ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 59 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2016

УДК 547.814.1

О.А. Мажукина, А.А. Шкель, О.В. Федотова

ПИРАНОХРОМЕНОНЫ, СОЛИ ХРОМЕНОНТИОПИРИЛИЯ. ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА

Ольга Анатольевна Мажукина, Андрей Анатальевич Шкель (⊠), Ольга Васильевна Федотова Кафедра органической и биоорганической химии, Институт химии, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83, Саратов, Российская Федерация, 410012 E-mail: inchem@info.sgu.ru (⊠), ee1402@mail.ru

Изучены реакции пропанонилхроменонов с кислотами протонного и апротонного характера. Методом ЯМР ¹Н спектроскопии показана возможность ароматизации 4Нтиопиранового фрагмента в тиопиранохромен-2-онах до солеобразных конденсированных систем – перхлоратов (трифторацетатов) хроменонтиопирилия.

Ключевые слова: пропанонилхроменоны, (тио)пиранохроменоны, соль хроменонтиопирилия, гетероциклизация, ароматизация

O.A. Mazhukina, A.A. Shkel, O.V. Fedotova

Olga A. Mazhukina, Andreiy A. Shkel (⊠), Olga V. Fedotova Department of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Astrakhanskaya str., 83, Saratov, Russia, 410012 E-mail: inchem@info.sgu.ru (⊠), ee1402@mail.ru

PYRANOCHROMENES, THIOPYRANOCHROMENILIUM SALTS. PERSPECTIVES OF SYNTHESIS

The reactions of propanonilchromenes with protonic and aprotonic acids were investigated. The possibility of aromatisation of thiopyranochromen-2-ones' 4H-thiopiranic fragment was demonstrated using NMR¹H spectroscopy method in time and new chromenothiopyrilium perchlorates (thriftoracetates) were discovered.

Key words: propanonilchromenes, (thio)pyranochromenones, chromenothiopyrilium salt, heterocyclization, aromatization

Соединения, содержащие в своем составе 2H-хромен-2-оновый фрагмент, обладают широким спектром биологической активности [1, 2], используются как лекарственные препараты [3], метки для биологических исследований [4], флуоресцентные зонды, обладающие собственной флюоресценцией [5], и являются перспективными объектами для химической модификации. Однако до наших исследований не удавалось практически осуществить синтез гетероароматических солей на основе 3-замещенных хромен-2-онов, хотя известно, что они легко могут быть получены на основе карбоциклических (оксо)1,5-дикетонов и их биологическая активность выше, чем у соответствующих аннелированных гидрохроменов и тиохроменов [6]. В связи с этим, поиск путей син-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 4

теза солей новых гетеросистем является актуальной проблемой современной химии гетероциклических соединений.

Нами впервые была предпринята попытка получения трифторацетатов хроменопирилия на основе пропанонилхромен-2,4-дионов 1,2, существующих в енольных формах - 4-гидрокси-3-(3оксо-1,3-дифенилпропил)-2H-хромен-2-она (1а) и 4-гидрокси-3-(3-оксо-1,3-ди(4-хлорфенил)пропил)-2Н-хромен-2-она (2а) [7, 8]. Найдено, что при действии на оксосоединения 1а, 2а трифторуксусной кислоты образование солей не наблюдается. Реакция останавливается на стадии формирования 2,4-дифенил-4Н-пирано[1,2-с]хромен-5-она (3) и 2,4-ди(4-хлорфенил)-4Н-пирано[1,2-с]хромен-5она (4).



Аналогичная картина наблюдается при действии на субстраты 1а, 2а пентахлорида фосфора (как кислоты Льюиса) в уксусной кислоте и эфирата трехфтористого бора как в уксусной кислоте, так и в диизопропиловом эфире. Выходы продуктов составляют от 30 до 75%.

ЯМР ¹Н спектры пиранохроменонов 3, 4 характеризуются дублетами метинового и винильного протонов при 4,70, 4,66 м.д. ($J = 4 \Gamma \mu$) и 5,83, 5,76 м.д. ($J = 4 \Gamma \mu$) соответственно. Мультиплет ароматических протонов проявляется в области 7,20-8,02 м.д.

Для активации реакции ароматизации, одним из результатов которой могли явиться желаемые гетероциклические соли, в реакционную смесь был введен акцептор гидрид-иона (бензилиденацетофенон). Однако это не привело к солеобразованию, что может быть объяснено устойчивостью возникающих пиранохромен-2-онов вследствие наличия сопряжения в гетеросистеме.

Известно, что сернистые конденсированные аналоги пиранов – гидротиохромены образуют соли легче [9, 10]. В связи с этим, в реакцию с хлорной кислотой были введены 2,4-дифенил-, 2,4-ди(4-хлорфенил)-4H-тиопирано[1,2-с]хромен-5-оны (5, 6), которые возникают в реакции пропанонилхромен-2-онов (1, 2) с сульфидом цинка в кислой среде в условиях «in situ» [7]. При кипячении выделены перхлораты 5-оксо-2,4-дифенил- и 5-оксо-2,4-ди(4-хлорфенил)-5H-хромено[3,2-с]тиопиран-1-илия (7, 8) с выходом 65 и 68% соответственно. Этого не наблюдалось при введении в реакцию в аналогичных условиях кислородного аналога 4.



Под действием кислорода воздуха в кислой среде, вероятно, происходит окисление по метиновому атому углерода с образованием интермедиатов – гидроперекисей, при дальнейшем распаде которых получаются соли, что подтверждается отсутствием дублетов исходных соединений в ЯМР ¹Н спектрах продуктов, записанных в ДМСО-d₆ (рис. 1, аналогично для соединения 7). Гидротиопиранохроменового продукта в реакционной среде не наблюдалось, что в определенной степени исключает образование тиопирилиевого катиона по механизму диспропорционирования, свойственного такого рода гетероциклическим соединениям.

В ИК спектре перхлоратов 5-оксо-2,4-дифенил, 5-оксо-2,4-ди(4-хлорфенил)-5H-хромено-[3,2-с]тиопиран-1-илия (7, 8) обнаружены полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям лактонных групп, в интервале частот 1810-1785 см⁻¹, простой тиоэфирной связи при 659-642 см⁻¹.

Согласно данным ЯМР ¹Н спектроскопии (CDCl₃) солей 7, 8 мультиплет ароматических протонов отмечен в области 7,21-8,08 м.д. Точнее отнести сигналы спектров соответствующим протонам молекул не представляется возможным, так как вследствие наличия сложной сопряженной ароматической системы происходит наложение пиков, затрудняющее определение их мультиплетности, однако интегральная интенсивность мультиплетов в данной области указывает на то, что в соединении отсутствуют неароматические протоны, что позволяет судить о возникновении соли именно такого типа и об отсутствии других примесей. Учитывая возможность участия кислорода воздуха в формировании солеобразных систем типа 7, 8, реакция для тиопиранохроменона 6 в CF₃COOD была проведена нами непосредственно в ампуле спектрометра, где доступ кислорода воздуха ограничен, но не исключен. За ходом превращения следили, периодически снимая ЯМР ¹Н спектры с реакционной среды.





12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 δ, м.д. Рис. 1. ЯМР ¹Н спектр перхлората 5-оксо-2,4-ди(4-хлорфенил)-5Н-хромено[3,2-с]тиопиран-1-илия (8) (DMSO-d₆) Fig. 1. NMR ¹H spectrum of perchlorate of 5-охо-2,4-di(4clorphenyl)-5N-chromeno[3,2-c] thiopyrane-1-ile (8) (DMSO-d₆)

Полное преобразование исходного субстрата 6 в соль 9 наблюдалось через 72 ч, что фиксировалось по исчезновению дублетов метинового и винильного протонов тиопиранового фрагмента (рис. 2, 3). Сигнал атома H^{3'} попадает в область ароматических протонов, сливаясь с ними.

На накопление сигнала, необходимого для снятия спектров ЯМР ¹³С, потребовалось значительное время, в ходе которого состав реакционной смеси существенно изменился, в связи с этим данный метод исследования во времени не применялся.

При проведении данного эксперимента в ампуле спектрометра в инертной атмосфере (после продувания азотом) через указанное время изменений в среде не наблюдается, что также дает основание полагать о влиянии кислорода воздуха, растворенного в кислоте на процесс ароматизации субстратов.



Рис. 2. ЯМР ¹Н спектр интермедиатов реакции 2,4-ди(4хлорфенил)-4Н-тиопирано[1,2-с]хромен-5-она (6) и трифторацетата 5-оксо-2,4-ди(4-хлорфенил)-5Н-хромено[3,2с]тиопиран-1-илия (9) в СГ₃СООD

Fig. 2. NMR ¹H spectrum of intermidiates of reaction of 2,4-di(4clorphenyl)-4H- thiopyrano[1,2-c] chromene-5 one (6) and trifluorane acetate of 5-oxo- 2,4-di(4-clorphenyl)-5N-chromeno{3,2-c] thiopyrane-1-ile (9) in CF₃COOD

При кипячении тиопиранохромен-2-она 6 с трифторуксусной кислотой наблюдалась иная картина. Контроль за ходом процесса солеобразования осуществлялся по ТСХ. Установлено, что с первой же минуты возникает соль, о чем свидетельствует ярко-желтое пятно на старте хроматограммы. Пятно, соответствующее исходному соединению (R_f(5) 0,30), также присутствует. Через



12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 б, м.д Рис. 3. ЯМР ¹Н спектр трифторацетата 5-оксо-2,4-ди(4хлорфенил)-5Н-хромено[3,2-с]тиопиран-1-илия (9) в СF₃COOD Fig. 3. NMR ¹H spectrum of trifluorane acetate of 5-охо- 2,4-

di(4-chlorphenyl)-5N-chromeno{3,2-c] thiopyrane-1-ile (9) in CF₃COOD

5 ч интенсивность окрашивания пятна соли усиливается, а исходного соединения – уменьшается. Через 24 ч картина ТСХ не меняется, а через 48 ч наблюдается пиранохроменон 4, который выделяется из реакционной среды в индивидуальном состоянии и по температуре плавления и данным элементного анализа соответствует образцу, полученному в вышерассмотренных условиях. Вероятно, на ход данной реакции также влияет кислород воздуха, разлагая фиксируемую хроматографически соль до пиранохроменона 4.

Таким образом, экспериментальным и спектральным путем обнаружена возможность ароматизации тиопиранохромен-2-онов и показана роль кислорода воздуха в этом процессе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н регистрировали на спектрометре Varian 400 при температуре 25 °С (400 МГц). Внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проводили на программно-аппаратном анализаторе Vario Micro Cube. Температуры плавления определены капиллярным методом. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных веществ осуществлялся методом TCX на пластинках Silufol UV-254, элюент – гексанэфир-ацетон, 3:1:1, проявитель – пары йода.

Исходные вещества 1а, 2а получали на основе 4-гидроксихромен-2-она и бензилиденацетофенонов в среде этилового спирта при нагревании (78-79°С) по модифицированной нами методике [11] с использованием пиперидина в качестве катализатора, синтез соединения 4 описан в [7].

2,4-Дифенил-4Н-пирано[1,2-с]хромен-5он (3) и 2,4-ди(4-хлорфенил)-4Н-пирано[1,2-с]хромен-5-он (4)

А. Оксосоединения 1a, 2a (5,7 ммоль) перемешивают до растворения в 20 мл трифторуксусной кислоты при комнатной температуре до полного исчезновения исходного вещества. Отделяют выпавшие светло-желтые кристаллы, сушат. Выход продукта 3 – 1.68 г (91%). $T_{nn.}$ 170-171 °C (табл. 1). Выход продукта 4 – 2.20 г (89%) $T_{nn.}$ 224-225 °C [7].

Таблица 1 Физико-химические характеристики соединения 3 Table 1 Physical-chemical properties of compound 3

	<i>Table 1.</i> Physical-chemical properties of compound 5								
№	<u>Найде</u> Вычисл	<u>но, %</u> ено, %	ИК спектр, см-1	ЯМР ¹ Н спектр, б, м.д. (CDCl ₃)					
	C	Н							
3	<u>81,12</u> 81,46	<u>4,58</u> 4,27	1705-1715 (С=О лакт.) 1615-1625, 1640-1645 (С=С)	4,70, (д., 1H, CH J=4 Гц) 5,83 (д., 1H, CH J=4Гц) 7,20-8,02 (м., 12H, CH аром.)					

В. Оксосоединения 1а, 2а (3,7 ммоль) перемешивают до растворения в 20 мл ледяной уксусной кислоты. При 30 °С добавляют 9 мл (4,0 ммоль) эфирата трехфтористого бора. Перемешивают до полного исчезновения исходного вещества. Выпавшие светло-желтые кристаллы отделяют, промывают до нейтральной реакции водой, сушат. Выход продукта 3 – 0,61 г (60%), Выход продукта 4 – 0,57 г (40%).

С. Аналогично проводят реакцию в диизопропиловом эфире. Выход продуктов 3 и 4 – 30 и 41% соответственно.

D. Оксосоединения 1а, 2а (2,1 ммоль) перемешивают до растворения в 20 мл ледяной уксусной кислоты. Добавляют 1 г (4,8 ммоль) пентахлорида фосфора. Выход продуктов 3 и 4 – 70 и 75% соответственно.

Перхлорат 5-оксо-2,4-дифенил-5H-тиопирано[3,2-с]хромен-1-илия (7)

В плоскодонную колбу добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и 8 мл пропионового ангидрида. Растворяют при перемешивании на магнитной мешалке 0,88 г (2,40 ммоль) тиопиранохромен-2-она 5. Добавляют 0,60 мл (3,60 ммоль) хлорной кислоты (72%) и перемешивают при нагревании (70-80 °C) до окончания реакции. Контроль за ходом реакции проводят по TCX. Выход перхлората 7 составляет 0,72 г (65%) Т_{пл.} 252-253 °C (табл. 2).

Перхлорат 5-оксо-2,4-ди(4-хлорфенил)-5Н-тиопирано[3,2-с]хромен-1-илия (8)

Синтез проводят по аналогичной методике с использованием 1,05 г (2,40 ммоль) тиопиранохромен-2-она 6 и 0,60 мл (3,60 ммоль) хлорной кислоты (72%). Выход перхлората 8 составляет 0,88 г (68%) $T_{n.x}$ 257-258 °C (табл. 2).

Таблица 2 Физико-химические характеристики соединений 7, 8 *Table 2*. Physical-chemical properties of compounds 7, 8

						· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
№]	<u>Найде</u> Вычисл	<u>ено, %</u> пено, %	ý 0	ИК спектр,	ЯМР ¹ Н спектр, δ,
	С	Н	Cl	S	СМ	м.д. (CDCl ₃)
7	<u>61,59</u> 61,74	<u>3,35</u> 3,24	<u>7,80</u> 7,59	<u>6,70</u> 6,87	1810 (С=О лакт.) 656-645 (С-S-С)	7,21- 8,08 (м, 15Н, СН аром)

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Лакин К.М., Смирнова Т.В., Вишнякова Г.В. // Хим. фарм. журн. 1989. Т. 23. № 10. С. 1212-1217.
- 2. Евстигнеева Р.П., Воков И.М., Чудинова В.В. // Биолг. мембраны. 1998. Т. 15. № 12. С. 119-136.
- 3. Al-Soud Y.U., Al-Masoudi I.A., Saeed B. // XΓC. 2006. T. 41. № 5. C. 669-676.
- Хиля В.П., Шаблыкина О.В., Ищенко В.В. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов / Под ред. Карцева В.Г. М.: IBS PRESS. 2003. Т. 2. С. 518-533.
- Птицкая С.А., Паращенко И.И., Мажукина О.А., Смирнова Т.Д. // Соврем. проблемы теоретич. и эксперимент. химии. Межвуз. сборник науч. трудов IX Всерос. конф. мол. ученых с международ. участием. Саратов: КУБиК. 2011. С. 135-137.
- Куликова Л.К., Харченко В.Г., Кривенько А.П., Федотова О.В., Кравцова Г.К. // Хим. фарм. журн. 1982. Т. 16. № 5. С. 545-547.
- 7. Шкель А.А., Мажукина О.А., Федотова О.В. // ХГС. 2011. № 5. С. 789-791.
- Mazhukina O., Monakhova Y., Kolesnikova S., Mushtakova S., Fedotova O. // J. Mat. Sci. Eng. 2012. B 2 (10). P. 505-512.
- Degani J., Fochi R., Vincenti C. // Tetrah. Lett. 1963. N 18. P. 1667-1670.
- 10. Харченко В.Г., Чалая С.Н. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. № 5. С. 1540-1544.
- 11. Jkawa J., Stahmann R., Link S. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. N 3. P. 902-906.

8	<u>53,66</u> 53,80	<u>2,80</u> 2,45	<u>19,78</u> 19,85	<u>5,76</u> 5,98	1785 (С=О лакт.) 560-570 (С-Сl) 659-642 (С-S-С)	7,34-7,97 (м, 13Н, СН аром)
---	-----------------------	---------------------	-----------------------	---------------------	--	-----------------------------------

Результаты работы получены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00730).

REFERENCES

- 1. Lakin K.M., Smirnova T.V., Vishnyakova G.V. // Pharm. Chem. J. 1989. V. 23. N 10. P. 824-826.
- Yevstigneyeva R.P., Vokov I.M., Chudinova V.V. // Biochemistry (Moscow) Supplement. Series A: Membrane and Cell Biology. 1998. V. 15. N 12. P. 119-136.
- Al-Soud Y.U., Al-Masoudi I.A., Saeed B. // Chem. Heterocycl. Compd. 2006. V. 41. N 5. C. 583-590.
- 4. **Khilia V.P., Shablykina O.V., Ishchenko V.V.** Selected methods of synthesis and modification of heterocycles / Kartsev VG. M.: IBS PRESS. 2003. V. 2. P. 518-533 (in Russian).
- Ptitskaya S.A., Parashchenko I.I., Mazhukina O.A., Smirnova T.D. // Modern problems of theoretical and experimental chemistry. Higher school collected papers of IX All-Russian conference of young scientists with international participation. Saratov: KUBK. 2011. C. 135-137 (in Russian).
- Kulikova L.K., Kharchenko V.G., Kriven'ko A.P., Fedotova O.V., Kravtsova G.K. // Pharm. Chem. J. 1982. V. 16. N 5. P. 545-547.
- 7. Shkel A.A., Grigoryeva O.A., Fedotova O.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 2011. V. 46. N 12. P. 1509-1511.
- Mazhukina O., Monakhova Y., Kolesnikova S., Mushtakova S., Fedotova O. // J. Mat. Sci. Eng. 2012. B 2 (10). P. 505-512.
- Degani J., Fochi R., Vincenti C. // Tetrah. Lett. 1963. N 18. P. 1667-1670.
- Kharchenko V.G., Chalaya S.N. // Zhurn Org. Khimii 1975. V. 11. N 5. C. 1540-1544 (in Russian).
- 11. Jkawa J., Stahmann R., Link S. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. N 3. P. 902-906.

Поступила в редакцию 12.05.2014 Принята к печати 01.03.2016

Е.А. Гуреева, А.В. Борисов, Г.П. Шапошников

Екатерина Александровна Гуреева (⊠), Альберт Валерьевич Борисов, Геннадий Павлович Шапошников НИИ макрогетероциклических соединений, кафедра технологии тонкого органического синтеза, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: ttoc@isuct.ru (⊠)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ТЕТРААНТРАХИНОНИЛ- И ТЕТРААНТРАХИНОНИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

В работе получены 6-(3,4-дицианофенил)антрахинон-2,3- и 6-(3,4-дицианофенокси)антрахинон-2,3-дикарбоновые кислоты, а также на их основе тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]- и тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)окси]фталоцианины меди, кобальта и никеля. Изучены спектральные свойства синтезированных металлокомплексов.

Ключевые слова: металлофталоцианин, антрахинон, 4-бромфталонитрил, электронные спектры поглощения, ИК спектры, спектры ЯМР ¹Н

E.A. Gureeva, A.V. Borisov, G.P. Shaposhnikov

Ekaterina A. Gureeva (🖾), Albert V. Borisov, Gennadiy P. Shaposhnikov

Scientific Research Institute of Macro Heterocyclic Compounds, Department of Technology of Fine Organic Synthesis, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: ttoc@isuct.ru (🖂)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBOXYLIC ACIDS OF TETRAANTHRAQUINONILE-AND TETRAANTHRAQUINONILEOXY-SUBSTITUTED METALPHTALOCYANINES

6-(3,4-Dicyanophenyl)antraquinone-2,3- and 6-(3,4-dicyanophenoxy)-anthraquinone-2,3-dicarboxylic acids, and tetra-[4-(anthraquinone-6,7-dicarboxy)]- as well as on their basis tetra-[4-(anthraquinone-6,7-dicarboxy)oxy]phtalocyanines of copper, cobalt and nickel were received. Spectral properties of the synthesized metalcomplexes were studied.

Key word: metalphthalocyanine, anthraquinone, 4-bromophthalonitrile, electronic absorption spectra, IR spectra, ¹H spectra

Исследования в области синтеза фталоцианинов (Pc) с различными заместителями по периферии развиваются очень интенсивно [1].

Арилированные фталоцианины представляют интерес в качестве пигментов зеленого цвета с повышенной устойчивостью к щелочному гидролизу [2]. Арилоксизамещенные Рс успешно исследуются в качестве жидких кристаллов [3, 4], фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [5], тонкопленочных материалов в электрофотографии, микроэлектронике [6] и др. В связи с этим исследования, направленные на разработку методов синтеза подобных соединений и изучение их свойств, являются, по нашему мнению, важными и актуальными.

Настоящая работа является продолжением исследований в области синтеза и изучения свойств антрахинонил- и антрахинонилоксизамещенных фталоцианинов, литературные данные по которым немногочисленны и носят эпизодический характер [6, 7]. С целью придания тетраантрахинонил- и тетраантрахинонилоксизамещенным металлофталоцианинам растворимости в воднощелочных средах предпринята попытка синтеза фталоцианинов, содержащих в антрахиноновом остатке карбоксильные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследования проводили на оборудовании Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-OAnalyzer.

МАLDI-TOF масс-спектры получены на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме отрицательных ионов. В качестве матрицы использована 2-(4-гидроксибензоазо)-бензойная кислота. Образцы готовили растворением исследуемого соединения в тетрагидрофуране ($C = 10^{-4}-10^{-5}$ моль/л) и смешивали в мольном соотношении 1:1 с раствором матрицы (30 мг/мл) в тетрагидрофуране.

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировались на спектрофотометре UV/VIS Perkin Elmer Spectrometer Lambda 200 при комнатной температуре в диапазоне длин волн (250-1000) нм.

ИК спектры регистрировали на приборе Avatar 360 FT-IRESP в области 400-4000 см⁻¹ в таблетках (с бромидом калия).

Синтез 6-(3,4-дицианофенил)антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (І). В колбу помещаем 0,21 г (0,1 моль) магния, приливаем 7 мл абсолютного эфира, прибавляем 0,84 г (0,1 моль) хлорной меди, 1,4 г (0,05 моль) 6-хлорантрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (ІІІ) и 0,88 г (0,05 моль) 4-бромфталонитрила, энергично перемешиваем. Нагреваем смесь до 40 °С и выдерживаем 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры, реакционную массу выливаем в 200 мл воды, фильтруем от примесей. Фильтрат подкисляем 10%ной соляной кислотой до рН 3-4 по УБ, отфильтровываем выпавший осадок и сушим.

Выход 0,60 г (30,92%). Порошок бежевого цвета, растворим в этаноле, уксусной кислоте, водно-щелочных растворах, ДМФА, ДМСО. ИК спектр в KBr, v, см⁻¹: 1645 (v С=O), 1402 (v COOH), 2235 (v C_{Ar}-C=N), 1639 и 1450 (v C_{Ar}-C_{Ar}). Найдено, %: С 67,91; H 2,30; N 6,7; O 23,09. С₂₄H₁₀N₂O₇. Вычислено, %: С 68,25; H 2,39; N 6,63; O 22,73. Масс-спектр. m/z: 431,24 [M+H]⁺, вычислено M 422,05.

Синтез 6-(3,4-дицианофенокси)антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (II). К 38 мл ДМФА при перемешивании прибавляем 3,93 г (1,1 моль) 2,3-дикарбокси-6-гидроксиантрахинона (IV), 4,0 – 4,7 г (2,5÷3 моля) безводного поташа и 2,37 г (1 моль) 4-бромфталодинитрила. Полученную смесь перемешиваем при 90 – 100 °С в течение 10 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу выливаем в 300 мл воды и подкисляем 15%-ной соляной кислотой до рН 3 – 4 по УБ. Выпавший осадок отфильтровываем и сушим.

Выход 0,47 г (8,57%). Порошок коричневого цвета, растворим в ацетоне, этаноле, хлороформе, уксусной кислоте, водно-щелочных растворах, ДМФА, ДМСО. ИК спектр в КВг, v, см⁻¹: 1645 (v C=O), 1402 (v COOH), 2235 (v C_{Ar}-C=N), 1134 (v C_{Ar}-O-C_{Ar}). Найдено, %: C 66,01; H 2,26; N 6,7; O 25,03. C₂₄H₁₀N₂O₇. Вычислено, %: C 65,76; H 2,30; N 6,39; O 25,55. Масс-спектр. m/z: 439,25 [M+H]⁺, вычислено M 438,35.

Синтез тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]- (V) и и тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)окси]фталоцианинов (VI) меди, кобальта и никеля.

Общая методика: в кварцевую ампулу помещали растертую смесь 0,60 ммоль 6-(3,4дицианофенил)антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (I) или 6-(3,4-дицианофенокси)антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (II) соответственно, 4,00 ммоль (0,24 г) мочевины, 0,18 ммоль ацетата меди (0,036 г), кобальта (0,038 г) или никеля (0,032 г), 0,40 ммоль (0,02 г) хлорида аммония. Массу медленно нагревали до 180 °С в течение часа и выдерживали 3 ч. После охлаждения реакционную массу измельчали, переносили на фильтр Шота, промывали 5%-ой соляной кислотой и водой, пока в промывной жидкости при нанесении ее капли на предметное стекло и выпаривании не остается твердого остатка. Сушили при 100 °С. Затем переосаждали из концентрированной серной кислоты и промывали в аппарате Сокслета ацетоном в течение 10 ч. Сушили при 100 °С.

Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]фталоцианин меди (Va). Выход 0,02 г (19,27%). ИК спектр в КВг, v, см⁻¹: 1645 (v C=O), 1402 (v СООН), 1639 и 1450 (v С_{Ar}-С_{Ar}). Найдено, %: С 65,28; H 2,23; N 6,30; O 22,56. С₉₆H₄₀CuN₈O₂₄. Вычислено, %: С 65,78; H 2,30; N 6,39; O 21,91. Масс-спектр, m/z: 1748,79 [M-2H]⁺, вычислено М 1752,93.

Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]фталоцианин кобальта (Vb). Выход 0,023 г (22,22%). ИК спектр в КВг, v, см⁻¹: 1645 (v C=O), 1402 (v COOH), 1639 и 1450 (v C_{Ar}-C_{Ar}). Найдено, %: С 66,01; Н 2,28; N 6,32; O 22,02. С₉₆Н₄₀СоN₈O₂₄. Вычислено, %: С 65,95; Н 2,31; N 6,41; O 21,96. Масс-спектр, m/z: 1748,51 [M]⁺, вычислено М 1748,32.

Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]фталоцианин никеля (Vc). Выход 0,025 г (24,15 %) ИК спектр в КВг, v, см⁻¹: 1645 (v C=O), 1402 (v СООН), 1639 и 1450 (v С_{Аг}-С_{Аг}). Найдено, %: С 65,81; Н 2,40; N 6,33; О 22,10. С₉₆Н₄₀NiN₈O₂₄. Вычислено, %: С 65,96; Н 2,31; N 6,41; О 21,97. Масс-спектр, m/z: 1747,92 [M]⁺, вычислено М 1748,08.

Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)окси]фталоцианин меди (VIa). Выход 0,018 г (19,27%). ИК спектр в КВг, v, см⁻¹: 1645 (v C=O), 1402 (v COOH), 1134 (v C_{Ar}-O-C_{Ar}). Найдено, %: С 65,12; H 2,36; N 6,09; O 23,03. С₉₆H₄₀CuN₈O₂₈. Вычислено, %: С 63,46; H 2,22; N 6,17; O 24,66. Масс-спектр, m/z: 1816,52 [M]⁺, вычислено М 1816,93.

Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)окси]фталоцианин кобальта (VIb). Выход 0,022 г (23,41%). ИК спектр в КВг, v, см⁻¹: 1645 (v C=O), 1402 (v COOH), 1134 (v С_{Аг}-O-С_{Аг}). Найдено, %: С 64,01; H 2,23; N 6,22; O 24,25. С₉₆H₄₀CoN₈O₂₈. Вычислено, %: С 63,62; H 2,22; N 6,18; O 24,72. Масс-спектр, m/z: 1812,68 [M]⁺, вычислено M 1812.34.

Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)окси]фталоцианин никеля (VIc). Выход 0,024 г (25,38%) ИК спектр в КВг, v, см⁻¹: 1645 (v C=O), 1402 (v COOH), 1134 (v C_{Ar}-O-C_{Ar}). Найдено, %: С 63,8; H 2,44; N 6,13; O 24,41. С9₆H₄₀NiN₈O₂₈. Вычислено, %: С 63,63; H 2,22; N 6,18; O 24,72. Масс-спектр, m/z: 1809,65 [M]⁺, вычислено М 1812,10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку для синтеза карбоновых кислот тетраантрахинонил- и тетраантрахинонилоксизамещенных металлофталоцианинов был выбран метод темплатного синтеза, первым этапом работы явился синтез необходимых прекурсоров:



6-(3,4-дицианофенил)-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2,3дикарбоновая кислота (I)



6-(3,4-дицианофенокси)-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2,3-дикарбоновая кислота (II)

Анализ литературных данных, касающихся получения подобных соединений, показал, что сведений по ним нет. В настоящей работе соединения **I** и **II** были получены по методикам [8, 9] взаимодействием 6-хлорантрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты **III** или 6-гидроксиантрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты **IV** с 4-бромфталонитрилом:



Выделение 6-(3,4-дицианофенил)-9,10антрахинон-2,3- (I) и 6-(3,4-дицианофенокси)антрахинон-2,3-дикарбоновых кислот (II) проводили выливанием реакционной массы в воду, подкислением раствором соляной кислоты до pH 4 – 5 и фильтрацией выпавшего осадка. Полученные вещества – порошки от светло- до темно-бежевого цвета, обладающие растворимостью как в органических растворителях, так и в водно-щелочных растворах.

Идентификацию полученных соединений проводили с привлечением данных элементного анализа, электронной и ИК спектроскопии, массспектрометрии.

Особенностью ИК спектров соединений **I**, **II** является наличие полосы поглощения, типичной для антрахинона (1645 см⁻¹), и полосы, соответствующей колебаниям C_{Ar} -O- C_{Ar} (1134 см⁻¹). В спектрах соединений **I**, **II** присутствует полоса интенсивного поглощения в области 1700-1710 см⁻¹, которая отвечает карбоксильной группе, также

характерно наличие колебаний C_{Ar} — $C \equiv N$ в области 2215-2240 см⁻¹ [10].

После идентификации соединения I, II использованы для синтеза соответствующих металлокомплексов фталоцианина взаимодействием с мочевиной, ацетатом меди, кобальта или никеля, и хлоридом аммония. Полученную смесь медленно нагревали до 180 °C в течение часа и выдерживали 3 ч, после чего реакционную массу охлаждали, измельчали и подвергали промывке на фильтре Шота 5 %-ой соляной кислотой и водой до нейтральной среды.

Дальнейшую очистку полученных металлокомплексов осуществляли промывкой ацетоном, переосаждением из концентрированной серной кислоты и экстракцией примесей изопропиловым спиртом в аппарате Сокслета до отсутствия в выпаренном экстракте твердого остатка.



M = Cu (a), Co (b), Ni (c).

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 4

Полученные металлокомплексы – твердые вещества сине-зеленого цвета. Все соединения хорошо растворяются в ДМСО, ДМФА, концентрированной серной кислоте.

Идентификацию полученных соединений проводили с привлечением данных элементного анализа, ИК и ЯМР ¹Н спектроскопии, электронной спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК спектрах у всех металлокомплексов наблюдаются полосы поглощения в интервалах 1612-1620, 1505-1524, 1342-1360, 1246-1288, 1170-1188, 1140-1150, 1116-1130, 1080-1092, 1048-1060, 910-950, 850-880, 770-780, 734-736 см⁻¹, соответствующие фталоцианиновому скелету. Вместе с тем, в ИК спектрах соединений **V**, **VI** присутствует полоса, характерная для антрахинона (1645 см⁻¹) и полосы, характерные для прекурсоров (валентное колебание связи C_{Ar} -O- C_{Ar} 1134 см⁻¹).

В спектре ЯМР ¹Н фталоцианина (**VIc**) отмечены сигналы при 8,11; 7,80-7,81 и 7,44-7,45 м.д., соответствующие протонам в положениях *1*, *3* и 2 фталоцианина, в области 8,54 (6), 8,32-8,33 (7, 8), 7,80-7,81 (4) и 6,55 (5) м.д. – протонам антрахинонового фрагмента. В слабом поле проявляется сигнал при 12,46 м.д., соответствующий 8 протонам карбоксильных групп (*9, 10*).

Электронные спектры поглощения соединений (Va,b,c – VIa,b,c) в концентрированной серной кислоте характеризуются наличием нескольких полос различной интенсивности в областях: полоса Соре при 333-343 нм, характеризующаяся большой интенсивностью, полоса Q при 783-796 нм с плечом на коротковолновом спаде 697-711 нм (рис. 1-2). Сопоставление ЭСП соединений со спектрами соответствующих незамещенных МРс показывает, что наличие в молекулах остатков антрахинонов приводит к гипсохромному сдвигу полосы Q примерно на 50 нм, что связано, на наш взгляд, с влиянием карбонильных групп в антрахиноновом остатке, которые, обладая выраженными электроноакцепторными свойствами, вызывают снижение основности мезо-атомов азота. Кроме того, в растворе H₂SO₄ возможно протонирование карбонильных групп с повышением их электроноакцепторных свойств, что еще в большей степени снижает электронную плотность на мезо-атомах азота. Все это уменьшает степень их протонирования в сернокислом растворе.

Наличие растворимости у соединений (Va,b,c–VIa,b,c) в органических растворителях в ДМФА и ДМСО позволило зафиксировать их спектры в данных средах.

Как и следовало ожидать, природа растворителя оказывает существенное влияние на харак-

тер спектральной кривой. Так, при переходе от концентрированной серной кислоты к органическому растворителю, в частности, диметилформамиду отмечается гипсохромный сдвиг полосы Q.



Рис. 1. ЭСП соединения VID: 1 - в H_2SO_4 , 2 – в NaOH 1‰, 3 – ДМФА Fig. 1. UV-Vis spectra of compound VIb: 1 - H_2SO_4 , 2 – NaOH

of 1%, 3 - DMFA

Электронные спектры поглощения имеют интенсивную длинноволновую полосу в области 658-661 нм, обусловленную π - π^* электронными переходами в главном контуре сопряжения фталоцианинового макрокольца и полосу Соре в коротковолновой области. Интенсивная длинноволновая полоса Q в области 658-661 нм для соединений (**Va,b,c–VIa,b,c**) соответствует, на наш взгляд, мономерной форме (рис. 1).



С, моль/л

Рис. 2. Зависимость оптической плотности D от концентрации C соединения VIa в 1 %-ном водном растворе NaOH Fig. 2. The dependence of optical density D for compound VIa on C concentration in 1% aqueous NaOH solution

При сопоставлении спектров соединений **Va,b,c** и **VIa,b,c** выявлено, что разобщение цепи

сопряжения атомом кислорода остатка фталоцианинового макроцикла и антрахинонового ядра приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения на 20-30 нм, что связано, на наш взгляд, с донорными свойствами атома кислорода.

В 1 %-ном водном растворе гидроксида натрия у соединений **Va,b,c–VIa,b,c** наблюдаются 2 полосы поглощения в областях при 344-349 и уширенная Q полоса при 689-692 нм (рис. 1).

На примере соединения **VIb** исследована подчиняемость закону Бугера – Ламберта – Бера в водно-щелочном растворе. Результаты, представленные на рис. 2, позволяют говорить, что в диапазоне концентраций от 1,5·10⁻⁴ до 3,125·10⁻⁶ соединение **VIb** находится преимущественно в мономерной форме.

выводы

Таким образом, взаимодействием 6-хлорантрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты **III** и

ЛИТЕРАТУРА

- Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: КРАСАНД. 2012. 480 с.
- 2. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия. 1984. 592 с.
- Hari Singh Nalwa. Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials. Gulf Professional Publishing, Academic Press. 2001. 970 p.
- Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D., Weber P. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5245. DOI: 10.1021/ ja00383a050.
- Tedesco A.C., Rotta J.C.G., Lunardi C.N. // Curr. Org. Chem. 2003. V. 7. P. 187. DOI: 10.2174/1385272033373076.
- Phthalocyanines: Properties and Applications / Eds C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. New York: VCH Publ. 1989. V. 2. 436 p.; 1993. V. 3. 303 p.; 1996. V. 4. 524 p.
- Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. The Porphyrin Handbook. Eds. Academic Press: Elsevier Science (USA). 2003. V. 14. 3925 p.; V. 15. 3925 p.
- Гуреева Е.А., Борисов А.В., Шапошников Г.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 6. С. 13-17.
- 9. Борисов А.В., Корельчук М.В., Агеева Е.С., Галанин Н.Е., Шапошников Г.П. // ЖОрХ. 2014. Т. 50. № 7. С. 1001-1010.
- Дайер Д.Р. Приложения абсорбционной спектроскопии. М.: Химия. 1970. 164 с.

6-гидроксиантрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты **IV** с 4-бромфталонитрилом получены 6-(3,4-дицианофенил)-антрахинон-2,3-дикарбоновая кислота **I** и 6-(3,4-дицианофенокси)антрахинон-2,3дикарбоновая кислота **II**, взаимодействием которых с солями металлов в присутствии мочевины и хлорида аммония синтезированы тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]- и тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)окси]фталоцианины меди, кобальта и никеля (**V–VI**).

Изучено влияние химического строения синтезированных фталоцианинов на спектральные свойства синтезированных металлокомплексов, установлена индивидуальность синтезированных соединений и исследованы электронно-оптические свойства.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение 14-23-00204.

REFERENCES

- Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Maizlish V.E. Modified phtalocyanines and their analogiers. M.: Krasand. 2013. 450 p.
- 2. **Stepanov B.I.** Introduction to chemistry and technology of organic dies. M.: Khimiya. 1984. 592 p. (in Russain).
- Hari Singh Nalwa. Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials. Gulf Professional Publishing, Academic Press. 2001. 970 p.
- Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D., Weber P. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5245. DOI: 10.1021/ja00383a050.
- Tedesco A.C., Rotta J.C.G., Lunardi C.N. // Curr. Org. Chem. 2003. V. 7. P. 187. DOI: 10.2174/1385272033373076.
- Phthalocyanines: Properties and Applications / Eds C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. New York: VCH Publ. 1989. V. 2. 436 p.; 1993. V. 3. 303 p.; 1996. V. 4. 524 p.
- Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. The Porphyrin Handbook. Eds. Academic Press: Elsevier Science (USA). 2003. V. 14. 3925 p.; V. 15. 3925 p.
- Gureeva E.A., Borisov A.V., Shaposhnikov G.P. // Izv. vyssh. uchebn. zaved. Khim. khim. tekhnol. 2015. V. 58. N 6. P. 13-17 (in Russian).
- Borisov A.V., Korelchuk M.V., Ageeva E.S., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Org. Khimii. 2014. V. 50. N 7. P. 1001-1010 (in Russian).
- Dyer J.R. Applications of absorption Spectroscopy. Prentice-Hall, Inc. NY: Enclewood Cliffs. 1970. 163 p.

Поступила в редакцию 05.02.2016 Принята к печати 04.03.2016

И.И. Сафиуллина, Ю.И. Пузин, Р.Р. Сырлыбаева, Ян Кривчик,

Яна Морозова, А.Н. Хуснутдинова, Н.Ч. Мовсум-заде

Ильнара Исрафиловна Сафиуллина (🖂)

Кафедра информатики и информационных технологий, Башкирский государственный аграрный университет, ул. 50 лет Октября, 34, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450001 e-mail: ilnara.safiullina@mail.ru (🖂)

Юрий Иванович Пузин

Кафедра общей и аналитической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450062 e-mail: ppuziny@rambler.ru

Рауля Ризвановна Сырлыбаева

Кафедра информационной безопасности, Башкирский государственный университет, ул. Коммунистическая, 19, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450076 e-mail: raulia@mail.ru

Ян Кривчик, Яна Морозова

Компания ООО «MemBrain», Под Виници 87, 47127 Страж под Ральскем, Чешская Республика

Айгуль Надировна Хуснутдинова

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450062 e-mail: aygul khusnutdinova@bk.ru

Назрин Чингизовна Мовсум-заде

Институт кибернетики Национальной академии наук Азербайджана, ул. Ф. Агаева, 9, Баку, Азербайджанская Республика, AZ 1141 e-mail: nazrin-zade@mail.ru

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛ-АКРИЛОНИТРИЛ

С использованием неэмпирического квантово-химического приближения PBE96/SVP найдены термодинамические параметры реакций получения полимерных комплексов солей переходных металлов (ZnCl₂, CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂). Рассмотрены процессы, протекающие как при непосредственной сополимеризации мономеров в присутствии солей переходных металлов, так и при введении солей на заключительной стадии полимеризации. Теоретически обоснована успешность реакции образования полимерных комплексов радикальной полимеризацией в растворах солей переходных металлов лишь в присутствии хлорида цинка.

Ключевые слова: комплексы, соли переходных металлов, сополимер стирол-акрилонитрил, ab initio расчеты

I.I. Safiullina, Yu.P. Puzin, R.R. Syrlybaeva, Ya. Krivčik, Ya. Morozova,

A.N. Khusnutdinova, N.Ch. Movsum-zade

Il'nara I. Safiullina (⊠) Department of Computer Science and Information Technology, Bashkir State Agrarian University, 50 Years of October str., 34, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, 450001 e-mail: ilnara.safiullina@mail.ru (🗹) Yuriy I. Puzin Department of General and Analytical Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavts str., 1, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, 450062 e-mail: ppuziny@rambler.ru Raulya R. Syrlybaeva Department of Information Security, Bashkir State University, Communist str., 19, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, 450076 e-mail· raulia@mail ru Yan Krivcik, Yana Morozova MemBrain s.r.o, Pod Vinici 87, 471 27 Straz pod Ralsken, Czech Republic Aiygul N. Khusnutdinova Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavts str., 1, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, 450062 e-mail: aygul_khusnutdinova@bk.ru Nazrin Ch. Movsum-zade Institute of Cybernetics of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, F. Agaev str., 9, Baku, Azerbaijan Republic, AZ1141 e-mail: nazrin-zade@mail.ru

THEORETICAL INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF TRANSITION METAL SALTS COMPLEXATION WITH ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER

Thermodynamic parameters of formation reactions of polymer complexes of transition metals (ZnCl₂, CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂) were obtained using the PBE96/SVP computational level. Chemical processes taking place during both direct copolymerizations in the presence of transition metal salts and at introduction of transition metal salts at final step of polymerization were considered. The success of formation reaction of polymer complexes was theoretically based with the radical polymerization into solutions of transition metal salts in the presence of zink chloride only.

Key words: complexes, transition metal salts, poly(styrene-acrylonitrile), ab initio calculations

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеры акрилонитрила (АН) широко используются при производстве химических волокон, пластических масс и каучуков [1]. Известно, что введение в эти сополимеры ионов металлов, особенно переходных, может придать им совершенно новые свойства, например, антимикробные или каталитические [2]. В этой связи нами ранее были экспериментально изучены особенности получения металл-полимерных комплексов полиакрилонитрила (ПАН) и сополимеров АН: сополи(стирол-акрилонитрил)а (САН), сополи(акрилонитрил-бутадиен-стирол)а (АБС) [3-11]. В результате исследований было показано, что в случае введения солей переходных металлов в раствор с полимеризующимися мономерами, синтез полимерных комплексов успешен лишь в присутствии солей цинка. Для получения комплексов кобальта, никеля, меди и железа соли необходимо вводить на заключительной стадии сополимеризации [3]. Для выяснения причин таких результатов, необходимо более тщательное изучение процессов, которые приводят к получению целевых полимерных комплексов. Поэтому, исследование реакций получения полимерных комплексов солей переходных металлов методами квантовой химии представляется актуальной задачей. Целью настоящей работы является изучение реакций, протекающих при образовании полимерных комплексов переходных металлов на основе CAH в присутствии хлоридов некоторых dэлементов (ZnCl₂, CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂), и выявление тех процессов, которые приводят к образованию комплексов переходных металлов. Для этого квантово-химическими методами вычислено и проведено сравнение свободных энергий Гиббса соответствующих реакций. Также в работе описано геометрическое строение фрагментов полимерных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами проведено квантово-химическое моделирование процессов полимеризации и комплексообразования с участием молекул акрилонитрила и стирола в рамках метода РВЕ96/SVP [12, 13]. Применимость этого метода для корректного описания геометрических параметров металлсодержащих систем показана в работе [14]. Кроме того, проведено сравнение возможности различных DFT-методов в определении термодинамических характеристик исследуемых соединений. С этой целью проведена оптимизация структур и решение колебательной задачи с использованием B3LYP и PBE в сочетании с базисными наборами 6-31G*, сс-рVDZ, SVP для соединений следующей модельной реакции:

$$CH_3$$
- CH - $C\equiv N + ZnCl_2 \longrightarrow CH_3$ - CH - $C\equiv N$ - $ZnCl_2$ (1)

Таблица 1

Сравнение методов расчетов на примере реакции (1) *Table 1.* Comparison of calculation methods using reaction (1) as an example

	tion (1) as an example									
Метод	Базисный	ΔG^{0}_{r} ,	Продолжительность							
	набор	кДж/моль	расчета ¹ , мин							
B3LYP	6-31G*	-93,0	26							
	SVP	-60,1	12							
	cc-pVDZ	-58,3	650							
PBE	6-31G*	-102,3	8							
	SVP	-93,6	4							
	cc-pVDZ	-60,5	25							
$CCSD(T)^2$	TZVPP	-85,0								

Примечания: ¹Время расчета равновесной геометрии и колебательного спектра комплекса CH₃-CH-C≡N ZnCl₂;

²Энергия рассчитана для структуры молекулы, полученной методом PBE/SVP

Notes: ¹Time for the equilibrium geometry and harmonic vibrational frequencies calculations for CH_3 -CH- $C\equiv N$ of $ZnCl_2$ complex;

²Total energy was calculated for molecular structure obtained with PBE/SVP method

На основании полученных результатов были рассчитаны значения энергии Гиббса реакции ΔG^{0}_{r} . Проведено сравнение значений, полу-

ченных методом CCSD(T)/TZVPP. Показано, что метод PBE96/SVP дает хорошие результаты при расчетах геометрических и энергетических параметров изучаемых соединений, в том числе и систем с открытой оболочкой, при минимальных временных затратах.

Квантово-химические исследования проведены с использованием программного комплекса Firefly v.7.1.G [15], для расчета CCSD(T) использовался программный комплекс Orca v.3.0.3 [16]. Для всех расчетов применялось неэмпирическое приближение. Расчеты проводились для газовой фазы.

Критерием корректности определения оптимизированной геометрии соединения служило отсутствие для соответствующей молекулярной системы «мнимых» частот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Реакции с участием свободных молекул акрилонитрила и стирола

При проведении радикальной сополимеризации АН со стиролом в присутствии солей переходных металлов одновременно протекают несколько параллельных процессов. В зависимости от природы переходного металла и условий проведения реакции превалирующими становятся разные реакции.

АН и стирол участвуют в реакциях роста цепи:

$CH_3-C^*H-CN + CH_2=CH-CN \longrightarrow$	CH ₃ -CH-CH ₂ -C [*] H	(2)
	ČN ČN	
$CH_3-C^*H-CN + CH_2=CH-Ar$ \longrightarrow	CH ₃ -CH-CH ₂ -C [*] H	(3)
	CN Ar	
$CH_3-C^*H-Ar + CH_2=CH-CN \longrightarrow$	CH ₃ -CH-CH ₂ -C [*] H	(4)
	År ČN	
CH_3 - C^*H - Ar + CH_2 = CH - Ar \longrightarrow	CH ₃ -CH-CH ₂ -C [*] H	(5)
	År År	

Кроме того, АН может вступить в реакции комплексообразования с солями переходных металлов:

 $CH_2 = CH - CN + MCl_2 \longrightarrow CH_2 = CH - CN - MCl_2$ (6)

M = Zn (6a), Cu (6b), Ni (6c), Co (6d)

Рассчитанные значения свободных энергий Гиббса для этих реакций представлены на рис. 1.

Согласно полученным данным, наименее термодинамически выгодными реакциями являются реакции присоединения мономеров к полимеру, в котором концевым звеном является стирол (реакции 4 и 5, $\Delta G(4) = -23,1$ кДж/моль, $\Delta G(5) = -20,7$ кДж/моль), при этом присоединение AH (реакция 4) является чуть более выгодным. Если последним мономерным звеном является AH (реакции

2, 3), значения энергий Гиббса несколько снижаются и составляют -34,6 кДж/моль и -38,0 кДж/моль, соответственно для реакций присоединения молекул АН и стирола.

Согласно полученным данным, присоединение к концевому АН стирола на 3,3 кДж/моль выгоднее, чем присоединение к нему АН; в случае реакций, где мономеры присоединяются к стирольному звену, эта разница ниже (2,4 кДж/моль). Из этого следует, что при радикальной сополимеризации стирола и АН в синтезируемом полимере должно наблюдаться несколько большее количество стирольных звеньев. Этот вывод подтверждается литературными данными, согласно которым сополимер стирола и АН, синтезированный в присутствии перекиси бензоила, содержит 58% стирольных звеньев.

Все реакции комплексообразования АН с солями переходных металлов, за исключением реакции ба (M=Zn), обладают более низкими значениями энергии Гиббса, чем реакции присоединения АН к растущему сополимеру ($\Delta G(2) = -34,6$ кДж/моль, $\Delta G(4) = -23,1$ Дж/моль). Таким образом, в случае присутствия в растворе солей CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂, наиболее термодинамически выгодным процессом является образование комплекса АН-соль переходного металла.

В случае присутствия в растворе хлорида цинка (II), более выгодной является реакция 2 ($\Delta G(2) = -34,6$ кДж/моль), т.е. реакция роста цепи.



Puc. 1. Энергетические диаграммы реакций 2-6 Fig. 1. Energy surfaces of the reactions 2-6

2. Сополимеризация стирола с комплексом акрилонитрил – соль переходного металла

Как показано выше, в реакцию сополимеризации стирола с АН в присутствии солей переходных металлов могут вовлекаться комплексы акрилонитрил – соль переходного металла. Особенно это актуально, когда в качестве солей используются CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂. Реакции с участием этих комплексов могут быть описаны схемами 7 – 9.

Значения свободных энергий Гиббса реакций 7 – 9 приведены в рис. 2.

Реакции 7(a-d) и 8(a-d) протекают с участием радикального комплекса A*H-MCl₂; сравнение их свободных энергий показало, что во всех случаях, за исключением реакций с участием комплексов A*H-CoCl₂, в реакциях с участием одина-

ковой соли переходного металла наблюдаются близкие значения энергии Гиббса. Так, в присутствии хлорида цинка $\Delta G(7a) = -47.9$ кДж/моль, $\Delta G(8a) = -45,8 \kappa Дж/моль, хлорида меди \Delta G(7b) = -32,2$ кДж/моль, ∆G(8b) = -32,6 кДж/моль, хлорида никеля $\Delta G(7c) = -23,9$ кДж/моль, $\Delta G(8c) = -23,8$ кДж/моль. Следовательно, если последним мономерным звеном является комплекс AH-MCl₂ (M=Zn,Co,Cu), то с термодинамической точки зрения растущий полимер с равной вероятностью может присоединить как комплекс АН-MCl₂, так и стирол. В случае, когда крайним мономерным звеном является комплекс АН-CoCl₂, присоединение стирола является менее выгодным ($\Delta G(8d)$ =-0,3кДж/моль), чем присоединение комплекса AH-CoCl₂ ($\Delta G(7d)$ = -28,3 кДж/моль).





Рис. 2. Энергетические диаграммы реакций 7-10; АН - акрилонитрил; АН* - вторичный радикал этилцианида; Ст – стирол; Ст* – метилбензильный радикал

Fig. 2. Energy surfaces of the reactions 7-10; AH - acrylonitrile; AH* - secondary ethyl cyanide radical; CT – styrene; CT* – methylbenzyl radical

Учитывая, что свободные энергии реакций 2 и 3 (реакции роста цепи, где концевым мономером является АН, не связанный с металлом) равны -34,6 кДж/моль и -38,0 кДж/моль соответственно (рис. 1), а свободные энергии Гиббса реакций 7(b-d) и 8(b-d) (M=Ni,Co,Cu) имеют более высокие зна-

чения ($\Delta G(7, 8) > -32.6 \kappa Дж/моль$), рост полимера по реакциям 7(b-d) и 8(b-d) менее выгоден, чем рост цепи с участием несвязанного АН. Эта реакция будет менее успешна, чем синтез целевого полимера в результате взаимодействия сополимера с солями переходных металлов на заключительной стадии.

Если последним мономерным звеном является стирол, то в растворе возможны реакции 9(a-d) и 5 ($\Delta G(4) = -20,7\kappa Дж/моль$). Энергии Гиббса реакций 9(a-d) значительно ниже энергии Гиббса реакции 5. Поэтому, в этих случаях, полимеру термодинамически выгоднее присоединять комплекс АН, чем стирол.

Кроме того, полученные данные свидетельствуют, что при образовании полимерного комплекса переходного металла на основе САН, в котором в качестве мономера участвуют комплексы АН-соль переходного металла, образующийся полимер будет содержать больше акрилонитрильных звеньев (если концевой мономер полимера – стирол, с термодинамической точки зрения в большинстве случаев он будет присоединять комплексы АН, если последний мономер – комплекс АН, полимер с равной вероятностью будет присоединять как стирол, так и комплекс акрилонитрила).

3. Комплексообразование сополимера акрилонитрил-стирол с солями переходных металлов

Нами установлено, что полимерные комплексы переходных металлов на основе САН можно получить при присоединении солей металла к готовому сополимеру. Как было показано выше, этот путь реакции реализуется *in situ* для реакций с участием солей цинка. Для того, чтобы реализовать эту последовательность реакций в случае M=Ni, Co, Cu, соли необходимо ввести в раствор на заключительной стадии. Комплексообразование полимера с солями переходных металлов можно описать следующей модельной реакцией:

 $\begin{array}{cccc} CH_{3}\text{-}CH\text{-}CH_{2}\text{-}C^{*}H + MCl_{2} & \longrightarrow & CH_{3}\text{-}CH\text{-}CH_{2}\text{-}C^{*}H & (10) \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ Ar & CN & & Ar & CN \\ & & & & MCl_{2} \end{array}$

M = Zn (10a), Cu (10b), Ni (10c), Co (10d)

Значения свободных энергий Гиббса реакций приведены в рис. 2.

Наиболее низкое значение энергии Гиббса наблюдается при присоединении хлорида кобальта ($\Delta G(10d) = -72,2 \ \kappa Дж/моль$), самое высокое значение энергии Гиббса соответствует реакции присоединения хлорида цинка ($\Delta G(10a) = -44,2 \ \kappa Дж/моль$). При M=Ni, Co, Cu, присоединение солей к готовому полимеру выгоднее, чем полимеризация комплексов AH. Таким образом, образование полимерных комплексов переходных металлов и полимера с участием АН и стирола легче проводить в два этапа: получение сополимера и последующее введение в полимер соли переходного металла.

4. Строение полимерных комплексов

Для АН комплексов возможно образование как при координации через электронную пару азота, так и образование дативных связей при координации через двойную связь АН. Взаимодействие между АН и центральным атомом осуществляется за счет разрыхляющей орбитали двойной связи и d-электронов атома металла [17].

Нами было подробно рассмотрено геометрическое строение следующих комплексов, образующихся в результате изучаемых процессов :

$$CH_{2}=CH-CN--MCl_{2}$$

$$M = Zn (I), Cu (II), Ni (III), Co (IV)$$

$$CH_{3}-CH-CH_{2}-C^{*}H$$

$$Ar CN$$

$$MCl_{2}$$

M = Zn (V), Cu (VI), Ni (VII), Co (VIII)

Равновесные структуры и значения наиболее важных расчетных параметров комплексов представлены в табл. 2 и на рис. 3.





Образование комплекса приводит к изменению геометрических параметров акрилонитрильного фрагмента. По сравнению со свободным АН, в комплексах I-IV слегка уменьшается длина

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 4

связи C-CN (от 1,432 Å (АН) до 1,417 Å (IV)). Длины тройной связи нитрильной группы (1,172-1,178 Å) и двойной связи (1,351-1,358 Å) при комплексообразовании практически не изменяются. Величина угла С≡N-М может дать информацию об электронном строении комплекса. Большое отклонение угла от 180° в соединении I свидетельствует о значимом вкладе пи-связи в образовании комплекса. В комплексах V-VIII наблюдаются схожие закономерности.

Природа переходного металла сильно влияет на величину дипольного момента, в соединениях I-IV она меняется от 3,66 до 8,58 D. Полярность может влиять на такие важные свойства полимеров как растворимость и реакционная спо-собность.

При рассмотрении структурных характеристик нитрильных комплексов следует отметить, что в результате процессов, протекающих в изучаемой системе, возможно образование и других типов комплексов. Например, образование комплексов состава 1:2, в которых один атом металла координирует две молекулы АН или димерных комплексов [RCH₂CH₂CN..(MeCl₂)₂..NCCH₂CH₂R] (M=Zn, Cu, Ni, Co). Полное исследование всех возможных вариантов довольно обширно, и осталось за рамками этой работы.

Таблица 2

<i>Tuble 2.</i> Geometry parameters of transition metal suits mit ite complexes								
Соединение	R(C≡N)	R(C-CN)	R(CNM)	$R(CC)^1$	A(C≡NM)	A(N≡C-C)	A(Cl-M-Cl)	Дипольный момент, D
AH	1,174	1,432	-	1,351	-	179,5	-	3,66
Ι	1,172	1,426	2,120	1,354	138,6	173,9	146,8	7,63
II	1,171	1,425	1,903	1,353	171,2	179,9	142,4	8,66
III	1,174	1,423	1,869	1,354	177,4	179,5	146,6	7,45
IV	1,178	1,417	1,891	1,358	179,5	179,4	128,3	7,69
АН-Ст*	1,172	1,471	-	1,540	-	180	-	3,9
V	1,168	1,464	2,087	1,540	156,4	175,8	143,9	8,58
VI	1,168	1,464	1,915	1,540	165,3	175,1	139,1	8,14
VII	1,170	1,464	1,889	1,540	167,4	173,8	145,8	7,35
VIII	1,172	1,463	1,928	1,540	162,7	174,2	133,9	8,13

Геометрические параметры нитрильных комплексов с солями переходных металлов *Table 2*. Geometry parameters of transition metal salts-nitrile complexes

Примечания: ¹ R(C=C) для соединений АН и I-IV, R(C-CCN) для соединений АН-СТ* и V-VIII;

* R - расстояние в ангстремах. А – величина угла в градусах

Notes: 1 R(C=C) -for compounds AH and I-IV, R(C-CCN) -for compounds AH-CT* and V-VIII;

* R is internuclear distance in Angstrom, A is angle in degrees

выводы

Образование полимерного комплекса переходных металлов на основе сополимера стиролакрилонитрил будет протекать наиболее успешно, если реакция будет включать первоначальное получение сополимера и последующее его взаимодействие с солями переходных металлов.

Рост цепи за счет присоединения к концевому мономеру комплексов акрилонитрил-соль переходного металла термодинамически менее выгодно, чем присоединение свободного акрилонитрила.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Энциклопедия полимеров. / под ред. Каргина В.А. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 40-50.
- Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия. 1988. 384 с.
- 3. Мовсум-заде Н.Ч., Сафиуллина И.И. // Промышл. прво и использ. эластомеров. 2012. Вып. 4. С. 20-22.
- Сафиуллина И.И., Мовсум-заде Н.Ч., Пузин Ю.И. // Промышл. пр-во и использ. эластомеров. 2013. Вып. 1. С. 12-17.

Если рост цепи сополимера будет осуществлен за счет присоединения к концевому мономеру комплексов акрилонитрил-соль переходного металла, синтезированный сополимер будет содержать в основном акрилонитрильные звенья.

Комплексообразование сополимера стирол-акрилонитрил с солями переходных металлов выгодно как с кинетической, так и термодинамической точки зрения.

REFERENCES

- 1. Polymeric Materials Encyclopedia / Ed.: Kargina, V.A. M.: Soviet Encyclopedia. 1972. V. 1. P. 40-50 (in Russian).
- 2. **Pomogaiylo A.D., Savostyanov V.S.** Metal-containing Monomers and Polymers on their Basis. M.: Khimiya. 1988. 384 p. (in Russian).
- Movsum-zade N.Ch., Safiullina I.I. // Promyshl. Proizvodstvo I Ispolz. Elastomerov. 2012. V. 4. P. 20-22 (in Russian).
- 4. **Safiullina I.I., Movsum-zade N.Ch., Puzin Yu.I** // Promyshl. Proizvodstvo I Ispolz. Elastomerov. 2013. V. 1. P. 12-17 (in Russian).

- Сафиуллина И.И., Мовсум-заде Н.Ч., Пузин Ю.И. // Промышл. пр-во и использ. эластомеров. 2013. Вып. 2. С. 16-21.
- 6. Сафиуллина И.И., Ганиева Р.М., Мовсум-заде Н.Ч. // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. Вып.3. С. 103-107.
- 7. Сафиуллина И.И., Пузин Ю.И., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. № 6. С. 34-38.
- Сафиуллина И.И., Дубинина А.Е., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передовой опыт. 2015. № 11. С. 39-42.
- 9. Сафиуллина И.И., Дубинина А.Е., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М. // Промышл. пр-во и использ. эластомеров. 2015. № 2. С. 16-19.
- Гусейнова С.Н., Бабаев Э.Р., Мовсум-заде Н.Ч., Сырлыбаева Р.Р., Сафиуллина И.И., Мовсум-заде Э.М. // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2015. Т. 3. № 3. С.66-76.
- Syrlybaeva R., Movsum-zade N., Safiullina I., Puzin Y., Movsum-zade E. // J. Polymer Research. May 2015. V 22. P. 18.
- Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3886.
- Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. //J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571-2577.
- Jensena K.P., Roos B.O., Ryde U. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 014103 (1-13).
- 15. Granovsky Alex A., http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html
- 16. Orca 3.0.3 https://orcaforum.cec.mpg.de
- 17. Мовсумзаде Э.М., Талипов Р.Ф., Рекута Ш.Ф., Агусейнова М.М. Органонитрильные комплексы. Уфа: Реактив. 1998. 100 с.

- Safiullina I.I., Movsum-zade N.Ch., Puzin Yu.I. // Promyshl. Proizvodstvo I Ispolz. Elastomerov. 2013. V. 2. P. 16-21 (in Russian).
- 6. Safiulina I.I., Ganieva R.M., Movsum-zade N.Ch. // Bashkir Khim. Zhurn. 2013. V. 20. N 3. P. 103-107 (in Russian).
- Safiullina I.I., Puzin Yu.I., Syrlybaeva R.R., Movsumzade N.Ch. // Neftepererabotka I Neftekhimiya. Nauchnotekhnicheskie dostizheniya I peredovoiy opyt. 2014. N 6. P. 34-38 (in Russian).
- Safiullina I.I., Dubinin A.E., Babaev E.R., Movsum-zade E.M. // Neftepererabotka I Neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya I peredoboiy opyt. 2015. V. 11. P. 39-42 (in Russian).
- Safiulina I.I., Dubinin A.E., Babayev E.R., Movsumzade E.M. // Promyshl. Proizvodstvo I Ispolz. Elastomerov. 2015. V. 2. P. 16-19 (in Russian).
- Guseiynova S.N., Babaev E.R., Movsum-zade N.Ch., Syrlybaeva R.R., Safiullina I.I., Movsum-zade E.M. // Proceedings of SOCAR «Oil Gas Scientific Research Project» Institute. 2015. V. 3. N 3. P. 66-76 (in Russian).
- Syrlybaeva R., Movsum-zade N., Safiullina I., Puzin Y., Movsum-zade E. // J. Polym. Res. May 2015. V. 22. P. 18.
- Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3886.
- Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571-2577.
- Jensena K.P., Roos B.O., Ryde U. // J. Chem. Phys. 2007.
 V. 126. P. 014103 (1-13).
- 15. Granovsky Alex A. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/ index.html
- 16. Orca 3.0.3 https://orcaforum.cec.mpg.de
- Movsum-zade E.M., Talipov R.F, Rekuta Sh.F., Agaguseiynova M.M. Organonitrile Complexes. Ufa: Reaktiv. 1998. 100 p.

Поступила в редакцию 20.06.2014 Принята к печати 02.03.2016

И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, М.А. Волкова, Н.В. Белова, В.А. Шарнин

Ирина Алексеевна Кузьмина (ओ), Татьяна Рудольфовна Усачева, Мария Анатольевна Волкова НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра общей химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: oxt703@isuct.ru (⊠), oxt@isuct.ru (⊠)

Наталия Витальевна Белова

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет,

просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: belova@isuct.ru

Валентин Аркадьевич Шарнин

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академиии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045,

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра общей химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический

университет, Шереметевский просп., д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E- mail: sharn@isuct.ru

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЫ 18-КРАУН-6 В МЕТАНОЛЕ И АЦЕТОНИТРИЛЕ

Квантово-химические расчеты устойчивой конформации молекулы 18-краун-6 выполнены в свободном состоянии, в метаноле и в ацетонитриле в пакете программ GAUSSIAN 03 с использованием теории функционала электронной плотности в варианте B3LYP с применением базисного набора сс-pVTZ. Методом молекулярнодинамического моделирования в NVT-ансамбле с использованием программного пакета GROMACS 4.5.4 в полноатомном силовом поле OPLS-AA рассчитаны значения средних времен жизни водородных связей между молекулами метилового спирта, а также между молекулой 18К6 и метанолом в системах MeOH-MeOH и 18К6-{MeOH-MeOH}.

Ключевые слова: ацетонитрил, квантово-химические расчеты, метанол, молекулярнодинамическое моделирование, сольватация, эфир 18-краун-6

I.A. Kuz'mina, T.R. Usacheva, M.A. Volkova, N.V. Belova, V.A. Sharnin

Irina A. Kuz'mina (図), Tatiana R. Usacheva, Mariya A. Volkova Scientific Research Institute of Thermodynamic and Kinetics of Chemical Processes, Department of General Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: oxt703@isuct.ru (図), oxt@isuct.ru (図)

Natalia V. Belova

Scientific Research Institute of Thermodynamic and Kinetics of Chemical Processes, Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: belova@isuct.ru

Valentin A. Sharnin Scientific Research Institute of Thermodynamic and Kinetics of Chemical Processes, Department of General Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy av., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: sharn@isuct.ru

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF 8-CROWN-6 MOLECULE IN METHANOL AND ACETONITRILE

Quantum-chemical calculations of stable conformation of the molecule of 18-crown-6 ether (18C6) were carried for its free state in methanol (MeOH) and acetonitrile (AN) using GAUSSIAN 03 program. The DFT version and cc-pVTZ basic set was used. The values of mean lifetimes of hydrogen bonds between the methanol molecules as well as between 18C6 and methanol in MeOH-MeOH u 18C6-{MeOH-MeOH} systems were calculated by molecular dynamic simulations in NVT- ensemble applying GROMACS 4.5.4 software for OPLS-AA full-atomic force field.

Key words: acetonitrile, quantum chemical calculations, methanol, molecular dynamic simulations, solvation, ether 18-crown-6

Способность к селективному распознаванию ионов и молекул относится к основным свойствам краун-эфиров и лежит в основе реакций с их участием [1].Одним из критериев селективности является геометрическое соответствие полости краун-эфира диаметру катиона или размеру реакционного центра координируемой молекулы. Благодаря своей уникальной структуре, краунэфиры способны перестраивать ее конформацию не только в соответствии с природой связываемой молекулы или катиона, но и при взаимодействии с растворителем [2-4], что, вероятно, будет оказывать влияние и на координационную способность краун-эфиров.

В работах [5-11] калориметрическим, потенциометрическим и кондуктометрическим методами изучена устойчивость координационных соединений, образованных 18-краун-6 (18К6) с ионом серебра ([Ag18K6]⁺), и энергетика реакций их образования в метаноле, ацетонитриле и их смесях. Однако, этих результатов недостаточно для установления причин изменения структурных характеристик конформационно-подвижного 18К6 и его комплекса.

Вопрос о том, какая из конформаций 18К6 является более устойчивой в свободном состоянии, в кристалле и в растворе, неоднократно обсуждался в литературе [3, 4, 12-14]. Литературные данные свидетельствуют о том, что наиболее распространенными конформациями 18К6 являются конформации С_i и D_{3d}. В свободном состоянии могут быть реализованы как C_i [4, 12], так и D_{3d} [12]. Согласно [3, 4, 13], в кристаллическом состоянии 18К6 находится в виде C_i-конформера. Конформационное состояние 18К6 в среде растворителя определяется природой растворителя: в неполярных растворителях 18К6 присутствует в виде C_i конформера [12-14], а в полярных – в D_{3d} симметрии геометрической конфигурации [3, 4, 14]. В настоящей работе методом квантовой химии выполнен расчет конформаций 18К6 в свободном состоянии, в среде MeOH и AN. Для наиболее устойчивой конформации 18К6 проведен расчет межъядерных расстояний, размеров полости, величин валентных углов между связями, а также величин зарядов на атомах в молекуле макроцикла в свободном и сольватированном состояниях. Методом молекулярно-динамического моделирования рассчитаны значения средних времен жизни водородных связей между молекулами метилового спирта, а также молекулами 18К6 и MeOH в системах MeOH-MeOH и 18К6-{MeOH-MeOH}.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Квантово-химические расчеты выполнялись с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 [15] с использованием теории функционала электронной плотности (DFT) в варианте B3LYP [16-18] с применением базисного набора сс-рVTZ [19]. Визуализация полученных структур выполнена с помощью программы ChemCraft [20]. Изучение строения молекул в сольватированном состоянии выполнено в рамках модели реактивного поля PCM [21].

Моделирование классической МД выполнено в NVT-ансамбле с использованием программного пакета GROMACS 4.5.4 [22] в полноатомном силовом поле OPLS-AA [23], в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. В случае моделирования системы, состоящей из молекул индивидуального растворителя (MeOH-MeOH), создавалась кубическая ячейка, содержащая 216 молекул метанола. Для смеси эфира 18-краун-6 с MeOH (18К6-{MeOH-MeOH}) кубическая ячейка содержала одну молекулу 18К6 и 216 молекул индивидуального растворителя. После выхода системы на равновесие продолжительность моделирования составляла 500 пс с шагом интегрирования 1 фс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное нами исследование трех конфигураций эфира 18-краун-6 (D_{6h} , D_{3d} , C_i) в свободном состоянии показало, что для конфигурации D_{6h} (плоская структура, рис. а) наличие мнимых частот колебаний молекулы свидетельствует о неустойчивости данной структуры краун-эфира. Понижение симметрии до D_{3d} приводит к структуре, изображенной на рис. б. Данная конфигурация макроцикла также является неустойчивой, что показывает присутствие 3 мнимых частот. Конфигурация краун-эфира C_i обнаруживает отсутствие мнимых частот, что свидетельствует об устойчивости данной структуры (рис. в).

Расчеты конфигурации 18К6 в среде метанола и ацетонитрила показали, что в обоих растворителях, также как и в свободном состоянии, наиболее устойчивой является конформация C_i (рис. в).

Геометрические параметры молекулы 18краун-6 для конформации С_i в свободном состоянии, в метаноле и ацетонитриле приведены в табл. 1, 2. Установлено, что перенос 18К6 из свободного состояния в среду растворителей приводит к уменьшению длины связей между атомами углерода и увеличению длин связей между атомами углерода и кислорода (табл. 1). В обоих случаях можно отметить более сильное влияние ацетонитрила на величину длин связей данного типа. Для связей С-Н не выявлено общей тенденции изменения межъядерных расстояний между атомами углерода и водорода в свободном состоянии и в окружении молекул МеОН и АN.

Перенос 18К6 из свободного состояния в среду MeOH и AN приводит, преимущественно, к увеличению расстояния между атомами кислорода макроцикла, т.е. к увеличению размера полости, за исключением величины расстояния между атомами O2-O4 в ацетонитриле (табл. 1). Причем максимальное увеличение размера полости в молекуле 18К6 наблюдается при переносе макроцикла из свободного состояния в среду метанола.

Замена метанола на ацетонитрил приводит к уменьшению расстояния между донорными атомами краун-кольца, что в свою очередь может оказать влияние на устойчивость координационных соединений 18К6 с ионами металлов в случае смены состава растворителя MeOH↔AN [24]. Так, например, устойчивость [Ag18K6]⁺ в метаноле составляет 4.58 лог.ед. [25], а в ацетонитриле – 0.99 лог.ед. [8]. Однако, такое различие в устойчивости координационного соединения 18К6 с ионом серебра(I) может быть также объяснено конкурентным образованием сольватокомплекса 18К6 с AN [24, 26].



Рис. Конформации эфира 18-краун-6: a) D_{6h} , б) D_{3d} , в) C_i Fig. Conformations of 18-crown-6 ether: a) D_{6h} , b) D_{3d} , a) C_i

Таблица 1

Таблица 2

Диапазоны изменения межъядерных расстояний и размеры полости в молекуле эфира 18-краун-6 (конформация С_i) в свободном состоянии, метаноле

и ацетонитриле, Å

 Table 1. The ranges of internuclear distances and cavity

 dimensions of 18-crown-6 ether (Ci conformation) for a

 free state, methanol and acetonitrile, Å

	В свободном состоянии	В метаноле	В ацетонитриле
$r_e(C-C)$	1,531-1,532	1,529-1,530	1,524-1,526
$r_e(C-O)$	1,411-1,414	1,416-1,417	1,424-1,425
r _e (C-H)	1,087-1,102	1,089-1,097	1,090-1,100
r _e (01-05)	4,554	4,827	4,576
r _e (O2-O4)	4,582	4,623	4,532
r _e (O3-O6)	4,555	4,643	4,592

Перенос 18К6 из газовой фазы в среду растворителей приводит к изменениям валентных углов между связями (табл. 2). Перенос макроцикла из газовой фазы в метанол приводит к уменьшению значений валентных углов типов С-О-С и О-С-С, а перенос молекулы 18К6 из газовой фазы в ацетонитрил - к их увеличению. В табл. 2 приведены углы для фрагмента С1-О2-С4-С3-О1, изменения соответствующих углов в других фрагментах молекулы 18К6 аналогичны. Замена метанола на ацетонитрил приводит к увеличению валентных углов данных типов. В изменениях валентных углов типов О-С-Н и Н-С-Н при переносе 18К6 из свободного состояния в растворители нельзя выделить четкую закономерность в изменении данной характеристики, однако замена метанола на ацетонитрил приводит преимущественно к уменьшению валентных углов.

Величины валентных углов в молекуле 18-краун-6 (конформация С_i) в свободном состоянии, метаноле и ацетонитриле, град

Table 2. Values of bond angles of 18-crown-6 (C_i conformation) for a free state, methanol and acetonitrile, deg

	В свободном	В метаноле	В ацетонитриле	
	состоянии			
C1-O2-C4	118,9	117,7	119,2	
O1-C3-C4	116,2	115,0	117,0	
O2-C4-C3	114,2	113,6	115,3	
O1-C3-H5	110,4	110,5	110,5	
O1-C3-H6	104,1	104,9	104,6	
O2-C4-H7	111,9	111,0	111,3	
O2-C4-H8	106,2	106,3	106,1	
H5-C3-H6	108,4	107,9	107,7	
H7-C4-H8	106,6	107,3	107,1	

Величины зарядов на атомах в молекуле 18К6 в свободном состоянии, в метаноле и ацетонитриле приведены в табл. 3. Анализ зарядов на атомах показывает, что перенос молекулы 18К6 из свободного состояния в среду растворителей приводит к росту отрицательных зарядов на атомах кислорода; величины положительных зарядов на атомах углерода увеличиваются, в то время как величины отрицательных зарядов уменьшаются; заряды на атомах водорода сольватированного 18К6 преимущественно более положительные, по сравнению с таковыми в газовой фазе (за исключением атомов H4, H6, H11, H15, H19 и H22).

Таблица 3

Заряды на атомах в молекуле эфира 18-краун-6 (конформация Сі) в свободном состоянии, метаноле и ацетонитриле, ё

Table 3. The charges on the	atoms of 18-crown-6 (C _i con-
formation) for a free state.	methanol and acetonitrile. ē

	В свободном состоянии	В метаноле	В ацетонитриле
01	-0,299	-0,389	-0,329
O2	-0,299	-0,390	-0,328
C3	0,041	0,024	0,036
C4	-0,047	-0,014	-0,030
H5	0,054	0,080	0,063
H6	0,089	0,099	0,082
H7	0,075	0,094	0,082
H8	0,087	0,106	0,095

Таблица 4

Непрерывное (τ_{BC}^{C}) и продолжительное (τ_{BC}^{I}) времена жизни водородных связей при T = 298,15 K *Table 4*. Continuous (τ_{HB}^{C}) and integral (τ_{HB}^{I}) lifetimes of hydrogen bonds at T = 298,15 K

Система	Молекулы, участвую- щие в образовании	τ _{вс} с, пс	τ _{вс} ^I , пс	
	водородной связи			
MeOH-MeOH	MeOH-MeOH	1,4	11,9	
18K6-{MeOH-	MeOH-MeOH	2,1	10,1	
MeOH}	18K6-MeOH	0,6	6,7	

В дополнении квантово-химических расчетов структур 18К6, было проведено молекулярно-динамическое моделирование молекулы 18К6 в среде метанола. В табл. 4 представлены рассчитанные значения средних времен жизни водородных связей для систем, одна из которых состоит только из молекул метилового спирта, а другая – из молекулы эфира 18К6, окруженной молекулаии метанола. Как следует из данных таблицы, значения продолжительного и непрерывного времен жизни водородных связей между молекулами метилового спирта для обеих систем оказались больше, чем аналогичные параметры для водородных связей между 18К6 и метанолом. Это, вероятно, может свидетельствовать о более сильной ассоциации между молекулами MeOH-MeOH, чем MeOH-18К6. Отсутствие специфических взаимодействий между молекулами 18К6 и метанола подтверждается значениями энтальпий переноса 18К6 из тетрахлорметана, в растворах которого специфические взаимодействия отсутствуют, в метанол ($\Delta_{tr}H(18K6) = -0.8$ кДж/моль) [26].

Энтальпия переноса 18К6 из тетрахлорметана в ацетонитрил составляет -40,6 кДж/моль,

ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. 1998. 334 с.
- Ohtsu K., Ozutsimi K. // J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. 2003. V. 45. P. 217-224.
- 3. Баранников В.П., Гусейнов С.С., Вьюгин А.И. // Координац. химия. 2002. Т. 2. № 3. С. 163-172.
- Богомолов Е.А., Баранников В.П., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Журн. хим. термодинамики и термохимии. 1992. Т. 1. № 2. С. 185-190.
- 5. Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 6. С. 884-886.
- 6. **Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н.** // Журн. физич. химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 205-207.
- 7. Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 12. С. 1965-1967.
- 8. **Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н.** // Журн. физич. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1055-1058.
- 9. Kalidas C., Raghunath R. // J. Incl. Phenom. and Molec. Recogn. in Chem. 1994. V. 17. P. 345-349.
- 10. Волкова М.А., Кузьмина И.А., Кузьмина К.И., Усачева Т.Р., Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 6. С. 7-9.
- Rounaghi G.H., Zavvar M.H.A., Boosaeedi F., Khoshnood R.S. // J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. 2003. V. 47. P. 101-107.
- Bagatur'yants A.A., Freidzon A.Ya., Alfimov M.V., Baerends E.J., Howard J.A.K., Kuz'mina L.G. // J. Mol. Struct.(Theochem). 2002. V. 588. P. 55-69.
- Glendening E.D., Feller D., Thompson M.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10657-10669.
- Al-Jallal N.A., Al-Kahtani A.A., El-Azhary A.A. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. N 16. P. 3694-3703.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A. Gaussian 03 (Revision A.1). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003. 3 p.
- Becke A.D. // Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. 1988. V. 38. N 6. 3098-3100.
- 17. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 45. P. 11623-11627.
- Hertwig R.H., Koch W. // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. N 5-7. P. 345-351.
- Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1023.
- Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. http://www.chemcraftprog.com/index.html.

что свидетельствует о наличии сильных специфических взаимодействий 18К6 с ацетонитрилом, сопровождающихся образованием молекулярного комплекса состава 18К6·2AN, который может быть выделен в кристаллическом состоянии [24, 26].

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 2293.

REFERENCES

- 1. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concept and Perspectives. Novosibirsk: Nauka. 1995. 334 p. (in Russian).
- 2. **Ohtsu K., Ozutsimi K.** // J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. 2003. V. 45. P. 217-224.
- 3. Barannikov V.P., Gusejnov S.S., V'jugin A.I. // Koord. Khimiya. 2002. V. 2. N 3. P. 163-172 (in Russian).
- Bogomolov E.A., Barannikov V.P., V'jugin A.I., Krestov G.A. // Zhurn. Khim. Termodinamiki i Termokhimii. 1992. V 1. N 2. P. 185-190 (in Russian).
- 5. **Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Golikov A.N.** // Rus. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. N 6. P. 1078-1080.
- Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Golikov A.N. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. N 2. P. 151–153.
- Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Golikov A.N. // Rus. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 12. P. 2591–2593.
- Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Golikov A.N. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 6, P. 946–949.
- 9. Kalidas C., Raghunath R. // J. Incl. Phenom. Molec. Recogn. in Chem. 1994. V. 17. P. 345-349.
- Volkova M.A., Kuz'mina I.A., Kuz'mina K.I., Usacheva T.R., Sharnin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol. 2015. V. 58. N 6. P. 7-9 (in Russian).
- Rounaghi G.H., Zavvar M.H.A., Boosaeedi F., Khoshnood R.S. // J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem. 2003. V. 47. P. 101-107.
- Bagatur'yants A.A., Freidzon A.Ya., Alfimov M.V., Baerends E.J., Howard J.A.K., Kuz'mina L.G. // J. Mol. Struct.(Theochem). 2002. V. 588. P. 55-69.
- Glendening E.D., Feller D., Thompson M.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10657-10669.
- Al-Jallal N.A., Al-Kahtani A.A., El-Azhary A.A. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. N 16. P. 3694-3703.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A. Gaussian 03 (Revision A.1). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003. 3 p.
- Becke A.D. // Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. 1988. V. 38. N 6. 3098-3100.
- 17. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 45. P. 11623-11627.
- Hertwig R.H., Koch W. // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. N 5-7. P. 345-351.
- Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1023.
- 20. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. http://www.chemcraftprog.com/index.html.

- Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 40. P. 16098-16104.
- 22. Apol E., Apostolov R., Berendsen H.J.C. GROMACS-4.5.4 Sweden. 2001–2010. http://www.gromacs.org.
- 23. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 45. P. 11225-11236.
- 24. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир. 1986. 363 с.;
- 25. Buschmann H.-J. // Chem. Ber. 1985. V. 118. N 7. P. 2746-2756.
- Вьюгин А.И., Антина Е.В., Березин М.Б. Лебедева Н.Ш., Баранников В.П. // Сб. трудов «Химия растворов и технология жидкофазных материалов. Достижения и перспективы». Иваново: ИХР РАН. 2006. С. 86-104.
- Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 40. P. 16098-16104.
- 22. Apol E., Apostolov R., Berendsen H.J.C. GROMACS-4.5.4 Sweden. 2001–2010. http://www.gromacs.org.
- 23. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 45. P. 11225-11236.
- 24. Hiraoka M. Crown-compounds. M.: Mir Publ. 1986. 363 p.
- 25. Buschmann H.-J. // Chem. Ber. 1985. V. 118. N 7. P. 2746-2756.
- V'jugin A.I., Antina E.V., Berezin M.B. Lebedeva N.Sh., Barannikov V.P. // Collection «Solution chemistry and technology of liquid-phase materials. Advantages and prospects». Ivanovo: ISC-RAS. 2006. P. 86-104 (in Russian).

Поступила в редакцию 14.12.2015 Принята к печати 11.03.2016

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

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

Михаил Константинович Исляйкин

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

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ З-АМИНОФТАЛОНИТРИЛА

Получены и интерпретированы с помощью квантово-химических расчетов, выполненных на разных теоретических уровнях, ИК спектры 3-аминофталонитрила (3-АФН) в твердой фазе. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных ИК спектров показывает существенную неоднозначность квантово-химических методов в предсказании колебательного спектра в низкочастотной области и особенностей геометрического строения молекулы 3-АФН.

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

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

Denis S. Saveliev (⊠), Georgiy V. Girichev (⊠) Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: Iv_den_ru@mail.ru (⊠), g.v.girichev@mail.ru (⊠) Mikhail K. Islyaikin Department of Fine Organic Synthesis, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: islyaikin@isuct.ru

VIBRATIONAL SPECTRA OF 3-AMINOPHTHALONITRILE

The IR spectra of 3-aminophthalonitrile (3-AFN) were obtained for solid phase. The experimental spectra were assigned using quantum chemical calculations of different level. Comparison of experimental and calculated spectra shows a significant ambiguity of different quantum chemical methods for predicting vibration spectrum in low-frequency range and peculiarities of 3-AFN molecule structure.

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

ВВЕДЕНИЕ

Аминофталонитрилы обладают в растворе уникальными флуоресцентными свойствами, среди которых одним из наиболее важных является так называемая двойная флуоресценция в полярных растворителях, активно изучаемая в последнее десятилетие [1]. Эти вещества представляются перспективным материалом при производстве тонкопленочных солнечных батарей [2], а также находят широкое применение в синтетической химии.

Настоящая работа посвящена ИК-спектроскопическому исследованию колебательного спектра и геометрического строения 3-аминофталонитрила и их теоретическому моделированию с помощью разных квантово-химических методов.

Геометрическое и электронное строение молекул в совокупности с их ядерной динамикой определяет весь комплекс физико-химических свойств веществ. Поэтому получение и интерпретация электронных и колебательных спектров веществ в разных агрегатных состояниях является важной научной задачей.

Как показал анализ литературы, экспериментально молекулярная структура и колебательные спектры 3-аминофталодинитрила до настоящего времени остаются практически не изученными. Единственным экспериментальным исследованием колебательного спектра 3-АФН является работа [3], в которой зарегистрирована полоса в ИК спектрах таблетки, полученной растиранием и прессованием 3-АФН с бромидом калия, а также раствора 3-АФН в хлороформе, отвечающая валентным колебаниям связей С≡N. Также в качестве единственного известного нам квантовохими-ческого исследования свободной молекулы

3-АФН можно назвать работу [2], в которой методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-311++G(d,p) рассчитаны ее структура и колебательный спектр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Препарат 3-аминофталодинитрил (3-АФдН) синтезирован посредством восстановления 3-нитрофталодинитрила хлористым оловом в соляной кислоте и обработан метилатом натрия в соответствии с методикой [4].

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

Квантово-химические расчеты геометрического строения и частот колебаний молекулы 3-АФ были выполнены по программе Gaussian 09 [5] методом DFT с использованием функционалов B3LYP [6], CAM-B3LYP [7], lc-wPBE [8], M06 [9], M06-2X [9], а также методом MP2 [10]. В расчетах использовались базисные наборы $6-31++G^{**}[11]$, $6-311++G^{**}[11]$, cc-pVTZ [12] и aug-cc-pVTZ [12], заимствованные из базы [13].

Визуализация геометрической структуры молекул и ИК спектров выполнялась с помощью программы ChemCraft [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура молекулы 3-АФН с нумерацией атомов представлена на рис. 1.



Рис. 1. Геометрическая модель молекулы 3-АФН с нумерацией атомов

Fig. 1. Molecular structure of 3-APN with atom numbering

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

Сопоставляя рассчитанные спектры с экспериментальным, можно отметить, что в диапазоне частот выше 700 см⁻¹, в целом, между ними наблюдается качественное согласие, за исключением интенсивностей полос симметричного и антисимметричного валентных колебаний связей C≡N, которые велики для всех методов расчета, кроме метода MP2 с обоими использованными базисными наборами. Анализ форм нормальных колебаний показывает, что обе частоты в районе 2200 см-1, отвечающие этим полосам, имеют примерно те же значения, что и в случае других методов, и описываются в основном колебаниями связей C≡N. Однако по методу MP2 эти колебания сильно смешаны и могут быть охарактеризованы как псевдосимметричные и псевдоасимметричные. В то же время другие методы расчета показывают, что колебания связей C=N хорошо отделяются друг от друга. При этом ни один из использованных методов расчета не имеет преимущества перед другими в отношении точности предсказания частот колебаний. Но следует отметить, что все величины рассчитанных частот колебаний в диапазоне выше 700 см⁻¹ систематически выше экспериментальных.

Отметим, что использование единых для всего спектрального диапазона масштабирующих коэффициентов, рекомендуемых для соответствующих сочетаний метод/базис [15], в целом улучшает согласие предсказываемых частот с экспериментальными, но оставляет это различие на уровне, существенно превышающем погрешность спектроскопического эксперимента.

Анализируя рассчитанные спектры в области ниже 700 см⁻¹, можно отметить лишь их катастрофическое различие, но отдать предпочтение тому или иному варианту расчета на основе экспериментального спектра нельзя вследствие ограниченного спектрального диапазона, в котором он зарегистрирован.



Рис. 2. Экспериментальный ИК спектр 3-АФН (1) и спектр свободной молекулы 3-АФН, рассчитанный различными методами: 2 –MP2/6-311++G**; 3 –CAM-B3LYP/6-311++G**; 4 –LC-wPBE/6-311++g**; 5 – M06-2X/6-311++G**; 6 – B3LYP/cc-pVTZ; 7 – MP2/cc-pVTZ; 8 – M06/cc-pVTZ; 9 – M06/aug-cc-pVTZ

Fig. 2. Experimental IR spectrum of 3-APN (1) and spectrum of 3-APN isolated molecule calculated by different methods: 2 - MP2/6-311++G**; 3 - CAM-B3LYP/6-311++G**; 4 - LC-wPBE/6-311++g**; 5 - M06-2X/6-311++G**; 6 - B3LYP/cc-pVTZ; 7 - MP2/cc-pVTZ; 8 - M06/cc-pVTZ; 9 - M06/aug-cc-pVTZ

	Рассчитанные значения частот (wi, см ⁻¹), интенсивностей (в скобках, км/моль) и приближенное описание колебаний в диапазоне 80-700 см ⁻¹									
1	Table 1. Cal	culated freque	encies (ωi, cn	^{1⁻¹) and band}	intensities (ir	h brackets, kn	n/mol), and a	oproximate d	escription of	f vibrations in range of 80-700 cm ⁻¹
i	Экспер.	MP2/6-311++G**	CAM-B3LYP/ 6-311++G**	LC-wPBE/6- 311++G**	M062X/6-311++G**	B3LYP/cc-pVTZ	MP2/cc-pVTZ	M06/cc-pVTZ	M06/aug-cc-pVTZ	Приближенное описание РПЭ ^а
1		88(1)	91(0)	97(28)	94(0)	89(0)	91(0)	90(0)	84(3)	twistL(C ₇ -C ₈)
2		110(2)	120(2)	119(2)	117(1)	119(2)	108(2)	115(2)	113(5)	$\phi(C_8C_7N_{12}), \phi(C_7C_8N_{10})$
3		157(3)	164(3)	170(21)	166(1)	164(2)	160(2)	160(1)	174(93)	fold(C7-C8)
4		160(4)	173(6)	173(8)	169(5)	169(5)	157(4)	166(6)	164(9)	$\begin{array}{c} \phi(C_6C_8C_{10}), \phi(C_3C_7C_{12}), \\ \mathrm{IPB}(N_{11}, N_{13}) \end{array}$
5		219(2)	232(90)	229(0)	227(8)	226(2)	224(2)	225(3)	221(0)	fold(C ₂ -C ₈)
6		571(155)	221(150)	34(182)	283(259)	325(230)	508(264)	261(215)	133(92)	inv(-NH ₂)
7		367(4)	380(5)	378(5)	378(4)	376(5)	365(3)	374(5)	374(4)	$\phi(CCN_{14}), IPB(C_{10}, C_{12})$
8		346(6)	387(0)	390(0)	384(0)	384(0)	357(17)	385(0)	430(2)	$twistL(C_7-C_{12}, C_8-C_{10}),$
9		358(15)	423(12)	435(3)	421(21)	425(25)	371(108)	438(7)	381(0)	$tors(C_6-N_{14})$
10		429(1)	436(2)	435(3)	432(3)	433(4)	428(3)	430(2)	443(4)	$\phi(C_3C_7C_8), \phi(CCN_{14})$
11		440(18)	483(13)	488(14)	477(13)	474(12)	455(29)	479(15)	475(15)	fold(C ₁₀ - C ₁₂), fold(C ₃ -C ₆)
12	466	466(0)	488(1)	487(1)	483(1)	481(1)	464(0)	483(1)	481(0)	$IPB(C_{12}, C_{10}), \varphi(C_1C_3C_7), \\ \varphi(C_2C_6C_8)$
13	549	539(14)	563(2)	565(2)	554(1)	556(1)	540(12)	563(2)	561(2)	$IPB(C_{12}, C_{10}), \varphi(C_2C_6C_8), \\ \varphi(C_1C_3C_7),$
14]	524(3)	590(2)	599(2)	577(1)	577(2)	557(2)	582(3)	578(2)	$OPB(C_{10})$, bend(Bz)
15	608	614(31)	634(0)	638(1)	625(1)	626(0)	612(0)	633(1)	633(1)	$IPB(C_{10}, C_{12}), \phi(CCN_{14}),$
16	000	609(88)	652(1)	665(0)	638(1)	637(1)	620(6)	641(2)	639(1)	$OPB(C_6, C_7, C_{12}, H_4, H_5)$
17		643(15)	660(0)	664(1)	655(0)	652(0)	643(1)	658(0)	657(0)	$def(Bz), IPB(C_{12})$

Примечание: ^а приближенное описание колебательной моды составлено по данным расчета РПЭ. Первой указана координата с наибольшим вкладом в РПЭ; координаты с вкладом, меньшим ~7%, опущены. Обозначения координат: г, ф-изменения указанных в скобках длин связей или валентных углов, соответственно; def(Bz) – плоская деформация бензольного цикла; bend(Bz)– деформация бензольного цикла с выходом атомов из плоскости; OPB – выход атома или связи, указанных в скобках, из плоскости молекулы; twistL - скручивание вокруг оси, указанной в скобках; fold – складывание молекулы по связи, указанной в скобках; tors – поворот группы вокруг связи в скобках; inv(NH₂) – пирамидальная инверсия аминогруппы

Note: ^a approximate description of vibrational modes by DPE calculation. As the first, the coordinate with maximal contribution in DPE is given; coordinates with contribution of less than 7% is not shown. Description of coordinates: r, φ – change indicated in brackets in bond length and in bond angle, respectively; def(Bz) – planar deformation benzene cycle; bend(Bz) – outof-plane deformation benzene cycle; OPB – output atom or bond, showed in brackets, from plane of molecule; twistL – twisting around of the axes given in brackets; fold – folding along the bond given in brackets; tors – torsion of group around the bond given in brackets; inv(NH₂) – pyramidal inversion of amino group

Таблица 1

Таблица 2

			· · · ·	/		/	// 11			8
i	Экспер.	MP2/ 6-311++G**	CAM- B3LYP/ 6-311++G**	LC-wPBE/ 6-311++G**	M062X/ 6-31++G**	B3LYP/ cc-pVTZ	MP2/ cc-pVTZ	M06/ cc-pVTZ	M06/ aug-cc-pVTZ	Приближенное описание РПЭª
18	722	759(47)	771(31)	786(39)	739(10)	755(19)	730(7)	754(17)	751(15)	bend(Bz), $OPB(H_4, H_5, H_9)$
19		804(1)	815(0)	811(0)	804(0)	810(0)	797(46)	804(0)	802(0)	$\varphi(C_2C_1C_3), r(C_8-C_{10})$
20	798	842(15)	835(29)	854(23)	810(50)	817(32)	804(1)	817(29)	813(28)	bend(Bz)
21		878(1)	919(0)	932(0)	911(0)	904(0)	901(0)	903(0)	906(0)	$OPB(C_2-H_4, C_3-H_5)$
22		982(9)	997(9)	1002(9)	996(9)	986(7)	984(7)	986(6)	983(6)	$r(C_2-C_6), r(C_7-C_{12}), \phi(C_6N_{14}H_{15})$
23		941(1)	1016(0)	1032(0)	1006(0)	998(0)	964(0)	1000(1)	976(1)	$OPB(C_1-H_9, C_2-H_4, C_3-H_5)$
24	1044	1079(5)	1079(14)	1078(19)	1078(10)	1073(8)	1078(4)	1066(10)	1064(12)	$\phi(CN_{14}H), \phi(C_1C_3H_5)$
25		1145(3)	1132(4)	1132(4)	1131(5)	1128(3)	1140(3)	1114(3)	1109(3)	$\phi(CN_{14}H), \phi(CCH_4), def(Bz)$
26	1174	1198(2)	1207(13)	1204(17)	1201(8)	1203(11)	1196(3)	1182(8)	1176(9)	φ(CCH ₉), φ(CCH4)
27		1221(2)	1231(6)	1238(7)	1227(5)	1218(4)	1222(2)	1220(6)	1219(6)	$r(C_8-C_{10}), \phi(CCH_5)$
28		1273(2)	1288(2)	1292(3)	1278(2)	1275(2)	1271(2)	1268(2)	1268(1)	$r(C_7-C_{12}), \phi(CCH_5)$
29	1307	1353(45)	1330(68)	1326(83)	1348(67)	1333(54)	1358(38)	1336(63)	1334(63)	def(Bz), $\varphi(CN_{14}H_{15})$
30	1358	1465(18)	1383(42)	1396(35)	1387(36)	1370(39)	1476(19)	1373(30)	1371(33)	$r(C_6-N_{14}), def(Bz), \phi(CCH_4)$
31		1498(5)	1518(32)	1540(50)	1521(22)	1492(12)	1499(4)	1498(18.)	1496(28)	def(Bz), φ (CCH), φ (CN ₁₄ H ₁₆)
32	1474	1503(68)	1527(61)	1545(42)	1529(74)	1508(63)	1507(68)	1508(52)	1507(50)	def(Bz), φ(CCH)
33		1626(9)	1645(10)	1657(95)	1652(14)	1608(15)	1628(4)	1614(13)	1613(9)	$\varphi(HN_{14}H), IPB(C_1, C_8)$
34	1595	1635(21)	1659(22)	1685(63)	1664(40)	1629(40)	1637(10)	1625(53)	1624(59)	φ(HN ₁₄ H), IPB(C ₂ , C ₃)
35	1631	1673(168)	1682(290)	1712(228)	1690(264)	1664(197)	1668(180)	1654(243)	1651(253)	$\phi(HN_{14}H), r(C_6-N_{14})$
36	2217	2160(0)	2383(42)	2423(40)	2404(37)	2323(34)	2170(1)	2339(38)	2337(41)	$r(C_{10} \equiv N_{11}), r(C_8 - C_{10})$
37	2217	2168(2)	2402(15)	2442(14)	2413(12)	2342(10)	2177(1)	2360(13)	2357(14)	$r(C_{12} \equiv N_{13}), r(C_7 - C_{12})$
38	3018	3204(3)	3195(4)	3225(3)	3204(3)	3173(5)	3211(3)	3165(6)	3162(6)	$r(C_2-H_4), r(C_1-H_9)$
39	3086	3223(4)	3213(4)	3243(3)	3221(4)	3191(7)	3231(3)	3185(7)	3179(9)	$r(C_2-H_4), r(C_1-H_9)$
40		3241(1)	3236(0)	3265(0)	3242(0)	3217(1)	3250(1)	3203(1)	3201(1)	r(C ₃ -H ₅)
41	3368	3586(52)	3623(89)	3664(103)	3626(88)	3584(68)	3584(61)	3584(74)	3583(73)	$r(N_{14}-H_{15}), r(N_{14}-H_{16})$
42	3465	3705(37)	3743(56)	3792(67)	3759(59)	3702(42)	3711(41)	3717(49)	3715(52)	$r(N_{14}-H_{16}), r(N_{14}-H_{15})$

Рассчитанные значения частот (ω_i, см⁻¹), интенсивностей полос (в скобках, км/моль) и приближенное описание колебаний в диапазоне 700-3900 см⁻¹ *Table 2.* Calculated frequencies (ω_i, сm⁻¹) and band intensities (in brackets, km/mol), and approximate description of vibrations in range of 700-3900 см⁻¹

Примечание: ^а - приближенное описание колебательной моды составлено по данным расчета РПЭ. Первой указана координата с наибольшим вкладом в РПЭ; координаты с вкладом, не превышающим ~7%, опущены. Обозначения координат: г, ф-изменения указанных в скобках длин связей или валентных углов, соответственно; def(Bz) – плоская деформация бензольного цикла; bend(Bz) – деформация бензольного цикла с выходом атомов из плоскости; OPB – выход атома или связи, указанных в скобках, из плоскости молекулы; IPB – движение атома или связи, указного в скобках, в плоскости молекулы

Note: ^a - approximate description of vibrational modes by DPE calculation. As the first, the coordinate with maximal contribution in DPE is given; coordinates with contribution of less than 7% is not shown. Description of coordinates: r, φ - change indicated in brackets in bond length and in bond angle, respectively; def(Bz) - planar deformation benzene cycle; bend(Bz) - out-of-plane deformation benzene cycle; OPB - output atom or bond, showed in brackets, from plane of molecule; IPB - moving of atom or bond, showed in brackets, from plane of molecule;

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

ЛИТЕРАТУРА

- Oshima J., Yoshihara T., Tobita S. // Chem. Phys. Letters. 1. 2006. V. 423. P.306-311.
- Anbarasan P.M., Kumar P.S., Vasudevan K., Babu 2. S.M., Aroulmoji V. // Acta Phys. Pol. A. 2011. V. 119. P. 395-404.
- 3. Родионова Г.Н., Боглаенкова Г.В., Михаленко С.А, Соловьева И.И., Лукьянец Е.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 27. № 1. С. 171-172.
- Лукъянец Е.А., Важина В.А., Михаленко С.А., Соловьева Л.И. // Анилино-красочная пром-ть. 1976. Вып. 1. С. 1-4
- 5. Gaussian 09, Revision A.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G. E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98 P. 5648-5652. 6.
- 7. Yanai T., Tew D., Handy N. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. P. 51-57.
- Vydrov O.A., Scuseria G.E., Perdew J.P. // J. Chem. 8. Phys. 2007. V. 126. P. 154109.
- 9 Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215-241.
- 10. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 503-506.
- 11. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.V. // J. Comp. Chem. 1983. V. 4. P. 294.
- 12. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007.
- 13. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. //J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. N 3. P. 1045-1052.
- 14. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft, 1.6 (build 332). http://chemcraftprog.com/index.html.
- 15. http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp.

REFERENCES

- Oshima J., Yoshihara T., Tobita S. // Chem. Phys. Letters. 1. 2006. V. 423. P.306-311.
- Anbarasan P.M., Kumar P.S., Vasudevan K., Babu 2. S.M., Aroulmoji V. // Acta Phys. Pol. A. 2011. V. 119. P. 395-404.
- Rodionova G.N., Boglaenkova G.V., Mikhalenko S.A., 3. Solov'eva I.I., Lukyanets E.A. // Zhurn. Prikl. Spectroskopii. 1976. V. 27. N 1. P. 171-172 (in Russian).
- Lukyanets E.A., Vazhina V.A., Mikhalenko S.A., 4. Solov'eva L.I. // Anilino-krasochnaya promyshl. 1976. N 1. P. 1-4 (in Russian).
- Gaussian 09, Revision A.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, 5. H.B. Schlegel, G. E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. 6.
- Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
- Yanai T., Tew D., Handy N. // Chem. Phys. Lett. 2004. 7. V. 393. P. 51-57.
- Vydrov O.A., Scuseria G.E., Perdew J.P. // J. Chem. 8. Phys. 2007. V. 126. P. 154109.
- Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. 9 P. 215-241.
- 10. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 503-506.
- 11. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.V. // J. Comp. Chem. 1983. V. 4. P. 294.
- 12. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007.
- 13. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. N 3. P. 1045-1052.
- 14. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft, 1.6 (build 332). http://chemcraftprog.com/index.html.
- 15. http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp.

Поступила в редакцию 05.02.2016 Принята к печати 01.03.2016

Дао Тхе Нам, С.Г. Пуховская, Ю.Б. Иванова, А.В. Глазунов, А.С. Семейкин

Дао Тхе Нам, Светлана Геннадьевна Пуховская (⊠) Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация,153460 E-mail: namke@mail.ru, svetlana.puhovskaya@mail.ru (⊠)

Юлия Борисовна Иванова

Лаборатория «Координационная химия макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: jjiv@yandex.ru

Алексей Владимирович Глазунов, Александр Станиславович Семейкин Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация,153460 E-mail: semeikin@isukt.ru

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ ЛИГАНДОВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 5,10,15,20-ТЕТРА(ТРИФТОРМЕТИЛ)ПОРФИНА И 5,10,15,20-ТЕТРА(*ИЗО*-БУТИЛ)ПОРФИНА С АЦЕТАТОМ МЕДИ

Проведены спектрофотометрические исследования основных и комплексообразующих свойств 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(изобутил)порфина в системах ацетонитрил – HClO4 и CH₃COOH – Cu(OAc)₂. Установлено, что при титровании лигандов хлорной кислотой в ацетонитриле происходит последовательное протонирование атомов азота пиррольных колец с образованием моно- и дикатионных форм, электронные спектры поглощения которых могут быть выделены. Определены суммарные константы основности и концентрационные интервалы существования ионизированных форм лигандов в ацетонитриле. Измерены кинетические параметры образования комплексов меди(II). Обсуждено влияние природы заместителей в мезо-положениях порфиринового макроцикла на реакционную способность тетрапиррольных макроциклов.

Ключевые слова: порфирины, основные свойства, протонированные формы, координационные свойства

Dao The Nam, S.G. Pukhovskaya, Yu.B. Ivanova, A.V. Glazunov, A.S. Semeikin

Dao Tkhe Nam, Svetlana G. Puhovskaya (函) Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru (函) Yulia B. Ivanova Laboratory of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Academicheskaya str. 1, Ivanovo, Russia, 153045 E-mail: jjiv@yandex.ru

Alexey V. Glazunov, Aleksander S. Semeikin Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave. 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: semeikin@isukt.ru

INFLUENCE OF LIGANDS BASICITY ON COMPLEXATION KINETICS OF 5,10,15,20-TETRA(TRIFLUOROMETHYL)PORPHYN AND 5,10,15,20-TETRA(*ISO-BUTYL*)PORPHYN WITH COPPER ACETATE

Spectrophotometric studies of base and complexation properties of 5,10,15,20tetra(trifluoromethyl)porphine and 5,10,15,20-tetra(iso-butyl)porphine were carried out in systems acetonitrile – HClO₄ and CH₃COOH – Cu(OAc)₂. It was found that under ligands titration with perchloric acid in acetonitrile the consecutive protonating of nitrogen atoms of pyrrolic rings occurs with formation of mono – and dicationic forms. Electron absorption spectra may be obtained for these cationic forms. Total basicity constants and concentration intervals of existence of ligands ionized forms in acetonitrile were determined. Kinetic parameters of copper(II) complex formation was measured. The influence of nature of meso-position substituents of porphyrin macrocycle on reactivity of tetrapyrrolic macrocycle was dicussed.

Key words: porphyrins, basic properties, protonated forms, coordination properties

ВВЕДЕНИЕ

Тетрапиррольные макрогетероциклы, к числу которых относятся порфирины и металлопорфирины, широко распространены в природе и имеют большое биологическое значение. Исследования уникальных свойств порфиринов могут послужить основой как для решения фундаментальных проблем (механизмы превращения и переноса энергии в процессе фотосинтеза, ферментативного катализа), так и многих практически важных вопросов (получение синтетических переносчиков кислорода, каталитически активных материалов и др.) [1-7]. Многообразие практически значимых свойств порфиринов и их аналогов связано с особенностями их строения [8-11]. Порфирины образуют устойчивые координационные соединения состава 1:1 (металл:лиганд) с большинством металлов (исключение составляют щелочные металлы). Типичные спектры порфиринов и их комплексов характеризуются интенсивным поглощением в области от 400 до 500 нм (полоса Соре), при этом значения молярных коэффициентов поглощения могут достигать до 200000 л/(моль см) [1]. Реакции образования металлопорфиринов, как правило, протекают довольно медленно, на несколько порядков медленнее, чем с другими лигандами [1, 3]. Это, однако, дает возможность контролировать процесс комплексообразования обычными методами химической кинетики, например, спектрофотометрически. Существенно то, что порфирины химически устойчивы в основном состоянии, а также в катионной и анионной форме. Природные порфирины обладают сложным набором заместителей, которые оказывают значительное влияние на все свойства макроцикла. Успешное решение вопросов фундаментальных исследований, а также практического применения соединений данного класса напрямую зависит от оптимизации современных методов синтеза порфиринов и возможности их модификации с целью придания необходимых физико-химических свойств. Введение тех или иных заместителей может как принципиально изменить геометрические параметры молекулы, так и избирательно регулировать необходимые физико-химические свойства [1, 7, 12]. В связи с этим представляется весьма актуальной задача исследования влияния электронных и стерических эффектов заместителей порфиринового макроцикла на координационные, кислотно-основные и спектральные свойства порфиринов.

В настоящей работе представлены результаты спектрофотометрического исследования основных и комплексообразующих свойств *мезо*замещенных производных порфина, содержащих заместители различной природы, а именно 5,10, 15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20тетра(*изо*-бутил)порфина.



I, R = -CF₃, H₂(CF₃)₄P 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфин II, R = -CH₂CH(CH₃)₂, H₂(*i*Bu)₄P 5,10,15,20-тетра(*изо*-бутил)порфин

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные характеристики исследованных порфиринов (табл. 1), как и следовало ожидать, показали, что замена электронодонор-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 4

ных алкильных групп в *мезо*-положениях макроцикла (порфирин **II**) на электроноакцепторные трифторметильные (порфирин **I**) приводит к сдвигу полос поглощения \approx на 6 – 10 нм в коротковолновую область спектра. Гипсохромный сдвиг в электронных спектрах поглощения обусловлен понижением энергии верхних заполненных молекулярных орбиталей из-за меньшей электронной плотности на атомах углерода метиновых групп и согласуется с четырехорбитальной моделью Симпсона – Плэтта – Гоутермана [13].

Изучение реакций комплексообразования порфиринов **I** и **II** с ацетатом меди (1) проводили спектрофотометрическим методом.

 $H_2P + Cu(OAc)_2 \rightarrow CuP + 2AcOH$ (1)

Как и для порфиринов, исследованных ранее [1-3], реакция образования металлокомплексов порфиринов (I) и (II) имела первый кинетический порядок по лиганду. Кинетические параметры реакций образования металлокомплексов порфиринов представлены в табл. 1.

Таблица 1 Кинетические параметры реакции образования медных комплексов порфиринов (I) и (II) в уксусной кислоте Table 1. Kinetic parameters of the Cu-complex formation for porphyrins (I) and (II) in acetic acid

Порфирин	С _{СиАсО2} , моль/л	k ²⁹⁸ эф·10 ⁴	k ²⁹⁸ v·10 ⁴ , л ^{0,5} ·моль ^{-0,5·} с ⁻¹	Еа, кДж/моль	∆Ѕ≠, Дж/моль∙К
Ι	1,81.10-3	1,77±0,05	41,5±2,3	79 ± 2	-34 ± 6
Π	3,62.10-4	$85,8 \pm 0,9$	4511±135	75 ± 1	-7 ± 3

Во всех случаях в спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки, характерные примеры показаны на рис. 1, 2.

В соответствии с механизмом образования металлопорфиринов, предложенным Березиным [1] и подтвержденным последующими исследованиями [3, 5], главными факторами, влияющими на скорость реакции (1), являются: во-первых, перестройка и частичное разрушение координационной сферы сольватокомплекса металла; во-вторых, возникновение координационных связей катиона металла с третичными атомами азота порфирина; втретьих, растяжение и поляризация связей N–H лиганда.

Кроме того, заместители в порфириновом макроцикле, обладая теми или иными электронными эффектами (в нашем случае $\pm I$), определяют распределение π -электронной плотности, а, следовательно, и степень сольватации в основном состоянии, а также приводят к различной кислот-



Рис. 1. Изменения ЭСП в ходе реакции координации порфирина (I) ацетатом меди в уксусной кислоте при 298 К,

(*C*_{порф}=5.20·10⁻⁵ моль/л; *C*_{CuAc2}=1.81·10⁻³ моль/л) Fig. 1. Changes in electronic absorption spectra during the coordination reaction of porphyrin (I) and copper acetate in acetic acid at 298 K (C_{por}=5.20·10⁻⁵ mol/l; C_{CuAc2}=1.81·10⁻³ mol/l)





nation reaction of porphyrin (II) and copper acetate in acetic acid at 298 K ($C_{por} = 1.79 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $C_{CuAc2} = 3.62 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$)

ности связей N-H. Из литературных источников известно [1-3], что введение электроноакцепторных заместителей в мезо- и/или β-положения макроцикла приводит к уменьшению эффективного отрицательного заряда на атомах азота связи N-H. Это, очевидно, облегчает растяжение и деформацию связи в переходном состоянии, с последующим отрывом протонов, и, как следствие, увеличивает скорость реакции комплексообразования. С другой стороны, электроноакцепторные группы в мезо-положениях макроцикла снижают электронную плотность на третичных атомах азота, что не способствует упрочнению связей N → M в переходном состоянии, и тем самым способны уменьшать скорость реакции. Противоположное влияние оказывают электронодонорные заместители: упрочняют N-H связи, увеличивая основность порфиринов, способствуют более эффективному взаимодействию третичных атомов азота с катионом соли. Кинетические параметры реакции образования комплексов меди(II) порфиринов (I) и (II), представленные в табл. 1, показывают, что замена четырех электронодонорных заместителей на электроноакцепторные приводит к уменьшению константы скорости реакции в 100 раз при близких значениях энергии активации. Очевидно, что четыре алкильных заместителя в мезо-положениях макроцикла порфирина (II) значительно увеличивают электронную плотность на третичных атомах азота по сравнению с порфирином (I). Это приводит к возникновению более эффективного взаимодействия с катионом металла в переходном состоянии и, как следствие, к значительному возрастанию скорости процесса комплексообразования. Увеличение энтропии активации на ~ 30 Дж/моль К также способствует протеканию процесса.





Fig. 3. Changes in electronic absorption spectra (a) and curve of spetrophotometric titration ($\lambda = 509$ nm) (6) of compounds (I) with HClO₄ in acetonitrile at 298 K. C_{por} = 3.04 · 10⁻⁵ mol /L; C_{HClO₄} = 0–0.576 mol/L



Рис. 4. Изменение ЭСП (а) и кривая спектрофотометрического титрования (λ=629 нм) (б) соединения (II) в системе АН – HClO₄, (*С*_{порф} = 1,1·10⁻⁴ моль/л; *С*_{HClO₄} = 0 – 2·10⁻⁴ моль/л), T=298 К

Fig. 4. Changes in electronic absorption spectra (a) and curve of spetrophotometric titration ($\lambda = 629$ nm) (6) of compounds (II) with HClO₄ in acetonitrile at 298 K. C_{por} = 1.1 · 10⁻⁴ mol /L; $C_{\text{HClO}_4} = 0 - 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, T=298 K

Полученные данные хорошо согласуются с основными свойствами порфиринов, приведенными ниже. Более сильные основные свойства порфирина (II) в сравнении с порфирином (I) подтверждены спектрофотометрическим титрованием. На рис. 3, 4 приведены электронные спектры поглощения и кривые титрования соединений (I) и (II) в системе ацетонитрил – хлорная кислота. Полученные данные показывают, что в обоих случаях с увеличением концентрации хлорной кислоты в ЭСП наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовал свой набор изобестических точек, что свидетельствует о двухстадийном процессе протонирования. Параметры электронных спектров поглощения порфиринов и их протонированных форм для (I) и (II) приведены в табл. 2. Определение точек перегиба на кривых титрования дало возможность вычленить области концентраций титранта, при которых возможно существование моно- и дипротонированных форм порфиринов (I) и (II). Индивидуальные спектры моно- и дипротонированных форм порфирина (I) при концентрациях титранта, соответствующих точкам перегиба, приведены на рис. 5.

Таблица 2

ЭСП 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(*изо*-бутил)порфина, их медных комплексов в CH₃COOH и протонированных форм в ацетонитриле

Table 2. UV-vis spectra 5,10,15,20- tetrakis(trifluoromethyl)porphine and 5,10,15,20-tetrakis(iso-buthyl)porphine and their copper complexes in CH₃COOH and protonated form in acetonitrile

F							
Порфирин	Cope	$\lambda_4(lg\epsilon)$	λ ₃ (lgε)	$\lambda_2(lg\epsilon)$	$\lambda_1(lg\epsilon)$		
	400	509	544	591	647 (4 11)		
H2(CF 3)4P	(5,23)	(4,14)	(4, 13)	(3,84)	047 (4,11)		
$H_{1}(CE_{1}), D^{2+}$	417		570		614 (4 12)		
H 4(CF 3)4 P ⁻¹	(5,55)		(4,22)		014 (4,15)		
Cu(CEa)/D	405		550		500 (4.42)		
	(5,37)		(4,00)		390 (4,43)		
IL (Dy).D	410	517	550	597	655 (2.72)		
П2(<i>l</i> DU)4Р	(5,04)	(4,02)	(3,88)	(3,57)	033 (3,72)		
$H_{1}(D_{11}) \cdot D^{2+}$	418		583		629 (4,03)		
П4(<i>I</i> DU)4Г	(5,04)		(3,76)				
Cu(iDu),D	414		544		602 (2.81) ==		
	(5,41)		(4,06)		002 (3,81) III.		



 Рис. 5. ЭСП 1-своюдного лиганда (1); 2- моно- и 3-дипротонированных форм
 Fig. 5. Electronic absorption spectra of 1-free ligand (I); 2- monoand 3-di-protonated forms

Ступенчатый характер кривой спектрофотометрического титрования в случае соединения (I) (рис. 3) свидетельствует о присоединении двух протонов к атомам азота координационного центра лиганда (ур-е 2). В случае соединения (II) (рис. 4), при наличии двух семейств изосбестических точек в ЭСП, кривая титрования оказалась гладкой и монотонной, что характерно для процессов с близкими значениями ступенчатых констант протонирования [14]:

$$H_2P + 2H^+ \xrightarrow{K_b} H_4P^{2+}, \qquad (2)$$

где: H_2P и H_4P^{2+} – свободное основание и дважды протонированные формы порфиринов (I) и (II), соответственно, K_b – константа основности.

По уравнению (3) были вычислены суммарные константы основности по двум ступеням протонирования, их значения для соединений (**I**) и (**II**) в системе ацетонитрил – HClO₄ при 298К составили, соответственно, $\lg K_b = 3,58$ и $\lg K_b = 9,04$.

$$\lg K_b = \lg Ind - n \cdot \lg c_{\rm HClO4}, \tag{3}$$

здесь *Ind* –индикаторное отношение $[H_4P^{2+}]/[H_2P]$ для порфирина (**I**) или (**II**), вычисленное как $lg((A_{T}-A_{min})/(A_{max}-A_{T}))$ или $lg((A_{max}-A_{T})/(A_{T}-A_{min}))$, где A_{T} , A_{max} , A_{min} –текущее, максимальное и минимальное значения оптических плотностей растворов порфиринов, соответственно, C_{HClO_4} - аналитическое значение концентрации HClO₄ в растворе, моль/л, n=2 количество присоединившихся протонов.

Более сильные основные свойства порфирина (**II**) в сравнении с порфирином (**I**) подтверждаются высоким значением константы основности K_b (~ на 5 порядков), что и определяется влиянием природы заместителя. По данным компьютерного моделирования оба порфирина имеют близкую к плоской структуру макроцикла (с небольшим рифлением).

Исследование процессов образования протонированных форм порфиринов в растворах ацетонитрила в присутствии хлорной кислоты показывает, что наличие электроноакцепторных CF₃- и электронодонорных -СН₂СН(СН₃)₂ групп в мезоположениях макроцикла, в отсутствии фактора искажения плоскостного строения молекулы, в значительной мере влияет на распределение электронной плотности атомов азота макроцикла, и, как следствие, на координирующую способность лигандов. Полученные характеристики координирующих и основных свойств 5,10,15,20-тетра-(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(изобутил)порфина существенно отличаются (например, изменение ~в 100 раз константы скорости реакций комплексообразования и на 5 порядков для суммарной константы основности), что конкретизирует прогнозируемые свойства порфиринов и способствует достаточно точному использованию дизайна порфириновой молекулы для получения соединений с требуемыми свойствами.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе порфирины: 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфин (порфирин I) и 5,10,15,20-тетра(*изо*-бутил)порфин (порфирин II) синтезировали по известным методикам [15,16].

Порфирин I очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента бинарный растворитель 10:1 (гексан:бензол). Соединение перекристаллизовывали из смеси дихлорметан - метанол. Элементный анализ: вычислено для $C_{24}H_{10}N_4F_{12}$: С, 49.50; Н, 1,73; N, 9.62. Найдено: С, 49,53; Н, 1,64; N, 9,33. Спектральные характеристики порфирина I соответствовали литературным данным [15]. ¹Н ЯМР δ (м.д.): 9,60 (s, 8 H), -2,08 (s, 2H, NH); ЭСП (CH₂Cl₂), λ_{max} , нм (lg ϵ): 403 (5,08), 510 (3,97), 545 (3,97), 593 (3,67), 649 (4,00) (растворитель CH₂Cl₂).

Очистку порфирина II проводили с помощью колоночной хроматографии на Al₂O₃ (III степени активности по Брокману), используя в качестве элюента хлороформ с последующей перекристаллизацией из смеси хлороформ - метанол. Во избежание протекания побочных реакций в процессе синтеза использовались растворители высокой степени очистки (фирма «Aldrich») (содержание воды не более 0.01%). Элементный анализ: вычислено для C₃₆H₄₆N₄: C 80,86, H 8,67, N 10,48; найдено: С 80,64, Н 8,50, N 10,59. Спектральные характеристики порфирина II соответствовали литературным данным [16]. ¹Н ЯМР б(м.д.): -2,65 (br, s, 2H, NH), 1,19 (d, 24H, CH₃), 2,62-2,81 (m, 4H, CH), 4,86 (d, 8H, CH₂), 9,45 (s, 8H, β-H). ЭСΠ (CH₂Cl₂), λ_{max}, HM (lg ε): 417 (5,65), 519 (4,15), 553 (4,04), 598 (3,7), 658 (3,95) (растворитель CH₂Cl₂).

Ацетат меди марки «ч.д.а.» очищали перекристаллизацией из водной уксусной кислоты и обезвоживали при 380 – 390К согласно [17].

Уксусную кислоту марки «х.ч.» обезвоживали методом вымораживания и перегоняли с дефлегматором [18]. Содержание воды в растворителе определяли титрованием по методу Фишера (содержание воды 0,03 %).

Бензол, гексан, дихлорметан, хлороформ высокой степени очистки (фирма «Aldrich») (сод. воды не более 0,01%) были использованы в качестве растворителей.¹Н ЯМР - спектры растворов соединений (I) и (II) регистрировали на спектрометре «Bruker-500» с рабочей частотой 500 МГц в CDCl₃ (внутренний стандарт –тетраметилсилан).

ЭСП растворов порфиринов записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в термостатируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 293 до 308 К. Колебание температуры в ходе опыта не превышало ±0,1 К. Первый кинетический порядок реакции образования металлопорфиринов подтверждали прямолинейностью зависимостей в координатах lg $(c_{H_2P}^0/c_{H_2P}) - t(c_{H_2P}^0$ и c_{H_2P} – начальная и текущая концентрации порфирина). Концентрацию порфиринов в ходе эксперимента контролировали по изменению оптической плотности раствора. Прямолинейность зависимости оптической плотности растворов порфиринов от концентрации подтверждена в ранее проведенных экспериментах [1,3,19].

Кинетические опыты проводили в условиях ~ 50-кратного избытка соли Cu(OAc)₂ по отношению к порфирину, что позволило рассчитать эффективные константы скорости ($k_{3\phi}$) реакции (1) по уравнению (2).

$$k_{\mathrm{b}\phi} = (1/t) \ln[(A_{\mathrm{o}} - A_{\infty})/(A - A_{\infty})] \qquad (4)$$

Здесь A_0 , A, A_{∞} – оптические плотности раствора порфирина в начальный момент, в момент времени t и по окончании реакции, соответственно. Измерение оптической плотности растворов проводили для каждого порфирина на двух длинах волн, соответствующих максимумам поглощения лиганда и Си-комплекса. При этом среднеквадратичная ошибка в определении $k_{эф}$ не превышала 3%

Константы скорости *n*+1 порядка рассчитывали по уравнению (5).

$$k_{n+1} = k_{\Im \phi} / c^n_{Cu(OAc)_2}$$
(5)

где *п*-порядок реакции (2) по ацетату меди, который равен 0,5 в уксусной кислоте [19].

Энергию активации (Еа) для изученного температурного диапазона рассчитывали по уравнению Аррениуса:

Ea = 19,1·[(T_1 · T_2)/(T_2 – T_1)] lg(k₂/k₁), (6) где k₂, k₁ –эффективные константы скорости реакции, при T₂ и T₁, соответственно, а энтропию процесса образования переходного состояния ($\Delta S \neq$) по уравнению:

$$\Delta S \neq = 19, 1 \cdot lgkv + Ea/T - 253.$$
 (7)

Спектрофотометрическое титрование исследуемых порфиринов хлорной кислотой в ацетонитриле проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Методики проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных соответствовали представленным в работе [20, 21]. Погрешность в определении констант основности составляла не более 3 - 5%. При титровании в качестве растворителя использовался диполярный апротонный растворитель ацетонитрил высокой степени очистки (содержание воды менее чем 0,03 %), в котором исходные объекты находились в молекулярной форме, что подтверждается исходными спектрами порфиринов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука. 1978. 280 с.
- Порфирины: структура, свойства, синтез / Под. ред. К.А. Аскарова, Б.Д. Березина, Р.П. Евстигнеевой. М.: Наука. 1985. 333 с.
- 3. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука. 1988. 160 с.
- Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / под ред. К.А. Аскарова, Б.Д. Березина, Е.В. Быстрицкой. М.: Наука. 1987. 384 с.
- The Porphyrin Handbook / Eds. K.M. Kadish, K.M.Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 2000. V. 3. 47 p. DOI: 10.1021/ja004708p.
- The Porphyrin Handbook / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 2000. V. 6. 280 p. DOI: 10.1021/ja004708p.
- 7. Голубчиков О. А., Пуховская С. Г., Кувшинова Е.М. // Усп. химии. 2005. Т. 74. № 3. С. 263.
- Вашурин А. С., Пуховская С. Г., Воронина А. А., Семейкин А. С., Голубчиков О. А. // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5. № 1. С. 72.
- Senge M.O. // Chem. Commun. 2006. P. 243–256. DOI: 10.1039/b511389j.
- Medforth C.J., Muzzi C.M., Smith K.M., Abraham R.J., Hobbs J.D., Shelnutt J.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. N 16. P. 1843. DOI: 10.1039/ C39940001843.
- Retsek J.L., Medforth C.J., Nurco D.J., Gentemann S., Chirvony V.S., Smith K.M., Holten D. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. N 27. P. 6396. DOI: 10.1021/jp004556k.
- Пуховская С.Г, Гусева Л.Ж., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 205.
- Gouterman M. // J. Mol. Spectrosc. 1961. V. 6. N 1. P. 138.
- Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия. 1986. 200 с.
- Goll J.G., Moore K.T., Ghosh A., Therien M.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 35. P. 8344. DOI: 10.1021/ ja9610904.
- Rocha Gonsalves A.M.d'A., Varejao J.M.T.B., Pereira M.M.J. // Heterocyclic Chem. 1991. V. 28. N 3. P. 635. DOI: 10.1002/jhet.5570280317.
- 17. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Химия. 1974. 407 с.
- Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Гупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1958. С. 518
- 19. Агеева Т.А., Пономарева Е.Л., Голубчиков О.А., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 1987. Т. 13. № 7. С. 886.
- 20. Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 8. С. 1380.
- 21. Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2008. Т. 78. № 4. С. 691.

REFERENCES

- 1. **Berezin B.D.** Coordination compounds of porphyrines and phtalozianines M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
- Porphyrines: structure, properties, synthesis / Ed. K.A. Askarov, B.D. Berezin, R.P. Evstigneeva. M.: Nauka. 1985. 333 p. (in Russian).
- 3. Berezin B.D., Enikolopyan N.S. Metal porphyrines. M.: Nauka. 1988. 160 p. (in Russian).
- Porphyrines: spectroscopy, electrochemistry, applicatiom / Ed. by K.A. Askarov, B.D. Berezin, E.V. Bystritskaya M.: Nauka. 1987. 384 c. (in Russian).
- The Porphyrin Handbook / Eds. K.M. Kadish, K.M.Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 2000. V. 3. 47 p. DOI: 10.1021/ja004708p.
- The Porphyrin Handbook / Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 2000. V. 6. 280 p. DOI: 10.1021/ja004708p.
- Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. N 3. P. 249. DOI:10.1070/ RC2005v074n03ABEH000925.
- Vashurin A.S., Pukhovskaya S.G., Voronina A.A., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. N 1. P. 72. DOI: 10.6060/mhc2012.111251v.
- Senge M.O. // Chem. Commun. 2006. P. 243–256. DOI: 10.1039/b511389j.
- Medforth C.J., Muzzi C.M., Smith K.M., Abraham R.J., Hobbs J.D., Shelnutt J.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. N 16. P. 1843. DOI: 10.1039/C39940001843.
- Retsek J.L., Medforth C.J., Nurco D.J., Gentemann S., Chirvony V.S., Smith K.M., Holten D. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. N 27. P.6396. DOI: 10.1021/jp004556k.
- Pukhovskaya S.G., Guseva L.Zh., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Kinetics and Catalysis. 2007. V. 48. N 2. P. 190. DOI:10.1134/S0023158407020024.
- 13. Gouterman M. // J. Mol. Spectrosc. 1961. V. 6. N 1. P. 138.
- 14. Bernshtein I.Ya., Kaminskiy Yu.L. Spectrphometric analysis in organic chemistry. L.: Khimiya. 1986. 200 p. (in Russian).
- Goll J.G., Moore K.T., Ghosh A., Therien M.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 35. P. 8344. DOI: 10.1021/ ja9610904.
- Rocha Gonsalves A.M.d'A., Varejao J.M.T.B., Pereira M.M.J. // Heterocyclic Chem. 1991. V. 28. N 3. P. 635. DOI: 10.1002/jhet.5570280317.
- 17. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Pure chemical reagents. M.: Khimiya. 1974. 407 c. (in Russian).
- Vayisberg A., Prockauer E., Riddik J., Gups E. Organic solvents. Physical properties and purification methods. M.: Izd-vo inostr. Lileratury. 1958. P. 518 (in Russian).
- Ageeva T.A., Ponomareva E.L., Golubchikov O.A., Berezin B.D. // Koord. Khim. 1987. V. 13. N 7. P. 886 (in Russian).
- Ivanova Yu.B., Sheiynin V.B., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. N 8. P. 1458. DOI: 10.1134/S1070363207080270.
- Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I., Mamardashvili N.Zh.
 // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. N 4. P. 673. DOI: 10.1134/ S1070363208040269

Поступила в редакцию 08.02.2016 Принята к печати 16.03.2016

А.Н. Прусов, С.М. Прусова, А.Г. Захаров, М.Я. Иоелович

Александр Николаевич Прусов (🖾), Светлана Михайловна Прусова, Анатолий Георгиевич Захаров Лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер-жидкость», Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E:mail: anp@isc-ras.ru (🖾), agz@isc-ras.ru, psm@isc-ras.ru

Михаил Иоелович (🖾) Химический отдел, компания Designer Energy HaRav Mimon, 24 -15, Bat-Yam 59626, Israel E:mail: bd895892@zahav.net.il (🖾)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЫСОКООЧИЩЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БИНАРНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ: ВОДА/ДМСО И ВОДА/ЭТАНОЛ

Методами калориметрии и эффузии изучено взаимодействие образцов целлюлозы с диметилсульфоксидом, этанолом и водно-органическими жидкостями на их основе в зависимости от содержания органического компонента. Проведен анализ зависимости энтальпии взаимодействия целлюлозы с индивидуальными и смешанными жидкостями, сорбции жидкости от содержания аморфных областей в полимере и состава смешанной жидкости. Определена удельная теплота сорбции воды, ДМСО и этанола различными образцами целлюлозы и предложено уравнение для оценки энтальпии взаимодействия различных видов целлюлозы с жидкостью и ее максимальной сорбции.

Ключевые слова: целлюлоза, структура, сорбция, энтальпия взаимодействия, вода, ДМСО, этанол

A.N. Prusov, S.M. Prusova, A.G. Zakharov, M. Ioelovich

Alexander N. Prusov (🖾), Svetlana M. Prusova, Anatoly G. Zakharov Laboratory "Physical Chemistry of Heterogeneous Polymer-Liquid Systems", Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E:mail: anp@isc-ras.ru (🖾), agz@isc-ras.ru

Michael Ioilovich (⊠) Department of Chemistry, Designer Energy Company HaRav Mimon, 24 -15, Bat-Yam 59626, Israel E:mail: bd895892@zahav.net.il (⊠)

INTERACTION OF HIGH-PURITY CELLULOSE WITH BINARY FLUIDS: WATER / DMSO AND WATER / ETHANOL

Interaction of cellulose samples with dimethylsulfoxide, ethanol and water and organic liquids on their basis was studied with the methods of calorimetry and effusion depending on the content of the organic component. The dependence of the enthalpy of the interaction of the cellulose with individual and mixed liquids was analyzed. The same dependence was analyzed for liquid sorption as a function of liquid content in the amorphous regions of the polymer and the composition of the mixed liquor. The specific heat of adsorption of water, DMSO and ethanol with various cellulose samples was determined. The equation was proposed for estimating the enthalpy of the interaction of different types of cellulose with a liquid and its maximum sorption.

Key words: cellulose, structure, sorption, interaction enthalpy, water, DMSO, ethanol

Целлюлоза в волокнистой и порошковой форме широко используется при получении разнообразных инновационных материалов, в том числе в качестве матриц для наноструктурированных композитов, состоящих как из органических, так и минеральных компонентов. При этом целлюлозе необходимо придать определенные свойства в зависимости от назначения. Поэтому важно прогнозировать физико-химические свойства целлюлозы в процессе ее получения, при воздействии на полимер разного рода факторов (химических, термических, механических), вызывающих изменения аморфно-кристаллического состояния целлюлозы и ее свойств, таких как поверхностные, химические, физические.

Одним из важнейших свойств целлюлозы является сорбция жидкостей, сопровождающаяся выделением энергии. Сорбционные свойства, а также набухание, пластификация, растворение целлюлозы зависят от ее морфологической и надмолекулярной структуры, свойств жидкой среды [1-3].

В ряде работ [4-10] сорбционным методом изучена взаимосвязь между содержанием некристаллических областей целлюлозы и их доступностью для воды, спиртов, муравьиной кислоты и других веществ. Аморфные области целлюлозы практически полностью доступны воде, следовательно, степень относительной доступности можно принять за единицу. Доступность целлюлозы для других жидкостей зависит от их природы. Например, для метанола она составляет 0,77, а для муравьиной кислоты 0,80 [5, 10]. Сорбционная способность и доступность целлюлозы обеспечивают ей реакционную способность при гидролизе, алкализации и этерификации. В работе [11] установлено, что если экзотермический тепловой эффект взаимодействия хлопковой целлюлозы с полярной жидкостью превышает 30 кДж/кг сухого образца, то такое взаимодействие происходит вследствие проникновения молекул жидкости в аморфные области полимера. При затруднительном проникновении молекул жидкости в аморфные области тепловой эффект меньше указанного. Если же тепловой эффект превышает 100 кДж/кг сухого образца, то наряду с абсорбцией в аморфных областях, возможно проникновение молекул полярной жидкости в кристаллиты, что сопровождается частичной декристаллизацией целлюлозы.

Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных взаимодействию целлюлозы с индивидуальными полярными жидкостями, взаимодействия этого природного полисахарида с бинарными жидкостями изучены слабо. Целью данной работы является определение сорбции и тепловых эффектов взаимодействия целлюлозы с водно-органическими жидкостями на основе диметилсульфоксида, этанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы волокнистой целлюлозы получены из технической хлопковой, льняной и древесной целлюлозосодержащей массы по способу [12]. Механическая обработка древесной (ЦД) и льняной (ЦЛ) целлюлозы проведена в двухшнековом экструдере.

Хлопковая (МКХ), древесная (МКД), льняная (МКЛ) микрокристаллическая целлюлоза получена в результате гидролиза целлюлозы до предельной СП в кипящем водном 2,5 М растворе соляной кислоты.

Микрокристаллическая целлюлоза МКД_м, МКЛ_м, получена последовательной механической и химической обработкой древесной и соответственно льняной целлюлозы. Используемые диметилсульфоксид (ДМСО) марки «х.ч.» и абсолютный этанол содержали не более 0,05% воды.

Величина максимальной сорбции жидкости целлюлозой определена калориметрически [12] и эффузионным методом Кнудсена [13]. Калориметрические измерения проведены при 298 К. Тепловой эффект рассчитан по среднему значению результатов 4-6 опытов, выполненных с погрешностью не превышающей 1,5%. Степень кристалличности (Х), содержание аморфных областей (Y) и кристаллографические параметры целлюлозы определены методом рентгенографии с использованием дифрактометра ДРОН-3 (СиК_а излучение, монохроматизированное двойным фильтром Росса). Съемка проведена по схеме «на просвет» [14]. Погрешность определения степени кристалличности целлюлозы составляет $\pm 2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены рентгенографические характеристики исследуемых образцов целлюлозы с содержанием кристаллической фазы от 61 до 77%, аморфной – от 23 до 39%.

Рис. 1 и 2 иллюстрируют изменение энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой, ДМСО и изменение равновесной сорбции (S_m) жидкости от содержания аморфных областей в целлюлозе. Видно, что зависимости носят прямолинейный характер, как для воды, так и для ДМСО. Однако, при одной и той же X, энтальпия взаимодействия целлюлозы с ДМСО и его равновесная сорбция (прямая 2, рис. 1 и 2).

Величина предельной сорбционной емкости полностью аморфной целлюлозы, определен-

Table 1. Str	ructura	l charac	teristics	of the o	cellulo	se sampl	les	
Параметр	ЦД	МКД	МКДм	ЦЛ	МКЛ	МКЛ _м	ЦX	МКХ
X (%)	61	70	68	65	75	74	67	77
Y (%)	39	30	32	35	25	26	33	23
<i>a</i> (nm)	0,82	0,81	0,82	0,82	0,81	0,81	0,81	0,81
<i>b</i> (nm)	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79
ү (град)	95,4	95,1	95,2	95,4	95,2	95,1	95,2	95,2
$d (\Gamma/cM^3)$	1,61	1,63	1,62	1,61	1,63	1,63	1,62	1,63

Таблица 1 Структурные характеристики образцов целлюлозы *Table 1*. Structural characteristics of the cellulose samples

Примечание: * a, b, γ - параметры элементарной кристаллической ячейки; d-удельная масса кристаллитов Note: * a, b, γ - parameters of the unit cell of the crystal; d - the specific gravity of the crystallites



Рис. 1. Зависимость энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой (1) и ДМСО (2) от степени кристалличности полимера Fig. 1. The dependence of the enthalpy of interaction between cellulose and water (1) and DMSO (2) on the degree of polymer crystallinity



Рис. 2. Зависимость сорбции воды (1) и ДМСО (2) целлюлозой от ее степени кристалличности Fig. 2. The dependence of the sorption of water (1) and DMSO (2) with cellulose on its crystallinity degree

ная экстраполяцией линейных зависимостей $S_m = f(X)$ до пересечения с ординатой, составляет 0,50±0,01 и 0,72±0,01 кг/кг сухой целлю-МКХ лозы для воды и ДМСО соответственно.

> Исходя из этих величин, количество молей воды и ДМСО, связанное молем глюкозидных звеньев целлюлозы, составляет соответственно 4,5±0,08 и 1,5±0,03. С учетом того, что элементарное звено целлюлозы содержит пять полярных

групп (три -ОН и две -О- группы) на одну - приходится втрое больше молекул воды по сравнению с ДМСО. Исходя из молярного объема воды (18 см³/г) и ДМСО (71,2 см³/г), их объемное содержание в моле глюкозидных звеньев аморфной целлюлозы составляет соответственно 81 и 107 см³. Очевидно, это одна из причин того, что величина набухания целлюлозы в ДМСО больше, чем в воде [15].

Энтальпия взаимодействия моля элементарных звеньев полностью аморфной целлюлозы с водой и ДМСО, определенная экстраполяцией прямой $\Delta H = f(X)$ до пересечения с ординатой, составляет -26,3 и – 38,9 кДж/моль соответственно. Следует отметить удовлетворительную корреляцию полученного результата с имеющимися литературными данными [12], согласно которым величина энтальпии взаимодействия аморфной целлюлозы и декстрана с водой составляет -27,1 кДж/моль и -26,8 кДж/моль соответственно. Сравнительно большее значение энтальпии взаимодействия моля элементарных звеньев аморфной [12] целлюлозы с ДМСО обусловлено образованием более сильных водородных связей, так как семиполярная связь между серой и кислородом в молекуле диметилсульфоксида придает ей сильные электронодонорные свойства. Это согласуется с тем, что параметр Флори системы декстран-ДМСО на порядок больше, чем системы декстран – вода [16].

Как показали результаты исследования, энтальпия взаимодействия целлюлозы с жидкостью вода – ДМСО и ее равновесная сорбция зависят от содержания органического компонента. При этом зависимости носят экстремальный характер. Как видно на рис. 3 и 4, добавление в воду небольших количеств ДМСО сопровождается уменьшением энтальпии взаимодействия целлюлозы с жидкостью и ее сорбции. Ниспадающая ветвь обусловлена ослаблением взаимодействия целлюлозы с жидкостью, что связано с образованием гетеромолекулярных ассоциатов вода – ДМСО. Вероятность этого подтверждается высокой парциальной энтальпией испарения [17, 18]. Судя по полученным данным, максимальная энергия взаимодействия воды и диметилсульфоксида достигается при содержании органического компонента около 0,33 м.д.,

что соответствует стехиометрическому комплексу H₂O – ДМСО – H₂O. Следует отметить, что в системе вода – ДМСО – целлюлоза в этой же области изменения соотношения компонентов жидкости наблюдается уменьшение энергии ее десорбции [17, 18]. По мере увеличения содержания ДМСО происходит разрушение нестабильных гетероассоциатов, и энергия взаимодействия жидкости с полимером возрастает, главным образом, за счет влияния органической составляющей.



Рис. 3. Зависимость энтальпии взаимодействия образцов ЦД (1) и МКД (2) с водно-органической жидкостью от м.д. ДМСО Fig. 3. The dependence of the enthalpy of interaction CD samples (1) and MCCD (2) with an aqueous-organic liquid on DMSO m.d.



Рис. 4. Зависимость сорбции водно-органической жидкости образцами ЦД (1) и МКД (2) от м.д. ДМСО Fig. 4. The dependence of aqueous-organic liquid sorption with samples of CD (1) and MCCD (2) on DMSO m.d.

В случае этанола наблюдается иная картина. На рис. 5 и 6 приведены зависимости энтальпии взаимодействия целлюлозы с водно-органической жидкостью и ее равновесная сорбция в зависимости от м.д. этанола. Видно, что при небольших добавках органического компонента в воду, и по мере увеличения его содержания в воде, энтальпия взаимодействия целлюлозы с жидкостью достаточно резко снижается. Этанол обладает слабым сродством к целлюлозе и образует с ней слабые межмолекулярные связи. Однако этанол образует сильные водородные связи с водой. В присутствии этанола водородные связи между водой и целлюлозой ослабевают и разрушаются по мере увеличения его содержания. При этом энтальпия взаимодействия этанола с целлюлозой ниже 30 кДж/кг. Это говорит о том, что этанол взаимодействует с целлюлозой лишь за счет капиллярного всасывания, не проникая в аморфные области образца. И тот факт, что совпадают величины сорбции спирта волокнистой и микрокристаллической древесных целлюлоз, как видно на рис. 6, подтверждает данное предположение. В случае содержания этанола в воде выше 0,8 м.д., как энтальпия взаимодействия, так и максимальная величина сорбции практически не зависят от содержания аморфных областей в целлюлозе.



Рис. 5. Зависимость энтальпии взаимодействия ЦД (1) и МКД (2) с водно-органической жидкостью от м.д. этанола Fig. 5. The dependence of the enthalpy of the interaction of CD (1) and MCCD (2) with an aqueous-organic liquid on ethanol m.d.



Рис. 6. Зависимость сорбции водно-органической жидкости образцами ЦД (1) и МКД (2) от м.д. этанола

Fig. 6. The dependence of the sorption of water and organic liquid with samples of CD (1) and MCCD (2) on ethanol m.d.

Для компонентов исследуемых смешанных жидкостей – воды, ДМСО и этанола рассчитана удельная теплота сорбции. Ее величина составляет в среднем 333 ± 3 кДж/кг сорбированной жидкости. Эта характеристика для высокоочищенной целлюлозы не зависит от вида целлюлозного материала, используемого для ее получения и жидкости, является величиной постоянной и характеризует отношение энтальпии взаимодействия к величине сорбции жидкости. Это позволяет оценивать энтальпию взаимодействия образцов целлюлозы с жидкостью (ΔH) или величину максимальной сорбции (S_m), используя уравнение:

 $\Delta H = -\mathbf{q} \cdot S_m$ или $S_m = -\Delta H/\mathbf{q}$

Как видно из примера, приведенного в табл. 2, расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Таблица 2

Экспериментальная (ΔH_3) и расчетная (ΔH_p) энтальпия взаимодействия целлюлозы с ДМСО *Table 2.* Experimental (ΔH_e) and calculated (ΔH_r) enthalpy of interaction of cellulose with DMSO

Целлюлоза	S_m (кг/кг)	$-\Delta H_{\mathfrak{I}} \left(\kappa \mathfrak{Д} \mathfrak{K} / \kappa \Gamma \right)$	- $\Delta H_{\rm p}$ (кДж/кг)
ЦД	0,29	94	96
МКД	0,22	72	73
МКД _м	0,23	77	76
ЦЛ	0,25	84	83
МКЛ	0,18	60	60
МКЛ _м	0,19	62	63
ЦX	0,24	79	80
МКХ	0,16	55	53

выводы

Показано, что энтальпия взаимодействия целлюлозы с водно-органическими жидкостями вода – ДМСО, вода – этанол, а также величина сорбции зависят от межмолекулярного взаимодействия между компонентами жидкой фазы, с одной стороны, и их взаимодействием с целлюлозой, с другой стороны.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Ханин В.А., Козлов И.Л. // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 3. С. 500-504.
- Гайворонский А.В., Нагродский Р.А., Талмуд С.Л., Цигельман М.Д., Пожиткова Е.И., Добрынин Н.А. // ЖПХ. 1975. Т. 48. N 3. С. 602-605.
- Прусов А.Н., Прусова С.М., Голубев А.Е., Иванова О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 143-147.
- Ioelovich M., Leykin A. // BioResources. 2011. V. 6 (1). P. 178-195.
- Jeffries R., Jones D. M., Roberts J. G., Selby K., Simmens S.C., Warwicker J.O. // Cellulose Chem. Technol. 1969. V. 3. P. 255-274.
- Schleicher H., Kunze J., Lang H. // Wood Chem. 1991. V. 2. P. 38-41.

Энтальпия взаимодействия целлюлозы с водно-органической жидкостью на основе ДМСО и ее сорбция имеет ярко выраженную экстремальную зависимость от м.д. органического компонента, проходя через минимум около 0,33 м.д. Ниспадающая ветвь обусловлена ослаблением взаимодействия целлюлозы с жидкостью, что связано с образованием гетеромолекулярных ассоциатов вода – ДМСО. Максимальная энергия межмолекулярного взаимодействия достигается при содержании органического компонента около 0,33 м.д., что соответствует стехиометрическому комплексу H₂O – ДМСО – H₂O. По мере увеличения содержания ДМСО происходит разрушение комплексов, и энергия взаимодействия жидкости с целлюлозой возрастает.

Увеличение содержания этанола в воде характеризуется снижением энтальпии взаимодействия целлюлозы с жидкостью и ее сорбции. При содержании спирта более 0,8 м.д. эти показатели практически не зависят от содержания аморфных областей в целлюлозе, т.е. жидкость заполняет лишь капилляры и микротрещины.

Установлено, что удельная теплота сорбции высокоочищенной целлюлозы $q = -\Delta H/S_m$ для всех исследованных компонентов жидких сред не зависит от типа целлюлозного материала, используемого для ее получения и жидкости, является величиной постоянной, составляющей, в среднем, $q = 333\pm3$ кДж/кг сорбированной жидкости. Это позволяет оценивать величину сорбции или энтальпию взаимодействия образцов целлюлозы с жидкостью, имея экспериментальные данные для одного из параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-03-00383).

REFERENCES

- Novoselov N.P., Sashina E.S., Khanin V.A., Kozlov I.L. // Zhurn. Prikl. Khim. 1999. V. 72. N 3. P. 500-504 (in Russian).
- Gaiyvoronskiy A.V., Nagrodskiy R.A., Talmud S.L. Tsigelman M.D., Pozhitkova E.I., Dobrynin N.A. // Zhurn. Prikl. Khim. 1975. V. 48. N 3. P. 602-605 (in Russian).
- Prusov A.N., Prusova S.M., Golubev A.E., Ivanova O.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 143-147(in Russian).
- Ioelovich M., Leykin A. // BioResources. 2011. V. 6 (1). P. 178-195.
- Jeffries R., Jones D. M., Roberts J. G., Selby K., Simmens S.C., Warwicker J.O. // Cellulose Chem. Technol. 1969. V. 3. P. 255-274.

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 4

- Inglesby M.K., Zeronian S.H. // Cellulose. 1996. V. 3. P. 165-181.
- Bertran M.S., Dale B.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 4241-4253.
- Pönni R., Vuorinen T. // BioResources. 2012. V. 7(4). P. 6077-6108.
- Ioelovich M., Leykin A. // Cellulose Chem. Technol. 2009. V. 43(9-10). P. 379-385.
- 11. Ioelovich M. // SITA. 2011. V. 13(1). P. 35-44.
- 12. Прусов А.Н., Прусова С.М., Радугин М.В., Захаров А.Г. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 5. С. 830-835.
- Zakharov A.G., Pelipets O.V., Voronova M.I., Prusov A.N., Girichev G.V. // J. Molecular Liquid. 2003. N 103-104. P. 161-167.
- Изгородин А.К., Коноплев Ю.В., Захаров А.Г., Прусов А.Н., Воронова М.И., Волкова И.Ю. // Хим. волокна. 2004. № 5. С. 30-33.
- Mantanis G.I., Young R.A., Rowell R.M. // Cellulose. 1995. V. 2. N 1. P. 1-22.
- Basedow A.M., Ebert K., Feigenbutz W. // Makromol. Chem. 1980. Bd. 181. N 5. P. 1071-1080.
- 17. Захаров А.Г., Воронова М.И., Пелипец О.В., Прусов А.Н., Гиричев Г.В. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 7. С. 1225-1228
- Voronova M.I., Lebedeva T.N., Radugin M.V., Surov O.V., Prusov A.N., Zakharov A.G. // J. Molecular Liquid. 2006. V. 126. № 1-3. P. 124-129.

- Schleicher H., Kunze J., Lang H. // Wood Chem. 1991. V. 2. P. 38-41.
- 7. Inglesby M.K., Zeronian S.H. // Cellulose. 1996. V. 3. P. 165-181.
- Bertran M.S., Dale B.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 4241-4253.
- Pönni R., Vuorinen T. // BioResources. 2012. V. 7(4). P. 6077-6108.
- Ioelovich M., Leykin A. // Cellulose Chem. Technol. 2009. V. 43(9-10). P. 379-385.
- 11. Ioelovich M. // SITA. 2011. V. 13(1). P. 35-44.
- Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V., Zakharov A.G. // Russ. J. Phys. Chem. 2014. V. 88. N 5. P. 819–824.
- Zakharov A.G., Pelipets O.V., Voronova M.I., Prusov A.N., Girichev G.V. // J. Molecular Liquid. 2003. N 103-104. P. 161-167.
- Izgorodin A.K., Konoplev Yu.V., Zakharov A.G., Prusov A.N., Voronova M.I., Volkova I.Yu. // Fibre Chemistry. 2004. N 5. P. 343-347.
- 15. Mantanis G.I., Young R.A., Rowell R.M. // Cellulose. 1995. V. 2. N 1. P. 1-22.
- Basedow A.M., Ebert K., Feigenbutz W. // Makromol. Chem. 1980. Bd. 181. N 5. P. 1071-1080.
- Zakharov A.G., Voronova M.I., Pelipets O.V., Prusov A.N., Girichev G.V. // Zhurn. Fizich. Khim. 2005. V. 79. N 7. P. 1225-1228 (in Russian).
- Voronova M.I., Lebedeva T.N., Radugin M.V., Surov O.V., Prusov A.N., Zakharov A.G. // J. Molecular Liquid. 2006. V. 126. № 1-3. P. 124-129.

Поступила в редакцию 18.02.2016 Принята к печати 30.03.2016

И.К. Гаркушин, И.Н. Самсонова, Т.В. Губанова

Иван Кириллович Гаркушин, Инна Николаевна Самсонова (⊠), Татьяна Валерьевна Губанова Кафедра общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, Российская Федерация, 443100 Е-mail: gik49@yandex.ru, inna7774@yandex.ru (⊠), lecome@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА LIF – LiVO₃ – NaBr – NaVO₃ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,Na||F,Br,VO₃

Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе LiF – LiVO₃ – NaBr – NaVO₃. Определен состав эвтектической точки: E[□] 458°C: 11,2% мол. LiF, 57,2% мол. LiVO₃, 16% мол. NaBr, 15,6% мол. NaVO₃.

Ключевые слова: фазовые равновесия, Т-х-диаграмма, дифференциальный термический анализ (ДТА), стабильный тетраэдр, эвтектика

I.K. Garkushin, I.N. Samsonova, T.V. Gubanova

Ivan K. Garkushin, Inna N. Samsonova (🖾), Tatiana V. Gubanova

Department of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya str., 244, Samara, Russia, 443100

E-mail: gik49@yandex.ru, inna7774@yandex.ru (⊠), lecome@mail.ru

RESEARCH OF STABLE TETRAHEDRON OF LIF-LiVO₃-NaBr-NaVO₃ QUATERNARY MUTUAL SYSTEM OF Li,Na||F,Br,VO₃

Phase equilibria of quaternary system LiF-LiVO₃-NaBr-NaVO₃ were studied with differential thermal analysis method. The temperature and composition of eutectic point was determined: E^{\Box} 458 °C: 11.2% LiF, 57.2% LiVO₃, 16% NaBr, 15.6% LiVO₃.

Key words: phase equilibria, T-x diagram, differential thermal analysis (DTA), stable tetrahedron, eutectic

ВВЕДЕНИЕ

Оптимизация процессов аккумулирования тепловой энергии, создание сред для электролитического выделения металлов, расплавляемых электролитов химических источников тока требует использования композиций с заданными свойствами. Состав образцов с требуемыми технологическими свойствами может быть получен при различном сочетании компонентов. В работе представлены результаты исследования четырехкомпонентной системы из фторида лития, метаванадатов лития и натрия и бромида натрия. Система перспективна в плане использования в качестве расплавляемого электролита химических источников тока (гальванических, топливных и термических регенеративных элементов) или теплоаккумулирующего состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Развертка стабильного тетраэдра LiF – LiVO₃ – NaBr – NaVO₃ приведена на рис. 1. Двухи трехкомпонентные системы, являющиеся граневыми элементами стабильного тетраэдра LiF – LiVO₃ – NaBr – NaVO₃, исследованы в работах [1-5]. Стабильный тетраэдр состоит из трех объемов кристаллизации: фторида лития, бромида натрия и двойного твердого раствора на основе Li_xNa_(1-x)VO₃, распадающегося внутри тетраэдра с образованием ограниченных твердых растворов.





Фазовый комплекс четырехкомпонентной системы LiF – LiVO₃ – NaBr – NaVO₃ изучен методом дифференциального термического анализа.

Для экспериментального исследования выбрано двумерное политермическое сечение *a* (60,0% LiVO₃ + 40,0% NaBr) *b* (60,0% NaVO₃ + + 40,0% NaBr) *c* (60,0% LiF + 40,0% NaBr) в объеме кристаллизации бромида натрия (рис. 1, 2). В сечении *abc* экспериментально изучен одномерный политермический разрез NR: N - 40,0% NaBr + + 18,0% LiF + 42,0% LiVO₃; R - 40,0% NaBr + + 18,0% LiF + 42,0% NaVO₃, t-х диаграмма которого изображена на рис. 2, 3.



Рис. 2. Сечение *abc* концентрационного тетраэдра LiF-LiVO₃-NaBr-NaVO₃ Fig. 2. abc section of concentration tetrahedron LiF-LiVO₃-NaBr-NaVO₃



Рис. 3. Т−х диаграмма политермического разреза NR стабильного тетраэдра LiF-LiVO₃-NaBr-NaVO₃ системы Li, Na|| F, Br, VO₃ (γ₁ − OTP на основе LiVO₃, γ₂ − OTP на

основе NaVO₃) Fig. 3. T-x-diagram of polythermal cut of NR of system LiF-

LiVO₃-NaBr-NaVO₃ of Li, Na|| F, Br, VO₃ system (γ_1 –OTR based on LiVO₃, γ_2 – OTR based on NaVO₃)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По виду t-х диаграммы разреза *NR* определены соотношение концентраций двух компонен тов: метаванадата лития и метаванадата натрия в четырехкомпонентной эвтектике и проекция эвтектики $\overline{E^{\Box}}$ 458 на разрез NR (рис. 3). Изучением



Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации системы LiF-LiVO₃-NaBr-NaVO₃

Fig. 4. Outline of crystallization volumes of LiF-LiVO₃-NaBr-NaVO₃ system

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Волков Н.Н., Захвалинский М.Н. // Изв. физ-хим. науч.-иссл. инст. при Иркутск. гос. ун-те. 1953. Т. 2. Вып.1. С. 69.
- Самсонова И.Н., Губанова Т.В., Гаркушин И.К. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Li,Na||Br,VO₃ // VIII Всеросс. конф. с междунар. участ. молод. ученых по химии «Менделеев 2014». Тез. доклада. Санкт-Петербург. 1-4 апр. 2014. С. 190-191.
- Петров А.С., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Исследование тройных взаимн. систем Li,M||Cl,VO₃ (M=Na,K) // VII Всерос. конф. по химии и технолог. редких щелочных элем. тез. докл. Апатиты 1988. С. 23-24.
- 4. Schmitz Dumont O., Schmitz E. // Z. Anorg. Ch. 1944. 252. P. 329.
- 5. 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. 117 с.

разреза $c - \overline{E^{\Box}} - \overline{E^{\Box}}$ определены проекция четырехкомпонентной эвтектики $\overline{E^{\Box}}$ на двумерное сечение *abc* и соотношение метаванадатов лития и натрия и фторида лития в эвтектике.

Исследованием разреза $NaBr - E^{\Box}$ определен состав четырехкомпонентной эвтектики. Содержание компонентов эвтектики: 11,2% LiF, 57,2% LiVO₃, 16% NaBr, 15,6% NaVO₃. Температура плавления эвтектического состава составила 458 °C. Эскиз объемов кристаллизации представлен на рис. 4.

выводы

Стабильный тетраэдр LiF – LiVO₃ – NaBr – NaVO₃ состоит из трех объемов кристаллизации: фторида лития, бромида натрия и двойного твердого раствора на основе $Li_xNa_{(1-x)}VO_3$, распадающегося внутри тетраэдра с образованием ограниченных твердых растворов.

Авторами изучен фазовый комплекс четырехкомпонентной системы LiF – LiVO₃ – NaBr – NaVO₃; экспериментально определены состав и температура плавления, отвечающие четырехкомпонентной эвтектике в системе LiF – LiVO₃ – NaBr – NaVO₃.

Работа выполнена в рамках государственного задания СамГТУ, код проекта 1285.

REFERENCES

- Volkov N.N., Zakhvalinskiy M.N. // Izv. Fiz.-Khim. Nauchno-Issled. Inst. pri Irkutsk. Gos. Univ. 1953. V. 2. N 1. P. 69 (in Russian).
- Samsonova I.N., Gubanova T.V., Garkushin I.K. Study of three-component mutial system Li,Na||Br,VO₃// VIII All-Russian conf. with int. participation "Mendeleev 2014". Thesis of presentation.SpB. 1-4 of April. 2014. P. 190-191 (in Russian).
- Petrov A.S., Garkushin I.K., Trunin A.S. Investigation of ternary reciprocal systems Li, M || Cl, VO₃ (M = Na, K) // VII All-Russian Conf. on chemistry and technology of rare alkaline elements. Thesis of presentation. Apatity. 1988. P. 23-24 (in Russian).
- 4. Schmitz Dumont O., Schmitz E. // Z. Anorg. Ch. 1944. 252. P. 329.
- Garkushin I.K., Gubanova T.V., Petrov A.S., Anipchenko B.V. Phase Equilibria in Systems Containing Metavanadates of Some Alkali Metals. M.: Mashinostroenie-1. 2005. 117 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 20.06.2014 Принята к печати 25.02.2016

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 59 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2016

УДК 544.034

А.В. Фирсов, А.В. Артамонов, Д.Н. Смирнова, А.П. Ильин, С.П. Кочетков

Александр Валентинович Фирсов, Александр Владимирович Артамонов (⊠) ОАО «ФосАгро-Череповец», Череповец, Вологодская область, Российская Федерация, 162622 E-mail: AFirsov @phosagro.ru, AArtamonov @phosagro.ru (⊠) Дарья Николаевна Смирнова (⊠), Александр Павлович Ильин НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский проспект, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: nnsmi@mail.ru (⊠) Сергей Павлович Кочетков

Кафедра строительного производства, Филиал Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ) в г. Коломна, ул. Октябрьской революции, 408, Коломна, Российская Федерация, 140402

E-mail: SP.Kochetkov@yandex.ru

СОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕУПАРЕННОЙ ДИГИДРАТНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СИЛЬНОКИСЛОТНОМ МАКРОПОРИСТОМ КАТИОНИТЕ

Исследованы кинетические и динамические характеристики сорбции редкоземельных металлов из неупаренной экстракционной фосфорной кислоты дигидратного производства на макропористом сильнокислотном катионите Purolite C150. Установлено, что процесс сорбции редкоземельных металлов проходит во внешнедиффузионной области.

Ключевые слова: сорбция, фосфорная кислота, макропористый катионит, редкоземельные элементы

A.V. Firsov, A.V. Artamonov, D.N. Smirnova, A.P. Ilyin, S.P. Kochetkov

Aleksandr V. Firsov, Aleksandr V. Artamonov (⊠) OJSC «FosAgro-Cherepovets», Cherepovets, Vologda region, Russia, 162622 E-mail: AFirsov @phosagro.ru, AArtamonov @phosagro.ru (⊠)

Dar'ya N. Smirnova (🖾), Aleksandr P. Ilyin

Scientific Research Institute of Thermodynamic and Kinetics of Chemical Processes, Department of Inorganic Substancies Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000

E-mail: nnsmi@mail.ru (🖂)

Segreiy P. Kochetkov

Department of Building Production, Branch of Moscow State University of Machinery-Building, October Revolution str., 408, Kolomna, Russia, 140402 E-mail: SP.Kochetkov@yandex.ru

SORPTION OF RARE-EARTH METALS FROM NO EVAPORATED DIHYDRATE PHOSPHORIC ACID ON MACROPOROUS STRONGLY ACIDIC CATIONITE

The kinetic and dynamic characteristics of the sorption of rare earths metals (REE) from no evaporated extration phosphoric acid (EPA) of dihydrate production on macroporous strongly acidic cation Rurolite C150 were investigated. The process of sorption of rare earth metals was established to take place in the external diffusion region.

Key words: sorption, phosphoric acid, macroporous cation, rare earth elements

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия всё более широкое значение и распространение в различных сферах деятельности человека приобретают редкоземельные металлы (РЗМ). Лантаноиды и иттрий, представляющие группу РЗМ, обладают многими уникальными свойствами, отличающими их от других металлов. РЗМ широко используются в таких высокотехнологичных производствах как лазерная техника, атомная, электронная, оптическая, металлургическая промышленность, при производстве катализаторов, в качестве различных светосоставов и сенсоров. Ежегодно спрос на РЗМ возрастает на 10-15%. Россия располагает значительными запасами РЗМ и по объему сырьевой базы находится на втором месте в мире после Китая. Подавляющая часть запасов РЗМ Российской Федерации заключена в месторождениях, в рудах которых они являются попутными компонентами. Так, более 40% запасов редкоземельных металлов содержится в апатит-нефелиновых рудах Хибинской группы месторождений в Мурманской области [1].

Апатит-нефелиновая руда разделяется на апатитовый и нефелиновый концентрат методом флотации. Апатитовый концентрат перерабатывается потребителями в фосфорную кислоту. Распределение РЗМ в апатите, фосфорной кислоте и фосфогипсе представлено в табл. 1.

Таблица 1

Распределение редкоземельных металлов при получении ЭФК из хибинского апатита на ОАО «ФосАгро-Череповец»

Table 1. Distribution of the rare earth metals at the preparation of the EPA from Khibiny apatite on JSC. "FosAgro-Cherenovets"

	-		-8	r								
	∑РЗМ	Извланация	Содержание в РЗМ, % мас									
Объект	% мас	извлечение	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd ₂ O	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Y_2O_3
Апатит	0,93	100	35,4	40,8	8,9	9,9	1,5	0,4	0,2	0,2	0,6	2,1
		Дигидр	атная	схем	a							
Неупаренная ЭФК (27,0% мас P ₂ O ₅)	0,13	17,8	14,1	31,2	11,1	22,1	3,3	0,8	2,9	0,5	1,9	12,1
Упаренная ЭФК (52,8% мас Р ₂ О ₅)	0,07	-	12,0	30,4	9,0	33,0	2,8	0,7	2,4	0,4	1,6	7,7
Фосфогипс	0,29	80,3	49,0	10,6	15,0	16,7	2,9	0,6	0,0	0,3	1,2	3,7
	Полугидратная схема											
Неупаренная ЭФК (36,0% мас P ₂ O ₅)	0,03	2,9	3,3	73,1	3,2	3,4	0,3	0,1	0,4	0,4	0,7	15,0
Упаренная ЭФК (53% мас Р ₂ О ₅)	0,05	-	10,7	16,8	9,2	10,7	1,1	3,1	1,1	1,1	1,8	44,3
Фосфогипс	0,45	93,6	32,4	38,1	11,1	11,8	2,0	0,5	0,6	0,2	0,8	2,5

Из приведенных данных следует, что распределение РЗМ в продуктах переработки апатита дигидратным и полугидратным способом различно.

Извлечение РЗМ из апатита в неупаренную кислоту дигидратного производства составляет 17,8%, в фосфогипс переходит порядка 80,3%. В неупаренную кислоту полугидратного производ-

ства извлекается 2,9% РЗМ, в фосфогипс – 93,6%.

Таким образом, перспективным источником для выделения лантаноидов может быть фосфогипс (как дигидратного, так и полугидратного производства) и неупаренная экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) дигидратного производства. РЗМ из продуктов переработки апатитового концентрата могут быть извлечены осадительными, сорбционными и экстракционными методами [1].

Установлено, что при сорбции из неупаренной дигидратной ЭФК наибольшую емкость по РЗМ показывают сильнокислотные катиониты макропористой структуры [2]. Данные по кинетике и динамике сорбции РЗМ из неупаренной ЭФК в известной литературе весьма ограничены. Целью настоящей работы является изучение кинетических и динамических характеристик сорбции РЗМ из неупаренной ЭФК дигидратного производства на макропористом сильнокислотном катионите Purolite C150.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения кинетики сорбционных процессов наиболее часто используют метод потока (бесконечного объема, тонкого слоя) и метод ограниченного объема раствора [3-5]. Метод бесконечного объема удобен для анализа моделей ионообменной кинетики. Он применяется в тех случаях, когда необходимо выдержать постоянными граничные условия. Метод трудоемкий, так как в результате одного опыта можно получить лишь одну экспериментальную точку на кинетической кривой. Кроме трудоемкости этот метод отличается еще одним недостатком, заключающимся в том, что толщина неперемешиваемой пленки вокруг зерен ионита (пленка Нернста) зависит от расстояния между конкретным зерном и входом в слой ионита - она изменяется по мере движения вглубь слоя и стабилизируется лишь на расстоянии примерно 1-2 см от верха слоя. При использовании классического варианта это не дает возможности исследовать смешанную и внешнедиффузионную кинетику [6]. Учитывая, что содержание РЗМ в неупаренной дигидратной ЭФК невысокое, вероятность протекания процесса сорбции во внешнедиффузионной области достаточно велика. В связи с этим, в работе для изучения кинетических характеристик применяли метод ограниченного объема раствора, в соответствии с которым обменный процесс происходит в некотором определенном объеме перемешиваемого раствора, начальный состав которого известен. В этом случае концентрация сорбируемого иона в растворе меняется в процессе эксперимента, что влияет на скорость процесса. Применением достаточно интенсивного перемешивания достигают равномерного распределения концентрации ионов во всем объеме раствора за исключением непосредственно прилегающих к зерну слоев (пограничный слой).

Кинетику сорбции РЗМ катионитом Purolite C150 изучали методом ограниченного объема раствора при температурах 298 и 333 К. К навескам воздушносухого катионита массой 1,0 г. приливали 1,0 см³ дистиллированной воды, закрывали колбы пробками и выдерживали в течение 8 ч для набухания. Набухшие навески заливали 50,0 см³ дигидратной неупаренной ЭФК с концентрацией РЗМ 1,8 г/дм³, колбы помещали на столик встряхивающего аппарата [7].

Каждая точка кинетической кривой получена из независимого эксперимента. Число колебаний платформы вибростола принято равным 160 1/мин. Время контакта фаз – от 30 мин до 8 ч при постоянном перемешивании. Количество поглощенного лантаноида рассчитывали по разности концентраций (г/дм³) исходной ЭФК (Со) и ЭФК после контактирования с катионитом (Сі) с учетом влагосодержания воздушносухой навески катионита (W, массовая доля) по уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{\mathbf{m} \cdot (1 - \mathbf{W})},\tag{1}$$

где V – объем ЭФК, см³; m – навеска воздушносухого катионита, г.

Содержание РЗМ в растворах определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICPE-9000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интегральные кинетические кривые сорбции редкоземельных металлов, полученные при различных температурах, представлены на рис. 1.

По полученным интегральным кинетическим кривым сорбции редкоземельных металлов в координатах «степень насыщения – время» графически рассчитано время полусорбции $\tau_{0.5.}$ С учетом времени полусорбции рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии РЗМ в катионите Purolite C150 (табл. 2). Расчет проводили по формуле [4]:

$$D_{9\phi} = (0,03 \cdot R^2) / \tau_{0,5}$$
 (2)

где $D_{9\phi}$ – эффективный коэффициент диффузии P3M в катионите, м²/с; R – радиус катионита, м; $\tau_{0.5.}$ – время полусорбции, с.

С использованием рассчитанных эффективных коэффициентов диффузии РЗМ в ионите рассчитаны кажущиеся энергии активации процесса сорбции РЗМ катионитом Purolite C150 по уравнению, подобному уравнению Аррениуса [4]: D=D₀·e^{-Eakt/RT}, (3) где E_{акт}. – кажущаяся энергия активации, Дж/моль; D₀ – константа, м²/с; D – эффективный коэффициент диффузии РЗМ в катионите, м²/с; R – универ-

сальная газовая постоянная 8,3144 Дж/моль; Т – температура, К.





Fig. 1. Integral kinetic curves of sorption of rare earth metals (1-Pr³⁺, 2-Sm³⁺, 3-Gd³⁺, 4-Dy³⁺, 5-Eu³⁺, 6-Tb³⁺, 7-La³⁺, 8-Ce³⁺,
9-Nd³⁺, 10-Y³⁺) from no evaporated dihydrate EPA with cationite Rurolite C150. Temperature, °K: a - 298; 6 - 333

По показателям степени коэффициентов диффузии можно предположить, что сорбцию РЗМ катионитом Purolite C150 лимитирует диффузия с большим внешним сопротивлением. Значения кажущейся энергии активации процесса сорбции РЗМ ионитом Purolite C150, рассчитанной по уравнению, подобному уравнению Аррениуса, с использованием величин эффективных коэффициентов диффузии – 4,5-9,6 кДж/моль подтверждают, что процесс сорбции РЗМ проходит во внешнедиффузионной области.

Динамику сорбции РЗМ катионитом Purolite C150 из дигидратной неупаренной ЭФК (начальная концентрация 1,8 г/л) изучали в колонке диаметром 4 см и длиной 80 см. Объемная скорость пропускания раствора составляла 1 ч⁻¹. Концентрацию РЗМ в кислоте (суммарную) на выходе из колонки определяли фотометрическим методом. Выходная кривая сорбции РЗМ из неупаренной дигидратной ЭФК представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, проскок РЗМ наступает после пропускания ~4 удельных объемов раствора. Полное насыщение ионита РЗМ происходит при пропускании ~20 удельных объемов исходного раствора. Полная динамическая обменная емкость по РЗМ составила 0,35 мг·экв/г.

Таблица 2

Расчетные значения времени полусорбции, эффективного коэффициента диффузии РЗМ в ионите Purolite C150 и кажущейся энергии активации

Table 2. The calculated values of half sorption time, the effective diffusion coefficient in the ion exchanger REM Rurolite C150 and the apparent activation energy

Hau	2	98 K	33	33 K	Е _{акт} ,
PIOH		$\mathbf{D} = \frac{2}{2}$		D2/a	кДж/моль
P3IVI	$\tau_{0,5}, c$	D _{эф} , м⁻/с	$\tau_{0,5}, c$	D _{эф} , м ⁻ ∕с	298 – 333 К
La^{3+}	1400	2,6.10-12	1110	3,5.10-12	7,0
Ce ³⁺	1305	3,0.10-12	1000	3,9.10-12	6,3
Pr^{3+}	1620	$2,4 \cdot 10^{-12}$	1200	3,2.10-12	6,8
Nd ³⁺	1940	$2,0.10^{-12}$	1320	2,9.10-12	8,5
Sm ³⁺	1900	$2,1\cdot 10^{-12}$	1500	2,6.10-12	5,0
Eu^{3+}	2280	$1,7 \cdot 10^{-12}$	1610	2,4.10-12	8,2
Gd^{3+}	2160	1,8.10-12	1840	$2,1.10^{-12}$	4,5
Tb^{3+}	3120	1,2.10-12	2610	1,5.10-12	5,3
Dy ³⁺	2300	$1,7 \cdot 10^{-12}$	1900	2,1.10-12	5,0
Y ³⁺	3780	$1,0.10^{-12}$	2630	1,5.10-12	9,6

Десорбцию РЗМ из ионита Purolite C150 проводили при пропускании элюента – раствора аммиачной селитры с объемной скоростью 0,5 ч⁻¹.



Рис. 2. Выходная кривая сорбции РЗМ катионитом Purolite С150 из дигидратной неупаренной ЭФК

Fig. 2. The output curve of sorption of REM with cationite Rurolite C150 from the dihydrate no evaporated EPA



Рис. 3. Выходная кривая десорбции РЗМ раствором аммиачной селитры с катионита Purolite C150, насыщенного в дигидратной неупаренной ЭФК

Fig. 3. Output curve of REM adsorption with the solution of ammonium nitrate from cation exchanger Rurolite C150, saturated in no evaporated dihydrate EPA

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Тареева О.В. Разработка сернокислотной технологии извлечения редкоземельных металлов из фосфополугидрата. Дис. ... к.т.н. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН. 2012. 157 с.
- Фирсов А.В., Артамонов А.В., Ильин А.П., Вейсгайм В.В. Сорбенты для извлечения редкоземельных элементов из неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной кислоты // Тез. докл. V Всеросс. научн. конф. «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции». Иваново: ИГХТУ. 2014. С. 70-74.
- 3. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск: Принтер. 2000. 204 с.
- 4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1979. 336 с.
- 5. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Металлургия. 1982. 376 с.
- 6. **Нве Шван У.** Сорбционное извлечение ванадия из разбавленных растворов. Дис...к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 124 с.
- Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 117-122.

Выходная кривая элюирования имеет отчетливый пик. Максимальная концентрация в пике элюирования – 7,9 г/дм³ (рис. 3). Степень десорбции составила 90,0%, степень концентрирования РЗМ в сорбционно-десорбционном цикле 3,5. Полученный элюат может быть возвращен в действующее производство.

вывод

Изученные кинетические и динамические характеристики сорбции РЗМ из неупаренной дигидратной ЭФК показывают возможность использования сильнокислотного макропористого катионита Purolite С150 для попутного извлечения РЗМ из неупаренной ЭФК дигидратного производства.

REFERENCES

- 1. **Tareeva O.V.** Development of sulfuric acid technology of extraction of rare earth metals from phosphor semi hydrate. Candidate dissertation on engeneering science. Apatity: KSC ICTREMRM RAS. 2012. 157 p. (in Russian).
- Firsov A.V., Artamonov A.V., Ilyin A.P., Veiysgaym V.V. Sorbents for the extraction of rare earths elements from no evaporated dihydrate of phosphoric acid // Proc. rep. V All-Russian Scientific. Conf. "Physical chemistry of surface phenomena and adsorption." Ivanovo: ISUCT. 2014. P. 70-74 (in Russian).
- 3. **Znamenskiy Yu.P., Bychkov N.V.** The kinetics of ion exchange processes. Obninsk: Printer. 2000. 204 p. (in Russian).
- 4. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. The equilibrium and ion exchange kinetics. L.: Khimiya. 1979. 336 c. (in Russian).
- 5. Voldman G.M. Fundamentals of extraction and ion exchange processes of hydrometallurgy. M.: Metallurgy. 1982. 376 p. (in Russian).
- Schwan N. Sorption extraction of vanadium from dilute solutions. Candidate dissertation on engeneering science. M.: MUCTR. DI. Mendeleev. 2014. 124 p. (in Russian).
- Pukhov I.G., Smirnova D.N., Ilyin A.P., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 117-122 (in Russian).

Поступила в редакцию 02.02.2016 Принята к печати 11.03.2016

О.Н. Щербинина, С.М. Закирова, А.Н. Мурзагалиев

Оксана Николаевна Щербинина (⊠),Светлана Михайловна Закирова, Арман Навиллаевич Мурзагалиев Кафедра «Химические технологии», Энгельсский Технологический институт (филиал) Саратовского Государственного технического университета, площадь Свободы 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100 e-mail: schvabauer11@mail.ru_(⊠), tep@ techn.sstu.ru

ЦИКЛИРОВАНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА МЕДНОЙ ОСНОВЕ В НИТРАТНОМ АПРОТОННОМ РАСТВОРЕ СОЛИ КАЛЬЦИЯ

Исследовано влияние соединений кальция в структуре медной матрицы, предварительно модифицированной металлами переходного ряда на циклируемость СиСа, СиВіСа, СиРbBiCa электродов в нитратном апротонном растворе соли кальция. Рентгенофазовым анализом определен состав формирующихся соединений кальция в структуре меди и электрохимических сплавов на ее основе.

Ключевые слова: метод электрохимического катодного внедрения, твердый раствор, интерметаллическое соединение, потенциал, диффузия

O.N. Shcherbinina, S.M. Zakirova, A.N. Murzagaliev

Oksana N. Shcherbinina (⊠), Svetlana M. Zakirova, Arman N. Murzagaliev Department of Chemical Technology of Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Svoboda sq. 17, Engels, Russia, 413100

e-mail: schvabauer11@mail.ru (X), tep@ techn.sstu.ru

CYCLIZATION OF MATRIX COPPER-BASED ELECTRODES IN NITRIC APROTIC SOLUTION OF CALCIUM SALT

Influence of calcium compounds in the structure of copper matrix preliminary modified with transition metals on the cyclization of CuCa, CuBiCa, CuPbBiCa electrodes in nitric aprotic solution of calcium salt was studied. The composition of forming calcium compounds in the copper structure and electrochemical copper-based alloys was found by X-ray analysis.

Key words: method of electrochemical cathode intercalation, solid solution, intermetallic compound, potential, diffusion

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводится интенсивный поиск новых электродных материалов на основе сложных оксидов переходных металлов, имеющих высокую ионную проводимость по кислороду. В ходе таких исследований был накоплен обширный материал по влиянию замещения катионов переходных металлов, а также редкоземельных и щелочноземельных катионов на структуру и свойства синтезируемого соединения. Замещение трехвалентного редкоземельного катиона на двухвалентный металл приводит к образованию дефектов в кислородной подрешетке и, как следствие, к увеличению ионной проводимости. В качестве двухвалентного металла можно использовать кальций, который является наиболее дешевым материалом. Свойства металлургических и электрохимических сплавов достаточно близки. В исследованиях [1] обнаружено, что при формировании сплавов, полученных как металлургическим способом, так и по методу катодного внедрения введение третьего компонента (металла переходного ряда) положительно сказывается на процессе электрохимического формирования сплава щелочноземельного металла с металлом основы и его электрохимические свойства. Согласно исследованиям [2-3] определенный интерес вызывают сплавы на основе меди, модифицированной металлами переходного ряда и щелочноземельным металлом кальцием, имеющие широкие перспективы в качестве электродного материала для ХИТ.

Целью настоящей работы явилось исследование структурных превращений, происходящих в процессе циклирования CuCa, CuBiCa, CuPbBiCa – электродов в нитратном апротонном растворе соли кальция в потенциодинамическом режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СиВі и СиРbВі – электроды готовили путем катодного электровыделения переходных металлов висмута и свинца в структуре медного электрода (высокой степени чистоты 99,99%), в виде пластины толщиной 2000 мкм и рабочей поверхностью 1 см². Катодную обработку меди осуществляли в 0,1 моль/л водных растворах солей соответствующих металлов в потенциостатическом режиме при потенциалах, близких к потенциалам электровыделения металлов (табл. 1).

		Таолица 1		
Потенциалы катодной	обработки Си в 0,	,1 моль/л		
водных растворах солей металлов (относительно				
стандартного ХСЭ) и 1	времени поляриза	ации 1 ч		
Table 1. Potentials of Cu ca	thode processing in	n 0.1 mole/l		
aqueous solutions of metal salts (with respect to the stand-				
ard silver chloride electrod	e) and polarization	time of 1 h		
Выделяемый металл	Электролит	E _κ ,B		

рыделяемый металл	электролит	L_{K}, D
свинец	$Pb(NO_3)_2$	-0,35
висмут	Bi(NO ₃) ₃	-0,40

Катодную обработку Си, СиВі, СиРьВі электродов в 0,1моль/л растворе соли Ca(NO₃)₂ в диметилформамиде проводили при потенциале поляризации Е_к = -2,6 В в течение 3 ч. Все исследования проведены в трехэлектродной ячейке с разделенными фильтром Шотта анодным и катодным пространствами. Противоэлектродом служили стержни из спектрально чистого графита. Для измерения потенциала в водных растворах использовали стандартный хлоридсеребряный электрод сравнения (E = 0,223 В при 20 °C). Неводный хлоридсеребряный электрод готовили на основе раствора CaCl₂ в ДМФ. Все электрохимические измерения проведены на потенциостате П-5848 в комплекте с самопишущим прибором КСП-4. Температура проведения эксперимента составляла 20 °С. С целью изучения влияния модифицирующих добавок в структуре медного электрода на обратимость его работы и циклические потенциодинамические кривые (ЦПДК) при скорости развертки потенциала 80 мВ/с в области потенциалов от -3,0 до 0,1 В. Анализ поверхности сплавов осуществляли методом сканирующей зондовой микроскопии. Ренгеноструктурный анализ осуществляли с помощью установки Дрон-3,0 в фильтрованном C_0K_{α} – излучении, сфокусированном по Бреггу-Брентано.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В проведенных нами ранее исследованиях [3] лазерным микроспектральным анализом определено содержание кальция и висмута в структуре меди (табл. 2). Ренгенофазовый анализ [3] обнаружил в электрохимическом сплаве CuPbBi помимо металлических фаз Bi и Pb, присутствие оксидов α -Bi₂O₃, Pb₂O₃, Pb₃O₄ Cu₂O и фазы состава Bi₁₂PbO₂₀, Cu₆PbO₈, CuBi₂O₄. В CuBi электроде этим же анализом зафиксированы: металлический Bi и фазы α -Bi₂O₃, β -Bi₂O₃. Установлено, что при катодной обработке меди в водных растворах солей висмута и свинца в составе образующихся сплавов присутствует кислород [3].

Таблица 2

Содержание кальция и висмута (масс., %) в меди после ее катодной обработки в 0,1моль/л растворе Ca(NO₃)₂ в ДМФ (E_{κ} = -2,6 B) *Table 2*. Calcium and bismuth percentage in copper after its cathode processing in 0.1mole/l solution of Ca(NO₃)₂ in DMF (E_{κ} = -2.6 V)

Ca(1003)/2 in Divit (EK= -2.0 V)					
Глубина проникно-	145	185	210	230	
вения, мкм					
Ca _x Cu	$11,2\pm0,1$	9,8±0,4	8,3±0,1	8,0±0,2	
Bi _x Cu	$44,2\pm0,1$	11,5±0,4	7,2±0,1	-	

В ранее проведенных нами исследованиях рентгеноструктурным анализом [4] идентифицирован твердый раствор α-Са-Си в структуре медного электрода, обработанного в апротонном растворе соли Ca(NO₃)₂ методом катодного внедрения. В катодно-синтезированном сплаве CuBiCa помимо металлической фазы висмута и оксидов: α – Bi₂O₃, β-Bi₂O₃, Cu₂O присутствуют соединения CaBi и СазВі2. В сплаве СиРьВіСа обнаружены фазы металлического свинца и висмута и оксидные соединения Pb2O3, Pb3O4, α-Bi2O3, β-Bi2O3, Cu2O, твердые растворы Ca₂Pb, CaBi и интерметаллические соединения – Bi₁₂PbO₂₀, Cu₆PbO₈, CuBi₂O₄. Анализ циклических потенциодинамических кривых (рис. 1) обнаружил, что в случае сплава Cu-Ca скорость процесса катодного электровыделения анодного растворения кальция в медной матрице к пятому циклу снижается, и, как следствие, снижается отдаваемая электродом емкость, как в катодном, так и в анодном полуциклах. Модифицирование медной матрицы висмутом (рис. 2) увеличивает скорость процесса почти вдвое. Отмечено, что на пятом цикле происходит смещение катодной и анодной кривой в область более отрицательных значений потенциала. Отдаваемая

Cu-Bi-Ca электродом емкость в анодном полуцикле в шесть раз превышает емкость Cu-Ca электрода.

Такой ход кривых может указывать на увеличение содержания соединений кальция в матричной структуре медно-висмутового электрода при разработке структуры Cu-Bi-Ca – электрода от первого к пятому циклу, а также на структурные изменения, связанные с инжекцией вакансий. Известно, что присутствующий в структуре сплава кислород проявляет участие в межфазовых переходах, что способствует созданию стабильного механизма процесса катодного восстановления – анодного растворения кальция.

Введение в Cu-Bi матрицу свинца приводит к дополнительному насыщению структуры атомами кислорода, оксидными соединениями меди, свинца и висмута, что существенным образом влияет на формирование соединений кальция с компонентами электрохимического сплава Сu-Pb-Bi-Ca. Наблюдаемые на циклических потенциодинамических кривых Cu-Ca (рис. 1) и Cu-Bi-Ca (рис. 2) электродов пики и площадки смещены для Cu-Pb-Bi-Ca (рис. 3) электрода в область отрицательных значений потенциалов, что свидетельствует о формировании фаз, имеющих потенциал более отрицательный по значению, чем для фаз в Си-Са и Си-Ві-Са. В то же время скорость процесса восстановления и растворения кальция по сравнению с Си-Ві-Са – электродом снижается примерно втрое. Емкость на пятом цикле снижается по сравнению с первым. Подобный эффект связан с природой внедренных в медь металлов и особенностями структуры сплава Си-Pb-Bi-Ca. Столь неоднозначное при циклировании поведение сплава Си-Рb-Вi-Са требует более детального изучения.



Рис. 1. Циклические потенциодинамические кривые Cu-Ca электрода, полученные в 0,1моль/л растворе Ca(NO₃)₂ в ДМФ, Ек= -2,6 В, при скорости развертки потенциала 80 мВ/с в области потенциалов от – 3,0 до 0,1 В, ▲ - 1 цикл,● -5 цикл Fig. 1. Cyclic potentiodynamic curves of Cu-Ca electrode obtained in 0.1mole/l solution of Ca(NO₃)₂ in DMF (Ек= -2.6 V) at the rate of potential sweep of 80 mV/sec in the potential range from – 3.0 to 0.1 V, ▲ - the first cycle,● - the fifth cycle



Рис. 2. Циклические потенциодинамические кривые Cu-Bi-Ca электрода, полученные в 0,1моль/л растворе Ca(NO₃)₂ в ДМФ, Ек= -2,6 В, при скорости развертки потенциала 80 мВ/с в области потенциалов от – 3,0 до 0,1 В. ▲- 1 цикл, ● -5 цикл

Fig. 2. Cyclic potentiodynamic curves of Cu-Bi-Ca electrode obtained in 0.1 mole/l solution of Ca(NO₃)₂ in DMF ($E\kappa$ = -2.6 V) at the rate of potential sweep of 80 mV/sec in the potential range

from -3.0 to 0.1 V, \blacktriangle - the first cycle, \bullet - the fifth cycle



Рис. 3. Циклические потенциодинамические кривые Cu-Pb-Bi-Ca электрода, полученные в 0,1моль/л растворе Ca(NO₃)₂ в ДМФ, Ек= -2,6 В, при скорости развертки потенциала 80 мВ/с в области потенциалов от – 3,0 до 0,1 В. \blacktriangle - 1 цикл, • -5 цикл Fig. 3. Cyclic potentiodynamic curves of Cu-Pb-Bi-Ca electrode obtained in 0.1 mole/l solution of Ca(NO₃)₂ in DMF (Ек= -2.6 V) at the rate of potential sweep of 80 mV/sec in the potential range from – 3.0 to 0.1 V, \blacktriangle - the first cycle, • - the fifth cycle

выводы

Внедрение в структуру меди металлов переходного ряда (висмута и свинца) приводит увеличению емкостных показателей Си-Са электрода. Модифицирование меди висмутом способствует увеличению скорости процесса в среднем вдвое, значительному возрастанию емкости Cu-Bi-Ca электрода и стабильности его работы в режиме циклирования. Введение в структуру меди двух металлов переходного ряда, таких как висмут и свинец, неоднозначно сказывается на электрохимическом поведении Cu-Pb-Bi-Ca электрода и требует более подробного изучения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Ольшанская Л.Н., Попова С.С, Закирова С.М. // 1. Электрохимия. 2000. Т. 36. № 8. С. 951 - 958.
- Шустова Н.Г. Закономерности нанохимического структурирования при катодном внедрении бария и кальция в матричные электроды на основе сплавов системы Bi(Tl) – Pb –Cu. Дис...к.х.н. Саратов. гос. техн. ун–та. 2010. 213 с.
- Щербинина О.Н., Медведева Н.Г., Попова С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 99 - 102.
- Мурзагалиев А.Н., Щербинина О.Н., Закирова С.М. // Тр. междунар. Науч. – практич. конф. «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом». Новосибирск. 2016. Вып. 3. С. 108 -111.

REFERENCES

- Olshanskaya L.N., Popova S.S., Zakirova S.M. // Electrokhimiya. 2000. V. 36. N 8. P. 951 958 (in Russian).
- Shustova N.G. Regularities of nanochemical structuring in cathode barium and calcium intercalation into matrix electrodes based on Bi(Tl) – Pb – Cu alloys. Candidate dissertation on engineerind science. Saratov State Technical University. 2010. 213 p. (in Russian).
- Shcherbinina O.N., Medvedeva N.G., Popova S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 99 – 102 (in Russian).
- Murzagaliev A.N., Shcherbinina O.N., Zakirova S.M. // Proceedings of International Scientific-Practical Conference "Actual Problems of Technical Sciences in Russia and Abroad". Novosibirsk. 2016. N 3. P. 108 – 111 (in Russian).

Поступила в редакцию 29.02.2016 Принята к печати 25.03.2016

В.Ю. Долуда, В.А. Стригина, В.Г. Матвеева, Н.В. Лакина, Э.М. Сульман

Валентин Юрьевич Долуда (🖾), Виктория Александровна Стригина, Валентина Геннадьевна Матвеева, Наталия Валерьевна Лакина, Эсфирь Михайловна Сульман

Кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет,

наб. Афанасия Никитина, д. 22, Тверь, Российская Федерация

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

СИНТЕЗ Рd-СОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ГИДРИРОВАНИИ ФУРФУРОЛА

В статье представлены результаты изучения физико-химических и каталитических свойств наночастиц Pd, синтезированных в матрице сверхсшитого полистирола различными методами, позволяющими получать частицы Pd различных размеров. Полученные образцы были исследованы методами хемосорбции водорода, сорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, также образцы были протестированы в реакции каталитического гидрирования фурфурола. Полученные результаты позволили определить зависимость активности катализаторов от их структурных характеристик.

Ключевые слова: палладий, фурфурол, фурфуриловый спирт, сверхсшитый полистирол, гидрирование

V.Yu. Doluda, V.A. Strigina, V.G. Matveeva, N.V. Lakina, E.M. Sulman

Valentin Yu. Doluda (🖾), Viktoriya A. Strigina, Valentina G. Matveeva, Natalia V. Lakina, Esfir M. Sul'man Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, Afanasiy Nikitin Naberezhnaya, 22, Tver, Russia E-mail: doludav@tstu.tver.ru (🖾), vstrigina@yandex.ru, matveeva@science.tver.ru, sulman@online.tver.ru

SYNTHESIS OF Pd-CONTAINING HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE AND RESEARCH OF ITS CATALYTIC PROPERTIES FOR FURFURAL HYDROGENATION

In this paper the results were presented on the study of physical-chemical and catalytic properties of Pd nanoparticles synthesized in hypercrosslinked polystyrene matrix with various methods allowing to obtain Pd particles of different sizes. Obtained samples were sudied with the methods of chemisorption of hydrogen, nitrogen adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy. Synthesized catalysts were tested in the reaction of catalytic furfural hydrogenation. The dependence of the catalysts activity on their structural characteristics was determined.

Key words: palladium, furfural, furfuryl alcohol, hypercrosslinked polystyrene, hydrogenation

ВВЕДЕНИЕ

Направленный синтез каталитически активных наночастиц с необходимыми структурноморфологическими характеристиками является важной задачей современного катализа, в связи с возможностью варьирования активности и селективности синтезируемых катализаторов [1-3]. В настоящее время существует несколько подходов направленного синтеза наночастиц на поверхности органических и неорганических носителей, среди которых можно выделить физические и химические методы синтеза наночастиц [3]. Физические методы направленного синтеза наночастиц включают вакуумное испарение металлов с последующим масс-спектрометрическим разделением синтезированных наночастиц, что требует использования сложных и дорогостоящих комплексов. Химические методы направленного синтеза наночастиц отличаются простотой аппаратурного и технологического исполнения. Однако направленный химический синтез наночастиц на поверхности различных органических и неорганических носителей является недостаточно изученным и требует к себе повышенного внимания.

Гидрирование фурфурола является важным каталитическим процессом [4, 5] синтеза фурфурилового спирта. Фурфуриловый спирт используется в качестве реагента для получения пластических масс, клеевых составов, фармацевтических препаратов и т.п.



Рис. 1. Схема каталитического гидрирования фурфурола Fig. 1. Scheme of catalytic furfural hydrogenation

Каталитическое гидрирование фурфурола сопровождается образованием большого количества разнообразных побочных соединений (рис. 1), что значительно снижает селективность процесса. На сегодняшний день гидрирование фурфурола проводится с использованием Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Zn, Co содержащих катализаторов [4, 5]. Направление реакции каталитического гидрирования существенно зависит от структуры и свойств катализатора, поэтому изучение влияния свойств и структуры синтезируемых катализаторов на процесс гидрирования фурфурола является необходимым этапом разработки эффективной технологии получения фурфурилового спирта.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методика синтеза катализаторов

Синтез катализаторов с теоретическим содержанием Pd 3 мас.% проводился следующим образом: 0,26 г тетрахлорпаладата натрия растворяли в 100 мл дистиллированной воды, полученный раствор вносили в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. В колбу добавляли 3 г сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN-100 (Purolite, Beликобритания). Производили перемешивание в течение 3 ч, после чего к колбе подключали холодильник и вакуумный насос. Для первого образца производилась отгонка воды из суспензии катализатора в течение 15 мин (установленная мощность нагревателя 0,6 кВт), для второго образца отгонка растворителя осуществлялась в течение 30 мин (установленная мощность нагревателя 0,3 кВт), для третьего образца катализатора отгонка воды осуществлялась под вакуумом при 25 °С в течение 4 ч. Удаление влаги из четвертого образца осуществляли в открытой выпарной чашке на воздухе в сушильном шкафу при 25 °С в течение суток. В дальнейшем катализаторы высушивались при 105 °С и обрабатывались водородом при 300 °С. Были получены следующие образцы катализаторов: СПС-Рд-1, СПС-Рд-2, СПС-Рд-3, СПС-Рд-4.

Методика исследования хемосорбции водорода

Определение площади металлической поверхности катализаторов основано на измерении количества водорода, пошедшего на восстановление поверхностного оксидного слоя катализаторов. Для проведения исследования был использован анализатор хемосорбции газов Chemosorb 4580, 0,1г катализатора помещали в кварцевую кювету и продували аргоном со скоростью 10 мл/мин в течение 4 ч при температуре 300 °C, после охлаждения образца до температуры 25 °С производилась подача 15 импульсов (10 мл) реакционной смеси газов 10 об.% водорода в аргоне. Количество поглощенного газа определялось по изменению теплопроводности газов с использованием предварительно рассчитанной калибровочной прямой. Количество водорода было пересчитано в количество поверхностно восстановленных атомов палладия и их площадь поверхности.

Определение общей площади поверхности катализаторов методом низкотемпературной сорбции азота

Изотерма адсорбции азота была построена при помощи волюмометрического метода с использованием анализатора сорбции газов Beckmancoulter. Для проведения анализа 0,1 г образца катализатора помещали в кювету аппарата и продували гелием в течение 30 мин для предварительной очистки поверхности катализатора. Затем в кювету подавали азот для проведения сорбции, количество адсорбированного азота определялось по падению давления в аналитической кювете. Расчет общей площади поверхности катализатора и площади микропор производился с использованием модели Т-графика.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Содержание Pd определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Измерения проводили на PФА-анализаторе Spectroscanmax. Был использован родиевый анод с l = 0,615 Å; напряжение на аноде 30 кВ и сила тока 30 mA, время накопления сигнала 300 с. Режим съемки: кристалл анализатор – LiF (200), 2d = 4,028Å; рентгеновская трубка – Rh, l = 2.291Å; детектор – сцинтилляционный счетчик; коллиматор – 0,15°; набор импульсов в точке – 100 с; количество измерений интенсивности в точке – 3. Для определения содержания Pd была приготовлена серия стандартных образцов Pd-содержащего СПС путем смешения 0,01-0,2 г СПС и 10-20 мг тетрахлорпалладата натрия.

Методика гидрирования фурфурола

Реакцию гидрирования фурфурола проводили в термостатируемом реакторе периодического действия Рагт 4561 (рис. 2). Реактор 1 снабжен нагревательной рубашкой 6, охлаждающим змеевиком, метало-керамическим фильтром в линии отбора проб, камерой насыщения 2 (для удаления растворенного воздуха из жидкой фазы перед гидрированием). Эффективный объем жидкости в реакторе составляет 125 мл (общий объем 300 мл). Реактор оснащен барботирующей мешалкой для обеспечения эффективного диспергирования газа и жидкой фазы. Скорость перемешивания составляла 600 об/мин.



Рис. 2. Установка каталитического гидрирования (1- реактор высокого давления, 2 – камера насыщения, 3- трехходовой кран, 4 – баллон с азотом, 5 – баллон с водородом, 6 – электрический нагреватель, 7-кран)Fig. 2. Set-up of catalytic hydrogenation (1- high pressure reac-



Катализатор в количестве 0,5 г в виде водной суспензии объемом 75 мл помещали в реактор. Фурфурол объемом 50 мл, насыщенный водородом в камере насыщения, передавливался в реактор, при этом давление водорода и температуру доводили до рабочих параметров. Гидрирование фурфурола проводили при давлении водорода 50 кг/см² и температуре 140 °C в течение 6 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

По результатам РФА анализа можно судить о практически одинаковом содержании палладия во всех синтезированных образцах (табл. 1). По данным адсорбции азота образцы катализаторов характеризуются значительно меньшими значениями площади поверхности по сравнению с исходным полимером (табл. 1). Площадь поверхности микропор уменьшается на 45-55%, а площадь поверхности мезо и макропор уменьшается на 60-75%, что указывает на формирование частиц как в микро, так и в мезопорах полимера.

Таблица 1 Физико-химические характеристики синтезированных катализаторов

Table 1. Physical	-chemical	l parameters	of synthesized
	cata	lvsts	

Образец	C(Pd),	S _{микро} ,	S _{общ} ,	S _{Pd} ,	D _{Pd} ,
Образец	мас. %	M^2/Γ	M^2/Γ	M^2/Γ	Нм
СПС	-	1230	1580	-	-
СПС-Pd-1	2,68	550	630	4,1	1,8
СПС-Pd-2	2,75	580	670	2,7	5,4
СПС-Pd-3	2,72	615	720	1,6	9,8
СПС-Pd-4	2,69	630	750	0,8	15,9

Площадь поверхности наночастиц палладия составила 0,8 – 4,1 м²/г, что соответствует размерам частиц палладия 1,8 – 15,9 нм. Полученные данные (табл. 1) показывают, что увеличение средних размеров наночастиц Pd в ряду образцов СПС-Pd-1-СПС-Pd-4 коррелирует с увеличением времени упаривания раствора в процессе синтеза катализатора.

Тестирование образцов катализаторов в реакции каталитического гидрирования фурфурола показало увеличение конверсии фурфурола с 24% до 98% и селективности образования фурфурилового спирта с 35% до 64% (табл. 2). Увеличение активности катализаторов в процессе гидрирования фурфурола коррелирует с увеличением активной поверхности металла в образцах катализатора (табл. 1). Высокая конверсия фурфурола для образца СПС-Pd-1 может быть объяснена наибольшей площадью поверхности Pd в данном образце катализатора. Повышение селективности процесса образования фурфурилового спирта (табл. 2), может быть объяснено увеличением скорости гидрирования фурфурола.

Таблица 2 Результаты тестирования синтезированных катали-

35

заторов						
Table 2. The results of tests of synthesized catalysts						
Образец	Конв., %	Сел., %				
СПС-Pd-1	98	64				
СПС-Pd-2	65	54				
СПС-Pd-3	48	42				

выводы

24

СПС-Pd-4

Экспериментально полученные данные по синтезу металлических наночастиц палладия в мат-

ЛИТЕРАТУРА

- Кравченко А.В., Меркин А.А., Рязанов М.А., Улитин М.В., Филиппов Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 60-63.
- Лефедова О.В., Меркин А.А., Романенко Ю.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 68-73.
- 3. **Busca G.** Heterogeneous catalytic materials, solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behavior. Amsterdam: Elsevier. 2014. 465 p.
- Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berlowska J., Dziugan P., Witońska I. // J. Mol. Catal. A: Chemical. V. 395. P. 337-348.
- 5. **Яковлев И.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 9. С. 29-32.

рице сверхсшитого полистирола свидетельствуют о возможности получения наночастиц палладия со средним диаметром от 1,8 нм до 15,9 нм, площадь активной поверхности составила 0,8 – 4,1 м²/г. Использование синтезированных образцов в качестве катализаторов гидрирования фурфурола позволило повысить как конверсию фурфурола с 24 до 98%, так и селективность процесса образования фурфурилового спирта с 35 до 64%.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-08-00755.

REFERENCES

- Kravchenko A.V., Merkin A.A., Ryazanov M.A., Ulitin M.V., Fillipov D.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 60-63 (in Russian).
- Lefedova O.V., Merkin A.A., Romanenko Yu.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 6. P. 68-73 (in Russian).
- 3. **Busca G.** Heterogeneous catalytic materials, solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behavior. Amsterdam: Elsevier. 2014. 465 p.
- Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berlowska J., Dziugan P., Witońska I. // J. Mol. Catal. A: Chemical. V. 395. P. 337-348.
- Doluda V.Yu., Strigina V.A., Sulman M.G., Sulman E.M., Yakovlev I.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 9. P. 29-32 (in Russian).

Поступила в редакцию 28.09.2015 Принята к печати 02.03.2016

М.В. Баранников, Ю.М. Базаров, Т.С. Усачева, О.И. Койфман

Михаил Владимирович Баранников (🖂), Юрий Михайлович Базаров, Тамара Сергеевна Усачева, Оскар Иосифович Койфман

Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

 $E\text{-mail: newmichael2014@gmail.com ($$\Begin{bmatrix}$), poliamid@isuct.ru, u-tamara@isuct.ru, president@isuct.ru}$

ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПА-6 ПРИ ЕГО СИНТЕЗЕ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

В работе выполнено фракционирование ПА-6, полученного при температуре ниже температуры его плавления. Нефракционированные образцы и фракции полимера исследованы методами вискозиметрии, термогравиметрии (ТГ, ДТГ) и дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Показано, что на первой стадии синтеза образуется полимер с преимущественно линейным строением макромолекул и высокими показателями термических свойств, в ходе второй ступени синтеза возрастают молекулярная масса полимера и его термические свойства, а последующая сушка-демономеризация сопровождается дальнейшим увеличением молекулярной массы полиамида.

Ключевые слова: полиамид-6 (ПА-6), растворы полимеров, определение молекулярной массы ПА-6, получение ПА-6

M.V. Barannikov, Yu.M. Bazarov, T.S. Usacheva, O.I. Koifman

Mikhail V. Barannikov (⊠), Yuri M. Bazarov, Tamara S. Usacheva, Oscar I. Koifman Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: newmichael2014@gmail.com (⊠), poliamid@isuct.ru, u-tamara@isuct.ru, president@isuct.ru

CHANGING SOME PA-6 PROPERTIES AT ITS SYNTHESIS BELOW MELTING POINT

This paper presents the fractionation of PA-6 obtained at temperature below its melting point. Unfractionated samples and polymer fractions were studied by viscosimetry, thermogravimetry (TG, DTG) and differential scanning calorimetry (DTA). It was shown that at the first step of synthesis the polymer is formed with a predominantly linear structure and high parameters of thermal properties. At the second synthesis step the molecular weight of the polymer and its thermal properties increase and subsequent demonomerization-drying is accompanied by a further increase in the polyamide molecular weight.

Key words: polyamide-6 (PA-6), polymer solutions, PA-6 molecular weight determination, PA-6 preparation

Синтез полиамида-6 (ПА-6), осуществляемый в промышленности по методу гидролитической полимеризации капролактама, имеет определенные недостатки, некоторые рассматриваются, например, в работе [1]. Гранулы получаемого по этому методу полимера имеют большой разброс по молекулярной массе [2], а также содержат в своём составе нелинейные структуры, являющиеся результатом побочных реакций дезаминирования и декарбоксилирования [3]. Одним из вариантов решения проблем синтеза ПА-6 является его получение при температурах ниже температуры плавления [4]. Наряду с техническими и технологическими преимуществами этого варианта можно ожидать и улучшение качества полимера.

В данной работе прослежено изменение некоторых свойств ПА-6 при его постадийном синтезе, а именно: получение форполимера, его твердофазное дополиамидирование и сушка-демономеризация. Полимер после каждой стадии был подвергнут фракционированию из раствора в концентрированной серной кислоте осторожным осаждением водой. Каждая фракция была тщательно промыта до нейтральной реакции в промывных водах по метилоранжу, высушена и исследована методами вискозиметрии, термогравиметрии (ТГ, ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Вискозиметрические исследования проводили в растворе ПА-6 в серной кислоте плотностью 1,832 г/см³ при температуре 20 °C [5], по их результатам рассчитывали характеристическую вязкость [η] и константу Хаггинса К_н по методу наименьших квадратов в программе Origin. Молекулярную массу (ММ) рассчитывали по уравнению Марка-Хаувинка –Куна при следующих постоянных: $\kappa = 12 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0.67$ [6].

Исследование фазовых переходов выполнено на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F 1 фирмы Netzsch. Образец помещался в запрессованный алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Навески образца составляли до 10 мг. Измерения проводились в токе аргона, скорость потока газа составляла 15 мл/мин. Нагрев образцов выполнялся со скоростью 10 °С/мин. Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Измерения проводились относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева. Калибровка калориметра была выполнена измерением температур и тепловых эффектов фазовых переходов для 11 стандартных веществ в интервале от -86 до 476 °С. Погрешность измерения температуры образцов была равна 0,1 градуса, чувствительность к тепловому потоку составляла до 4 мкВ/мВт. Образцы полимера подвергались нагреву дважды. В первом нагреве до 80 °С (без плавления полимера) снимались механические напряжения и удалялись летучие вещества (в основном вода), которые сильно искажали диаграмму ДСК. Для анализа использовали результаты второго нагрева образцов. Типичная кривая, получаемая при ДСК-исследованиях, представлена на рис. 1.

Термогравиметрические исследования выполнены на микротермовесах TG 209 F 1 фирмы Netzsch в токе аргона, скорость потока газа составляла 30 мл/мин. Погрешность в определении убыли массы составила $1 \cdot 10^{-4}$ мг. Нагрев образцов выполнялся со скоростью 10 °С/мин. Типичные кривые убыли массы ТГ и скорости убыли массы ДТГ представлены на рис. 2.



Рис. 1. Кривые убыли массы ТГ и скорости убыли массы ДТГ при нагреве ПА-6 в токе аргона для нефракционированного форполимера

Fig. 1. Curves of TG of mass loss and DTG of mass loss rates at heating polyamide 6 in argon flow for unfractionated prepolymer



Рис. 2. Результаты ДСК-исследований нефракционированного форполимера

Fig. 2. The results of the DSC investigations of unfractionated prepolymer

Результаты вискозиметрических исследований форполимера и его фракций представлены в табл. 1, результаты ТГ, ДТГ и ДСК-исследований нефракционированного полимера и его 1-ой фракции – в табл. 2.

Результаты табл. 1 показывают, что нефракционированный полимер имеет высокие значения константы К_н, которая, как принято считать [6], отражает наличие нелинейных структур и является исходной величиной для определения параметра химической неоднородности D, вычисляемого из соотношения:

$$D = K_{H} - 0,25,$$

где К_н – константа Хаггинса, 0,25 – константа Хаггинса образца со строго линейными цепями.

Результаты ТГ, ДТГ и ДСК исследований, суммированные в табл. 2, а именно: начальные температуры плавления, начальные температуры разложения, однако, не подтверждают высокую степень разветвлённости полимера. Кроме того, указанные показатели для исследованного форполимера существенно выше, чем у промышленного ПА-6 [7] производства ОАО «КуйбышевАзот». На наш взгляд, причиной подобного обстоятельства может быть образование в форполимере надмолекулярных структур, обеспечивающих ему высокие значения температур начала и конца плавления, а также повышенные значения температур разложения, поскольку образование надмолекулярных структур у разветвленного полимера гораздо проблематичнее, чем у линейного.

Таблица 1

Результаты вискозиметрических исследований форполимера ПА-6 *Table 1.* The results of viscometry investigations of PA-6

preporymer				
№ фракции	[η]	Кн	MM	
Нефракционированный	0,898	0,34	19000	
полимер	0,687	0,34	13000	
1	0,918	0,25	20000	
1	0,961	0,27	22000	
3	0,913	0,25	20000	
2	0,986	0,25	22000	

Таблица 2

Температуры стеклования (Tg), плавления, начала разложения (Tonset), температуры максимальной скорости разложения (Tmax) и энтальпии плавления (ΔmH) для форполимераПА-6 Table 2. The glass transition temperatures (T_) melting decomposition (T____) the maximum temperature of the

C	the 2. The glass transition temperatures (T_g) , melting, decomposition (T_{onset}) , the maximum temperature of the
	decomposition rate (T _{max}), and the melting enthalpy ($\Delta_m H$) for PA-6 prepolymer

No departury*	T °C	Температуры плавления, °С			$\Delta_{\rm m} H$,	T_{onset} ,	T_{\max} ,
л≌ фракции	I_{g}, C	начало	максимум ДСК	конец	Дж/г	°C	°C
Нефракционированный полимер	103	207	222,4	241	73,7	424,6	451,3
1	109,8	208,8	223,7	235	120,4	410	456,2
2	106,5	202,6	224,3	236	99,3	422,2	454,3

Примечание: *номера образцов табл. 2 соответствуют номерам образцов табл. 1

Note: *the samples numbers of table 2 correspond to the samples numbers of table 1

Фракционирование исследуемого полимера позволило выделить только 2 фракции, что уже является косвенным подтверждением его узкого молекулярно-массового распределения. В целом, все показатели обеих фракций весьма близки к соответствующим значениям нефракционированного форполимера: они начинают и заканчивают плавиться при более высоких температурах, чем образец промышленного ПА-6 производства ОАО «КуйбышевАзот» [7]. Значения К_Н для фракционированных образцов соответствуют строго линейным полимерным цепям.

Для образца 1 (табл. 1, 2) с молекулярной массой 22000 фиксируется температура стеклования, равная 93,1 °С, что значительно выше температуры 57,3 °С, указанной в литературе [8]. Известно, что температура стеклования определяет верхний предел теплостойкости полимера, таким образом следует констатировать, что низкотемпе-

ратурный синтез способствует образованию в форполимере структур, приводящих к повышению его термических свойств, что, однако, требует дальнейшего подтверждения.

Твердофазное дополиамидирование форполимера изменяет его свойства, что показано в табл. 3 и 4.

Таблица З

Результаты вискозиметрических исследований ПА-6 после твердофазного дополиамидирования форполимера

Table 3. The results of viscometry investigations of PA-6 after solid phase add polyamidation of prepolymer

№ фракции	[η]	Кн	MM
Нефракционированный	1,041	0,30	24000
полимер	0,969	0,25	21000
1	1,172	0,30	28000
1	1,193	0,27	29000
2	1,037	0,25	24000
2	0.983	0,27	22000

Таблица 4

Температуры стеклования (Tg), плавления, начала

разложения (T_{onset}), температуры максимальной скорости разложения (T_{max}) и энтальпии плавления (Δ_mH) для ПА-6 после твердофазного дополиамидированияфорполимера ПА-6

Table 4. The glass transition temperatures (T_g), melting, decomposition (T_{onset}), the maximum temperature of the decomposition rate (T_{max}), and the melting enthalpy

 $(\Delta_m H)$ for PA-6 after solid phase add polyamidation of

	-	
PA-6	prepolymer	

I A-o preporymen								
		Температуры плавления, °С		°C	/r			
№ фракции*	T _g , ℃	начало	максимум ДСК	конец	$\Delta_{ m m} H,$ Дж	$T_{ m onset}$, $^{\circ}$ C	T _{max} , °C	
Нефракциони- рованный по- лимер		208,9	225,6	260	112,1	420,3	451,8	
1	100,9	209,6	222,7	232	111,3	424	454,2	
2	106,7	196,6	227,2	239	105,3	422,9	453,3	

Примечание: * номера образцов табл. 4 соответствуют номерам образцов табл. 3

Note: * the samples numbers of table 4 correspond to the samples numbers of table 3

Как показывают проведенные исследования, в результате твердофазного дополиамидирования произошло значительное увеличение молекулярной массы форполимера, при этом К_Н практически не изменилась.

Результаты термических исследований образца нефракционированного полимера практически аналогичны таковым (табл. 4). Обращает внимание возрастание температуры конца плавления до 260 °C. В результате твердофазного дополиамидирования, очевидно, произошло увеличение степени кристалличности образца, о чем свидетельствует в частности увеличение энтальпии плавления ΔH, которая возросла с 73,7 (табл. 2) до 112,1 Дж/г (табл. 4).

Фракционирование полимера после твердофазного дополиамидирования позволило выделить только две фракции, что мы связываем с узким молекулярно-массовым распределением полимера. У фракционированного ПА-6 молекулярная масса выше, чем у нефракционированного полимера, но при этом значения Кн образцов практически одинаковы. Термические свойства фракций весьма близки к результатам, полученным для форполимера (табл. 2). Обращает внимание устойчивое отсутствие регистрации температуры стеклования в области температур 47-57 °С, что, вероятно, связано с особенностями структуры полимера, формирующейся в условиях синтеза.

Следует обратить внимание на тот факт, что эта структура, очевидно, разрушается при рас-

творении полимера в концентрированной серной кислоте, однако при высаждении его структура вновь восстанавливается. Таким образом можно отметить «эффект памяти» для ПА-6, что было показано, например, в работе [9].

По окончании процесса твердофазного дополиамидирования гранулята ПА-6 в дополимеризаторе гранулят поступает в сушилку-демономеризатор.

Образец после данной стадии при фракционировании был разделен на две фракции, которые были подвергнуты вискозиметрическим исследованиям, а также исследованиям методами ТГ, ДТГ и ДСК. Результаты определений и расчетов вискозиметрических исследований приведены в табл. 5. Результаты ТГ, ДТГ и ДСК – исследований суммированы в табл. 6.

Таблица 5

Результаты вискозиметрических исследований ПА-6 после сушки-демономеризации гранулята ПА-6 *Table 5.* The results of viscometry investigations of PA-6

after drying-demonomerization of PA-6 prepolymer

№ фракции	[η]	Кн	MM
Нефракционированный	1,252	0,25	32000
полимер	1,405	0,25	38000
1-я фракция	1,380	0,25	37000
	1,515	0,25	42000
2 a drawing	1,355	0,25	36000
∠-я фракция	1,199	0,25	30000

Таблица б

Температуры стеклования (Tg), плавления, начала разложения (Tonset), температуры максимальной скорости разложения (Tmax) и энтальпии плавления

 $(\Delta_m H)$ для гранулята ПА-6 Table 6. The glass transition temperatures (Tg), melting, decomposition (Tonset), the maximum temperature of the decomposition rate (Tmax), and the melting enthalpy

$(\Delta_{\rm m} \mathbf{H})$) for	PA-6	granul	late
-------------------------------	-------	------	--------	------

(Amil) for TA-0 granulate							
		Температуры плавления, °С			Γ		
№ фракции [*] Т _g	T _g , °C	начало	максимум ДСК	конец	$\Delta_{ m m} H, { m A}_{ m w}$	$T_{ m onset}$, $^{\circ}C$	T_{\max} , °C
Нефракциониро- ванный полимер	109,2	203,9	225,8	260	115	423,2	451,2
1	112,6	201,5	223	241	97,1	420,6	451,8
2	106,2	197,3	225,7	243	90,8	422,7	455,5

Примечание: *номера образцов табл. 6 соответствуют номерам образцов табл. 5

Note: *the samples numbers of table 6 correspond to the samples numbers of table 5

Как и ранее, фракционирование образца позволило выделить только две фракции, которые имеют весьма близкие значения как молекулярных масс, так и показателей К_н, соответствующих строго линейному полимеру. Отметим, что в процессе сушки – демономеризации произошло существенное увеличение молекулярной массы ПА-6. Термические свойства полимера (табл.6) характеризуются некоторым возрастанием по отношению к образцам после твердофазного дополиамидирования, что, очевидно, связано с повышением степени кристалличности полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Мизеровский Л.Н., Базаров Ю.М.,Павлов М.Г. // Хим. волокна. 2003. № 5. С. 15-19.
- 2. Базаров Ю.М., Силантьева В.Г., Мизеровский Л.Н. // Хим. волокна. 2008. № 5. С. 26-27.
- 3. Рейниш Г., Гольке У. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. 3. № 2. С. 372-379.
- 4. Базаров Ю.М., Ценин А.Ю., Мизеровский Л.Н. // Хим. волокна. 1998. № 2. С. 15-18.
- 5. Пакшвер А.Б. Контроль производства химических волокон. М.: Химия. 1967. 293 с.
- 6. Павлов В.А., Фильберт Д.В., Краснов Е.П. // Хим. волокна. 1976. № 5. С. 19-21.
- Баранников М.В., Базаров Ю.М., Усачёва Т.С., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 9. С. 43-46.
- Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А. Физические и химические процессы при переработке полимеров. СПб.: Научные основы и технологии. 2013. 320 с.
- 9. Усачёва Т.С., Базаров Ю.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып.7. С. 59-61.

Таким образом, низкотемпературный синтез ПА-6 позволил получить высокомолекулярный полимер со строго линейными макромолекулами, что имеет первостепенное значение для процесса формования и получения на его основе нитей с повышенными физико-механическими показателями.

REFERENCES

- 1. Mizerovskiy L.N., Bazarov Yu.M., Pavlov M.G. // Khim. Volokna. 2003. N 5. P. 15-19 (in Russian).
- 2. Bazarov Yu.M., Silantieva V.G., Mizerovskiy L.N. // Khim. Volokna. 2008. N 5. P. 26-27 (in Russian).
- Reynish G., Golke U. // Polymer Science. A. 1973. V. 15. N 2. P. 372-379.
- 4. **Bazarov Yu.M., Tsenin A.Yu., Mizerovskiy L.N.** // Khim. Volokna. 1998. N 2. P. 15-18(in Russian).
- 5. **Pakshver A.B.** Control of the chemical fibers production. M.: Khimiya. 1967. 293 p. (in Russian).
- Pavlov V.A., Filbert D.V., Krasnov E.P. // Khim. Volokna. 1976. N 5. P. 19-21(in Russian).
- Barannikov M.V., Bazarov Yu.M., Usacheva T.S., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 9. P. 43-46 (in Russian).
- Kerber M.L., Bukanov A.M., Volfson S.I., Gorbunova I.Yu., Kandyrin L.B., Sirota A.G., Sheryshev M.A. Physical and chemical processes in the conversion of polymers. SPb.: Nauchnye osnovy and tekhnologii. 2013. 320 p. (in Russian).
- Usacheva T.S., Bazarov Yu.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 7. P. 59-61 (in Russian).

Поступила в редакцию 18.12.2015 Принята к печати 04.03.2016

А.И. Краснов, А.Р. Латыпова, О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Е.В. Ефремов, Д.В. Филлипов

Александр Иванович Краснов, Адель Ришатовна Латыпова, Ольга Валентиновна Лефедова (🖂), Николай Юрьевич Шаронов, Евгений Викторович Ефремов, Дмитрий Вячеславович Филиппов

Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, проспект Шереметевский, 10, Иваново, 153000, Российская Федерация E-mail: physchem@isuct.ru (⊠), arl@isuct.ru

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НИТРОБЕНЗОЛА, 4-НИТРОТОЛУОЛА, 4-НИТРО-АНИЛИНА И 2-ХЛОР-4-НИТРОАНИЛИНА НА НАНЕСЕННОМ ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Проведено исследование кинетики жидкофазной гидрогенизации нитробензола, 4нитротолуола, 4-нитроанилина и 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенном палладиевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола различного состава. Обсуждено влияние заместителя на значение общего количества водорода, поглощенного в ходе реакции, и кинетику гидрогенизации замещенных нитробензолов.

Ключевые слова: нитробензол, 4-нитротолуол, 4-нитроанилин, 2-хлор-4-нитроанилин, водород, нанесенный палладиевый катализатор, адсорбция, водный раствор 2-пропанола, уксусная кислота, гидроксид натрия, скорость реакции, константа Гаммета

A.I. Krasnov, A.R. Latypova, O.V. Lefedova, N.Yu. Sharonov, E.V. Efremov, D.V. Filippov

Alexander A. Krasnov, Adele R. Latypova, Olga V. Lefyodova (⊠), Nikolaiy Yu. Sharonov, Evgeniy V. Efremov, Dmitriy V. Filippov Department of Physical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia E-mail: physchem@isuct.ru (⊠), arl@isuct.ru

KINETICS OF HYDROGENATION OF NITROBENZENE, 4-NITROTOLUENE, 4-NITROANILINE AND 2-CHLORO-4-NITROANILINE ON SUPPORTED PALLADIUM CATALYST

A study of the kinetics of liquid phase hydrogenation of nitrobenzene, 4-nitrotoluene, 4nitroaniline and 2-chloro-4-nitroaniline on supported palladium catalyst in aqueous solutions of 2-propanol of different composition was carried out. The influence of the substituent on the value of the total amount of hydrogen absorbed during the reaction and the kinetics of the hydrogenation of substituted nitrobenzenes was discussed. It was found out that the reaction selectivity to 2chloro-1,4-phenylenediamine decreases due to by-reaction dehalogenation. The degree of dehalogenation depends on the composition of solvent and may be approximately estimated by the values of the absorbed hydrogen volume during the reaction. Also, the presence of the donoracceptor substituents is capable of exerting influence on the reaction rate of hydrogenation of the nitro compound.

Key words: nitrobenzene, 4-nitrotoluene (NT), 4-nitroaniline (NA), 2-chloro-4-nitroaniline (CNA), 2-chloro-4-phenylenediamine (CPhDA), hydrogen, supported palladium catalyst, adsorption, aqueous solution of 2-propanol, acetic acid, sodium hydroxide, reaction rate, Hammett constant

ВВЕДЕНИЕ

Продукты гидрогенизации замещенных нитробензолов находят широкое применение в синтезе стабилизаторов, органических красителей, добавок к полимерам, синтетическим волокнам, каучукам и пр. [1]. Как отмечается в ряде работ [2, 3] для достижения высоких степеней конверсии исходных соединений и желаемой селективности по отношению к промежуточным продуктам гидрогенизации необходим обоснованный выбор каталитической системы. Свойства последней определяются как природой гетерогенного катализатора, так и составом растворителя.

Цель работы – оценка влияния состава растворителя на кинетику гидрогенизации нитробензола (НБ) и его замещенных: 4-нитротолуола (4НТ), 4-нитроанилина (НА), 2-хлор-4-нитроанилина (ХНА) в водных растворах 2-пропанола различного состава на нанесенном палладиевом катализаторе.

Согласно данным анализа pK-спектров [4], для поверхности нанесенных палладиевых катализаторов, в отличие от скелетного никеля, более характерно наличие прочносвязанных атомарных форм адсорбированного водорода. Последние предпочтительны не только для восстановления нитрогруппы, но и активны в реакциях дегалогенирования [5-7]. В связи с этим закономерности, наблюдаемые при гидрогенизации нитробензола и его замещенных на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах, могут существенно отличаться. Данный вопрос в литературе практически не обсуждается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе эксперимента была изучена кинетика гидрогенизации НБ, НТ, НА и ХНА на нанесенном палладиевом катализаторе с содержанием металла – 10 масс.% в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава (0,68 м.д.) и данном растворителе с добавками уксусной кислоты или гидроксида натрия.

Нанесенный палладиевый катализатор готовили методом пропитки, в качестве носителя использовали активный уголь марки АРД.

Изучение кинетики гидрогенизации проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода и температуре 299±1 К. Условия проведения эксперимента исключали влияние внешнего массопереноса на скорость реакции. Отсутствие диффузионного торможения по восстановителю обеспечивалось также выбором оптимального соотношения количеств "нитросоединение : катализатор", которое выбирали в соответствии с рекомендациями, обсуждаемыми в работах [2, 8].

В качестве функции отклика использовали количество водорода, поглощенного из газовой фазы. Статистический анализ полученных результатов показал, что погрешности в определении величин скоростей не превышали 10%.

Концентрации ХНА и 1,4-фенилендиамина (ФДА) контролировали спектрофотометрическим методом. Использовали сканирующий спектрофотометр марки «LEKI SS 2110 UY». Чувствительность метода на анализируемые соединения была не ниже 10⁻² ммоль.



Рис. 1. Кривые поглощения водорода в реакции гидрогенизации: а) HT на 10% Pd/C в водных растворах 2-пропанола (0,68 м.д.), T = 298 K, 0,47±0,15 г HT, 0,3±0,03 г катализатора, 1 – 0,01M CH₃COOH; 2 – без добавок; 3 – 0,01M NaOH, б) ХНА на 10% Pd/C в водных растворах 2-пропанола (0,68 м.д.), T = 298K, 0,52±0,03 г XHA, 0,5±0,03 г катализатора 1 – 0,01M CH₃COOH; 2 – без добавок; 3 – 0,01M NaOH Fig. 1. Hydrogen absorption curves at the hydrogenation of 4-nitrotoluene (a) and CAN (б) on 10% Pd/C in aqueous solutions of 2-propanol (0.68m.d.). T = 298 K, 0,47 ± 0.15 g. NT, 0.3 ± 0.03 g of catalyst. Legend: 1 – 0.01 M CH₃COOH; 2 – no additives;

3 – 0.01M NaOH

На рис. 1 приведены примеры кривых поглощения водорода при гидрогенизации исследуе-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 4

мых соединений в водных растворах 2-пропанола различного состава. На основании полученных данных были рассчитаны наблюдаемые скорости поглощения водорода, а также сопоставлены значения общего количества поглощенного в реакции водорода со стехиометрически необходимым. Расхождение данных величин может указывать на участие водорода в других процессах, в частности, в реакции дегалогенирования или в восстановлении окисленной поверхности катализатора при гидрировании нитробензолов и его производных [4, 5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные зависимости "количество поглощенного водорода от времени реакции", полученные при гидрогенизации НБ, НТ, НА в водных растворах 2-пропанола на нанесенном палладиевом катализаторе, отвечают нулевому порядку по водороду. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости "количество поглощенного водорода от времени реакции", полученные при гидрогенизации НТ (рис. 1а) и ХНА (рис. 1б). Наибольшие скорости поглощения водорода при восстановлении НБ, НТ и НА соответствуют водному раствору 2-пропанола без добавок (х₂ = 0,68 м.д.). При введении добавок в растворитель, в частности, гидроксида натрия или уксусной кислоты, наблюдаемая скорость поглощения водорода при восстановлении НБ снижалась, соответственно, в 1,5 раза и в 1,2 раза. При достижении 100% конверсии НБ водород прекращал поглощаться из газовой фазы, что свидетельствует об отсутствии протекания каких-либо побочных процессов, протекающих с участием водорода (таблица). При гидрогенизации НТ и НА с учетом погрешности определения количество поглощенного в реакции водорода во всех растворителях также отвечало стехиометрии (таблица).

В присутствии уксусной кислоты при гидрогенизации НТ, аналогично как и для НБ, наблюдаемые скорости реакции были выше, чем для растворителя с добавкой гидроксида натрия. Напротив, при гидрогенизации НА введение уксусной кислоты в растворитель приводило к снижению наблюдаемой скорости реакции по сравнению с растворителем, содержащим гидроксид натрия, примерно в 1,2 раза (таблица).

Следует отметить, что изменение скоростей в ряду:

$\mathrm{HE}>\mathrm{HL}>\mathrm{HA}$

для нейтрального растворителя и водного раствора с добавкой уксусной кислоты отражает индуктивный эффект заместителя и соответствует изменению констант Гаммета - σ : НБ (0,00) > HT (-0,17) > HA (-0,66).

Наблюдаемые скорости поглощения водорода и количество поглощенного в реакции водорода при гидрогенизация НБ, НТ, НА в водных растворах 2-пропанола различного состава на нанесенном палладиевом катализаторе

Table. Observed hydrogen absorption rates and the amount of absorbed hydrogen at the hydrogenation reaction of NB, NT, NA in aqueous solutions of 2-propanol of different composition on supported palladium

catalyst							
Растворитель	pН	r ⁰ (H ₂) 10 ⁵ , моль/(с∙кг)	σ				
Нитро	бензол						
2-пропанол-вода	8,1	$5,8 \pm 0,5$					
2-пропанол-вода-0,01 NaOH	13,8	$4,0 \pm 0,3$	0.00				
2-пропанол-вода- 0,01 СН ₃ СООН	4,8	5,6 ± 0,3	0,00				
4-Нитро	отолуол						
2-пропанол-вода	8,1	$5,5 \pm 0,5$					
2-пропанол-вода-0,01 NaOH	13,8	$1,5 \pm 0,1$	0.17				
2-пропанол-вода- 0,01 СН ₃ СООН	4,8	3,9 ± 0,3	-0,17				
4-нитро	анилин						
2-пропанол-вода	8,1	$4,9 \pm 0,4$					
2-пропанол-вода-0,01 NaOH	13,8	$4,8 \pm 0,4$	0.66				
2-пропанол-вода- 0,01 СН ₃ СООН	4,8	3,7 ± 0,3	-0,00				
2-хлор-4-нитроанилин							
2-пропанол-вода	8,1	$4,2 \pm 0,4$					
2-пропанол-вода-0,01 NaOH	13,8	$3,8 \pm 0,3$					
2-пропанол-вода- 0,01 СН ₃ СООН	4,8	3,1 ± 0,2	-				

Очевидным объяснением может быть влияние введенного заместителя в молекулу НБ на адсорбцию гидрируемого соединения. Известно [3], что адсорбция нитрогруппы на поверхности переходных металлов протекает по донорноакцепторному механизму вследствие передачи электронов с ВЗМО металла-катализатора на НСМО связи «N-O». Можно полагать, что введение в НБ электронодонорных заместителей -NH₂, -CH₃ должно приводить к увеличению электронной плотности на атоме азота и, как следствие, к снижению величины адсорбции.

Данное положение хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [2, 8] при гидрогенизации НБ и НА на скелетном никеле в тех же составах растворителя. При гидрогенизации убыль НБ и НА для нейтрального растворителя составляет, соответственно, 0,3 и 0,1 ммоль, в растворителе с добавкой кислоты – 0,1 ммоль, и 0,05 ммоль, а для растворителя с добавкой гидроксида натрия эта последовательность нарушается – для НБ – 0,3 ммоль, для НА – 0,4 ммоль. Исходя из материального баланса, основанного на результатах, приведенных на рис. 2, свидетельствует о том, что величина адсорбции ХНА не

может превышать 1,1 ммоль на грамм катализатора, то есть данная величина имеет тот же порядок, что и в случае скелетного никеля.



Рис. 2. Концентрационные кривые гидрирования 2-ХНА на 10% Pd/C в водном растворе 2-пропанола (0,68 м.д.). T=298 K, 1±0,03 г ХНА, 1±0,03 г 10% Pd/C. Обозначения: 1 – ХНА; 2 – ХФДА; 3 – ФДА; 4 – Н₂

- Fig. 2. Concentration curves of CNA hydrogenation on 10% Pd/C in aqueous solutions of 2-propanol (0.68m.d.). T = 298K, 1 g ± 0.03 CNA 1 ± 0.03 g. of 10% Pd/C. Legend: 1 – CNA;
 - $2 CFDA; 3 FDA; 4 H_2$

Сохранение тенденции к увеличению скоростей поглощения водорода при увеличении адсорбции органического соединения свидетельствует об отсутствии диффузионного торможения по восстановителю, что обеспечивалось, как отмечалось выше, выбором оптимального соотношения количеств "*нитросоединение : катализатор*".

Анализ зависимостей "количество поглощенного водорода от времени реакции", полученных при гидрогенизации ХНА в водных растворах 2-пропанола указанных выше составов на нанесенном палладиевом катализаторе, не отвечал нулевому порядку по водороду (рис. 1б). Линеаризация данной зависимости в различных координатах показала, что порядок по водороду близок к первому. Одной из причин изменения порядка реакции при переходе от НБ к ХНА может быть изменение соотношения вкладов скоростей отдельных стадий в общую скорость реакции. Известно, что помимо восстановления нитрогруппы в случае ХНА, водород расходуется дополнительно на восстановление связи «хлор - углерод» [4], и восстановление нитрогруппы может протекать одновременно с реакцией дегалогенирования.

Сравнение количеств водорода, поглощенного при гидрогенизации НБ, НТ и НА в водных растворах 2-пропанола различного состава, со стехиометрически необходимым для восстановления нитрогруппы до амина, свидетельствует о их хорошем согласовании, расхождение данных величин не превышает 3%. Напротив, при гидрогенизации ХНА по сравнению с НА это расхождение может быть весьма заметным. Так, при гидрогенизации ХНА в нейтральном растворителе перепоглощение водорода составляет 21,9 см³, что отвечает 0,98 ммоль (33%) образующегося ФДА. Степени дегалогенирования при гидрогенизации ХНА на нанесенном палладиевом катализаторе, рассчитанные по количеству перепоглощенного водорода, в присутствии гидроксида натрия или уксусной кислоты позволяет прогнозировать значения, соответственно, равные 21,6 и 9,6%. Данные оценки не соответствует изменению степени дегалогенирования при гидрогенизации XHA и 2хлоранилина на скелетном никеле в зависимости от состава растворителя [2, 6].

Таким образом, анализ влияния заместителей – электроноакцепторного хлора, электронодонорных – метильной (НТ) и аминогруппы (НА) на кинетику гидрогенизации замещенных нитробензолов отражает сложную связь между очевидными изменениями в скорости реакции, наличием заместителя в исходном соединении и составом растворителя.

Вероятно, следует учитывать, что скорость процесса может зависеть не только от адсорбции исходного вещества, но и от скорости десорбции продукта реакции, имеющего в своем составе электронодонорный или электроноакцепторный заместитель. При медленной десорбции продукта поверхность катализатора может быть блокирована последним, что будет сопровождаться низкими значениями адсорбции водорода и, соответственно, низкими скоростями его поглощения. В определенной степени это может относиться к XHA и продуктам его гидрогенизации. Известно, что хлорид-ион может удерживаться в массе катализатора и приводить, например, при использовании скелетного никелевого катализатора, к образованию дихлорида никеля [6].

Прослеживаются определенные аналогии в поведении скелетного никеля и нанесенного палладиевого катализатора при гидрогенизации ХНА в водных растворах различного состава, однако стадийность превращения и соотношение скоростей отдельных стадий может быть различным для данных типов катализаторов, что отражается, в первую очередь, на изменении степени дегалогенирования в зависимости от состава растворителя.

- Чоркендорф И., Наймантсведрайт Р. Современный катализ и химическая кинетика. ИД.: Интеллект. Долгопрудный. 2010. 504 с.
- 2. Нгуен Тхи Тху Ха, Лефедова О.В., Меркин А.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 590-594.
- 3. Elaine A. Gelder. The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts: PhD Thesis. The University of Glasgow. 2005. 311 c.
- 4. **Ефремов Е.В., Филиппов Д.В.** // Физ.химия поверх. и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 287–290.
- Меркин А.А., Комаров А.А., Лефедова О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 3-19.
- Лопаткин, Е.В., Комаров А.А., Лефедова О.В., Немцева М.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 118-121.
- 7. Клопман Г. Реакционная способность и пути химических реакций. М.: Мир. 1977. 227 с.
- Нгуен Тхи Тху Ха, Меркин А.А., Латыпова А.Р., Лефедова О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 55-58.

- 1. **Chorkendorf I., Naiymantsvedraite R.** Modern catalysis and chemical kinetics. ID.: Intellect. Dolgoproodnii. 2010. 504 p.
- 2. Nguen Thi Thu Ha, Lefedova O.V., Merkin A.A. // Zhurn. Fizich. Khim. 2013. V. 87. N 4. P. 590-594 (in Russian).
- 3. **Elaine A. Gelder.** The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts: PhD Thesis. The University of Glasgow. 2005. 311 c.
- 4. **Efremov E.V., Filippov D.V.** // Fizich. Khim. Poverkh. Zashchita Materialov. 2014. V. 50. N 3. P. 287–290 (in Russian).
- Merkin A.A., Komarov A.A., Lefedova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 1. P. 3-19 (in Russian).
- Lopatkin E.V., Komarov A.A., Lefedova O.V., Nemceva M.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 118-121 (in Russian).
- 7. **Klopman G.** Reactivity and ways of chemical reactions. M.: Mir. 1977. 227 p. (in Russian).
- Nguen Thi Thu Ha, Merkin A.A., Latipova A.R., Lefedova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 55-58 (in Russian).

Поступила в редакцию 18.02.2016 Принята к печати 30.03.2016

Н.И. Майгурова, Ф. Рёсснер, Т.В. Елисеева, В.Ф. Селеменев

Нина Ивановна Майгурова (🖾), Татьяна Викторовна Елисеева, Владимир Федорович Селеменев

Кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, Российская Федерация, 394036

E-mail: nina.vsu@gmail.com (⊠), tatyanaeliseeva@yandex.ru, common@chem.vsu.ru Франк Рёсснер

Кафедра технической химии, Ольденбургский университет Карла фон Оссиетцки, Аммерлендер Хеерштрассе 114-118, Ольденбург, Германия, 26129

E-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de

СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТЫ И ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ И АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН FUMASEP

Изучена гидратация гетерогенных катионообменных мембран Fumasep FTCM и анионообменных мембран Fumasep FTAM в водородной и гидроксильной формах, соответственно, в форме, сорбировавшей аминокислоту (тирозин), а также образцов, использованных в электродиализном концентрировании раствора тирозина. Методом термогравиметрии установлено, что сорбция тирозина и применение мембран в электродиализе вызывают уменьшение гидратации мембраны и, следовательно, оказывают существенное влияние на массоперенос аминокислоты.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, аминокислота, тирозин, сорбция, гидратация

N.I. Maiygurova, F. Roessner, T.V. Eliseeva, V.F. Selemenev

Nina I. Maiygurova (図), Tatiana V. Eliseeva, Vladimir F. Selemenev Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, Russia, 394006 E-mail: nina.vsu@gmail.com (図) Frank Roessner Department of Industrial Chemistry, Carl von Ossietzky University, Ammerlaender Heerstrasse 114-118, Oldenburg, Germany, 26129 E-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de

SORPTION OF AMINO ACID AND CHANGES IN HYDRATION OF HETEROGENEOUS CATION- AND ANION-EXCHANGE MEMBRANES FUMASEP

Hydration of heterogeneous cation-exchange membranes Fumasep FTCM and anionexchange membranes Fumasep FTAM in hydrogen and hydroxyl forms, respectively, sorbing tyrosine as well as of the samples being used in electrodialysis concentration of tyrosine solution was studied using the methods of thermogravimetry and IR-spectroscopy. It was revealed that tyrosine sorption and membranes application in electrodialysis of this amino acid solution causes membranes hydration decrease. The decrease in membrane hydration after its contact with tyrosine leads to membrane surface hydrophobicity grow up and, consequently, make significant influence on amino acid's mass transfer.

Key words: ion-exchange membrane; amino acid; tyrosine; sorption; hydration

ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные мембраны широко используются и относятся к разряду самых современных типов материалов. В последние годы в связи с развитием альтернативной энергетики и некоторых других приложений интерес к ионообменным материалам заметно вырос. Наиболее востребованными являются методы, основанные на электромембранных и обменных процессах, которые наряду с очисткой позволяют проводить концентрирование и получение высокочистых веществ [1]. Основной областью их использования остается электродиализное обессоливание и концентрирование растворов электролитов.

В литературе имеются публикации, подтверждающие, что электродиализ может быть эффективным методом извлечения и концентрирования аминокислот [2, 3]. На эффективность процесса существенное влияние оказывают физикохимические характеристики (особенно гидратация и сорбционная способность) ионообменных мембран, входящих в электромембранную систему. Связь между структурой и свойствами воды и мембраны дает возможность говорить о системе вода – мембрана. Большое значение при этом имеет вид противоиона и его взаимодействие с водой [4-7]. Изучение сорбционных и гидратационных характеристик является важной стадией в анализе процессов транспорта аминокислот в мембранах, как и в исследовании разделения и концентрирования этих органических амфолитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны: алкилароматическая аминокислота с боковой фенольной группой – тирозин, гетерогенные катионообменные мембраны Fumasep FTCM и анионообменные мембраны Fumasep FTAM (Fuma-Tech GmbH, Германия).

Для перевода в аминокислотную форму мембраны насыщались в растворе тирозина с концентрацией 0,0025 М в течение 24 ч. Также некоторые образцы мембран перед исследованием гидратации предварительно использовались для электродиализного концентрирования раствора тирозина. Исследования проводили методами термического анализа и конкурентной адсорбции воды и толуола.

Дегидратацию мембран изучали на дериватографе сиситемы «Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Switzerland». Масса образца 10-15 мг, скорость подъема температуры 5 град/мин, диапазон измерения 25-450 °C. Программное обеспечение Mettler Toledo STAR^e V 9.3 [8]. Ионообменные мембраны предварительно готовили по методике [9]. Образцы мембран в воздушно-сухом состоянии помещали в эксикатор с насыщенным раствором соли (калия хлорид), имеющим известное относительное давление водяного пара. Образцы периодически взвешивали до достижения постоянной массы.

Для определения индекса гидрофобности ионообменный материал термостатировали при температуре 383 ± 5 К в течение 13 ч в реакторе при непрерывной продувке азота для удаления адсорбированной воды. Затем смесь паров воды ($p_w = 3,13$ кПа) и толуола ($p_{tol} = 3,82$ кПа) пропускали через слой ионообменника массой 0,5 г при температуре 328 ± 5 К. В качестве газа-носителя использовали азот со скоростью потока ~22,4 мл/мин. Поток газа, прошедшего через колонку с сорбентом, анализировали каждые 3 мин, используя газовый хроматограф с капиллярной колонкой и кондуктометрическим детектором. Объем пробы составлял 1,0 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция алкилароматических аминокислот ионообменным материалом имеет сложный механизм и влияет на структуру, кинетические и гидратационные характеристики мембран. Необходимо оценить сорбционную способность мембран, используемых при электродиализе для извлечения и концентрировании таких аминокислот. Нами проведены эксперименты по изучению кинетики сорбции тирозина мембранами методом ограниченного объема. На рис. 1 представлены экспериментальные кинетические кривые сорбции аминокислоты и кривые изменения pH внешнего раствора при сорбции, где параметр F – степень заполнения емкости мембраны.

Как видно из рис. 1а, зависимости имеют вид кривых насыщения. Равновесие в системе анионообменная мембрана – раствор аминокислоты устанавливается примерно через 3 ч, в системе катионообменная мембрана – раствор аминокислоты примерно через 9 ч.

Рис. 1б показывает, что в системе анионообменная мембрана – раствор аминокислоты происходит защелачивание внешнего раствора при поглощении тирозина мембраной в ОН⁻-форме, в системе катионообменная мембрана – раствор аминокислоты происходит закисление внешнего раствора при поглощении тирозина мембраной в Н⁺-форме. Это подтверждает наличие ионного обмена в исследуемых системах.

Однако вид кинетических кривых сорбции различный. На начальном участке кинетической кривой сорбции тирозина катионообменной мембраной сначала происходит более резкий подъем,
обусловленный отсутствием стерических затруднений при диффузии сорбтива, по мере заполнения емкости мембраны скорость сорбции уменьшается, что заметно по изменению угла наклона полученной зависимости.



Рис. 1. Кинетические кривые сорбции тирозина (а) и изменение pH (б) при сорбции тирозина из раствора с концентрацией 0,0025 моль/дм³ мембранами: FTAM (1), FTCM (2) Fig. 1. Kinetic curves of tyrosine sorption (a) and pH changes (б) at tyrosine sorption from the solutions with concentration of 0.0025 mol/dm³ by membranes: FTAM (1), FTCM (2)

При сорбции тирозина катионообменной мембраной закисление внешнего раствора прекращается примерно через 9 ч, что согласуется с ходом кинетической кривой 2 на рис. 1а. При сорбции тирозина анионообменной мембраной, защелачивание раствора прекращается также примерно через 9 часов, что не соответствует выходу кинетической кривой 1 на плато (рис. 1а). Возможно, это связано с тем, что в течение первых часов контакта тирозин закрепляется по механизму физической адсорбции (необменно) на поверхности мембраны, а затем диффундирует в фазу анионообменного материала, где происходит закрепление ионов аминокислоты по обменному механизму с вытеснением ОН-ионов. Полученная зависимость имеет два участка, характеризующихся различными скоростями сорбции, однако, смена диффузионного механизма для анионообменной мембраны происходит при высоких степенях заполнения. Способность катионов алкилароматических аминокислот образовывать димеры и тримеры, которые не способны переноситься в силу стерических затруднений через катионообменные мембраны, в случае статической сорбции сказывается на появлении сорбат-сорбатных взаимодействий, приводящих к увеличению обменной емкости катионообменных мембран [10]. Можно предположить, что данная закономерность прослеживается из-за большего сродства аминокислоты к катионообменной мембране, что приводит к более выраженному вытеснению молекул воды сорбатом и, соответственно, к меньшей гидратации мембраны.

Изменение количественных и качественных характеристик растворителя в фазе сорбента при сорбции аминокислоты обусловлено появлением дополнительных полярных и гидрофобных групп. Одним из факторов, определяющих величину избирательности, является изменение гидратационных характеристик мембран. Методом термогравиметрии исследован процесс дегидратации мембран, сорбировавших аминокислоту, а также мембран, использованных в электродиализном аппарате при извлечении тирозина.

Обработка термогравиметрических кривых позволяет оценить скорость удаления (α) и содержание воды разной степени связанности. На рис. 2 представлены зависимости lg α от обратной температуры (1/T) для исследуемых форм катионообменных мембран.



Рис. 2. Зависимости степени удаления воды (-lg α) из катионообменной мембраны от величины обратной температуре: до сорбции (1), после сорбции тирозина (2), после работы мембраны в электродиализаторе (3)

Fig. 2. Dependences of water desorption degree (-lg α) for cationexchange membrane on reverse temperature (before sorption (1), after tyrosine sorption (2), after membrane use in electodialysis (3))

Для катионообменных мембран до сорбции аминокислот характерно четкое разделение зависимости на три линейных участка, характери-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 4

зующих распределение удаляемой воды по ступеням дегидратации, однако после сорбции тирозина переход одной ступени в другую более размыт, а для мембраны, работавшей в электродиализаторе практически невозможно выделить отдельные ступени дегидратации.

Разделение зависимости на три линейных участка, характеризующих распределение удаляемой воды по ступеням дегидратации, сохраняется для анионообменной мембраны (рис. 3) во всех формах.



Рис. 3. Зависимости степени удаления воды (-lg α) из анионообменной мембраны от величины обратной температуре: до сорбции (1), после сорбции тирозина (2), после работы мембраны в электродиализаторе (3)

Fig. 3. Dependences of water desorption degree (-lg α) for anionexchange membrane on reverse temperature (before sorption (1), after tyrosine sorption (2), after membrane use in electodialysis (3))

Приведенные степени удаления воды (α), представляющие отношение массы образца в данный момент времени к массе образца, соответствующей полному удалению воды из фазы мембраны, рассчитаны по термогравиметрическим кривым образцов, предварительно приведенных в равновесие методом изопиестирования при относительном давлении водяного пара p/p₀ = 0,843, при котором мембрана близка к состоянию набухания в рабочем растворе [11]. Потерю массы в процессе дегидратации определяли через каждые 10 °C.

Экспериментальные данные термогравиметрического определения суммарного содержания воды разной степени связанности, удаленной из фазы мембраны, и характерные температуры процесса дегидратации представлены в таблице.

Наиболее гидратированы мембраны в Н⁺-(катионообменные) и ОН⁻-форме (анионообменные). Это объясняется малыми размерами и большой гидрофильностью данных противоионов. Если рассмотреть изменение количества удаленной воды из фазы мембран в различных формах, можно отметить, что для анионообменной мембраны характерно незначительное уменьшение количества воды после сорбции аминокислоты, а также после работы мембраны в электродиализатореконцентраторе. Емкость анинообменной мембраны по аминокислоте значительно меньше, чем катионообменной мембраны, таким образом, анионообменная мембрана сорбирует небольшое количество тирозина, что приводит к незначительным изменениям гидратации мембраны. Что касается катионообменной мембраны, зафиксировано значительное уменьшение количества воды разной степени связанности в фазе мембраны после сорбции тирозина и, особенно, после применения ее при электродиализе.

Таблица

Термогравиметрические данные *Table*. Thermo gravimetric data

	Мембрана					
Π	FTCM			FTAM		
показатели	(катионообменная)			(анионообменная)		
	1	2	3	1	2	3
T₁, °C	190	185	180	140	130	140
T₂, °C	85	90	70	80	70	90
m, %	14,9	8,7	5,2	8,6	7,9	6,1

Примечание: Температура полного удаления воды из фазы мембраны (T₁), температура максимальной скорости удаления воды (T₂) и относительное содержание удалённой воды (m): в образцах до сорбции тирозина (1), после сорбции тирозина (2), после работы мембраны в электродиализаторе (3)

Note: Temperature of water total desorption from membrane phase (T_1) , temperature of maximum rate of water desorption (T_2) , relative quantity of water desorbed (m): samples before sorption (1), after tyrosine sorption (2), after membrane use in electodialysis (3)

Методом адсорбции воды и толуола были получены выходные кривые сорбции воды и толуола. Для исследуемой системы кривые сорбции воды являются наиболее информативными, так как гидрофобный толуол сорбируется незначительно. Если катионообменная мембрана в водородной форме сорбирует ~8,35 ммоль воды /г, то при насыщении тирозином адсорбция воды снижается до 7,5 ммоль/г, а после работы мембраны в электродиализаторе уменьшается до 6,8 ммоль/г, что говорит об увеличении гидрофобности при уменьшении гидратации мембран, насыщенных аминокислотой, а также работавших в электродиализаторе. Для анионообменной мембраны характерно незначительное различие в количестве адсорбированной воды в исследуемых образцах, что согласуется с данными термогравиметрического анализа.

выводы

Сорбция тирозина мембраной и применение мембраны при электродиализе его раствора вызывают уменьшение гидратации. Для анионообменной мембраны не наблюдается резкого изменения содержания воды при сорбции тирозина. В случае катионообменной мембраны показано, что при поглощении аминокислоты, а также при работе мембраны в электродиализном аппарате с растворами тирозина происходит значительная дегидратация, приводящая к снижению потоков массы тирозина через катионообменные мембраны [3]. При уменьшении гидратации закономерно происходит увеличение гидрофобности фазы сор-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Дорофеева Л.И. Разделение и очистка веществ мембранными, обменными и электрохимическими методами. Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та. 2008. 111 с.
- Tichy S., Vasic-Racki D., Wandrey C. // Chem. Biochem. Eng. Q. 1990. V. 4. N 3. P. 127-135.
- 3. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Krisilova E.V., Bukhovets A.E. // Desalination. 2009. V. 241. P. 86-90.
- 4. Селеменев В.Ф., Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Котова Д.Л. // Журн. физич. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1544-1547.
- Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 835-843.
- 6. Ланцузская Е.В., Елисеева Т.В., Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф., Черников М.А., Шолохова А.Ю. // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 24-30.
- 7. Елисеева Т.В., Зяблов А.Н., Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. // Журн. физич. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 890-893.
- Stare V 9.3, Mettler-Toledo GmbH: Schwerzenbach. Switzerland. 2009.
- 9. Fumasep Ion-Exchange Membranes: Technical Information Sheet of Fuma-Tech GmbH. Germany.
- Bukhovets A., Eliseeva T., Oren Y. // J. Membr. Sci. 2010. V. 364. N 1-2. P. 339-343.
- 11. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. Москва: Наука. 2012. 156 с.

бента, причем в большей степени это характерно для катионообменной мембраны, что, соответственно, оказывает существенное влияние на массоперенос аминокислоты.

Прикладные научные исследования проводятся при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEF157714X0111.

REFERENCES

- 1. **Dorofeeva L.I.** Separation and purification of substances by membrane, ion-exchange and electrochemical methods. Tomsk: Izd-vo Tomsk. Politekh. Univers. 2008. 111 p. (in Russian).
- Tichy S., Vasic-Racki D., Wandrey C. // Chem. Biochem. Eng. Q. 1990. V. 4. N 3. P. 127-135.
- 3. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Krisilova E.V., Bukhovets A.E. // Desalination. 2009. V. 241. P. 86-90.
- Selemenev V.F., Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V., Kotova D.L. // Zhurn. Fizich. Khim. 1993. V. 67. N 7. P. 1544-1547 (in Russian).
- Krisilova E.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F. // Sorptsionnye i Khromatograficheskie Processy. 2009. V. 9. N 6. P. 835-843 (in Russian).
- Lantsuzskaya E.V., Eliseeva T.V., Oros G.Yu., Selemenev V.F., Chernikov M.A., Sholokhova A.Yu. // Sorptsionnye i Khromatograficheskie Processy. 2014. V. 14. N 1. P. 24-30 (in Russian).
- 7. Eliseeva T.V., Zyablov A.N., Kotova D.L., Selemenev V.F. // Zhurn. Fizich. Khim. 1999. V. 73. N 5. P. 890-893 (in Russian).
- 8. Stare V 9.3, Mettler-Toledo GmbH: Schwerzenbach. Switzerland. 2009.
- 9. Fumasep Ion-Exchange Membranes: Technical Information Sheet Fuma-Tech GmbH. Germany.
- Bukhovets A., Eliseeva T., Oren Y. // J. Membr. Sci. 2010. V. 364. N 1-2. P. 339-343.
- 11. Kotova D.L., Selemenev V.F. Thermal analysis of ionexchange materials. M.: Nauka. 2012. 156 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 24.02.2016 Принята к печати 16.03.2016

В.М. Макаров, Н.Л. Гурылева

Владимир Михайлович Макаров, Надежда Леонидовна Гурылёва (🖂)

Кафедра охраны труда и природы, Ярославский государственный технический университет, Московский просп., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023 E-mail: makarovvm@ystu.ru, ngurileva@yandex.ru (🖂)

СИНТЕЗ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА В ПРИСУТСТВИИ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВУЛКАНИЗАТА

Рассмотрен способ вторичного использования резин различного состава в измельченном состоянии путем их введения в полимеризационную среду при синтезе бутадиенстирольного каучука. Показано, что резины, изготовленные на основе такого каучука, обладают более высокими физико-механическими показателями, чем при введении измельченного вулканизата при изготовлении этих смесей на вальцах, а также через регенерацию резин термомеханическим способом.

Ключевые слова: измельченный вулканизат, синтез каучука, набухание резин в мономерах, резиновые смеси и вулканизаты, физико-механические показатели

V.M. Makarov, N.L. Guryleva

Vladimir M. Makarov, Nadezhda L. Guryleva (⊠) Department of Labour Protection and Nature, Yaroslavl State Technical University, Moscow ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023 E-mail: makarovvm@ystu.ru, ngurileva@yandex.ru (⊠)

SYNTHESIS OF STYRENE BUTADIENE RUBBER IN PRESENCE OF GRINDED VULCANIZATE

The method for recycling of rubber of different composition in granular state by introducing them into the polymerization medium at the synthesis of butadiene-styrene rubber was considerd. It was shown that rubber made on basis of such rubber, exhibits better physical and mechanical properties than at introducing grinded vulcanizate at producing these mixtures on rolls as well as through rubbers thermomechanical regeneration.

Key words: grinded vulcanizate, rubber synthesis, rubber swelling in the monomers, rubber mixtures and vulcanizates, physical and mechanical parameters

Вторичное использование предварительно измельченных амортизованных резин в различных резиновых смесях нашло широкое применение [1-5]. При этом прочностные свойства полученных резин во всех случаях снижаются на определенную величину, что может быть следствием неравномерного распределения жестких частиц измельченного вулканизата (ИВ), а также недостаточного количества химических связей между ним и молекулами каучука на границе раздела фаз. Российскими учеными Догадкиным Б.А., Зачесовой Г.Н., Гулем В.Е., Кузьминским А.С., Лежневым И.Н., Альтзицером В.С., Печковской К.А., выполнен ряд исследований, в которых преследовалась цель увеличить степень взаимодействия измельченной резины с каучуком. Однако эти работы проводились при температурах 424-453 К, при которых уже возникает значительное разрушение структуры каучука, выступающего в роли как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы [6-9]. Этот недостаток частично устраняется на параметре сокоагуляции водной дисперсии резины и бутадиен-стирольного латекса [1], в результате чего полученные вулканизаты существенно превосходят показатели вулканизатов смесей, полученных на вальцах, по пределу прочности при разрыве, относительному удлинению, сопротивлению раздиру, динамическому модулю и выносливости при многократном растяжении.

В настоящей работе ставилась задача получить продукт в результате эмульсионной полимеризации при 293 К дивинила со стиролом в присутствии измельченных вулканизатов различного состава и провести комплекс статических и динамических испытаний по сравнению с контрольными образцами каучуков и резин, содержащих измельченный вулканизат, введенный на вальцах.

Определялась кинетика набухания в стироле и дивиниле образцов наполненных вулканизатов размером $10 \times 10 \times 2$ мм на основе каучуков СКС-30 АРКМ-15, СКМС-30 АРКМ-15, СКИ-3, СКД и НК, изготовленных по стандартным рецептам (табл. 1). Степень набухания определялась по увеличению массы образца резины через определенный интервал времени после пребывания в соответствующем мономере.

Таблица 1

	Состав резиновых смесеи	
Table 1.	The composition of the rubber compo	ounds

Ингредиенты	Количество мас.ч. на 100 мас.ч.					
ипредненты	каучука					
СКС-30АРКМ-15	100					
СКМС-30АРКМ-15		100				
СКИ-3			100			
СКД				100		
НК					100	
Cepa	2,0	2,0	1,0	2,0	3,0	
Альтакс	1,5	1,2	0,6	-	-	
Каптакс	-	I	-	-	0,9	
Дифенилгуанидин	0,3	0,3	3,0	-	-	
Сульфенамид	-	I	-	0,7	-	
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	
Стеарин технич.	2,0	2,0	1,0	2,0	0,5	
Рубракс	-	I	-	5,0	-	
Техуглерод П-234	50	50	30	-	50	
Техуглерод П-803	-	_	-	50	-	

Из рис. 1 видно, что в стироле процесс набухания происходит за 3-3,5 ч. В первый час набухание происходит с наибольшей скоростью. Все исследованные резины имеют наибольшую степень набухания (в 4-7 раз) в стироле. Наибольшую степень набухания в стироле имеют резины на основе СКИ-3 НК, а в дивиниле – резины на основе НК и СКД. Резина на основе СКИ-3 в дивиниле имеет наименьшую степень набухания. Для проведения процесса полимеризации были приготовлены путем дробления с применением жидкого азота образцы измельченного вулканизата. Рецептура представлена в табл. 2 и 3, 4. Средний размер частиц не превышал 63 мкм.



Рис. 1. Определение максимальной степени набухания резин в дивиниле и стироле: 1,2,3,4,5 – набухание резин в стироле; 6,7,8,9,10 – набухание резин в дивиниле; 1,10 – резина на основе СКИ-3; 2,6 – резина на основе НК; 3,7 – резина на основе СКД; 4,9 – резина на основе СКС-30АРКМ-15; 5,8 – резина на основе СКМС-30АРКМ-15 Fig. 1. Determination of the maximum degree of rubber swelling

Fig. 1. Determination of the maximum degree of rubber swelling in divinyl and styrene. 1-5 – swelling in styrene; 6-10 - swelling in divinyl. 1,10 – rubber on basis of SKI -3; 3.7 - rubber on basis of SKd; 4,9 - rubber on basis of SKS-30 ARKM-15; rubber on basis of SKMS-30 ARKM-15

Таблица 2

Состав рецепта дробленой резины шифра Я-70-53 *Table 2.* The composition of the recipe of grinded rubber of I-70-53 trade mark

Ингредиенты	Кол-во мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Режим смешения
СКМС-30АРКМ-15	66,0	0
СКД	34,0	0
Cepa	1,9	26
Сульфенамид	1,0	7
Оксид цинка	3,0	2
Канифоль	0,55	3
Масло ПН-6	19,0	22
Микрокристаллический воск	2,0	2
Олеиновая кислота	1,5	20
Фталевый ангидрид	0,5	3
Неозон «Д»	0,6	3
Сантофлекс AW	0,5	5
Техуглерод П-803	62	9 12 15 17
Каолин	3,7	3
Режим вулканизации: при 416 К, 50		МИН

Примечание: режим смешения характеризует минуту, на которой вводится ингредиент

Note: mixture condition characterizes a minute when ingridient was introduced

Таблица 3

Состав рецепта дробленой резины шифра Я-70-105 *Table 3.* Composition of recipe of grinded rubber of I-70-105 trade mark

Ингредиенты	Кол-во мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Режим смешения
НК	20,0	0
СКМС-30АРКМ-15	40,0	5
СКД	40,0	2
Cepa	1,6	23
Сульфенамид	0,8	10
Оксид цинка	3,0	6
Стеарин технич.	2,0	6
Масло ПН-6	10,0	20
Микрокристаллический воск	2,0	6
4010NA	1.0	7
Сантофлекс AW	2,0	8
Техуглерод П-803	62,0	11 13 15 17
Канифоль	1,0	3
Режим вулканизаци	и: 416 К 50 м	ин

гежим вулканизации. 410 г

Примечание: см. табл. 2

Note: see Table 2

Таблица 4 Состав рецепта дробленой резины шифра C-1M Table 4. The composition of the recipe of grinded rubber of C-1M trade mark

Ингранианти	Кол-во мас.ч. на	Режим
ингредиенты	100 мас.ч. каучука	смешения
СКИ-3	60,0	0
СКД	40,0	0
Сера	1,7	26
Сульфенамид	1,4	24
Фталевый ангидрид	0,7	3
Оксид цинка	5,0	2
Канифоль	1,0	3
Стеарин технич.	2,0	2
Антилюкс	2,0	2
4010	1.0	3
Сантофлекс AW	2,0	5
Техуглерод П-803	55	691217
Масло ПН-6	8	20
Режим вулка:	низации: 416 К, 80 м	иин

Примечание: см. табл. 2 Note: see Table 2

Температура резиновой крошки в процессе дробления была менее 313 К, что предотвращало возможность возникновения термоокислительной деструкции.

Была также определена кинетика общего вымывания ингредиентов из измельченного вулканизата в стироле и дивиниле за 24 ч. Для этого из измельченного вулканизата отгонялся растворитель до постоянной массы и определялось ее уменьшение по сравнению с исходной величиной. Из рис. 2 видно, что наиболее интенсивное вымывание происходит в стироле за первые 2 ч.



Рис. 2. Определение степени вымывания при набухании дробленой резины: 1,3 – дробленая резина шифра Я-70-53; 2,4 – дробленая резина шифра Я-70-105; 1,2 – набухание в стироле; 3,4 – набухание в дивиниле

Fig. 2. Determination of leaching degree at swelling grinded rubber: 1.3 – grinded rubber of Я-70-53; 2,4 – grinded rubber of Я-70-105; 1,2 – swelling in styrene, 3,4 - swelling in divinyl

Эмульсионная полимеризация проводилась в емкости 0,5 дм³ в термостате с водяным охлаждением при температуре 294 ± 1 К по рецепту, состав которого приведен в табл. 5.

Таблица 5

Ингредиенты эмульсионной полимеризации бутадиен-стирольного каучука *Table 5.* Ingredients for emulsion polymerization of styrene butadiene rubber

10110 8 404 410 10	
Ингредиенты	Кол-во мас.ч. на 100
ттредненты	мас.ч. мономеров
Дивинил	32,00
Стирол	68,00
Резинат К	8,20
Лейканол	0,60
Синтетические жирные кислоты	0,60
КОН	0,16
Трилон Б	0,08
$FeSO_4$	0,04
Ронгалит	0,30
KCL	1,3
Моногидроперекись	0.40
диизопропилбензола	0,40
Додецилмеркаптан	0,20
Измельченный вулканизат	30,00

Степень конверсии определялась графически по содержанию сухого остатка в отобранной пробе латекса. Рецептура обеспечивала конверсию 60% за 1,5 ч без введения измельченного вулканизата. При увеличении количества активатора (трилон Б, FeSO₄ и ронгалит) с 0,3 мас.ч. до 0,4 мас.ч. при введении 30 мас.ч. измельченного вулканизата на 100 мас.ч. мономеров конверсия 70% достигалась за 6 ч. Щелочность полимеризационной среды не меняется при введении измельченного вулканизата, обладающего нейтральной поверхностью. Дальнейшее увеличение количества ИВ замедляет скорость полимеризации из-за поглощения им стирола. Для уменьшения поглощения стирола из полимеризационной среды измельченным вулканизатом было проведено его предварительное набухание в стироле в течение 1 ч.

Количество мономера, введенного набуханием, учитывалось при дозировании мономеров. При соотношении мономеров дивинил:стирол = 32:68 мас.ч. полимеризация устойчиво происходила за 3-4 ч.

Опытным путем установлено, что полимеризация в присутствии ИВ может проходить без введения в полимеризационную среду регулятора, так как сами частицы резины в процессе измельчения имеют на своей поверхности свободные радикалы, которые являются активными центрами и способны присоединяться к полимерному радикалу, регулируя тем самым рост молекулярных цепей полимера. Свойства вулканизатов определялись при изготовлении их на основе резиновой смеси, состав которой указан в табл. 6.

В табл. 7 приведены физико-механические показатели вулканизатов при различных способах

вторичного использования измельченной резины (на вальцах, при полимеризации, в виде регенерата марки РШ, полученного термохимическим способом). Видно, что введение ИВ при полимеризации обеспечивает получение более высокого уровня комплекса этих показателей. При этом стоимость 1 т бутадиен-стирольного каучука, содержащего 30 мас.ч. ИВ на 100 мас.ч. смеси мономеров, уменьшается на 5,9%.

Таблица 6

Ингредиенты	Кол-во мас.ч. на 100 мас.ч. каучу- ка	Режим смешения
СКМС-30АРКМ-15	100	0
Cepa	2,0	27
Стеарин	2,0	5
Оксид цинка	5,0	8
Рубракс	5,0	5
Альтакс	0,6	8
Дифенилгуанидин	0,75	12
Техуглерод П-234	50,0	15 18 21
Дробленая резина (из- мельченный вулканизат)	30,0	2

Стандартный рецепт испытываемой смеси Table 6. Standard recipe for the mixture under test

Примечание: режим смешения характеризует минуту, на которой вводится ингрединт, дробленая резина вводилась на вальцах и при полимеризации

Note: mixture condition characterizes a minute when ingridient was introduced, the crushed rubber was introduced on rolls at polymerization

> *Таблица 7* алркм₋15

Физико-механические показатели вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРКМ-15 при введении дробленой резины

 Table 7. Physical and mechanical parameters of vulcanizates on basis of styrene butadiene rubber SKS-30ARKM

 15 at the introduction of the grinded rubber

Шифр смесей	Способ введения	Предел прочности при разры- ве, кгс/см ²	Относи- тельное удлинение, %	Остаточ- ное удли- нение, %	Динамическая вы- носливость при мно- гократном растяже- нии на 250 %, тыс. циклов	Истира- емость, см ³ /квт. ч	Сопротивле- ние раздиру, кгс/см
	На вальцах	122	490	16	2,8	313	73
Я-70-53	При полимери- зации каучука	162	510	20	5,0	323	79
	На вальцах	125	513	16	5,5	290	70
Я-70-105	При полимери- зации каучука	145	530	24	9,8	261	76
	На вальцах	160	588	16	3,4	335	64
C-1M	При полимери- зации каучука	194	511	24	5,0	316	67
Смесь, пр основе 30АРКМ- 30 мас.	иготовленная на каучука СКС- 15, содержащая ч. регенерата	124	528	20	1,9	494	62

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. Л.: Химия. 1986. 248 с.
- Макаров В.М., Фролова Е.А. Химико-технологические системы и способы их совершенствования. Ярославль: Изд-во ЯПИ. 1990. 98 с.
- Макаров В.М., Гурылёва Н.Л. Охрана труда и окружающей среды в резиновой промышленности (заводы РТИ). Ярославль: Изд-во ЯГТУ. 2014. 120 с.
- 4. **Grübler A.** Technology and Global Change. Cambridge, UK.: Cambridge University Press. 1998.
- Kesler E. Mineral Resourcer, Economics, and the Environment. New York: Macmillan. 1994.
- 6. Зачесова Г.Н., Догадкин Б.А. А.С. № 151021. Опубл. бюл 1962. № 20.
- 7. **Кузьминский А.С., Лежнев И.Н.** // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 5. С. 539-540.
- 8. Догадкин. Б.А., Туторский И.П., Тугов И.И., Альтзицер В.С. А.С. № 139836. Опубл. бюл. 1961. №14.
- Гуль В.Е. Регенерация и другие методы переработки старой резины. М.: Химия. 1966. 196 с.

REFERENCES

- 1. **Makarov V.M., Drozdovskiy V.F.** Use of worked tires and wastes of rubber product manufacturing. L.: Khimiya. 1986. 248 p. (in Russian).
- 2. Makarov V.M., Frolova E.A. Chemical technological systems and methods of its improvement. Yaroslavl: YaPU. 1990. 98 p. (in Russian).
- 3. **Makarov V.M., Guryleva N.L.** Labour protection and environment in rubber industry. Yaroslavl: YaGTU. 2014. 120 p. (in Russian).
- 4. **Grübler A.** Technology and Global Change. Cambridge, UK.: Cambridge University Press. 1998.
- 5. **Kesler E.** Mineral Resourcer, Economics, and the Environment. New York: Macmillan. 1994.
- Zachesova G.N., Dogadkin B.A. Inventor sertificate of RF № 151021. // Bull.Izobr. 1962. N 20. (in Russian).
- 7. Kusminskiy A.S., Lezhnev I.N. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1950. V. 24. N 5. P. 539-540 (in Russian).
- Dogadkin B.A., Tutorskiy I.P., Tugov I.I., Altzitser V.S. Inventor sertificate of RF № 139836. // Bull. Izobr. 1961. N 14. (in Russian).
- 9. **Gul V.E.** Regeneration and other methods of re-treatment of old rubber. M.: Khimiya. 1966. 196 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 04.02.2016 Принята к печати 29.02.2016

С.П. Рудобашта, Г.А. Зуева, Н.А. Зуев

Станислав Павлович Рудобашта (🖾), Николай Александрович Зуев

Кафедра теплотехники, гидравлики и энергообеспечения предприятий, Российский государственный аграрный университет – Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева, ул. Тимирязевская, 49, Москва, Российская Федерация, 127550 Е-mail: rudobashta@mail.ru (🖂), joinpath@bk.ru

Галина Альбертовна Зуева (🖾)

Кафедра высшей и прикладной математики, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: zueva_galina15@mail.ru (🖂)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ НА КИНЕТИКУ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ СУШКИ

Из полученной изотермы десорбции влаги для семян лука репчатого рассчитан относительный коэффициент термодиффузии б₁. Это позволило оценить вклад термодиффузии по отношению к потоку массопроводности в рассмотренном варианте осциллирующей ИК сушки, который оказался равным 5%. Следовательно, в инженерном расчете кинетики данного варианта ИК сушки термодиффузию можно не учитывать.

Ключевые слова: инфракрасная сушка, термодиффузия, массопроводность

S.P. Rudobashta, G.A. Zueva, N.A. Zuev

Stanislav P. Rudobashta (⊠), Nikolaiy A. Zuev Department of Heat Ingineering, Hydraulics and Plants Energy Supply, Russian State Agrarian Unuversity, Timiryazevskaya str., 49, Moscow, Russia, 1277550 E-mail: rudobashta@mail.ru (⊠), joinpath@bk.ru Galina A. Zueva (⊠) Department of Higher and Applied Mathematics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000 E-mail: zueva_galina15@mail.ru (⊠)

INFLUENCE OF THERMAL DIFFUSION ON KINETICS OF OSCILLATING IR DRYING

The relative thermal diffusion coefficient δ_t was calculated from the obtained moisture sorption isotherm for the seeds of onions. It allowed estimating the contribution of thermal diffusion with respect to the flow of mass conductivity in the considered version of the oscillating IR drying, and it turned out to be 5%. Hence, the thermal diffusion can be ignored for engineering calculations of the kinetics of the oscillating IR drying.

Key words: infrared drying, seeds, sorption isotherm, thermal diffusion, mass conductivity

Осциллирующий температурный режим при инфракрасной сушке (ИК сушке) применяется при высушивании термолабильных материалов. При сушке в этом режиме в высушиваемом материале формируется отрицательный температурный градиент, который вызывает поток влаги, обусловленный термодиффузией. Складываясь с потоком массопроводности, он интенсифицирует процесс сушки. В общем случае внутренний массоперенос в материале при сушке может происходить под действием трех движущих сил [1]: градиента влагосодержания (массопроводность, или концентрационная диффузия влаги), градиента температуры (термодиффузия) и градиента общего давления (фильтрационный массоперенос)). Последний проявляется только при высоких температурах (примерно при температурах материала ~100 °C), при более низких температурах им можно пренебречь и записать кинетическое уравнение в виде:

$$\vec{i} = -k\rho_0(\operatorname{grad} u + \delta_t \operatorname{grad} t).$$
(1)

Целесообразно оценить вклад термодиффузии в кинетику процесса при осциллирующей инфракрасной сушке, когда в материале формируется довольно значительный температурный градиент. Расчет выполним для такого коллоидного капиллярно-пористого материала, каким являются семена лука. Семена лука были выбраны в качестве объекта исследования еще и потому, что с ними в [2] проводилась осциллирующая ИК сушка, которая выявила тот факт, что в этом процессе происходит стимуляция семян, проявляющаяся в увеличении их всхожести и энергии прорастания, что имеет большое практическое значение.

Ранее роль термодиффузии изучалась при конвективной сушке капиллярно-пористого материала (при сушке зерен активированного угля AP-3) [3]. Было установлено, что в исследованном случае вклад термодиффузии в общий поток влаги в материале возрастает с повышением температуры сушильного агента, но при температурах до 110 °C не велик (~6%). Отметим, что к капиллярнопористым материалам по классической классификации А.В. Лыкова относятся хрупкие гели, которые при удалении влаги почти не сжимаются и становятся хрупкими, а к коллоидным капиллярно-пористым материалам – материалы, стенки которых эластичны и могут поглощать влагу. Типичными их представителями являются материалы растительного происхождения. По классификации [4], которая является дальнейшим развитием классификации [3], капиллярно-пористые материалы определены как материалы с непроницаемыми для влаги стенками пор - в отличие от коллоидных капиллярно-пористых материалов, стенки пор которых проницаемы для влаги. Определяющие механизмы переноса влаги в материалах разного класса различны [3, 4]. Это обусловливает разный вклад термодиффузии в материалах разного класса в процессе сушки и показывает целесообразность проведения данного исследования.

Относительный коэффициент термодиффузии δ_t можно оценить по величине термоградиентного коэффициента δ с использованием понятий удельной изотермической массоемкости c'_m и химического потенциала μ , по зависимости [1]

$$\delta_t \approx \delta = c'_m (\frac{\partial \mu}{\partial T})_u, \qquad (2)$$

где $c'_{m} = (\partial u_{p} / \partial \mu)_{T}$ – удельная изотермическая массоемкость, моль /Дж; $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_{u}$ – температурный коэффициент химического потенциала, Дж/(моль К).

Химический потенциал µ связанной влаги в гигроскопической области определяется уравнением [1]

$$\mu = R^* T \ln \varphi. \tag{3}$$

Найдем удельную изотермическую массоемкость c'_m семян лука в функции от их влагосодержания, используя опытные данные по изотермам десорбции, приведенные в [5], которые в этой работе были описаны уравнением Гендерсона [6]

$$u_{p} = \left[-\frac{a}{T} \ln(1 - \varphi) \right]^{p}, \qquad (4)$$

где *u*_p – равновесное влагосодержание семян, %; Т – температура, К; φ – относительная влажность воздуха (доли); *a*, *b* – опытные константы.

Поскольку $c'_{m} = (\partial u_{p} / \partial \mu)_{T}$ [1], то запишем, имея в виду (4),

$$c'_{m} = (\partial u_{p} / \partial \mu)_{T} = b(\frac{a}{T})^{b} \frac{1}{R^{*}T} (\frac{u_{p}^{\frac{1}{b}}}{a/T})^{b-1} \frac{1 - \exp(-\frac{u_{p}^{\frac{1}{b}}}{a/T})}{\exp(-\frac{u_{p}^{\frac{1}{b}}}{a/T})}$$
(5)

Далее найдем производную $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{u}$. Для

этого, прологарифмировав уравнение (4), выразим из него μ и найдем производную $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_u$:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{u} = R * \ln(1 - \exp(-\frac{u_{p}^{\frac{1}{b}}}{a/T})) + \frac{R * T}{1 - \exp(-\frac{u_{p}^{\frac{1}{b}}}{a/T})} \exp(-\frac{u_{p}^{\frac{1}{b}}}{a/T})(-\frac{u_{p}^{\frac{1}{b}}}{a})$$
(6)

Окончательно, перемножив (5) и (6) согласно (2), получим выражение для коэффициента δ как функцию u_p . На рис. 1 приведены значения удельной изотермической массоемкости c'_m как функции влагосодержания семян лука репчатого, вычисленные по уравнению (5) с использованием системы MathCAD при различных температурах. Как видно из графика, в рассматриваемом случае удельная изотермическая массоемкость возрастает с увеличением влагосодержания материала и не зависит от его температуры.

По уравнению (6) с использованием данных по десорбционному равновесию семян лука был рассчитан также температурный коэффициент химического потенциала $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_u$, значения которого приведены на рис. 2 при различных температурах. Как видно из рисунка, функция $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_u = f(u)$ в рассматриваемом диапазоне температур также инвариантна по отношению к температуре.

Далее по уравнению (2) рассчитали относительный коэффициент термодиффузии δ_t как функцию влагосодержания материала *и*. Результаты этого расчета приведены на рис. 3 для различных температур в интервале температур 37 ... 60 °C.



Рис. 1. Расчетная зависимость $c'_m = f$ (u) при: 1 - t = 37 °C, 2 - t = 50 °C, 3 - t = 60 °C Fig. 1. Calculated dependence of $c'_m = f(u)$ at: 1 - t = 37 °C, 2 - t = 50 °C, 3 - t = 60 °C

Из рис. З видно что, несмотря на то, что функция $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_u = f(u)$ проходит через максимум (рис. 2), в силу значительного роста удельной изотермической массоемкости в области высоких влагосодержаний этот ее рост нивелирует спад температурного коэффициента химического потенциала $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_u$ с увеличением *u* в области высоких влагосодержаний, и зависимости $\delta_t = f(u)_t$ являются монотонно возрастающими.





Рис. 3. Расчетная зависимость $\delta_t = c'_m (\frac{\partial \mu}{\partial T})_u = f(u)$ при: 1- t =

37 °C, 2 – t = 50 °C, 3 – t = 60 °C Fig. 3. Calculated dependence of $\delta_t = c'_m (\frac{\partial \mu}{\partial T})_u = f(u)$ at: 1 –t = 37 °C, 2 – t = 50 °C, 3 – t = 60 °C

Расчеты показывают, что, несмотря на сложный характер зависимостей параметров c'_m и $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_u$ от температуры, в соответствии с уравнени-

ями (5) и (6), эти зависимости в конечном итоге в рассматриваемом случае носят формальный характер, и указанные параметры практически не зависят от температуры. Это проявляется и на конечном результате: изотермы $\delta_t = f(u)_t$ в расчетном температурном интервале почти совпадают. Это отличает найденные в данной работе функции δ_t = $f(u)_t$ от таковых, полученных в [3], в которых они расслаиваются, причем с увеличением температуры относительный коэффициент термодиффузии в [3] уменьшался. Отмеченное отличие функций $\delta_t =$ $f(u)_t$ объясняется тем, что, как отмечено выше, исследованные материалы в [3] и в данной работе относятся к разным классам: в [3] расчеты выполнялись для активированного угля марки АР-3 (капиллярно-пористый материал), а в данной работе –

для коллоидного капиллярно-пористого материала. Различие в классах материалов проявляется в разных формах связи удаляемой влаги с материалом и в форме изотермы десорбции, которая непосредственно влияет на характер зависимости $\delta = f(u)_i$.

Оценим величину составляющей $\vec{i}_{\rm T} = -k \rho_0 \delta_t \operatorname{grad} t$ в уравнении (1), которая описывает плотность потока влаги, перемещающейся в материале вследствие термодиффузии. Выразим общую плотность потока влаги, удаляемой из высушиваемого материала, из решения дифференциального уравнения массопроводности в виде уравнения [4]

$$i(\tau) = -\frac{d\bar{u}}{d\tau}R\rho_0 = \left[\frac{\rho_0 k}{R}\sum_{k=1}^{\infty}B_k\beta_k^2\exp(-\beta_k^2\mathrm{Fo}_m)\right](\bar{u}_{\mathrm{H}} - u_{\mathrm{p}}^*), (7)$$

где β_k — корни характеристического уравнения ($\beta_k > 0$), определяемые для пластины выражениями

$$\operatorname{ctg} \beta_{k} = \frac{\mu_{k}}{\operatorname{Bi}_{m}}$$
$$B_{k} = \frac{2\operatorname{Bi}_{m}^{2}}{\beta_{k}^{2}(\operatorname{Bi}_{m}^{2} + \beta_{k}^{2} + \operatorname{Bi}_{m})}.$$

Найдем долю $i_{\rm T}$ от i, используя соотношение (7)

$$\Delta = \frac{i_{\rm T}}{i} = \frac{-k\rho_0\delta_t\frac{\partial t}{\partial x}|_{x=R}}{-\frac{d\overline{u}}{d\tau}R\rho_0} =$$

$$= \frac{-k\rho_0\delta_t\frac{\partial t}{\partial x}|_{x=R}}{\left[\frac{\rho_0k}{R}\sum_{k=1}^{\infty}B_k\beta_k^2\exp(-\beta_k^2{\rm Fo}_m)\right](\overline{u}_{\rm H} - u_{\rm p}^*)} =$$

$$= \frac{-R\delta_t\frac{\partial t}{\partial x}|_{x=R}}{\left[\sum_{k=1}^{\infty}B_k\beta_k^2\exp(-\beta_k^2{\rm Fo}_m)\right](\overline{u}_{\rm H} - u_{\rm p}^*)}.$$
(8)

Как отмечено в начале статьи, при осциллирующей ИК сушке возникают значительные температурные градиенты, поэтому представлялось целесообразным рассмотреть роль термодиффузии при сушке коллоидного капиллярнопористого материала именно в этом процессе. Расчеты были выполнены для такого коллоидного капиллярно-пористого материала, как семена лука репчатого, осциллирующая сушка которого проводилась в [2]. В [2] было показано, что осциллирующую ИК сушку семян надо проводить при осцилляции температуры семян в интервале от $t_{\min} =$ = 34 °C до t_{max} = 40 °C, поскольку именно этот режим вызывает наибольший эффект стимуляции. В [7] была развита математическая модель, позволяющая рассчитать динамику нагрева материала и возникающие температурные градиенты при осциллирующей ИК сушке, которая и была использована в расчетах. По уравнению (8) была рассчитана величина Δ для процесса осциллирующей ИК сушки слоя семян лука репчатого, исследованного в [2]. В опытах: $q = 1810 \text{ Br/m}^2$, открытая поверхность слоя обдувалась атмосферным воздухом температурой 20 °С при скорости 1,5 м/с. Длина слоя семян в направлении потока воздуха составляла 0,12 м. Этим условиям, как показано в [7], соответствуют: $\alpha = 13.8 \text{ Bt/(m}^2 \text{ K}), \beta_c = 0.015 \text{ m/c}.$ Осцилляция температуры слоя в интервале от $t_{\min} =$ 34 °C до $t_{\text{max}} = 40$ °C обеспечивалось в опытах с помощью системы автоматического регулирования. Длительность цикла «нагрев-остывание» при этом составляла $\tau_{\mu} = 60$ с, а продолжительность стадии нагрева в нем т_{наг} = 15 с. В расчетах приняли: $R = 5 \cdot 10^{-3}$ м, $u_{\rm H} = 0.21$ кг/(кг сух. м-ла); $u_{\rm K} =$ = 0,15 кг/(кг сух. м-ла), A_p = 7,63 кг/(кг сух. м-ла))/(кг/ м³) [2], $\mu^* = 921$ м⁻¹ [8], $\rho_0 = 1120$ кг/м³, *t*_н = 18 °C, *u*_p = 0,0824 кг/(кг сух. м-ла) [8]. Для этих условий было рассчитано число Ві_т:

$$\operatorname{Bi}_{m} = \frac{\beta_{c}R}{A_{p}\rho_{0}k} = \frac{0,015\cdot5\cdot10^{-3}}{7,63\cdot1120\cdot4,5\cdot10^{-11}} = 195.$$
(9)

Таким образом, в рассматриваемом случае реализуется внутридиффузионный кинетический режим, для которого [6]:

$$\beta_k = (2k-1)\frac{\pi}{2}; \ B_k = 2/\beta_k^2.$$

Далее по графику на рис. 3 выбрали среднее значение термоградиентного коэффициента на рассматриваемом интервале влагосодержаний материала: $\delta = 0,01$ 1/К. Производная $\frac{\partial t}{\partial x}\Big|_{x=R}$ в ходе осциллирующей ИК сушки непрерывно меняется, при оценке эффекта термодиффузии брали ее среднее значение на временном интервале $\tau_1 = 300$ с, (5 осцилляций температуры)

$$\frac{\partial t}{\partial x}\Big|_{x=R.cp} = \frac{1}{\tau_1} \int_0^{\tau_1} \frac{\partial t}{\partial x}\Big|_{x=R} d\tau$$
(10)

$$\frac{\partial t}{\partial x}\Big|_{x=R} = \frac{\partial W(x,\tau)}{\partial x}\Big|_{x=R} \frac{(t_{\rm H} - t_{\rm c})}{R}, \qquad (11)$$

$$t(x,\tau)|_{\tau=0} = t_{\rm H};$$
 (12)

$$W(x,\tau) = \frac{\left[t(x,\tau) - t_{\rm c}\right] + \left(r^* / \alpha\right)i(\tau)}{t_{\rm H} - t_{\rm c}}.$$
 (13)

Производную $\frac{\partial W(x,\tau)}{\partial x}\Big|_{x=R}$ рассчитывали из

аналитического решения задачи нестационарной теплопроводности [7], описывающей осциллирующий электромагнитный (в данном случае инфракрасный) нагрев пластины (или плотного неподвижного слоя) с учетом испарения из нее вла-

где

ги и конвективного тепломассобмена ее поверхности с внешней газовой средой (из-за недостатка места решение задачи здесь не приводится). Было

получено: $\frac{\partial t}{\partial x}|_{x=R.cp} = -1,387 \cdot 10^3$ К/м. Подстановка

найденных величин $\delta = \delta_t$ и $\frac{\partial t}{\partial x}|_{x=R.cp}$ в уравнение

(9) и расчет по нему величины Δ дал ее значение: $\Delta = 4,68\%$. Найденное значение Δ свидетельствует о том, что термодиффузия заметна при осциллирующей ИК сушке, однако ее вклад в кинетику сушки невелик и поэтому в кинетическом расчете осциллирующей ИК сушки рассмотренного процесса ее можно не учитывать.

выводы

Из полученных изотерм десорбции влаги для семян лука репчатого, описанных термодинамическим уравнением Гендерсона, рассчитаны удельная изотермическая массоемкость, температурный коэффициент химического потенциала и далее – относительный коэффициент термодиффузии δ_t . Это позволило оценить вклад термодиффузии в общий поток ваги, удаляемой из материала при осциллирующей ИК сушке, который оказался равным ~5%. Следовательно, в инженерном расчете кинетики осциллирующей ИК сушки семян, проводимой при отмеченных в статье условиях, термодиффузию можно не учитывать.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

 $A_{\rm p} = u_{\rm p}/C_{\rm c}$ – коэффициент распределения, (кг/(кг сухого материала))/(кг/м³);

a - коэффициент температуропроводности материала, м²/с;

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия. 1968. 472 с.
- 2. Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Зуев Н.А. // Промышл. теплотехника. 2013. Т. 35. № 7. С. 218 222.
- 3. Рудобашта С.П., Плановский А.Н., Злобин А.Г. // Теоретич. основы хим. технологии. 1979. Т. 13. № 3. С. 442 – 444.
- Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия. 1980. 248 с.
- 5. Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Зуев Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 68 – 71.
- Henderson S.M. // Agricultural Engineering. 1952. V. 33. N 1. P. 29 – 32.
- 7. Рудобашта С.П., Карташов Э.М., Зуев Н.А. // Теоретич. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 6. С. 641- 647
- 8. Rudobashta S., Zueva G., Zuev N. // Drying Technology: An International Journal. 2014. V. 32. N 11. 2014. P. 1352-1359.
- Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Дмитриев В.М., Зуев Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2014. Т. 57. Вып.1. С. 103-107.

 $c'_{m} = (\partial u_{p} / \partial \mu)_{T}$ – удельная изотермическая массоемкость, моль /Дж;

i – интенсивность сушки пластины, кг/(м² с);

 $i_{\rm M}$ – плотность потока влаги за счет массопроводности, кг/(м² с);

 $i_{\rm T}$ – плотность потока влаги за счет термодиффузии, кг/(м² с);

k – коэффициент массопроводности, м²/с;

q – плотность лучистого потока, Вт/м²;

R – половина толщины пластины, м;

 $R^* = 8,314 \ \text{Дж/(моль-K)} -$ универсальная газовая постоянная;

*г** – теплота парообразования, Дж/кг;

t, T – температура, соответственно °С и К;

 u, u_p – фактическое и равновесное влагосодержание, кг/(кг сухого материала);

u – среднее по объему тела влагосодержание, кг/(кг сухого материала);

х – декартова координата, м;

α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² К);

 β_c – коэффициент массоотдачи, отнесенный к разности концентраций C_c , м/с;

 δ_t – относительный коэффициент термодиффузии, К⁻¹;

µ – химический потенциал связанной влаги, Дж/моль;

 μ^* – коэффициент экстинкции, м⁻¹;

ρ₀ – плотность абсолютно сухого материала, кг/м³;

τ – время, с;

ф – относительная влажность воздуха;

 $Bi_m = (\beta_c R)/(k\rho_0 A_p)$ – число Био массообменное модифицированное;

Fo = $a\tau/R^2$ – число Фурье тепловое;

 $\xi = x/R$ – относительная координата.

Индексы: к – конечный; н – начальный; наг – нагрев; с – сушильный агент; ср – среднее; ц – цикл; р – равновесный; *m* – массообменный.

REFERENCES

- 1. Lykov A.V. Theory of Drying. M.: Energiya. 1968. 472 p. (in Russian).
- Rudobashta S.P., Zueva G.A., Zuev N.A. // Industrial Heat Ingeneering. 2013. V. 58. N 7. P. 218 – 222.
- Rudobashta S.P., Planovskiy A.N., Zlobin A.G. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1979. V. 13. N 3. P. 442 – 444 (in Russian).
- 4. **Rudobashta S.P.** Mass Transfer in Systems with a Solid Phase. M.: Khimiya. 1980. 248 p. (in Russian).
- Rudobashta S.P., Zueva G.A., Zuev N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 68–71 (in Russian).
- 6. Henderson S.M. // Agricultural Engin. 1952. V. 33. N 1. P. 29 32.
- Rudobashta, S.P., Kartashov A.M., Zuev N.A. // Teoret. Osnovy Khim. Tekhnol. 2011. V. 45. N 6. P. 641- 647 (in Russian).
- Rudobashta S., Zueva G., Zuev N. // Drying Technology: An International Journal. 2014. V. 32. N 11. P. 1352-1359.
- Rudobashta S.P., Zueva G.A., Dmitriev V.M., Zuev N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 1. P. 103-107 (in Russian).

А.С. Беляева, А.А. Никитина, Р.В. Кунакова, Э.М. Мовсум-заде

Альбина Сагитовна Беляева (⊠), Анна Александровна Никитина Кафедра информатики и информационных технологий, Башкирский государственный аграрный университет, ул. 50-летия Октября, 34, Уфа, Российская Федерация, 450001 E-mail: oosripr1@rambler.ru (⊠), anutacska@yahoo.com

Райхана Валлиуловна Кунакова

Кафедра специальной химической технологии, Уфимский государственный университет экономики и сервиса, ул. Чернышевского, 145, Уфа, Российская Федерация, 450078

Академия наук Республики Башкортостан ул. Кирова, 15, Уфа, Российская Федерация, 450077 E-mail: Kunakova@anrb.ru

Эльдар Мирсамедович Мовсум-заде

Кафедра общей и аналитической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450062 E-mail: eldarmm@yahoo.com

ХРОНОЛОГИЯ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

В статье рассмотрена эволюция методов интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи пластов (МУН) в СССР и РФ. Выявлены и описаны исторические этапы развития вторичных и третичных МУН на примере месторождений Республики Башкортостан с указанием основных событий, оказавших существенное влияние на технологии разработки месторождений в стране.

Ключевые слова: МУН, Арланское месторождение, нефтеотдача

A.S. Belyaeva, A.A. Nikitina, R.V. Kunakova, E.M. Movsum-zade

Albina S. Belyaeva (⊠), Anna A.Nikitina Department of Informatics and Information Technology, Bashkir State Agrarian University, 50 years of Oktober str., 34, Ufa, Russia, 450001 E-mail: oosripr1@rambler.ru (⊠), anutacska@yahoo.com Raiykhana V. Kunakova Department of Special Chemical Technology, Ufa University of Economics and Service, Chernyshevskogo str., 145, Ufa, Russia, 450078 E-mail: Kunakova@anrb.ru Eldar M. Movsum-zade Department of General and Analytical Chemistry, Ufa State Technical University of Oil, Kosmonavtov str., 1, Republic of Bashkortostan, Russia, 450062

E-mail: eldarmm@yahoo.com

CHRONOLOGY OF DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ENHANCED OIL RECOVERY METHODS ON EXAMPLE OF DEPOSITS OF REPUBLIC OF BASHKORTOSTAN

In this paper the evolution of the methods of oil production intensification and enhanced oil recovery (EOR) in the USSR and the Russian Federation is considered. By authors were identified and described the historical stages of development of the secondary and tertiary EOR fields on the example of the Republic of Bashkortostan with the indication of major events that have had a significant impact on the technology development of deposits in the country.

Key words: EOR, Arlanskoe mine, oil recovery

В настоящее время эффективность нефтеизвлечения с учетом высокого уровня развития техники и технологии разработки месторождений считается неудовлетворительной, поскольку средняя конечная нефтеотдача пластов по различным странам и регионам составляет всего 25-40% [1]. Таким образом, в недрах остается порядка 60-75% запасов в виде остаточной нефти, извлечь которые можно только за счет применения эффективных третичных методов увеличения нефтеотдачи (МУН) пластов.

Открытие в начале 1940-х гг. крупных месторождений нефти в Волго-Уральском регионе послужило мощным толчком для становления научно-обоснованной системы разработки месторождений, поскольку ранее существовавший подход к разработке небольших нефтяных залежей, основанный на плотной сетке скважин и нефтевытеснении за счет естественных сил пласта, не мог быть применен в новых условиях. Под руководством академика А.П. Крылова разработана принципиально новая на тот момент система разработки месторождений, предусматривающая редкую сетку скважин и искусственное заводнение с целью поддержания внутрипластового давления. Данная система легла в основу вторичных методов увеличения нефтеотдачи пластов, развитие которой шло в двух направлениях – применение различных систем заводнения и вариации с плотностью скважин [2].

В СССР основной упор при решении задач интенсификации добычи нефти делали на применение технологий заводнения. Однако по мере роста понимания механизма и особенностей процесса заводнения в различных геологических условиях в ведущих научно-исследовательских институтах СССР начался активный поиск методов и способов повышения его эффективности, произошло становление основных физико-химических МУН, нашедших дальнейшее развитие и применение не только у нас, но и за рубежом.

История разработки нефтяных месторождений Республики Башкортостан (РБ) неразрывно связана с историей отечественной науки. Активное участие и вклад в проектирование и реализацию проектов разработки нефтяных месторождений РБ внесли известные ученые и производственники страны акад. А.П. Крылов, М.М. Глоговский, А.А. Трофимчук, С.И. Кувыкин, П.П. Галонский, Т.М. Золоев, Н.К. Михайловский, Г.А. Бабалян, Г.П. Ованесов, И.Г. Пермяков, А.А. Жданов и др. [2]

На месторождениях РБ в конкретных геологических условиях проходили испытания ос-

новные методы и технологии увеличения нефтеотдачи пластов, нашедшие дальнейшее применение и в других нефтедобывающих регионах страны. Крупнейшее в РБ Арланское месторождение характеризуется разнообразием геологических условий залегания пластов и типов залежей, что позволило оценивать эффективность предлагаемых методов в различных условиях. Кроме того, немаловажным является тот факт, что к моменту испытания основных МУН на месторождении уже существовала мощная материально-техническая база, что позволяло значительно сэкономить на оборудовании при апробации новых методов и технологий. По сути, Арланское месторождение явилось и является в настоящее время огромной экспериментальной площадкой для апробации и промышленного внедрения новаторских методов, разработанных ведущими НИИ и лабораториями [2-4]. Изучая основные вехи в истории разработки и испытаний различных технологий и методов увеличения нефтеотдачи пластов на Арланском месторождении, можно воссоздать целостную картину развития нефтепромыслового дела в СССР и России.

На примере Арланского месторождения нами предлагаются следующие периоды в истории становления и развития МУН в СССР и России, описание которых приводится ниже.

I период (1922-1947 гг.) характеризуется естественным режимом разработки месторождений. Применяется равномерная плотная сетка скважин. Коэффициент нефтеотдачи редко превышает 0,2.

В 1942 г. Государственным комитетом обороны принято постановление, в котором, в частности, говорилось о необходимости улучшения геологоразведочных работ, установления для каждой скважины технологического режима ее работы, применения солянокислотной обработки скважин, торпедирования малодебитных скважин для увеличения отбора нефти, пополнения фонда действующих скважин. В это время в НИИ страны шла активная работа по разработке технологий интенсификации добычи нефти за счет поддержания пластового давления искусственным путем, а также работы по оптимизации размещения скважин и режимов разработки [1, 2]. Таким образом, было положено начало вторичным методам увеличения нефтеотдачи.

В РБ рождение нефтедобывающей отрасли относится к 1932 г. с вводом в эксплуатацию основного на тот момент Ишимбайского месторождения, добыча нефти на котором к 1945 г. снизилась с 1-1,5 млн. т до 0,8 млн. т из-за истощения пластовой энергии Ишимбайского рифового месторождения [2].

II период (1948-1975 гг.) – данный период характеризуется интенсивным внедрением технологий заводнения. Для контроля за разработкой начали применять термометры, дебитомеры и другие приборы [5].

На месторождениях Урало-Поволжской провинции впервые в стране (Туймазинское месторождение, 1948 г.) в промышленном масштабе внедрены различные методы заводнения (законтурное, внутриконтурное, приконтурное), позволившие не только увеличить вовлеченные в разработку запасы нефти, но интенсифицировать ее добычу при приемлемых затратах. После успешных результатов применения технологий заводнения данные методы находят применение и на других месторождениях страны, зачастую в модифицированном виде [2, 5].

Первоначально повышение эффективности заводнения достигалось в основном изменением схемы размещения водонагнетательных скважин (законтурное, осевое, блоковое, очаговое, избирательное, площадное и др.). Много внимания уделялось оптимизации давления нагнетания воды, выбору объектов разработки, повышению эффективности заводнения за счет рационального размещения добывающих скважин и др.

Применение систем заводнения привело к двукратному росту коэффициента нефтеотдачи пластов за счет увеличения коэффициента вытеснения нефти [6].

В РБ развитие технологий, направленных на интенсификацию и увеличение добычи нефти, шло в том же направлении, что и в целом по стране.

В Башкортостане впервые в СССР при проектировании разработки месторождений предусматривалась редкая сетка скважин с применением воздействия на пласты путем заводнения с самого начала разработки месторождения. Рассматривались различные модификации систем заводнения: законтурное, внутриконтурное линейное, блоковое, очаговое. При сравнительно небольших площадях нефтеносности (Манчаровское, Четырманское, Серафимовское месторождения) законтурное заводнение оказалось эффективным методом поддержания давления и осуществляется до сих пор. На Туймазинском и Шкаповском месторождениях законтурное заводнение успешно применялось в сочетании с внутриконтурным [4].

Впервые в 1953 г. на Туймазинском месторождении опробовали метод гидроразрыва пласта с целью увеличения приемистости нагнетательных скважин [2].

Активно проводились научно-исследовательские работы и опытно-промысловые испытания третичных методов увеличения нефтеотдачи. На начало 60-х годов приходится усиленное изучение методов улучшения нефтевытесняющей способности воды за счет добавки различных активных агентов, способных устранить или значительно снизить отрицательное влияние капиллярных сил и сил адгезии, удерживающих нефть в заводненных пластах. Технологии, основанные на применении нефтевытесняющих агентов, проводились на начальной стадии заводнения залежей; использовались большеобъемные оторочки реагентов, продвигавшиеся к добывающим скважинам за счет закачки вслед обычной воды [3]. Нужно отметить, что большой объем применяемых химических реагентов обусловил высокую цену технологий.

Рассматриваемый период характеризуется следующими событиями:

1960 г. – на промыслах НГДУ Ишимбайнефть на Арланской площади проходила промысловые испытания технология прогрева призабойной зоны скважин, в результате чего дополнительная добыча нефти за 190 суток составила более 200 т;

1964-1967 гг. – на Арланском месторождении были проведены первые опытно-промышленные эксперименты по закачке в пласт оторочки низкоконцентрированных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также полимерное заводнение (1966 г.). В 1964 г. в качестве нефтевытесняющего агента был опробован 0,05%-ный раствор неионогенного ПАВ типа ОП-10 (Нагаевская залежь Арланской площади), в 1967 г. ОП-10 начали применять на Николо-Березовской площади. В тот же самый год на Нагаевской залежи стали применять другой неионогенный реагент – превоцел W-DN100;

1965-1975 гг. – на месторождениях ОНГДУ «Ишимбайнефть» проведены закачки природного газа (метан) и растворителя в тело рифового массива для реализации вертикального вытеснения нефти газом;

1974-1978 гг. – проводились испытания метода внутрипластового горения в условиях Арланского месторождения [7-9].

В конце 1960-х годов на Николо-Березовской площади начались работы по закачке растворов ПАВ ОП-10, однако в начале 1980-х годов они были прекращены из-за низкой эффективности применяемой технологии. Более совершенная технология закачки ПАВ со стабилизирующими добавками в дальнейшем была успешно испытана на Вятской площади [3]. В 1970 г. на Арланском месторождении были приняты меры по уплотнению сетки добывающих скважин до 11-16 га/скв, в результате чего конечная нефтеотдача повысилась до 40-45% [6].

К 1970 году средний проектный коэффициент нефтеотдачи по стране снизился с более чем 50% в начале 1960-х годов до 45%, наблюдалась устойчивая тенденция его дальнейшего снижения.

III период (1976 г. – 1990 г.) – работы по увеличению нефтеотдачи пластов велись в нескольких направлениях: 1) совершенствование технологии заводнения (широкое применение площадного и избирательного заводнения); 2) совершенствование методов применения различных химических реагентов, способствующих повышению вытесняющей способности; 3) индивидуальный подбор оптимальных режимов закачки воды и отбора продукции (смена направлений фильтрации, повышение давлений нагнетания, циклический режим закачки воды и т.д.). Началось повсеместное внедрение систем автоматизации контроля за разработкой и эксплуатацией месторождений. За счет предпринятых мер нефтеотдача на ряде месторождений повысилась до 0,5-0,6 [1].

В 1976 г. Советом Министров СССР принято постановление «О мерах по наиболее полному извлечению нефти из недр», которое определяло объемы дополнительной добычи нефти за счет применения третичных методов увеличения нефтеотдачи. Также предусматривалось экономическое стимулирование осуществления опытнопромышленных работ нефтедобывающими предприятиями [1].

В период 1974-1980 гг. более чем в 3 раза увеличились запасы нефти, вовлеченные в разработку за счет применения новых методов. В промышленном масштабе проходили испытания на Самотлорском и Струтынском (закачка ПАВ), Трехозерном (закачка щелочей), Хоросанском и Арланском (внутрипластовое горение), Сосновском (закачка полимеров), Сходницком (закачка пара), Гой-Корт (закачка газа высокого давления). К 1980-м гг. опытно-промышленные испытания проводятся примерно на 50 месторождениях [6].

К 1980 г. наибольший удельный вес применяемых в СССР МУН приходился на Северо-Кавказско-Мангышлакскую нефтегазоносную провинцию – 31% (горячая вода), Татарстан – 26% (серная кислота, ПАВ), Башкортостан – 12% (ПАВ, полимеры, внутрипластовое горение) [6].

На Арланском месторождении (Ново-Хазинская площадь) в 1975-1982 гг. проводились промышленные испытания по применению полиакриламида (ПАА) для интенсификации добычи нефти, увеличения нефтеотдачи и сокращения объемов попутно-добываемой воды. В 1987 г. на данной площади началось внедрение технологии щелочно-полимерного воздействия на пласт, были разработаны силикатно-щелочные композиции (табл. 1) [7, 8].

Таблица 1

Состав композиций для снижения проницаемости обводненных пластов *Table 1.* Blend composition for the decrease in permeability of water-encroached layers

Dimty	binty of water-eneroacticulayers					
Композиция	Компоненты	Концентрация, % масс.				
Силикатно-	Na ₂ SiO ₃	2				
щелочной	NaOH	0,5-1				
раствор	ПАА	0,01-0,06				
Щелочно-	NaOH (NH ₄ OH)	0,6-1 (1,5-2)				
полимерный раствор	ПАА	0,04-0,05				
	ПАА	0,06				
	Неонол АФ9-12	0,12				
C HITAD	Неонол АФ9-6	0,18				

В 1976-1978 гг. на Озеркинском месторождении проведенные работы по применению метода вытеснения нефти сжиженным газом показали эффективность данного процесса.

В 1978-1992 гг. на Ашитском участке Арланской площади были проведены промысловые испытания процесса внутрипластвого горения (ВГ) с целью изучения возможности создания и поддержания процесса ВГ в глубокозалегающем высокообводненном пласте, содержащем сернистую нефть повышенной вязкости, а также отработка отдельных элементов ведения процесса [3, 8].

В рассматриваемый период развития МУН в РБ большое внимание уделялось исследованиям эффективности микробиологических методов воздействия на пласт.

В 1987 г. на Узеньском и Кушкульском месторождении опробовано применение бактерицида ЛПЭ-11 (алкильные производные хлористого гексаметилентетрамина) совместно с НПАВ. Кроме того, опытно-промысловые испытания были проведены на следующих месторождениях: Менеузовском (ЛПЭ-6 – моноэтаноламин), Ново-Хазинской площади (ЛПЭ-9 – аммоний кремнефтористый). В дальнейшем бактерициды начали применять как активную добавку от биодеструкции при заводнении с ПАА (например, с 1987 г. на Ново-Хазинской площади Арланского месторождения). При промысловых испытаниях на Толбазинском месторождении было предложено использование биостойких водорастворимых полимеров, не снижающих своих вязкостных характеристик в пластовой воде в течение длительного периода. Компонентные составы композиций для микробиологического воздействия на пластовую систему приведены в табл. 2 [8].

Таблица 2 Композиции для микробиологического воздействия на пласт

Table 2. Compos	<i>Table 2.</i> Composition for micro biological action on layer				
Композиция	Компонент	Концентрация, % масс.			
САИ	Сухой активный ил	10			
ИАИП-1	Избыточный активный ил	99,6-99,7			
	Полимер ВПК-402	0,3-0,4			
	Симусан + синтетиче-	0,05 : 2,5-5			
Композиции	ские жирные кислоты				
на основе	Симусан + ПАА	0,0005-0,01:			
биополимера	Симусан + нефрас	0,005-0,02			
«Симусан»	Симусан + биоПАВ	0,002-1,0			
	«KIIIAC-M»	1:1			

В 1987-1989 гг. на месторождениях РБ проводились опытно-промышленные работы по технологии виброволновой обработки.

Таким образом, к началу 1990-х гг. в СССР на 150 месторождениях проходили промысловые испытания более 130 технологий (на базе 20 методов). Были подвергнуты воздействию более 300 объектов, запасы нефти которых составляли порядка 5 млрд. т, при этом дополнительная добыча нефти только за счет применения МУН составила 10-12 млн. т в год (при мировом объеме дополнительной добычи нефти за счет МУН в 100 млн. т) [1].

IV Период (1991 г. – н.в.) – с распадом СССР прекращен государственный контроль за разработкой нефтяных месторождений. В связи с недостатком финансирования и ликвидации НИИ фундаментальные исследования в данной сфере практически остановились.

Частные нефтяные компании, особенно в кризисные годы, решали текущие проблемы увеличения нефтедобычи при минимальных затратах. Решение перспективных вопросов, связанных с рациональным использованием нефтяных ресурсов, носили зачастую формальный характер.

В Башкортостане в это время наблюдается устойчивая тенденция снижения проектного КИН практически на всех разрабатываемых месторождениях.

Продолжались работы по поиску новых осадкообразующих композиций. Так, в 1993 г. были предложены лигнинсодержащие составы на основе шламлигнина (2% масс.) и NaOH (2%), в качестве третьего компонента применялся ПАА (0,05%) либо Na₂SiO₃ (5%).

В 1996-1998 гг. на Арланском месторождении на 7 скважинах прошла испытания технология виброволнового воздействия в сочетании с пенными системами.

В 1997 г. на Новохазинской площади, находящейся на поздней стадии разработки, впервые проведены опытные работы по применению латексов для воздействия на пласт [3, 9].

Продолжаются работы по внедрению технологий щелочно-полимерного воздействия. В настоящее время масштабным его влиянием охвачены терригенные коллекторы Новохазинской, Арланской и Юсуповской площадей.

С 1996 г. на Арланском месторождении начались испытания комплексного применения многокомпонентной композиции из осадкогелеобразующих реагентов (КОГОР): силиката натрия, глинистой суспензии, гипана и др.

1995-2000 гг. характеризуются бурным ростом количества разрабатываемых и активно внедряемых базовых осадкогелеобразующих технологий и их модификаций почти по всем направлениям – разработаны композиции Нефелин, Карфас, Цеолит и др. Например, на залежах терригенной толщи нижнего карбона (ТТНК) Николо-Березовской площади применяются осадкогелеобразующие технологии на основе применения силикатно-щелочных, щелочно-полимерных растворов, композиции «биополимер + жидкое стекло + каустическая сода» - БЖСК, неопластика, глинистых суспензий, композиции «жидкое стекло + глинистая суспензия», углещелочного реагента – для воздействия через нагнетательные скважины [3, 9].

Таким образом, в течение последних 20-25 лет в РБ апробированы и нашли достаточно широкое применение следующие методы увеличения нефтеотдачи: закачка водоизолирующих композиций на основе силикатных и щелочных реагентов, полимеров, латекса, алюмохлорида, глинистых суспензий и др.; из микробиологических методов - технологии активизации пластовой микрофлоры, закачка активного ила, продуктов биосинтеза, а также их различные модификации. Более половины применяемых методов направлено на увеличение охвата пласта воздействием или на комплексное воздействие на пласт, что обусловлено высокой обводненностью добываемой продукции и поздней стадией разработки крупных месторождений Башкортостана. При этом наибольшее развитие получили технологии на основе силикатно-щелочного и щелочно-полимерного воздействий, применения латексов, сухого активного ила, биоПАВ [3, 9].

В настоящее время в России наибольшее количество МУН, основанных на увеличении коэффициента охвата, приходится на месторождения АООТ «Лукойл-Когалымнефтегаз» – 83%, ОАО «Татнефть» – 79,1%, АНК «Башнефть» – 66%, ОАО «Оренбургнефть» – 49,8%. В последнем объединении самая высокая доля МУН, приходящаяся на методы увеличения коэффициента вытеснения, – порядка 33,2%, в АНК «Башнефть» – 16,5%, в ОАО «Татнефть» – 3,5% [10].

Среди российских компаний нужно особо выделить «Сургутнефтегаз», 66% добычи нефти которого обеспечено применением вторичных (гидротехнических) и третичных методов увеличения нефтеодачи пластов.

Подводя итог всему вышесказанному, стоит отметить следующее. Несмотря на широкий спектр предлагаемых методов увеличения нефтеотдачи пластов, более 80 % нефти в России добывается методом холодного заводнения.

Устойчивое снижение нефтеотдачи в РФ обусловлено отсутствием фундаментальных работ по поиску принципиально новых технологий воз-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Крянев Д., Жданов С. // Нефтегаз. вертикаль. 2011. № 5. С. 30-33.
- Абдулмазитов Р.Д., Баймухаметов К.С., Викторов В.Д. Геология и разработка крупнейших и уникальных нефтяных и нефтегазовых месторождений России. М.: ВНИИОЭНГ. 1996. Т.1. 280 с.
- 3. Якименко Г.Х. // Вест. ЦКР Роснедра. 2010. № 3. С. 61-69.
- 4. Баймухаметов К.С., Гайнуллин К.Х. // Нефт. хозяйство. 2005. № 7. С. 68-72.
- 5. Рузин Л.М., Морозюк О.А. Методы повышения нефтеотдачи пластов (теория и практика): учеб. пособие. Ухта: УГГУ. 2014. 127 с.
- 6. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. М.: Недра. 1985. 308 с.
- 7. Беляева А.С., Кунакова Р.В. // Транспорт и хранение нефтепродукт. и углеводород. сырья. 2010. № 3. С. 29-38.
- Беляева А.С., Кунакова Р.В. Применение химических методов и технологий извлечения остаточной нефти на месторождениях Республики Башкортостан. Уфа: Гилем. 2010. 216 с.
- 9. Сафонов Е.Н., Алмаев Р.Х. // Нефт. хозяйство. 2007. № 4. С. 42-45.
- Ленченкова Л.Е. Повышение эффективности выработки трудноизвлекаемых запасов нефти физико-химическими методами. Дис. ... д.т.н. Уфа: Уфимский гос. нефт. техн. университет. 2002. 371 с.

действия на пласт, а также крайне малым внедрением крупномасштабных проектов по увеличению нефтеотдачи, хотя за счет различных МУН можно добиться увеличения коэффициента извлечения нефти на 3-20%. Такой прирост добычи нефти по сути равносилен открытию нового месторождения, но при значительно меньших финансовых вложениях.

Затормаживающим фактором в развитии и внедрении МУН является отсутствие государственной поддержки для нефтяных компаний, желающих и способных реализовывать подобные проекты. Такие меры финансовой стимуляции (например, введение льгот, как это было в СССР) значительно бы интенсифицировали научнотехнический прогресс в области интенсификации добычи нефти.

Для кардинального решения проблемы снижения коэффициента извлечения нефти необходимость скорейшего интенсивного внедрения МУН, особенно на месторождениях на поздней стадии разработки, не вызывает сомнения.

REFERENCES

- 1. **Kryanev D., Zhdanov S.** // Neftegaz. vertikal'. 2011. N 5. P. 30-33 (in Russian).
- Abdulmazitov R.D., Baiymukhametov K.S., Viktorov V.D. The geology and development of largest and unique oil and gas fields in Russia. M.: VNIIOENG. 1996. V. 1. 280 p. (in Russian).
- 3. Yakimenko G.H. // Vest. TsKR Rosnedra. 2010. N 3. P. 61-69 (in Russian).
- 4. Baiymukhametov K.S., Gaiynullin K.Kh. // Neft. Khozyaiystvo. 2005. N 7. P. 68-72 (in Russian).
- 5. **Ruzin L.M., Morozyuk O.A.** EOR methods (theory and practice): a tutorial. Ukhta: Ural State Mining University. 2014. 127 p. (in Russian).
- 6. **Surguchev M.L.** Secondary and tertiary methods of enhanced oil recovery. M.: Nedra. 1985. 308 p. (in Russian).
- Belyaeva A.S., Kunakova R.V. // Transport i khranenie nefteproduktov i uglevodorodnogo syr'ya. 2010. N 3. P. 29-38 (in Russian).
- 8. **Belyaeva A.S., Kunakova R.V.** Application of chemical methods and technologies of residual oil extraction on the fields of the Republic of Bashkortostan. Ufa: Guillem. 2010. 216 p. (in Russian).
- Safonov E.N., Almaev R.Kh. // Neft. Khozyaiystvo. 2007. N 4. P. 42-45. (in Russian)
- Lenchenkova L.E. Improving the efficiency of production of stranded oil with physical and chemical methods. Extended Abstract of doctor dissertation on engineering science. Ufa: USPU. 2002. 371 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 14.03.2016 Принята к печати 08.04.2016

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 59 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

КОНСТАНТИН БОРИСОВИЧ ЯЦИМИРСКИЙ

(1916 – 2005 гг.)

4 апреля 2016 г. исполнилось 100 лет со дня рождения Константина Борисовича Яцимирского - академика Национальной Академии наук Украины, доктора химических наук, профессора кафедры аналитической химии Ивановского химико-технологического института, профессора кафедры биофизики мембран и бионеорганической химии Московского физико-технического института, заслуженного деятеля науки и техники УССР, лауреата Государственной премии Украины, премии АН СССР им. Л.А. Чугаева и премии НАН Украины

им. Л.В. Писаржевского, члена-корреспондента Academia Peloritana dei Pericolanti (Италия), заслуженного профессора Международного научного фонда Сороса.

К.Б. Яцимирский – выдающийся ученый в области неорганической, аналитической, бионеорганической химии, долгие годы (1946-1962 гг.) работал в ИХТИ и внес неоценимый вклад в научную, учебную, методическую и общественную работу нашего вуза.

Константин Борисович Яцимирский родился в 1916 г. в селе Пологи Гайсинского уезда Каменец-Подольской губернии в семье школьного учителя. В 1934 г. он окончил Чугиево-Бабчанский лесной техникум и затем работал в Узбекской лесоопытной станции в должности техникалесовода, а затем исполнял обязанности заведующего Аман-Кутанского опытного пункта этой станции.

С 1936 г. К.Б. Яцимирский обучался на химическом факультете Среднеазиатского государ-



ственного университета (САГУ) г. Ташкента. В 1940 г. в журнале «Общая химия» и в «Бюллетене Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева» были опубликованы его первые работы по химии. В июле 1941 г. он защитил научную дипломную работу по изучению кислотно-основных взаимодействий в уксусном ангидриде, получил липлом с отличием об окончании САГУ. Его дипломная работа была рекомендована к защите как кандидатская диссертация. Так, уже в августе 1941 г. он защитил диссертацию на тему «Апротонное кислотно-основ-

ное взаимодействие в уксусном ангидриде» и был утвержден в ученой степени кандидата химических наук. После непродолжительной работы ассистентом кафедры физической химии САГУ в октябре 1941 г. был призван в Красную Армию, стал курсантом Военной Академии химической защиты. В июне 1942 г. К.Б. Яцимирский был направлен преподавателем химии и военнохимического дела в Подольское пехотное училище, где проработал до декабря 1945 г. За успехи в подготовке офицерских кадров для Красной (Советской) Армии преподаватель Подольского пехотного училища К.Б. Яцимирский в 1944 г. был награжден орденом «Знак Почета», а в 1945 г. медалью «За победу над Германией в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг.».

В декабре 1945 г. К.Б. Яцимирский был демобилизован и подал заявление о приеме на работу в Ивановский химико-технологический институт (ИХТИ), с которым уже на протяжении военных лет поддерживал научные связи. С 1946 до 1962 г. жизнь и деятельность К.Б. Яцимирского была связана с ИХТИ. Он был зачислен ассистентом кафедры неорганической химии, затем стал старшим преподавателем этой кафедры. В октябре 1947 г. К.Б. Яцимирский утвержден ВАК в ученом звании доцента, а в 1948 г. избран на должность профессора и заведующего кафедрой аналитической химии.

В 1948 г. в ИОНХ состоялась защита К.Б. Яцимирским докторской диссертации на тему «Термохимия комплексных соединений». В марте 1949 г. ВАК утвердил решение ученого совета ИОНХ и присвоил Константину Борисовичу степень доктора химических наук, в этом же году он получил ученое звание профессора. Став профессором и заведующим кафедрой в ИХТИ, К.Б. Яцимирский развернул бурную научную, педагогическую, методическую и общественную деятельность.

В 1951 г. в издательстве АН СССР вышла монография К.Б. Яцимирского «Термохимия комплексных соединений», в которой в основу анализа термохимических данных было положено понятие энергии решетки комплексных солей. В 1956 г. К.Б. Яцимирский предложил универсальный способ расчета констант устойчивости (констант нестойкости) координационных соединений на основании определения изменения любого доступного для измерения физического свойства, связанного линейной зависимостью с концентрацией образующихся в растворе комплексов. Полученные результаты были обобщены в монографии К.Б. Яцимирского и В.П. Васильева «Константы нестойкости комплексных соединений» (Москва, изд-во АН СССР, 1959 г.), которая в дальнейшем была издана в США, Великобритании и Китае.

К.Б. Яцимирским были разработаны экспериментальные и теоретические основы кинетических методов анализа, новые методы определения ультрамалых количеств многих редких и цветных металлов в различных природных и промышленных объектах. Эти результаты вошли в монографию К.Б. Яцимирского «Кинетические методы анализа» (1963 г., 1967 г.).

Кафедра аналитической химии ИХТИ, возглавляемая К.Б. Яцимирским, явилась пионером в деле введения в вузах страны преподавания физико-химических методов анализа. Активная работа К.Б. Яцимирского как педагога и ученого в 1953 г. была отмечена медалью «За трудовую доблесть». С 1955 по 1958 гг. К.Б. Яцимирский работал в должности заместителя директора ИХТИ по научной работе.

За годы работы в ИХТИ К.Б. Яцимирский дал путевку в жизнь таким известным ученым, как член-корреспондент АН СССР, впоследствии РАН, д.х.н., профессор Г.А. Крестов, лауреат Государственной премии, заслуженный деятель науки и техники РФ, д.х.н., профессор В.П. Васильев, заслуженный деятель науки РСФСР, д.х.н., профессор Б.Д. Березин и многим другим. Сегодня в университете продолжают активно развиваться научные направления, основанные К.Б. Яцимирским и его учениками.

Он был организатором и ныне существующей проблемной лаборатории термодинамики химических реакций. В 1958 г. вышел в свет первый выпуск всесоюзного журнала «Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология», инициатором и организатором создания которого был К.Б. Яцимирский.

В 1961 г. К.Б. Яцимирский избирается членом-корреспондентом АН УССР по специальности «Химия комплексных соединений», а также заведующим отделом химии комплексных соединений Института общей и неорганической химии АН УССР. В 1962 г. К.Б. Яцимирский становится профессором кафедры химии и анализа редких элементов Киевского государственного университета и переезжает в Киев. В 1964 г. он избран действительным членом АН Украины, а в 1965 г. членом президиума АН УССР. С 1963 по 1978 г. Константин Борисович - академик-секретарь отделения химии и химической технологии АН УССР, одновременно с 1965 по 1983 г. являясь главным редактором журнала «Теоретическая и экспериментальная химия».

В 1968 г. К.Б. Яцимирский избирается членом экспертного совета по химическим наукам ВАК при Совете Министров СССР. С 1969 по 1981 г. Константин Борисович – директор Института физической химии им. Л.В. Писаржевского АН УССР. Работая в ИФХ АН УССР, К.Б. Яцимирский продолжил и расширил тематику исследований, начатую в ИХТИ, у него появились последователи и ученики не только в Иванове и Киеве, но и в Москве, Вильнюсе, Саратове, а также в Болгарии, Польше, ГДР и др.

К.Б. Яцимирский и его ученики внесли большой вклад в изучение строения неорганических соединений и в квантовую бионеорганическую химию. В 1976 г. вышла монография К.Б. Яцимирского «Введение в бионеорганическую химию».

В общей сложности им написано 26 учебников и монографий, опубликовано более 1000 статей и тезисов докладов, подготовлено 16 докторов и более 60 кандидатов наук. Научная и педагогическая деятельность К.Б. Яцимирского получила заслуженно высокую оценку у нас в стране и за рубежом: он награжден двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом Октябрьской Революции, орденом «Знак Почета», юбилейными медалями в ознаменование победы СССР в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг., юбилейной медалью «Сто лет Болгарской Академии наук» и многими другими. В 1991 г. он стал заслуженным деятелем науки и техники УССР и лауреатом Государственной премии УССР. В 1992 г. избран членом-корреспондентом Academia Peloritana dei Pericolanti (Италия), а в 1994 г. удостоен звания «Заслуженный профессор Международного научного фонда Сороса».

В знак глубокого уважения памяти К.Б. Яцимирского – ученого и педагога, 4 апреля 2006 г. на кафедре аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета состоялось открытие мемориальной доски.

Человек острого и живого ума, кипучей энергии К.Б. Яцимирский был прекрасным популяризатором научных знаний. Он обладал замечательными человеческими качествами, до конца своих дней поддерживал деловые и дружеские связи и вел переписку с учениками и ректором университета.

Золотыми буквами вписано его имя в историю ИГХТУ и мировую науку.

Редакционная коллегия журнала «Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 59 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2016

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Мажукина О.А., Шкель А.А., Федотова О.В. Пиранохроменоны, соли хроменонтиопирилия. Перспективы синтеза	3
Гирапохроменовы, если хроменовтнопиралия. Перенектныя сиптеза Гуреева Е.А., Борисов А.В., Шапошников Г.П. Синтез и свойства карбоновых кислот тетраантрахинонил- и тетраантрахинонилоксизамещенных металлофталоцианинов	8
Сафиуллина И.И., Пузин Ю.И., Сырлыбаева Р.Р., Кривчик Я., Морозова Я., Хуснутдинова А.Н., Мовсум-заде Н.Ч. Теоретическое исследование термодинамических характеристик комплексообразования солей переходных металлов с сополимером стирол-акрилонитрил	.14
Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Волкова М.А., Белова Н.В., Шарнин В.А. Структурные характеристики молекулы 18-краун-6 в метаноле и ацетонитриле	.22
Савельев Д.С., Исляйкин М.К., Гиричев Г.В. Колебательные спектры 3-аминофталонитрила	.28
Дао Тхе Нам, Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Глазунов А.В., Семейкин А.С. Влияние основности лигандов на кинетику реакции комплексообразования 5,10,15,20-тетра(три- фторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(<i>изо</i> -бутил)порфина с ацетатом меди	.34
Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г., Иоелович М.Я. Взаимодействие высокоочищенной целлюлозы с бинарными жидкостями:	
вода/ДМСО и вода/этанол	.41
Гаркушин И.К., Самсонова И.Н., Губанова Т.В. Исследование стабильного тетраэдра LiF – LiVO ₃ – NaBr – NaVO ₃ четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na F,Br,VO ₃	.47

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Фирсов А.В., Артамонов А.В., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Кочетков С.П. Сорбция редкоземельных металлов из неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной	
кислоты на сильнокислотном макропористом катионите	50
Щербинина О.Н., Закирова С.М., Мурзагалиев А.Н. Циклирование матричных электродов на медной основе в нитратном апротонном	
растворе соли кальция	55
Долуда В.Ю., Стригина В.А., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М. Синтез Pd-содержащего сверхсшитого полистирола и исследование его каталитических свойств	
в гидрировании фурфурола	59

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 4

Баранников М.В., Базаров Ю.М., Усачева Т.С., Койфман О.И. Изменение некоторых свойств ПА-6 при его синтезе ниже температуры плавления
Краснов А.И., Латыпова А.Р., Лефедова О.В., Шаронов Н.Ю., Ефремов Е.В., Филлипов Д.В. Кинетика гидрогенизации нитробензола, 4-нитротолуола, 4-нитро-анилина
и 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенном палладиевом катализаторе
Майгурова Н.И., Рёсснер Ф., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Сорбция аминокислоты и изменение гидратации гетерогенных катионообменных и анионообменных
мембран Fumasep73
Макаров В.М., Гурылева Н.Л. Синтез бутадиен-стирольного каучука в присутствии измельченного вулканизата
Рудобашта С.П., Зуева Г.А., Зуев Н.А. Влияние термодиффузии на кинетику осциллирующей инфракрасной сушки
Беляева А.С., Никитина А. А., Кунакова Р.В., Мовсум-заде Э.М. Хронология развития и применения методов увеличения нефтеотдачи пластов на примере месторождений Республики Башкортостан

ПЕРСОНАЛИИ

Константин Борисович Яцимирский	(1916 – 2005 гг.)	4
200000000000000000000000000000000000000	(1)10 2000 11.)	

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 59 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2016

CONTENTS

C H E M I S T R Y (inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Mazhukina O.A., Shkel A.A., Fedotova O.V.
Pyranochromenes, thiopyranochromenilium salts. Perspectives of synthesis
Gureeva E.A., Borisov A.V., Shaposhnikov G.P.
Synthesis and properties of carboxylic acids of tetraanthraquinonile- and tetraanthraquinonileoxy-substituted metalphtalocyanines
Safiullina I.I., Puzin Yu.P., Syrlybaeva R.R., Krivčik Ya., Morozova Ya., Khusnutdinova A.N.,
Movsum-zade N.Ch. Theoretical investigation of thermodynamic parameters of transition metal salts complexation with acrylonitrile-styrene copolymer
Kuz'mina I.A., Usacheva T.R., Volkova M.A., Belova N.V., Sharnin V.A. Structural characteristics of 8-crown-6 molecule in methanol and acetonitrile
Saveliev D.S., Islyaikin M.K., Girichev G.V. Vibrational spectra of 3-aminophthalonitrile
Dao The Nam, Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Alazunov.V. G, Semeikin A.S. Influence of ligands basicity on complexation kinetics of 5,10,15,20-tetra(trifluoromethyl)porphyn and 5,10,15,20-tetra(<i>iso-butyl</i>)porphyn with copper acetate
Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G., Ioelovich M. Interaction of high-purity cellulose with binary fluids: water/DMSO and water/ethanol
Garkushin I.K., Samsonova I.N., Gubanova T.V. Research of stable tetrahedron of LiF-LiVO ₃ -NaBr-NaVO ₃ quaternary mutual system of Li,Na F,Br,VO ₃ 47

CHEMICAL TECHNOLOGY (inorganic and organic substances.

Theoretical fundamentals)

Firsov A.V., Artamonov A.V., Smirnova D.N., Ilyin A.P., Kochetkov S.P.	
Sorption of rare-earth metals from no evaporated dihydrate phosphoric acid on macroporous strongly acidic cationite	50
Shcherbinina O.N., Murzagaliev A.N., Zakirova S.M. Cyclization of matrix copper-based electrodes in nitric aprotic solution of calcium salt	55
Doluda V.Yu., Strigina V.A., Matveeva V.G., Lakina N.V., Sulman E.M. Synthesis of Pd-containing hypercrosslinked polystyrene and research of its catalytic properties	
for furfural hydrogenation	59
Barannikov M.V., Bazarov Yu.M., Usacheva T.S., Koifman O.I.	
Changing some PA-6 properties at its synthesis below melting point	63

Krasnov A.I., Latypova A.R., Lefedova O.V., Sharonov N.Yu., Efremov E.V., Filippov D.V. Kinetics of hydrogenation of nitrobenzene, 4-nitrotoluene, 4-nitroaniline and 2-chloro-4-nitroaniline on supported palladium catalyst	68
Maiygurova N.I., Roessner F., Eliseeva T.V., Selemenev V.F. Sorption of amino acid and changes in hydration of heterogeneous cation- and anion-exchange membranes Fumasep	73
Makarov V.M., Guryleva N.L. Synthesis of styrene butadiene rubber in presence of grinded vulcanizate	78
Rudobashta S.P., Zueva G.A., Zuev N.A. Influence of thermal diffusion on kinetics of oscillating IR drying	83
Belyaeva A.S., Nikitina A.A., Kunakova R.V., Movsum-zade E.M. Chronology of development and application of enhanced oil recovery methods on example of deposits of Republic of Bashkortostan	88

PERSONALS

Konstantin Borisovich Yatsimirskiy	(1916 -	· 2005)	.94
------------------------------------	---------	---------	-----

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем полные сведения об авторах с указанием места работы каждого автора, адреса электронной почты, а также полного адреса организации, затем дается название статьи. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Поля: верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

1. <u>Фамилии авторов, название статьи, аннотация (НЕ МЕНЕЕ 200 знаков), подписи под рисунками, заго-</u><u>ловки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и</u> распечатаны!)

2. Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.

3. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.

4. Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.

5. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail)

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И (отдельным списком) НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ <u>МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА</u> СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).

(см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2016 том 59 вып. 4

• <u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov М.М.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

• <u>Для книг</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.. **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 р.

• <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.

• <u>Диссертации</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново.: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с. **Матуроу М.М.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 р. (in Russian).

• <u>Авторские свидетельства и патенты:</u> Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

Депонирование: Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Например: **Martynov M.M.** // Heterocycles. 2003. V. 7. N. 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01. Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; <u>формирование рисунка средствами MS Word.</u>

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. Графические материалы выполняются <u>черно-белыми</u>! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются <u>только с дистрибутивами ре-</u> <u>дакторов</u>. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.

Рисунки и формулы по ширине не должны превышать 8 см, при этом их шрифт должен соответствовать 11 шрифту MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать t, мин (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы *курсивным* шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с толщиной линий не менее 0,75 пт.

<u>Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией</u> <u>не рассматриваются и не возвращаются</u>

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru