РАН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН <sup>\*</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет) e-mail: sultanova\_rm@anrb.ru, nocturne@mail.ru

Установлено, что каталитическое взаимодействие метилдиазоацетата с циклическими эфирами в присутствии ионной жидкости [bmim]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> в качестве добавки к Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> приводит к образованию продуктов внедрения метоксикарбонилкарбена по C-H связи гетероцикла.

Ключевые слова: катализ, метилдиазоацетат, циклические эфиры, ионные жидкости

Известно, что в присутствии металлокомплексных катализаторов алкоксикарбонилкарбены, образующиеся из диазоэфиров, внедряются по связи углерод-гетероатом (С-О, С-S) насыщенных гетероциклов [1-3]. Интересными реакциями являются процессы внедрения алкоксикарбонилкарбенов [4], генерируемых из алкилдиазоацетатов, по связи С-Н в присутствии гомоскопионата меди (I). Так, например, взаимодействие этилдиазоацетата с тетрагидрофураном и тетрагидропираном в присутствии Тр<sup>х</sup>Си приводит к продуктам внедрения этоксикарбонилкарбена по связи С-Н гетероцикла, причем выход образующихся эфиров определяется как размером цикла, так и природой лиганда катализатора. Применение оптически активного карбоксилата родия (Rh<sub>2</sub>(S-DOSP)<sub>4</sub>) позволяет осуществить асимметрическую активацию С-Н связи алканов и тетрагидрофурана в реакциях с арилдиазоацетатами [5]. Однако в литературе отсутствуют данные о каталитических реакциях диазоэфиров с гомологами тетрагидрофурана. В последние годы проводятся исследования, направленные на разработку методов синтеза органических соединений с практически полезными свойствами, включающих применение ионных жидкостей в качестве растворителей, катализаторов и компонентов каталитических систем [6,7].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С регистрировали на спектрометре "Bruker AM - 300" (300.13 и 75.47 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – Me<sub>4</sub>Si. Масс-спектры получали на масс-

спектрометрах «Thermo Finnigan MAT 95 XP» (ЭУ, 70 эВ, температура ионизирующей камеры 250 °С, температура прямого ввода 50–250 °С, скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>). ГЖХ – анализ проводили на хроматографе Shimadzu GC-2014 с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка DB35MS 25 м), газ-носитель – гелий.

Методика каталитического взаимодействия циклических эфиров с метилдиазоацетатом. К перемешиваемому раствору 0.013 ммоль  $Rh_2(OAc)_4$  и 0.013 ммоль ионной жидкости [bmim]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> в 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, прибавляли 1,3 ммоль эфира (1а,б) и при 40°С медленно прикапывали 1,3 ммоль метилдиазоацетата в 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> до полного прекращения газовыделения. По истечение 3 ч растворитель удаляли при пониженном давлении, к остатку прибавляли петролейный эфир (т.кип. 40–70°С) и отделяли каталитическую систему в виде масла темно-коричневого цвета. Раствор в петролейном эфире упаривали при пониженном давлении.

Метиловый эфир тетрагидрофуран-2-ил уксусной кислоты (2а). Масс-спектр, m/z ( $I_{отн.}$ , %): 144 (<0.1)  $[M]^+$ , 116 (45), 113 (20), 101 (18), 84 (18), 71 (100), 59 (15). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д. ( $J,\Gamma\mu$ ): 1.45-1.58 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.03-2.12 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.45 (д.д., 1H, H<sup>a</sup>-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 15, <sup>3</sup>J = 4); 2.55 (д.д., 1H, H<sup>b</sup>-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 15, <sup>3</sup>J = 9); 3.55-3.65 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.75 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3.98-4.05 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 28.40 (CH<sub>2</sub>); 29.37 (CH<sub>2</sub>); 40.18 (CH<sub>2</sub>); 51.38 (CH<sub>3</sub>); 68.13 (CH<sub>2</sub>); 75.03 (CH); 173.23 (CO). Метиловый эфир тетрагидропиран-2-ил уксусной кислоты (26). Масс-спектр, m/z ( $I_{отн.}$ , %): 158 (<0.1) [M]<sup>+</sup>, 129 (40), 116 (60), 98 (25), 85 (100), 74 (20), 41 (45). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м.д. (J, $\Gamma$ ц): 0.82-0.98 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.55-1.62 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.83-2.10 (м, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.35 (д.д., 1H, H<sup>a</sup> -CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 13, <sup>3</sup>J = 5); 2.55 (д.д., 1H, H<sup>b</sup>-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 13, <sup>3</sup>J = 9); 3.47-3.55, 3.87-3.95 (оба м, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.63-3.75 (м, H, CH), 3.70 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м.д.: 25.62 (CH<sub>2</sub>); 26.53 (CH<sub>2</sub>); 31.50 (CH<sub>2</sub>);



В случае 1,4-диоксана и γ-бутиролактона продукты внедрения не обнаружены, а с 1,3-диоксоциклоалканами реакция протекает только как внедрение по С-О связи.

Выход метилового эфира α-тетрагидрофуранил уксусной кислоты (2а) в 2 раза выше, чем эфира (26). Очевидно, это связано с тем, что в 6звеном цикле прочность С-Н связи несколько выше.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Шапиро Е.А., Дяткин А.Б., Нефедов О.М. Диазоэфиры. М.: Наука. 1992. 150 с.; Shapiro E.A., Dyatkin A.B., Nefedov O.M. Diazoesters. M: Nauka. 1992. 150 p (in Russian).
   Султанова Р.М., Каташова В.Р., Петров Д.А., Фаты-
- хов А.А., Злотский С.С., Докичев В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 5. С. 828–831; Sultanova R.M., Katashova V.R., Petrov D.A., Fatykhov A.A., Zlotskiy S.S., Dokichev V.A. // Izv. AN. Ser. Khim. 2001. V. 50. N 5. P. 828–831 (in Russian).

Кафедра общей и аналитической химии

41.50 (CH<sub>2</sub>); 51.95 (CH<sub>3</sub>); 68.64 (CH<sub>2</sub>); 74.33 (CH); 170.00 (CO).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе установлено, что использование ионной жидкости [bmim]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> в качестве добавки к Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> позволяет осуществлять внедрение алкоксикарбонилкарбена по C-H связи в 5- и 6-звенных циклических эфирах (**1a**, **б**) (схема 1).



Схема 1 Scheme 1

 Султанова Р.М., Ханова М.Д., Хурсан С.Л., Докичев В.А., Томилов Ю.В. // Изв. АН. Сер.хим. 2006. Т. 55. № 8. С. 979–985;
 Sultanova R.M., Khanova M.D., Khursan S.L., Dokichev

**V.A., Tomilov Yu.V.** // Izv. AN. Ser. Khim. 2006. V. 55. N 8. P. 979–985 (in Russian).

- Daz-Requerjo M.M., Belderran T.R., Nicasio M.C., Trofimenko S., Prez P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 6. P. 896–897
- Davies H.M.L., Hansen T., Churchill M.R. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. N 13. P. 3063–3070
- Miao W., Chan T.H. // Acc. Chem. Res. 2006. V. 39. P. 897-908
- Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Пименова А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 97-100;
  - **Grishina E.P., Kudryakova N.O., Pimenova A.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 7. P. 97–100 (in Russian).

### ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 55 (5)

### ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

## АКАДЕМИК САРКИСОВ ПАВЕЛ ДЖИБРАЕЛОВИЧ (1932-2012 гг.)

25 апреля 2012 г. скончался академик РАН, президент Российского химико-техуниверситета нологического им. Д.И. Менделеева, президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева Павел Джибраелович Саркисов - известный ученый в области материаловедения (технологии физикохимии) силикатных и тугоплавких неорганических материалов, один из ведущих организаторов высшего технического профессионального образования в СССР и Российской Федерации.

Саркисов Павел Джиб-

раелович родился 19 сентября 1932 года в Тбилиси. После окончания средней школы приехал в Москву и ни без колебаний в абитуриентских раздумьях поступил в Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева на факультет химической технологии силикатов, который окончил в 1956 году. Профессорский костяк славного менделеевского коллектива ученыхсиликатчиков, основанного еще в 1920-1930 гг. профессорами Б.С. Швецовым, Е.И. Орловым и И.И. Китайгородским, составляла плеяда великолепных ученых и педагогов. Развитие идей этих ученых менделеевцев и разработку новых концепций научно-педагогической и инженерной школы профессора Н.Н. Китайгородского творчески продолжил академик П.Д. Саркисов.

После трех лет работы на стекольном заводе в г. Гусь-Хрустальный (Владимирская область) молодой инженер Павел Саркисов решил посвятить себя науке с 1959 г., до конца жизни работая на кафедре технологий и ситаллов. П.Д. Саркисов в стенах Менделеевского Университета прошел все возможные уровни иерархической «лестницы» для сотрудника высшей школы – ассистент, доцент, профессор, заведующий кафед-



рой, декан факультета, проректор по научной работе, ректор института (университета), президент университета.

Академик П.Д. Саркисов внес Значительный вклад в развитие и совершенствование высшего химико-технологического образования в СССР и России. При его личном участии и под его руководством подготовлены несколько поколений специалистов (всех уровней – от инженеров-технологов до докторов наук) успешно плодотворно работающих в области химии и технологии стекла, теории материаловедения неорганических мате-

риалов. Он был одним из организаторов Учебнометодического объединения по высшему образованию в области химической технологии и биотехнологии. Прекрасно владея информацией о мировых тенденциях развития высшего химикотехнологического образования, П.Д. Саркисов постоянно стремился к расширению профиля подготовки инженеров химиков-технологов. Основой подготовки инженера-химика, по его мнению, должна быть фундаментальная естественнонаучная подготовка. Эта концепция академика П.Д. Саркисова была воплощена в жизнь в виде разработанных под его началом государственных образовательных стандартов 3-его поколения для химико-технологических специальностей, что позволило в дальнейшем перейти к двухуровневой современной подготовке специалистов (бакалавров и магистров) в России. Академик П.Д. Саркисов явился инициатором открытия нового направления подготовки специалистов, бакалавров И магистров в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.

Научная деятельность академика П.Д. Саркисова и его научной школы связанна с химиче-

скими технологиями новых силикатных и тугоплавких материалов. Синтез новых стеклокристаллических материалов с использованием отходов различных производств на многие годы стал любимым детищем ученого. Обобщение колоссального по объему исследования и активное личное участие в создании первой в мире промышленной линии по производству листового стеклокристаллического материала на основе доменного шлака методом непрерывного проката предопределили практический успех внедрения по исследованию процессов кристаллизации шлаковых стекол, синтезу шлако-ситаллов и разработку способов их производства. Под руководством П.Д. Саркисова в короткие сроки была разработана и освоена технология производства синтетического гранита (сиграна). Испытание и опыт эксплуатации этого нового строительного материала показали, что сигран обладает уникальными свойствами и практически неограниченным сроком службы.

В последние годы научная деятельность П.Д. Саркисова связана с научно-исследовательской и учебно-методической работой, возглавляемой им научной школы по направлению «Строение, ориентированная кристаллизация и наноструктурирование оксидных стекол». Вокруг научной школы академика П.Д. Саркисова сплотился широкий круг исследователей из известных научных центров России, Италии, Франции, Чехии, Англии, Белоруссии и Украины. Научная методология исследования структуры стекол, разработанная школой академика П.Д. Саркисова, проложила путь к структурному осмыслению данных низкочастотной спектроскопии и позволила впервые наблюдать в «полярных» стеклах анизотропные наноразмерные фрагменты структуры. Были созданы научные основы ориентированной кристаллизации стекла и показан универсальный характер этого явления в системах с полярными фазами, получены сегнетоэлектрические структуры с высокой пироэлектрической активностью, изучено явление наноструктурирования, индуцирующее в стекле оптическую нелинейность второго порядка, открыт новый механизм генерации стеклами второй оптической гармоники, получен ряд новых нелинейно-оптических стекол с многообещающими свойствами. С середины 2000-х годов академик П.Д. Саркисов большое внимание уделял научным исследованиям в области компьютерного анализа текстуры и прогнозирования свойств функциональных наноматериалов.

Академик П.Д. Саркисов активно занимался общественной деятельностью: долгие годы плодотворно руководил работой Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, был членом президиума в Высшей аттестационной комиссии, членом совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ, заместителем председателя Совета ректоров г. Москвы, Председателем совета Президентов университетов г. Москвы.

П.Д. Саркисов оставил нам богатое научное наследие – в его научном багаже более 600 научных публикаций, несколько десятков учебников и учебных пособий. Он активно занимался организационно-научной и организационно-методической деятельностью, редакционно-издательской деятельностью. С 2004 года академик П.Д. Саркисов – главный редактор журнала «Теоретические основы химической технологии».

Научная, педагогическая и общественная деятельность академика П.Д. Саркисова высоко оценена в нашей стране: он награжден орденами «Трудового Красного Знамени», «Дружбы», «За заслуги перед отечеством IV степени» и многими медалями. П.Д. Саркисов – лауреат Государственной премии Российской Федерации, а также премии Президента РФ в области образования, Премии им. И.В. Гребенщикова РАН и Премии Правительства РФ в области образования.

Научное и образовательное сообщество России понесло тяжелую утрату – безвременно ушел из жизни талантливый ученый, выдающийся педагог, прекрасный организатор науки и высшего профессионального образования, замечательный, добрый и внимательный человек – Павел Джибраелович Саркисов.

> Член-корреспондент РАН, профессор, д.т.н. **В.П. Мешалкин**, Доцент, к.т.н. **А.П. Жуков**, Профессор **Л.А. Орлова**

Ректорат Ивановского государственного химико-технологического университета и редакционная коллегия журнала «Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология» глубоко скорбят в связи с кончиной академика Павла Джибраеловича Саркисова – верного друга нашего университета, Президента РХТУ им. Д.И. Менделеева, Председателя УМО химико-технологических вузов, члена редакционной коллегии журнала и выражают искренние соболезнования коллективу РХТУ, семье и близким П.Д. Саркисова.

> Ректор ИГХТУ, главный редактор, член-корреспондент РАН **О.И. Койфман**

# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 55 (5)

### ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.	~
Структура хромогенных корпускул азулена	3
ХИМИЯ	
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,	
коллоидная и высокомолекулярных соединений)	
Тихомирова А.В., Черкасова Т.Г.	
Иодомеркураты (II) координационных соединений лантаноидов (III) цериевой группы	
с є-капролактамом1	8
Гринева О.В., Козик В.В., Крайденко Р.И.	_
Исследование некоторых свойств хлорокупратов (II) аммония2	0
Багирзаде Г.А.	
О последовательности активации метильных групп 4-фенил- и 4-бром-о-ксилолов при	_
гетерогенно-каталитическом окислительном аммонолизе	3
Березина Г.Р., Знойко С.А., Майзлиш В.Е.	_
Растворимость бензотриазолилзамещенных фталоцианинов в органических растворителях	/
Атрощенко Ю.М., Любимова Т.Б., <u>Хейфец В.И.</u> , Шахкельдян И.В., Шумилин А.С.,	
Кобраков К.И.	
Каталитическая система для гидрирования малеинового ангидрида	1
Казакова А.Н., Курбанкулиева Э.К., Злотский С.С.	_
Реакции замещенных гем-дихлорциклопропанов с фенолами и спиртами	5
Малышева Е.И., Гаркушин И.К., Губанова Г.В.	
Ооъединенный стаоильный тетраэдр LiF-КСІ-КF-К <sub>2</sub> МоО <sub>4</sub> четырехкомпонентной взаимной	0
системы LI, $\mathbf{K}$    F, CI, MOU <sub>4</sub>	9
Перегудов Ю.С., пифталиев С.И., Корчагин Б.И., лыгина л.Б., Богунов С.И., Малявина Ю.М.	$\mathbf{r}$
Энталыния взаимоденствия гидрофооного мела с водои	2
ЛШКИНА Е.А., ЛШКИН С.П., СВСПЛОВ Д.А. Монакулдрио статистический распат термолиционных усредствристик элеорбниц монакул	
бициклических успералородов, на базисной срани срафита	5
Сафпонов С.П. Красцых Е.П. Масцакова А.С. Перанова С.В.	5
Сафронов С.п., Красных элл, таслакова А.С., леванова С.В. Илентификация спожных эфиров карбоновых киспот различного, строения метолом хроматомасс-	
спектрометрии	5
Баканов В.И., Ларина Н.В.	5
Электрохимическое формирование наноструктур: тонкие пленки висмута	9
Шеин А.Б., Ракитянская И.Л.	
Электрохимическое поведение MoSi <sub>2</sub> в кислых электролитах	3
Максимов А.И., Хлюстова А.В.	
Влияние тлеющего разряда атмосферного давления на структурные характеристики	
разбавленного раствора HCl	7
Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А., Муслухов Р.Р.	
Химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена7	1
Кумыков Р.М., Беев А.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л.	
Новые хлорсодержащие полиэфирфталимиды на основе производных хлораля	8
Смирнов В.А.	
Способ получения 3Н-тиазолона-2	3

Федяева О.А. Сорместная адсорбния монооксила услерода и родорода на пореруности трерди у растророр
Совместная адсороция монооксида углерода и водорода на поверхности твердых растворов Сд На, Те
Байков С.В., Баканова А.А., Кофанов Е.Р., Красовская Г.Г. Взаимодействие <i>N'</i> -гидроксиариламидинов с хлорэтилоксалатом в среде пиридина
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (неорганических и органических веществ, теоретические основы)
Спирин Э.К., Луговцова Н.Ю., Миськевич Л.В., Лытягин Е.В. Альтернативный метод обескремнивания ионообменных материалов
Каталитические превращения н-гексана на модифицированном высококремнистом цеолите101
Никулин С.С., Пугачева И.Н.
Применение отходов текстильной промышленности для получения порошкообразных
наполнителей104
Кувшинова А.С., Липин А.Г.
Исследование процесса формирования капсул из водорастворимых полимеров на поверхности
дисперсных материалов108
Корчагин М.В.
Синтез гибких химико-технологических систем утилизации отходов на основе анализа
конфликта критериев эффективности процессов111
Гуданов И.С., Юрыгин П.П., Гончаров Г.М., Ломов А.А.
Определение энергосиловых параметров процесса соэкструзии трубчатых профилей
из резиновых смесей
Пузанова Е.В., Флорес Ариас М.М., Рубанов Ю.К., Полякова А.С.
Технология переработки смазочно-охлаждающей жидкости с использованием отходов
металлургического производства
Пестовский Ю.С.
Использование агрегации золотых наночастиц полиэлектролитами для повышения
интенсивности сигнала в спектре гигантского комбинационного рассеяния
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
Иванова Л.Н., Султанова Р.М., Злотский С.С., Докичев В.А. Каталитическое взаимодействие циклических эфиров с метилдиазоацетатом
ПЕРСОНАЛИИ
Академик Саркисов Павел Джибраелович (1932-2012 гг.)

## ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 55 (5)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

### **CONTENTS**

### REVIEWS

CHEMISTRY (inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds ) <b>Fikhomirova A.V., Cherkasova T.G.</b> (odine-mercurats (II) of complexes of lanthanides (III) of cerium group with ɛ-caprolactam	Mikheev Yu.A., Guseva L.N., Zaikov G.E. Structure of azulene chromogenic corpuscle
CHEMISTERY         Ginorganic, capacity, cal, physical, colloid         and high-molecular compounds )         Fikhomirova A.V., Cherkasova T.G.         lodine-mercurats (II) of complexes of lanthanides (III) of cerium group with ɛ-caprolactam	
and high-molecular compounds )         Tikhomirova A.V., Cherkasova T.G.         Iodine-mercurats (II) of complexes of lanthanides (III) of cerium group with ɛ-caprolactam	CHEMISIKI (inorgania organia analytical physical colloid
Fikhomirova A.V., Cherkasova T.G.       18         Iodine-mercurats (II) of complexes of lanthanides (III) of cerium group with ε-caprolactam.       18         Grineva O.V., Kozik V.V., Kraiydenko R.I.       20         Bagirzade G.A.       20         On sequence of activation of methyl groups of 4-phenyl- and 4-brom-o-xylenes at heterogeneous zatalytic oxidative ammonolysis       23         Berezina G.R., Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E.       20         Solubility of benzorryazolyl-substituted phthalocyanines in organic solvents.       27         Atroshchenko Yu.M., Lubimova T.B., <u>Kheiyfets V.I.</u> , Shahkel' dyan I.V., Shumilin A.S., Kobrakov K.I.       21         Catalytic system for hydrogenation of maleic anhydride.       31         Kazakova A.N., Kurbankulieva E.K., Zlotskiy S.S.       82         Reactions of substituted hem-dichlorocyclopropanes with phenols and alcohols.       35         Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V.       10         United stable LiF-KC1-KF-K <sub>2</sub> MO <sub>4</sub> (tertahedron for four-component mutual Li, K    F, Cl, MO <sub>4</sub> system	and high-molecular compounds )
Iodine-mercurats (II) of complexes of lanthanides (III) of cerium group with <i>z</i> -caprolactam.       18         Grineva O.V., Kozik V.V., Kraiydenko R.I.       20         Bagirzade G.A.       20         On sequence of activation of methyl groups of 4-phenyl- and 4-brom-o-xylenes at heterogeneous zatalytic oxidative ammonolysis       23         Berezina G.R., Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E.       21         Solubility of benzortyazolyl-substituted phthalocyanines in organic solvents.       27         Atroshchenko Yu.M., Lubimova T.B., Kheiyfets Y.I.] Shahkel'dyan I.V., Shumilin A.S., Kobrakov K.I.       23         Catalytic system for hydrogenation of maleic anhydride.       31         Kazakova A.N., Kurbankulieva E.K., Zlotskiy S.S.       8         Reactions of substituted hem-dichlorocyclopropanes with phenols and alcohols.       35         Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V.       10         United stable LiF-KCI-KF-K-MOQ, tetrahedron for four-component mutual Li, K    F, Cl, MoQ <sub>4</sub> system.       39         Peregudov Y.U.S., Niftalitel V.S., Korchagin V.I., Lygina L.V., Bogunov S.I., Malyavina Yu.M.       42         Interaction enthalpy of hydrophobic chalk with water       42         Yashkina E.A., Yashkin S.N., Svetlov D.A.       45         Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons molecules on graphite basal face       45         Safronov S.P., Krasnykh E.L.	Tikhomirova A.V., Cherkasova T.G.
Grineva O.V., Kożik V.V., Kraiydenko R.I.         Study of some properties of chlorine-cuprates of ammonium       20         Bagirzade G.A.       23         Dn sequence of activation of methyl groups of 4-phenyl- and 4-brom-o-xylenes at heterogeneous       23         Berezina G.R., Znojkko S.A., Maiyzlish V.E.       23         Solubility of benzotryazolyl-substituted phthalocyanines in organic solvents.       27         Atroshchenko Yu.M., Lubimova T.B., Kheiyfets V.I.J. Shahkel' dyan I.V., Shumilin A.S., Kobrakov K.I.       21         Catalytic system for hydrogenation of maleic anhydride.       31         Kazakova A.N., Kurbankulieva E.K., Zlotskiy S.S.       8         Reactions of substituted hem-dichlorocyclopropanes with phenols and alcohols.       35         Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V.       9         Peregudov Yu.S., Niftaliev S.I., Korchagin V.I., Lygina L.V., Bogunov S.I., Malyavina Yu.M.       1         Interaction enthalpy of hydrophobic chalk with water       42         Yashkina E.A., Yashkin S.N., SvetUov D.A.       45         Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons       55         Bakanov V.I., Larina N.V.       55         Electrochemical forming nanostructures: thin films of bismuth       59         Shein A.B., Rakityanskaya I.L.       63         Electrochemical behavior of	Iodine-mercurats (II) of complexes of lanthanides (III) of cerium group with ε-caprolactam18
Study of some properties of chlorine-cuprates of ammonium       20         Bagirzade G.A.       D         Da sequence of activation of methyl groups of 4-phenyl- and 4-brom-o-xylenes at heterogeneous       23         Berezina G.R., Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E.       Solubility of benzotryazolyl-substituted phthalocyanines in organic solvents.       27         Atroshchenko Yu.M., Lubimova T.B., Kheiyfets V.I., Shahkel'dyan I.V., Shumilin A.S., Kobrakov K.I.       21         Catalytic system for hydrogenation of maleic anhydride.       31         Kazakova A.N., Kurbankulieva E.K., Zlotskiy S.S.       Reactions of substituted hem-dichlorocyclopropanes with phenols and alcohols.       35         Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V.       United stable LiF-KC1-KF-K-2 <sub>2</sub> MoQ <sub>4</sub> tetrahedron for four-component mutual Li, K    F, Cl, MoQ <sub>4</sub> system.       39         Peregudov Yu.S., Niftaliev S.I., Korchagin V.I., Lygina L.V., Bogunov S.I., Malyavina Yu.M.       10       10         Interaction enthalpy of hydrophobic chalk with water       42       42         Yashkina E.A., Yashkin S.N., Svetlov D.A.       60       45       53         Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons molecules on graphite basal face.       45         Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V.       10       10       10         Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorpt	Grineva O.V., Kozik V.V., Kraiydenko R.I.
Bagirzade G.A.       23         On sequence of activation of methyl groups of 4-phenyl- and 4-brom-o-xylenes at heterogeneous zatalytic oxidative ammonolysis       23         Berezina G.R., Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E.       25         Solubility of benzotryazolyl-substituted phthalocyanines in organic solvents.       27         Atroshchenko Yu.M., Lubinnova T.B., Khelyfets V.I.J. Shahkel'dyan I.V., Shumilin A.S., Kobrakov K.I.       31         Catalytic system for hydrogenation of maleic anhydride       31         Kazakova A.N., Kurbankulieva E.K., Zlotskiy S.S.       8         Reactions of substituted hem-dichlorocyclopropanes with phenols and alcohols       35         Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V.       9         United stable LiF-KCI-KF-K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> tetrahedron for four-component mutual Li, K    F, Cl, MoO <sub>4</sub> system       39         Peregudor Yu.S., Niftalev S.I., Korchagin V.I., Lygina L.V., Bogunov S.I., Malyavina Yu.M.       10         Interaction enthalpy of hydrophobic chalk with water       42         Yashkina E.A., Yashkin S.N., Svetlov D.A.       45         Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons molecules on graphite basal face       45         Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V.       16         Identification of carboxylic acids esters of various structures with chromatographic-mass spectrometry method       55	Study of some properties of chlorine-cuprates of ammonium
Dn sequence of activation of methyl groups of 4-phenyl- and 4-brom- <i>o</i> -xylenes at heterogeneous 23 catalytic oxidative ammonolysis	Bagirzade G.A.
2atalytic oxidative ammonolysis       23         Berezina G.R., Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E.       27         Atroshchenko Yu.M., Lubimova T.B., Kheiyfets V.I., Shahkel'dyan LV., Shumilin A.S., Kobrakov K.I.       27         Atroshchenko Yu.M., Lubimova T.B., Kheiyfets V.I., Shahkel'dyan LV., Shumilin A.S., Kobrakov K.I.       31         Catalytic system for hydrogenation of maleic anhydride	On sequence of activation of methyl groups of 4-phenyl- and 4-brom- <i>o</i> -xylenes at heterogeneous
Berezina G.R., Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E.       Solubility of benzotryazolyl-substituted phthalocyanines in organic solvents	catalytic oxidative ammonolysis
Solubility of benzotryazolyl-substituted phthalocyanines in organic solvents.       27         Atroshchenko Yu.M., Lubimova T.B., Kheiyfets V.I., Shahkel'dyan I.V., Shumilin A.S., Kobrakov K.I.       31         Kazakova A.N., Kurbankulieva E.K., Zlotskiy S.S.       31         Reactions of substituted hem-dichlorocyclopropanes with phenols and alcohols       35         Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V.       11         United stable LiF-KCl-KF-K3MOQ4 tetrahedron for four-component mutual Li, K    F, Cl, MoQ4 system.       39         Peregudov Yu.S., Niftaliev S.I., Korchagin V.I., Lygina L.V., Bogunov S.I., Malyavina Yu.M.       11         Interaction enthalpy of hydrophobic chalk with water       42         Yashkina E.A., Yashkin S.N., Svetlov D.A.       42         Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons       45         Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V.       14         Identification of carboxylic acids esters of various structures with chromatographic-mass spectrometry       55         Bakanov V.I., Larina N.V.       59       56         Electrochemical forming nanostructures: thin films of bismuth       59         Shein A.B., Rakityanskaya I.L.       59       59         Electrochemical of soldiotacic 1,2-polybutadiene.       61         Matimo A.I., Khlyustova A.V.       61	Berezina G.R., Znoiyko S.A., Maiyzlish V.E.
Atroshchenko Yu,M., Lubimova T.B., <u>Kheiyfets Y.J.</u> Shahkel'dyan I.V., Shumilin A.S., Kobrakov K.I.         Catalytic system for hydrogenation of maleic anhydride	Solubility of benzotryazolyl-substituted phthalocyanines in organic solvents
Catalytic system for hydrogenation of maleic anhydride	Atroshchenko Yu.M., Lubimova T.B., Kheiyfets V.I., Shahkel'dyan I.V., Shumilin A.S., Kobrakov K.I.
<ul> <li>Kazakova A.N., Kurbankulieva E.K., Zlotskiy S.S.</li> <li>Reactions of substituted hem-dichlorocyclopropanes with phenols and alcohols</li></ul>	Catalytic system for hydrogenation of maleic anhydride
Reactions of substituted hem-dichlorocyclopropanes with phenols and alcohols.       35         Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V.       10         United stable LiF-KCl-KF-K_3MOd4 tetrahedron for four-component mutual Li, K    F, Cl, MoO4 system       39         Peregudov Yu.S., Nittaliev S.I., Korchagin V.I., Lygina L.V., Bogunov S.I., Malyavina Yu.M.       42         Yashkina E.A., Yashkin S.N., Svetlov D.A.       42         Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons molecules on graphite basal face.       45         Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V.       14         Identification of carboxylic acids esters of various structures with chromatographic-mass spectrometry method       55         Bakanov V.I., Larina N.V.       59         Electrochemical behavior of MoSi2 in acidic electrolytes       63         Maximov A.I., Khlyustova A.V.       61         Influence of atmospheric pressure glow discharge on structural parameters of HCl dalute solution       67         Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Muslukhov P.P.       71         Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene.       78         Nethod of 3N- thiazolone obtaining.       78         Smirnov V.A.       83         Fedyaeva O.A.       83         Subrov R.M., Beev A.A, Mikitaev A.K., Rusanov A.L.	Kazakova A.N., Kurbankulieva E.K., Zlotskiy S.S.
Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V. United stable LiF-KCI-KF-K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> tetrahedron for four-component mutual Li, K    F, Cl, MoO <sub>4</sub> system	Reactions of substituted hem-dichlorocyclopropanes with phenols and alcohols
United stable LiF-KCI-KF-K <sub>2</sub> MOO <sub>4</sub> tetrahedron for four-component mutual Li, K    F, Cl, MoO <sub>4</sub> system	Malysheva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V.
Peregudov Yu.S., Niftaliev S.I., Korchagin V.I., Lygina L.V., Bogunov S.I., Malyavina Yu.M.         Interaction enthalpy of hydrophobic chalk with water       42         Yashkina E.A., Yashkin S.N., Svetlov D.A.       45         Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons       45         Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V.       45         Identification of carboxylic acids esters of various structures with chromatographic-mass spectrometry       55         Bakanov V.I., Larina N.V.       59         Electrochemical forming nanostructures: thin films of bismuth       59         Shein A.B., Rakityanskaya I.L.       63         Electrochemical behavior of MoSi2 in acidic electrolytes       63         Maximov A.I., Khlyustova A.V.       67         Influence of atmospheric pressure glow discharge on structural parameters of HCl dalute solution       67         Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Muslukhov P.P.       71         Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene.       71         New chlorinated polyesterphtalimides based on derivatives of chloral       78         Smirnov V.A.       83         Fedyaeva O.A.       83         Ioint adsorption of carbon monoxide and hydrogen on surface of solid solutions Cd <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te       85         Baiykov S.V., B	United stable LiF-KCl-KF-K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> tetrahedron for four-component mutual Li, K $\parallel$ F, Cl, MoO <sub>4</sub> system39
Interaction enthalpy of hydrophobic chalk with water       42         Yashkina E.A., Yashkin S.N., Svetlov D.A.       Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons         Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons       45         Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V.       45         Identification of carboxylic acids esters of various structures with chromatographic-mass spectrometry       55         Bakanov V.I., Larina N.V.       59         Electrochemical forming nanostructures: thin films of bismuth       59         Shein A.B., Rakityanskaya I.L.       63         Electrochemical behavior of MoSi2 in acidic electrolytes       63         Maximov A.I., Khlyustova A.V.       67         Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Muslukhov P.P.       67         Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene	Peregudov Yu.S., Niftaliev S.I., Korchagin V.I., Lygina L.V., Bogunov S.I., Malyavina Yu.M.
Yashkina E.A., Yashkin S.N., Svetlov D.A.         Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons         molecules on graphite basal face       45         Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V.       16         Identification of carboxylic acids esters of various structures with chromatographic-mass spectrometry       55         Bakanov V.I., Larina N.V.       59         Electrochemical forming nanostructures: thin films of bismuth       59         Shein A.B., Rakityanskaya I.L.       63         Electrochemical behavior of MoSi2 in acidic electrolytes       63         Maximov A.I., Khlyustova A.V.       63         Influence of atmospheric pressure glow discharge on structural parameters of HCl dalute solution       67         Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Muslukhov P.P.       71         Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene.       71         Kumykov R.M., Beev A.A, Mikitaev A.K., Rusanov A.L.       78         New chlorinated polyesterphtalimides based on derivatives of chloral       78         Smirnov V.A.       83         Fedyaeva O.A.       83         Ioint adsorption of carbon monoxide and hydrogen on surface of solid solutions Cd <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te       85         Baiykov S.V., Bakanova A.A., Kofanov E.R., Krasovskaya G.G.       88	Interaction enthalpy of hydrophobic chalk with water
Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons	Yashkina E.A., Yashkin S.N., Svetlov D.A.
molecules on graphite basal face       45         Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V.       45         Identification of carboxylic acids esters of various structures with chromatographic-mass spectrometry       55         Bakanov V.I., Larina N.V.       59         Electrochemical forming nanostructures: thin films of bismuth       59         Shein A.B., Rakityanskaya I.L.       63         Electrochemical behavior of MoSi2 in acidic electrolytes       63         Maximov A.I., Khlyustova A.V.       67         Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Muslukhov P.P.       67         Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene.       71         Kumykov R.M., Beev A.A, Mikitaev A.K., Rusanov A.L.       78         Smirnov V.A.       83         Fedyaeva O.A.       83         Ioint adsorption of carbon monoxide and hydrogen on surface of solid solutions Cd <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te       85         Baiykov S.V., Bakanova A.A., Kofanov E.R., Krasovskaya G.G.       88         Interraction of n'-hydroxyarylamidines with chlorethyloxalate in pyridine medium       88	Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of bicyclic hydrocarbons
Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V.         Identification of carboxylic acids esters of various structures with chromatographic-mass spectrometry         method	molecules on graphite basal face
Identification of carboxylic acids esters of various structures with chromatographic-mass spectrometry	Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V.
method	Identification of carboxylic acids esters of various structures with chromatographic-mass spectrometry
Bakanov V.I., Larina N.V.         Electrochemical forming nanostructures: thin films of bismuth	method
Electrochemical forming nanostructures: thin films of bismuth       59         Shein A.B., Rakityanskaya I.L.       63         Electrochemical behavior of MoSi <sub>2</sub> in acidic electrolytes       63         Maximov A.I., Khlyustova A.V.       63         Influence of atmospheric pressure glow discharge on structural parameters of HCl dalute solution       67         Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Muslukhov P.P.       67         Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene.       71         Kumykov R.M., Beev A.A, Mikitaev A.K., Rusanov A.L.       71         New chlorinated polyesterphtalimides based on derivatives of chloral       78         Smirnov V.A.       83         Yethod of 3N- thiazolone obtaining       83         Fedyaeva O.A.       83         Ioint adsorption of carbon monoxide and hydrogen on surface of solid solutions Cd <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te       85         Baiykov S.V., Bakanova A.A., Kofanov E.R., Krasovskaya G.G.       88	Bakanov V.I., Larina N.V.
Shein A.B., Kakityanskaya I.L.         Electrochemical behavior of MoSi <sub>2</sub> in acidic electrolytes	Electrochemical forming nanostructures: thin films of bismuth
Hectrochemical benavior of MOSI2 in acidic electrolytes       63         Maximov A.I., Khlyustova A.V.       63         Influence of atmospheric pressure glow discharge on structural parameters of HCl dalute solution       67         Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Muslukhov P.P.       67         Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene	Snein A.B., Kakityanskaya I.L.
Maximov A.I., Kniyustova A.V.         Influence of atmospheric pressure glow discharge on structural parameters of HCl dalute solution	Electrochemical benavior of MoSi <sub>2</sub> in actuic electrolytes
Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Basyrov A.A., Muslukhov P.P.         Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene	Maximov A.I., Kniyustova A.V. Influence of starogarhenia macauna alam dischange on structural nonometers of UC1 debute solution (7)
Chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene	Abdullin M L. Clammin A B. Kukawinata O S. Doguman A A. Muchukhan D B.
Kumykov R.M., Beev A.A, Mikitaev A.K., Rusanov A.L.         New chlorinated polyesterphtalimides based on derivatives of chloral	Abuunin M.I., Giazyfin A.D., Kukovinets O.S., Dasyfov A.A., Musiuknov F.F.
Kunykov K.M., Beev A.A, Mikitaev A.K., Kusanov A.L.         New chlorinated polyesterphtalimides based on derivatives of chloral	Viennical modification of syndrotactic 1,2-polybutatione
<ul> <li>New chlorinated polyesterphtalinides based on derivatives of chloral</li></ul>	Kumykov K.M., Beev A.A, Mikitaev A.K., Kusanov A.L.
<ul> <li>Smirnov V.A.</li> <li>Method of 3N- thiazolone obtaining</li></ul>	New chlorinated polyesterphtalimides based on derivatives of chloral
Fedyaeva O.A. Joint adsorption of carbon monoxide and hydrogen on surface of solid solutions $Cd_xHg_{1-x}Te$	Smirnov V.A.
Joint adsorption of carbon monoxide and hydrogen on surface of solid solutions $Cd_xHg_{1-x}Te$	Internou of 51N- unazorone obtaining
Baiykov S.V., Bakanova A.A., Kofanov E.R., Krasovskaya G.G. Interraction of $n$ '-hydroxyarylamidines with chlorethyloxalate in pyridine medium	reuyaeva U.A. Joint adacumtion of control monovide and hydrogen on surface of calid solutions Od U.S. Ta
Interraction of $n$ '-hydroxyarylamidines with chlorethyloxalate in pyridine medium	Joint adsorption of carbon monoxide and nyurogen on surface of solutions $Cd_xHg_{1-x}Ie$
n = 1 - 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 +	Dalykuv 5. v., Dakalluva A.A., Nolalluv E.K., Nrasuvskaya G.G.
	$\frac{1}{100}$

## CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances. Theoretical fundamentals)

Snirin E K	Lugovtsova	N VII N	Miskevich I	VI	vtvagin E.V

Sprin Lixi, Eugovisova IVI a., miskeven E.V., Eytyagin E.V.	
Alternative method for silicon removing from ion-exchange materials	91
Odintsova O.I., Krotova M.N., Kuvaeva E.Yu., Rukavishnikova Yu.A., Firsova V.A.	
Research of cationic polyelectrolytes interaction with direct dyes	95
Afonin A.A., Aniskova T.V., Vetrova T.K., Liventsev V.T., Kuzmina R.I.	
Catalytic conversions of <i>n</i> -hexane on modified high-silica zeolite	101
Nikulin S.S., Pugacheva I.N.	
Obtaining powder-like fillers from waste of textile industry	104
Kuvshinova A.S., Lipin A.G.	
Investigation of process of capsules forming from water-soluble polymers on surface of dispersed	100
materials	108
Korchagin M.V.	
Synthesis of flexible chemical-engineering wastes recycling systems on base of conflict analysis of	
eficiency process criteria	111
Gudanov I.S., Yurigin P.P., Goncharov G.M., Lomov A.A.	
Determination of energy-power parameters of co- extrusion process of tubular shapes from rubber	
mixtures	116
Puzanova E.V., Flores Arias Maria Melissa, Rubanov Yu.K., Polyakova A.S.	
Technology of lubricating-cooling liquid treatment using wastes of metallurgical production	119
Pestovsky Yu.S.	
Use of aggregation of gold nanoparticles by polyelectrolytes for surface-enhanced raman spectrum signal	
intensity increase	122
SHORT COMMUNICATIONS	

## Ivanova L.N., Sultanova R.M., Zlotskiy S.S., Dokichev V.A.

Catalytic interaction of	cyclic esters with	methyldiazoacetate	
2	2	2	

## PERSONALS

Academician Pavel D. Sarkisov (1932-2012)	128
---	-----

### ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 55 (5)

### ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

### A B S T R A C T S

#### Yu.A. MIKHEEV, L.N. GUSEVA, G.E. ZAIKOV STRUCTURE OF AZULENE CHROMOGENIC CORPUSCLE

On the base of analysis of original and literature data it was shown that in solutions, crystal and gaseous states the azulene exists in form of irreversible transforming to each other the supra molecular dimers (I and II) absorbing the light in the same visible spectra range (Vis) differing with the mutual molecules orientation. Specific for dimers I the spectral Vis-band differs form Vis-band of dimers II with the existence of vibronic structure. The conclusion was done that a blue color of azulene connects not with the electron excitation inside of separate Az-molecules and with the optical transitions affecting the supra molecular dimers at whole as it was established before for phthalocyanine, threephenylmethane, xanthene and thiazine dyes. From the data obtained it is followed that the conventional opinion on the violation of Kashi's rule at azulene fluorescence is not valid: the light emission is carried out not from molecular level  $S_2$  but from  $S_1$  level.

**Key words:** azulene, color nature, supra molecular dimers

#### A.V. TIKHOMIROVA, T.G. CHERKASOVA IODINE-MERCURATS (II) OF COMPLEXES OF LANTHANIDES (III) OF CERIUM GROUP WITH E-CAPROLACTAM

New coordination compounds – iodomercurats(II) complexes of lanthanides(III) of cerium group with  $\epsilon$ -caprolactam were synthesized. Complexes have a composition – [Ln (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>8</sub>]<sub>2</sub> [Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>] <sub>3</sub> (Ln – La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>). The received compounds were studied by chemical, IR and X-ray analyses.

Key words: iodomercurats, lanthanides, ɛ-caprolactam, IR-spectrum, X-ray analysis

#### O.V. GRINEVA, V.V. KOZIK, R.I. KRAIYDENKO STUDY OF SOME PROPERTIES OF CHLORINE-CUPRATES OF AMMONIUM

In given study the synthesis method of ammonium chlorine-cuprates was developed. The products of synthesis were identified with the XPS method. The steps succession of thermal decomposition of three chlorine cuprate (II) and tetra chlorine cuprate (II) of ammonium was determined with the thermo gravimetric analysis. On the base of last data the calculation of thermal and kinetic parameters of chlorine cuprate (II) of ammonium was carried out. The limiting step of decomposition process was established to be the decomposition step of ammonium three chlorine cuprate (II). The activation energy is 13 kJ/mol.

Key words: ammonium three chlorine cuprate (II), ammonium tetra chlorine cuprate (II)

### G.A. BAGIRZADE

### ON SEQUENCE OF ACTIVATION OF METHYL GROUPS OF 4-PHENYL- AND 4-BROM-O-XYLENES AT HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATIVE AMMONOLYSIS

The theoretical generalization of the experiments results on oxidative ammonolysis of 4-phenyl- and 4-brom-o-xylenes was carried out. It has been established, that owing to electronic factor of both phenyl group, and bromine atom, in both cases the para-methyl group is activated the first and meta-methyl group is activated the second. The electronic effect of both substituents was shown to influence only on activation of para- methyl group, and as a result, the corresponding intermediate mono nitril is formed in the first place, which in turn is converted into the target dinitril.

Key words: 4-phenyl- and 4-bromine-o-xylenes, oxidative ammonolysis

### G.R. BEREZINA, S.A. ZNOIYKO, V.E. MAIYZLISH

### SOLUBILITY OF BENZOTRYAZOLYL-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES IN ORGANIC SOLVENTS

The solubility of benzotryazolyl-substituted phthalocyanines was determined in chloroform and dymethylformamide at 298 K by the method of izothermical saturation. The dependence of solubility of these compounds on nature of substituents and central metal were revealed.

Key words: solubility, tetrapyrrolic macrocycles, benzotryazolyl-substituted phthalocyanines, izothermical saturation method

#### Yu.M. ATROSHCHENKO, T.B. LUBIMOVA, V.I. KHEIYFETS, I.V. SHAHKEL'DYAN, A.S. SHUMILIN, K.I. KOBRAKOV

#### A.S. SHUMILIN, A.I. AUDKAAUV

### CATALYTIC SYSTEM FOR HYDROGENATION OF MALEIC ANHYDRIDE

Results of researches of various catalytic systems on the base of palladium for hydrogenation of maleic anhydride to succinic acid in the water environment are given. On the base of experimental data and theoretical conceptions the choice of optimum composition of the catalyst was proved.

Key words: heterogeneous catalysis, hydrogenation, palladium catalyst, succinic acid

#### A.N. KAZAKOVA, E.K. KURBANKULIEVA, S.S. ZLOTSKIY

### REACTIONS OF SUBSTITUTED hem-DICHLOROCYCLOPROPANES WITH PHENOLS AND ALCOHOLS

The 1,1-disubstituted (chlormethylene)cyclopropanes in a form of isomers mixture of Z and E-structures were obtained as a result of interaction of phenols and alcohols with 1,1,2-threechlorine-2-(chlormethylene)cyclopropane. In the reaction prod-

ucts of cis, trans-1,1,3-threechlorine-2-(chlorinemethyl)cyclopropanes the 1,1-disubstituted 2-chlorine-3-methylenecyclopropane presents together with stereo isomers of Z and E-structure.

Key words: hem- dichlorocyclopropanes, phenol, dimethyl sulfoxide

#### E.I. MALYSHEVA, I.K. GARKUSHIN, T.V. GUBANOVA UNITED STABLE LIF-KCI-KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> TETRAHEDRON FOR FOUR-COMPONENT MUTUAL Li, K || F, Cl, MoO<sub>4</sub> SYSTEM

The phase equilibria in united stable tetrahedron LiF-KCl-KF- $K_2MoO_4$  of four-component mutual system Li, K || F, Cl, MoO<sub>4</sub> were studied by the method of differential thermal analysis. The volumes of crystallizing phase were delimited. The phase reactions were described for every element of phase diagram. The composition and temperature of fourfold eutectic point were determined.

Key words: thermal analysis, phase equilibria, eutectic, T-x diagram

### Yu.S. PEREGUDOV, S.I. NIFTALIEV, V.I. KORCHAGIN, L.V. LYGINA, S.I. BOGUNOV, Yu.M. MALYAVINA INTERACTION ENTHALPY OF HYDROPHOBIC CHALK WITH WATER

The interaction process of hydrophobic carbon fillers with water was studied with a calorimetric method. On the base of experimental results the process enthalpy was calculated. The interaction with water of a chalk modified palmitic and oleinic acid is accompanied by endothermic effect whereas with the stearic acid and zinc stearate – exothermic one.

Key words: chemically precipitated chalk, hydrophobic agents, calorimetric method, interactin with water

#### E.A. YASHKINA, S.N. YASHKIN, D.A. SVETLOV MOLECULAR STATISTICAL CALCULATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF ADSORPTION OF BICYCLIC HYDROCARBONS MOLECULES ON GRAPHITE BASAL FACE

The thermodynamic characteristics of adsorption (TCA) on the graphite basal face were calculated in terms of the adsorption molecular statistical theory (adsorption equilibrium constants (Henry constants), differential molar heats and changes in entropies of adsorption, molar changes in heat capacity of the adsorbate as a result adsorption) for molecules of bicycloalkanes, bicycloalkenes and bicycloalkadienes. In the series of the investigated compounds the comparative detail analysis of the thermodynamic characteristics of adsorption was performed. The influence of specific features of the geometric and electronic structure of compounds on their adsorption properties was shown. The correction into the values of the potential function parameters of pair intermolecular interaction of adsorbate carbon atoms with the graphite carbon atoms were determined by means of spin-spin coupling constants ( ${}^{1}J_{C,H}$ ). These corrections allow obtaining minimum discrepancies between the theoretical and experimental TCA in molecular statistical calculations. The values of the Kovacs retention indices of bicyclo[n.m.0]alkanes were calculated from the theoretical Henry constants, which can be used in the development of analytical determination of these compounds in complex mixtures under the conditions of equilibrium GAC on columns with graphitized thermal carbon black.

Key words: adsorption, bicyclic hydrocarbons, graphitized thermal carbon black, molecular statistical calculations, Henry's constant, adsorption heats, adsorption entropy, atom-atomic potentials, two-dimensional ideal gas model, retention indices

#### S.P. SAFRONOV, E.L. KRASNYKH, A.S. MASLAKOVA, S.V. LEVANOVA IDENTIFICATION OF CARBOXYLIC ACIDS ESTERS OF VARIOUS STRUCTURES WITH CHROMATOGRAPHIC-MASS SPECTROMETRY METHOD

The paper analyzes the esters of carboxylic acids by gas chromatography / mass spectrometry. The features of fragmentation of the three types of esters: esters of polyhydric alcohols, esters of fatty acids and the esters of unsaturated fatty acids (with low molecular weight alcohols) were studied. The general regularities and differences were revealed.

Key words: GC-MS, esters, polyols, limit, unsaturated fatty acids, fragmentation, Mc Lafferty rearrangement, ions

### V.I. BAKANOV, N.V. LARINA

### ELECTROCHEMICAL FORMING NANOSTRUCTURES: THIN FILMS OF BISMUTH

The theoretical questions of forming thin metal films with nanocrystalline structure are considered. The results of research of surface and structure of electrochemically deposited Bi on the copper substrates by atomic-force microscopy are given. The possibility of obtaining bright bismuth films with nanocrystalline structure was shown.

Key words: electrodeposition, nanocrystalline structure, nanostructural films

### A.B. SHEIN, I.L. RAKITYANSKAYA

### ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF MoSi2 IN ACIDIC ELECTROLYTES

The results of investigation of anodic and cathodic behavior of  $MoSi_2$  in sulphuric acid solution are presented. It has been shown that anodic resistance of  $MoSi_2$  is 5-6 orders of magnitude higher than Mo and it decreases considerably in fluoride-containing solutions because of dissolution of protective film of SiO<sub>2</sub>.

Key words: molybdenum, silicide, anodic dissolution, hydrogen evolution

### A.I. MAXIMOV, A.V. KHLYUSTOVA

### INFLUENCE OF ATMOSPHERIC PRESSURE GLOW DISCHARGE ON STRUCTURAL PARAMETERS OF HCI DALUTE SOLUTION

The data on the action of atmospheric pressure glow discharge on stuctural parameters of solution using the HCl solution of pH=2.54 as an example were obtained. Changes in physical-chemical parameters of solution (conductivity, viscosity) were shown to connect not only with the temperature change or solution acidity.

Key words: discharge, solution, conductivity, viscosity

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012 том 55 вып. 5

### M.I. ABDULLIN, A.B. GLAZYRIN, O.S. KUKOVINETS, A.A. BASYROV, P.P. MUSLUKHOV CHEMICAL MODIFICATION OF SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE

The results of chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene under the action of reagents of various chemical nature are discussed. On the base of literature data and results of own studies the estimation of reagent nature influence on reactivity of double >C=C< bonds was carried out for 1,2-polybutadiene macromolecules at its chemical modification and the structure of modified polymer products.

Key words: sindiotactic 1,2-polibutadiene, chemical modification, reactivity, functionalization degree, polymer products

### *R.M. KUMYKOV, A.A BEEV, A.K. MIKITAEV, A.L. RUSANOV* NEW CHLORINATED POLYESTERPHTALIMIDES BASED ON DERIVATIVES OF CHLORAL

Not described earlier chlorinated polyimides were prepared by the reaction of bis (esterphthal anhydrides) with aromatic diamines containing dichlorethelyne group. The influence of dichlorethelyne input, carbonyl and acetylene groups on the solubility, heat, thermo- and fire- resistance, film-forming properties of synthesized polymers was studied. Kew words: polyesterphthalimide, polycyclocondensation, thermo-resistansce, solubility, destruction

V.A. SMIRNOV

### METHOD OF 3N- THIAZOLONE OBTAINING

The 2-acetoxythiazole was synthesized and method of obtaining the 3N-thiazolone from it was developed. **Key words:** synthesis, 2-cetoxythiazole, 3N-thiazolone-2

### O.A. FEDYAEVA JOINT ADSORPTION OF CARBON MONOXIDE AND HYDROGEN ON SURFACE OF SOLID SOLUTIONS Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te

The joint adsorption of carbon monoxide and hydrogen on semiconductor catalysts CdTe and  $Cd_{0,2}Hg_{0,8}$ Te was studied with the methods of IR-spectroscopy and volumetric one. The chemical interaction of gases was shown to accompany by the formation and destruction of complex intermediate complexes such as formyl ligands and hydrocarbons structures. Predominant shock mechanism of joint adsorption of gases was established. The most active component in a mixture of carbon monoxide and hydrogen was hydrogen. Schemes of catalytic hydrogenations of carbon monoxide on CdTe and  $Cd_{0,2}Hg_{0,8}$ Te were offered. **Key words:** adsorption, active center, surface complex, catalytic hydrogenation

#### S.V. BAIYKOV, A.A. BAKANOVA, E.R. KOFANOV, G.G. KRASOVSKAYA INTERRACTION OF N'-HYDROXYARYLAMIDINES WITH CHLORETHYLOXALATE IN PYRIDINE MEDIUM

The interaction of chlorethyloxalate with N'-hydroxyarylamidines in pyridine medium was considered. The aromatic nitriles were the main reaction products. The scheme of their formation was proposed.

Key words: 5-etoxycarbonile-1,2,4-oxadiazole, benzene nitrile, chlorethyloxalate, pyridine

### E.K. SPIRIN, N.Yu. LUGOVTSOVA, L.V. MISKEVICH, E.V. LYTYAGIN

### ALTERNATIVE METHOD FOR SILICON REMOVING FROM ION-EXCHANGE MATERIALS

The fluoride method for silicon removing from ion-exchange materials (partially, VP-1An anionite) was developed and tested. The specific resin consumption after silicon removing was shown to be lover by a factor <sup>1</sup>/<sub>4</sub> as comparing with now day applying alkaline method. Increased fluorine consumption as comparing with sodium alkaline can be compensated, partially owing to the use in process of a fluorine row from various products of fluorine enrichment plants.

Key words: silicon removing, resins poisoning, sorbent, desorption, hydrofluoric acid, sorbent exchange capacity

### *O.I. ODINTSOVA, M.N. KROTOVA, E.Yu. KUVAEVA, Yu.A. RUKAVISHNIKOVA, V.A. FIRSOVA* RESEARCH OF CATIONIC POLYELECTROLYTES INTERACTION WITH DIRECT DYES

The problems of increasing a degree of useful application of direct dyes, growing economic and ecological efficiency of coloration processes, improvement of colouring stability to washing and sweat of the fabrics were studied. Theoretical questions of the interaction of cationic polyelectrolytes with direct dyes of various chemical structures were considered. The dependences obtained define the efficiency of using the cationic polyelectrolytes as a basis of preparations for fixation of the dyes for textile materials which are coloured by direct dyes.

Key words: cationic polyelectrolyte, direct dye, bonding efficiency, fastening the colouring

### A.A. AFONIN, T.V. ANISKOVA, T.K. VETROVA, V.T. LIVENTSEV, R.I. KUZMINA CATALYTIC CONVERSIONS OF N-HEXANE ON MODIFIED HIGH-SILICA ZEOLITE

# The systematic studies of n-hexane reforming on Cu-Gd-TSVK-II-895 catalyst were carried out at various conditions of

catalyst activation (in air flow and in flow of hydrogen-containing gas). As result it was established that the using this catalyst system it is possibly to obtaine high octane components of car fuels under conditions unlike industrial reforming without hydrogen addition.

Key words: reforming, Cu-Gd high silica catalyst, n-hexane

### S.S. NIKULIN, I.N. PUGACHEVA

### OBTAINING POWDER-LIKE FILLERS FROM WASTE OF TEXTILE INDUSTRY

The way of processing a fibrous waste on the base of the cellulose forming on the textile enterprises was considered. Possibility of filling butadiene-styrene rubbers by powder-like fillers on the base of cellulose at a step of their manufacture was shown. The influence of fillers under study on the coagulation process and property of obtaining vulcanizates was studied.

Key words: textile waste, powder-like fillers, butadiene-styrene rubber, vulcanizats

#### A.S. KUVSHINOVA, A.G. LIPIN

#### INVESTIGATION OF PROCESS OF CAPSULES FORMING FROM WATER-SOLUBLE POLYMERS ON SURFACE OF DISPERSED MATERIALS

The results of studying the processes occurring at the capsules forming from water-soluble polymers on the surface of dispersed materials are presented. The method for encapsulation of dispersed materials through polymerization reactions in a plate granulator with heat treatment of particles with the help of infrared radiation was described. The mathematical model for the encapsulation process at shell formation on a single particle is considered. The method for determination of regime-technological parameters of the encapsulation was developed.

Key words: encapsulation, mathematical modeling, polymerization, plate granulator, dispersed materials

#### M.V. KORCHAGIN

#### SYNTHESIS OF FLEXIBLE CHEMICAL-ENGINEERING WASTES RECYCLING SYSTEMS ON BASE OF CONFLICT ANALYSIS OF EFICIENCY PROCESS CRITERIA

Ecological efficiency increase ways of wastes recycling chemical-engineering systems on the base of the topological analysis of their structure in space of the criteria conflict are considered. Decomposition methods of system communications and recycling object models which allow to create invariant with respect to implementation topological model are offered.

Key words: joint waste utilization, flexible chemical-engineering system, operating efficiency criteria conflict, structurally-topological characteristics, synergetic effect

#### I.S. GUDANOV, P.P. YURIGIN, G.M. GONCHAROV, A.A. LOMOV DETERMINATION OF ENERGY-POWER PARAMETERS OF CO- EXTRUSION PROCESS OF TUBULAR SHAPES FROM RUBBER MIXTURES

The comparative analysis of the energy-power characteristics of the worm machines aggregated with forming heads of different geometry of boundaries of profiling channel was carried out.

Key words: co-extrusion, multiplex heads, stratified flow, rubber mixtures, forming, inter-material deformation

#### E.V. PUZANOVA, FLORES ARIAS MARIA MELISSA, Yu.K. RUBANOV, A.S. POLYAKOVA TECHNOLOGY OF LUBRICATING-COOLING LIQUID TREATMENT USING WASTES OF METALLURGICAL PRODUCTION

The composition of adsorption complex was developed. The technological scheme of water purification from emulsified oil products was proposed. This scheme includes the sorbent introduction to the medium under purification, treatment of obtained suspension in magnetic field followed by separation of sorbent with filtration. The results of waste water efficiency purification are given. The interralation between sorption capasity and electro kinetic potettial was reveled.

Key words: lubricating-cooling liquid, iron-ore concentrate, electric-furnace slag, magnetic treatment, adsorption capacity, electro-kinetic potential

### Yu.S. PESTOVSKY

### USE OF AGGREGATION OF GOLD NANOPARTICLES BY POLYELECTROLYTES FOR SURFACE-ENHANCED RAMAN SPECTRUM SIGNAL INTENSITY INCREASE

During immobilization of gold nanoparticles onto surfaces treated with polyelectrolytes the different types of aggregates are formed. Surface concentration of nanoparticles and aggregates and types of aggregates depend on polyelectrolyte nature. Autometallography significantly increases ability of surfaces obtained to enhance signal in Raman spectrum of immobilized dye. Signal intensity also depends on counterion introduced into polyelectrolyte solution.

Key words: autometallography, gold nanoparticles, surface-enhanced Raman scattering (SERS)

#### L.N. IVANOVA, R.M. SULTANOVA, S.S. ZLOTSKIY, V.A. DOKICHEV CATALYTIC INTERACTION OF CYCLIC ESTERS WITH METHYLDIAZOACETATE

Catalytic interaction of methyldiazoacetate with cyclic esters in the presence of ion liquid  $[bmim]^+PF_6^-$  as addition to  $Rh_2(OAc)_4$  was established to result in the formation of introduction products of metoxycarbonylcarbene on C-H bond of heterocycle.

Key words: catalysis, methyldiazoacetate, cyclic esters, ion liquids

### ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

- 4. Обзорные статьи.
- 5. Краткие сообщения.
- 6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

#### Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Поля: верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

#### К статье должны быть приложены:

- Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

### Оформление литературных ссылок

### ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДО-ГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian). (см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

• <u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- <u>Для книг</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- <u>Диссертации</u>: Например: Мартынов М.М. Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; Martynov M.M. Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• <u>Депонирование:</u> Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.

### Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; <u>формирование рисунка средствами MS Word</u>.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются <u>только с дистрибутивами</u> <u>редакторов</u>. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.

Рисунки и формулы по ширине не должны превышать 8 см, при этом их шрифт должен соответствовать 10 шрифту MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать t, мин (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с толщиной линий не менее 0,75 пт.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

### Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией

### не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru