ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

УДК 542.97

Л.Б. Кочетова, М.В. Клюев

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ НИТРОАРЕНОВ*

(Ивановский государственный университет)

Рассмотрены представленные в литературе сведения по влиянию условий проведения восстановительного ацилирования нитросоединений на выход целевых продуктов реакции и исследованиям кинетики гидрогенизационного ацилирования на палладиевых катализаторах. Обсуждены результаты квантово-химического моделирования механизма реакции синтеза лидокаина и сольватации молекул участников реакции.

Кочетова Людмила Борисовна –

к.х.н., доцент кафедры органической и физической химии ИвГУ.
Область научных интересов: синтез и реакционная способность азотсодержащих органических соединений; квантово-химическое моделирование механизмов органических реакций
E-mail: kochetova_lb@mail.ru

Клюев Михаил Васильевич –

д.х.н., профессор, декан биолого-химического факультета ИвГУ, зав. кафедрой органической и физической химии, заслуженный работник высшей школы РФ, чл.-корр. инженерной академии РФ.
Область научных интересов: каталитические реакции органического синтеза.
E-mail: klyuev@inbox.ru

Ключевые слова: восстановительное ацилирование, нитросоединения, катализ

Продукты каталитического гидрирования нитросоединений (амины) широко применяются в качестве прекурсоров в промышленном синтезе фармацевтических препаратов. Многие лекарственные средства, получаемые из аминов, содержат амидную группу. Для их синтеза из нитросоединений обычно применяются многоступенчатые процессы, включающие последовательные стадии гидрирования и ацилирования.

Альтернативным методом получения амидов карбоновых кислот непосредственно из производных нитробензола является их восстановительное ацилирование, технологически осуществляемое в 1 стадию. На сегодняшний день one-pot методы [1-5] считаются приоритетным направлением в химии, а восстановительное ацилирование, по мнению ряда авторов, является простым, экономически и экологически выгодным подходом, поскольку в процессе амидообразования отсутствуют токсичные побочные продукты.

Нельзя сказать, что данная область органической химии хорошо проработана. Немногочисленные статьи, посвященные восстановительному ацилированию нитросоединений с целью получения амидов кислот, начали появляться с 1940-х годов.

Ряд работ посвящен разработке методов восстановительного ацилирования нитроаренов [1-43]. Условия проведения этих синтезов и получаемые выходы целевых продуктов приведены в табл. 1. В качестве ацилирующих агентов используют карбоновые кислоты [1-3,6-18], сложные

* Обзорная статья

эфиры [4], ангидриды кислот [1,3,6,7,19-21]. Применяются как гомогенные, так и гетерогенные каталитические системы, однако в большинстве случаев для проведения реакций используются гетерогенные катализаторы на носителях разной природы, в том числе на основе металлов VIII группы: железа [2,12,13,22,23], никеля [16,24], платины [5,9,25,26], палладия [27-30]. Иногда процесс проводят в отсутствие растворителя [8,13,22], но чаще используются растворители – спирты [1,3,12,25,29-31], а также ДМФА, ацетонитрил, диоксан и др. (табл. 1). Необходимо отметить, что все процессы с использованием молекулярного водорода, описанные в литературе, проводились исключительно на катализаторах, содержащих платиновые металлы: собственно платину [5,25,26], или, чаще, палладий [29,30,32-35].

Таблица 1

Условия и выходы каталитического восстановительного ацилирования нитроаренов

***Table 1.* Conditions and yields of catalytic reductive acylation of nitroarenes**

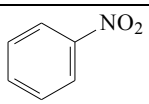
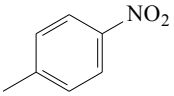
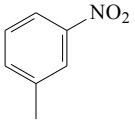
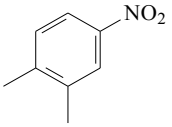
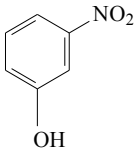
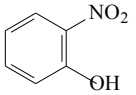
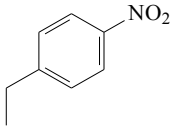
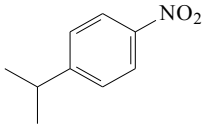
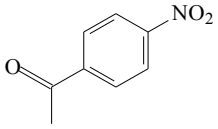
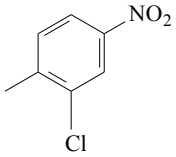
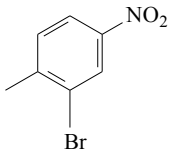
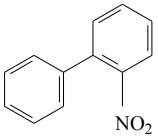
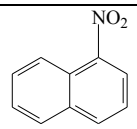
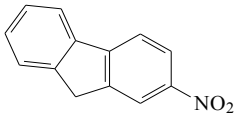
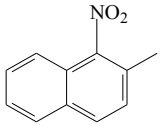
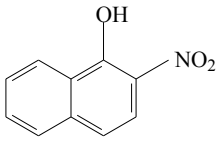
№	Ацилирующий агент	Условия	η, %	Литература
1	2	3	4	5
Стехиометрическое восстановительное ацилирование				
1	CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$	In; CH_3OH; 25ºC	73-100	[1, 11]
2	CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$, эфиры	Sm, SmI_2; CH_3OH; 25ºC	33-86	[3, 4]
3	RCOOH, $HCOOCH_3$ R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7	$Ru_3(CO)_{12}$; 180ºC	51-92	[8]
4	RCOOH, R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_{13},C_6H_5	P/I_2, P/KI, P/NaI, P/KI_3; 140ºC	30-95	[10]
5	$(CH_3CO)_2O$	Монтморил-лонит Fe^{3+}; 180ºC	-	[20]
6	RCOOH, R=C_3H_7- C_7H_{15}	Монтморил-лонит Fe^{3+}, NaI	-	[18, 36]
7	$KSCOCH_3$	ДМФ; 130ºC	60-88	[37, 38]
8	$KSCOCH_3$	ПАВ – Triton-X 405; 130ºC	55-79	[37, 38]
9	RCOOH, R=H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CF_3, $ClCH_2$	Fe; 25-130ºC	63-82	[2]
10	CH_3COOH	Fe; C_2H_5OH	-	[12]
11	CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$	Fe	63-84	[22, 40]
12	CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$	Fe; 50-105ºC	61-82	[23]
13	CH_3COOH	Fe	92-96	[13,14]
14	CH_3COOH	$Mo(CO)_6$	46-85	[15]
15	C_2H_3COCl	$SnCl_2$; $CH_3COOC_2H_5$; 25ºC	-	[41]
16	CH_3COOH	250ºC	97	[17]
17	$(CH_3CO)_2O$	Электролиз; CH_3CN-NaClO	47-87	[21]
18	$(CH_3CO)_2O$, CH_3COOH	Zn пыль; 25ºC	-	[6]
19	CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$	Zn пыль	30	[7]
20	CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$	Zn пыль; 25ºC	45-70	[42]
21	$(CH_3CO)_2O$	Zn в присутствии кислого Al_2O_3; CH_2Cl_2; 20ºC	75	[19]
22	CH_3COOH, $(RCO)_2O$ R=C_6H_5, C_6H_{13}, $OC(CH_3)$	Sn; CH_3OH; 60ºC	55-97	[31]
23	CO в CH_3COOH, C_2H_5COOH	$Ni(CO)_4$; 310ºC	-	[16]
24	$(CH_3CO)_2O$	Ni Ренея; 50ºC	-	[24]
25	CH_3COOH	$PtCl_2(PPh_2)_2$/ $SnCl_4$, $PtCl_2(PhCN)_2$/ $SnCl_4$; CH_3COOH + диоксан; 180ºC	29-91	[9]
Восстановительное ацилирование молекулярным водородом				
26	RCOOH	Нановолокна Pt; 100ºC	99	[5, 26]
27	$(RCO)_2O$, R=CH_3, C_2H_5, RCOOH	Pt/ZrO_2; CH_3OH; 25ºC	40-93	[25]
28	$(RCO)_2O$, R=CH_3, C_6H_5, $(CH_2)_4CH_3$, $OC(CH_3)$	Pd/C; CH_3OH, CH_3COOH; 40-70ºC, 125ºC	52-100	[30, 32]
29	Аминокарбоновые кислоты	Pd/C, АН-1-Pd, АВ-17-8-Pd, C_6H_5-CH_3, C_6H_{14}, ROH, R=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9; 20-60ºC	47-93	[29, 33, 34]
30	$(CH_3CO)_2O$, CH_3COOH 80%	Pd/C, АН-1-Pd, АВ-17-8-Pd; C_2H_5OH,C_6H_6, 45ºC	58-88	[35]

При отсутствии растворителя требуются температуры до 250-310°C [16,17]. Применение спиртов и других низкокипящих растворителей позволяет проводить восстановительное ацилирование в мягких условиях [3,24,29,30]. Выходы целевых продуктов варьируются в широких пределах – от 30 до 100 %, однако, в большинстве случаев ограничиваются 80-85%.

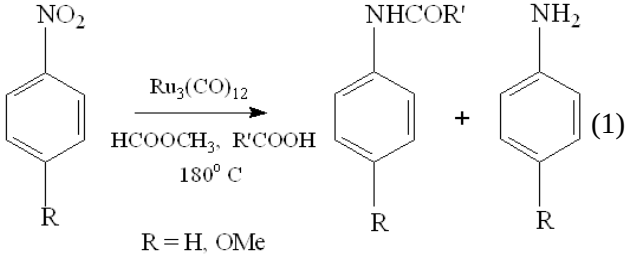
Таблица 2

Восстановительное ацетилирование нитроаренов тиоуксусной кислотой [37]

***Table 2.* Reductive acetylation of nitroarenes by thioacetic acid [37]**

№	Субстрат	Выход, %	
		ДМФ	Без растворителя
1		83	78
2		85	77
3		86	73
4		88	78
5		62	58
6		65	60
7		85	76
8		88	79
9		65	60
10		85	75
11		85	78
12		75	68
13		87	75
14		75	64
15		87	78
16		70	65

Рассмотрим некоторые примеры восстановительного ацилирования. Так, в работе [8] анилиды получали восстановительным ацилированием нитроаренов на рутениевом катализаторе в смеси кислоты и метилформиата или в муравьиной кислоте по реакции (1):



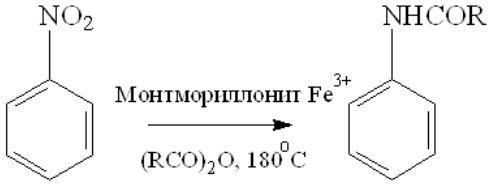
(1)

R = H, OMe

R' = Me, Et, Pr

Источником водорода являлась муравьиная кислота.

Авторы [18,20,36] с хорошими выходами получали аренацетамиды восстановительным ацилированием замещенных нитробензолов карбоновыми кислотами и их ангидридами на монтмориллоните Fe^{3+} (реакция (2)):



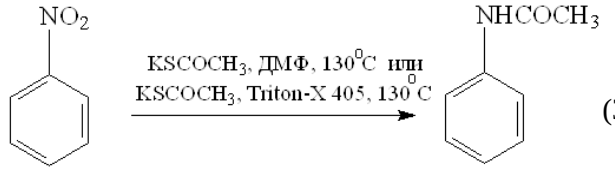
(2)

R = Me, Pr, Bu, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}

При проведении указанного процесса карбоновые кислоты C_3-C_7 служат как в качестве ацилирующих агентов, так и источников протонов [18,36].

В работах [37,38] описаны методы одностадийного восстановительного ацетилирования ароматических нитросоединений тиоуксусной кислотой в присутствии каталитических количеств K_2CO_3 в диметилформамиде и в отсутствие рас-

творителя с использованием в качестве катализатора ПАВ (реакция (3)):

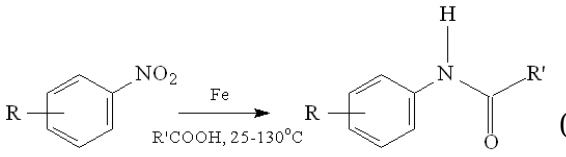


(3)

Применение разработанных методов для получения ацетамидов на основе ряда моно- и биядерных нитроаренов не позволило выявить четких закономерностей влияния структуры субстрата на выход целевых продуктов реакции (3) (табл. 2), но дало возможность установить, что проведение процесса в растворителе позволяет достичь более высоких выходов (табл. 1, 2). Разработанный метод был успешно применен авторами [37,38] для получения из п-нитрофенола лекарственного препарата «Ацетаминофен^{TM}» (*n*-гидроксиацетамид).

В литературе описано также восстановительное ацилирование нитроаренов в ацетанилиды уксусной кислотой на железном катализаторе, уксусной кислотой на гексакарбонилмолибдене, уксусным ангидридом на цинковом катализаторе в присутствии кислого Al_2O_3 [12-15,19].

Восстановительное ацилирование ароматических нитросоединений в гомогенных условиях на металлическом железе карбоновыми кислотами: муравьиной, уксусной, пропионовой, бутановой, трифторуксусной и хлоруксусной (уравнение (4)) показало, что варьирование ацилирующих агентов и заместителей в нитроаренах мало влияет на выход продукта, за исключением случаев, когда в качестве ацилирующих агентов использовали бутановую, трифторуксусную и хлоруксусную кислоты (табл. 3).

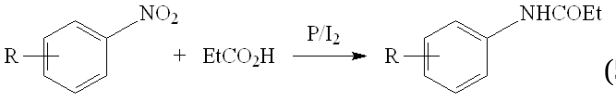


(4)

R = H, 2-Me, 4-Cl, 4-OH, 3-CHO
R' = H, Me, Et, Pr, CF_3, CH_2Cl

Отмечается некоторое уменьшение выхода продуктов гидроацилирования нитробензола при увеличении длины углеродного скелета в карбоновой кислоте [2].

При использовании других катализаторов выход целевых продуктов может быть существенно выше. Так, выход ацетанилида при взаимодействии нитробензола и уксусной кислоты на комплексах $PtCl_2(PPh_2)_2/SnCl_4$ и $PtCl_2(PhCN)_2/SnCl_4$ в некоторых случаях составляет 91% [9]. Следует отметить, что процесс проводился при 180ºС и давлении 60 атм. При восстановительном ацилировании 3,4-дихлоронитробензолов карбоновыми кислотами на фосфорсодержащем катализаторе по уравнению (5) степень превращения также была высокой и составила 76.1-100%, но и этот процесс проводился при 140 ºС [10]. Вместе с тем, восстановительное ацилирование монозамещенных нитробензолов на том же катализаторе дает весьма низкие степени превращения: 32.4-58.4 % (исключением является только 4-фторпроизводное, степень превращения которого составила 91.2%) [10].



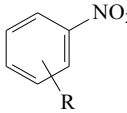
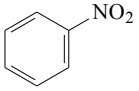
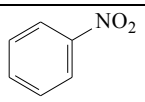
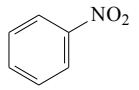
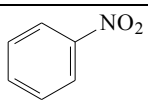
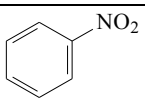
(5)

R= H, 2,3-Me_2, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 4-F, 2-Cl-4-CF_3

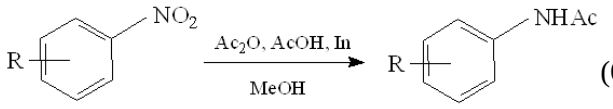
Таблица 3

Восстановительное ацилирование нитроаренов на железном катализаторе [2]

***Table 3.* Reductive acylation of nitroarenes on iron catalyst [2]**

№	Субстрат	Ацилирующий агент, растворитель	t, ºС	η, %
1	 R=H, 2-CH_3, 4-Cl, 4-OH, 3-CHO	HCOOH	25	76-82
2		CH_3COOH	100-110	81
3		C_2H_5COOH	120-130	78
4		C_3H_7COOH	120-130	66
5		CF_3COOH, ксилен	25	63
6		$ClCH_2COOH$, ксилен	25	71

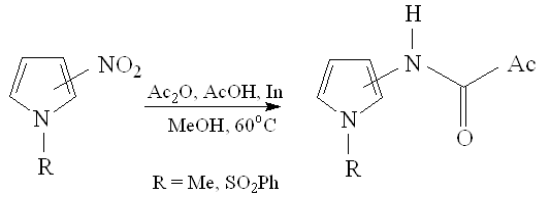
Использование в качестве катализатора порошка металлического индия при восстановительном ацетилировании нитроаренов смесью уксусной кислоты и ее ангидрида в метаноле (реакция (6)) позволило авторам [1] получить весьма высокие выходы аренацетамидов, варьирующиеся в зависимости от структуры субстрата от 73 до 100%:



(6)

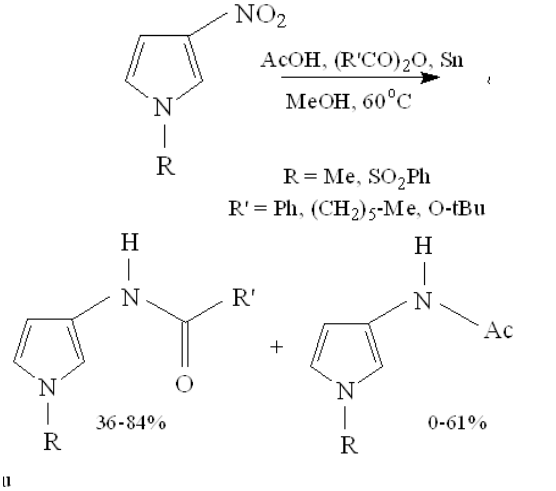
R= H, 2-OMe, 3-OMe, 4-OMe, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 2-Ph, 2-F, 3-F, 4-F, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 3-Br, 4-Br, 2-CN, 3-CN, 4-CN

Однако, использование той же системы в синтезе пирролиламидов из нитропирролов (уравнение (7)) [31] дает более низкие выходы – 48-86%:



(7)

Если в качестве катализатора используется олово, а в качестве ацилирующих агентов и источника водорода - ангидриды карбоновых кислот в смеси с уксусной кислотой в метаноле, то образуется смесь двух продуктов: ацетамида и амида, содержащего остаток используемого ангидрида, (схема (8)) [31].

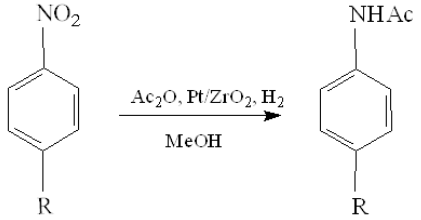


(8)

Суммарный выход продуктов при этом варьируется в довольно широких пределах и, в зависимости от строения используемых субстрата и ангидрида, составляет 55-97%.

При восстановительном ацилировании нитрогрупп замещенных тиофенов до ацетаминогрупп выходы составили 61-82 % [23], а при электрохимическом восстановительном ацилировании ароматических и алифатических нитро- и нитрозосоединений до соответствующих N,O-диацетил-N-замещенных гидроксиламинов – 47-87 % [21].

Катализаторы на основе платиновых металлов могут применяться для получения амидов из нитроаренов в одну стадию с использованием молекулярного водорода, и это позволяет в мягких условиях достичь довольно высоких выходов [25, 27-30, 32-35, 39]. В частности, применение платины, закрепленной на оксиде циркония [25], дает возможность при комнатной температуре и атмосферном давлении H_2 получать выходы 4-замещенных аренацетамидов от 68 до 93% (уравнение (9)):



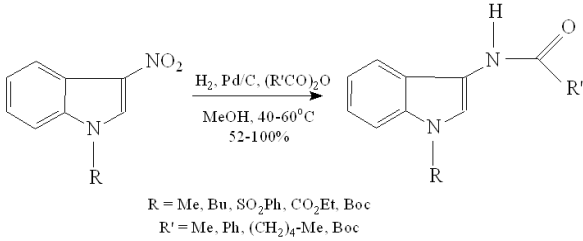
(9)

R= H, F, Cl, Br, I, Me, OMe, CHO, COOH, OH, CO-Me, COO-Me

Сравнение реакционной способности различных ацилирующих агентов в гидрогенизационном ацилировании нитробензола с использованием различных растворителей показало [25], что наиболее высокие выходы ацилпроизводных получаются при использовании в качестве ацилирующего агента уксусного ангидрида и проведении процесса в среде метилового спирта.

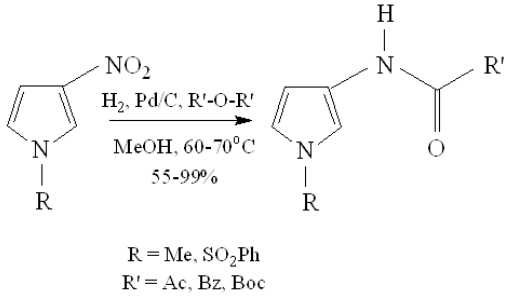
При восстановительном ацилировании нитроаренов уксусной кислотой и молекулярным водородом на платиновых нановолокнах выходы продуктов реакции достигают 99% [5,26].

Палладиевые катализаторы также демонстрируют высокую эффективность: так применение Pd/C позволяет проводить синтез N-ациламиноиндолов (уравнение (10)) [30] при температурах 40-60ºС и атмосферном давлении водорода.



(10)

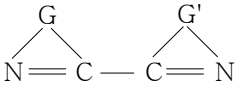
Гидрогенизационным ацилированием на Pd/C в мягких условиях из 2- и 3-нитропироллов получали 2- и 3-пироллиламиды и пироллимиды [32]. В качестве ацилирующих агентов использовали ангидриды карбоновых кислот (уравнение (11)):



(11)

Для получения N-арилзамещенных амидов путем восстановительного ацилирования аромати-

ческих нитросоединений, наряду с карбоновыми кислотами и их ангидридами, может быть использован монооксид углерода [27,28]. Процесс проводится в жидкой фазе при повышенных температуре и давлении в присутствии металлического палладия или его соединений и гетероцикла (12):



(12)

где G и G' – мостиковые группы, включающие 3-4 атома, из которых по крайней мере 2 – атомы углерода.

Следует отметить, что большая часть имеющихся данных литературы посвящена разработке методов синтеза амидов из нитроаренов. Вместе с тем, реакционная способность участников реакции и механизмы протекания процессов остаются к настоящему моменту мало изученными.

В литературе практически отсутствуют данные по кинетике восстановительного ацилирования нитроаренов. Исключением являются работы [29,33–35], где наряду с разработкой методов получения ряда местных анестетиков, а также лекарственного препарата фенацетина путем гидрогенизационного ацилирования нитросоединений, проведены исследования влияния условий: концентраций реагентов и катализатора, температуры и природы растворителя на эффективные константы скорости реакций, определенные по начальным отрезкам кинетических кривых. Контроль скорости реакций осуществляли волюмометрическим методом. Эффективные константы скорости в расчете на 1 кг катализатора определяли по уравнению (13):

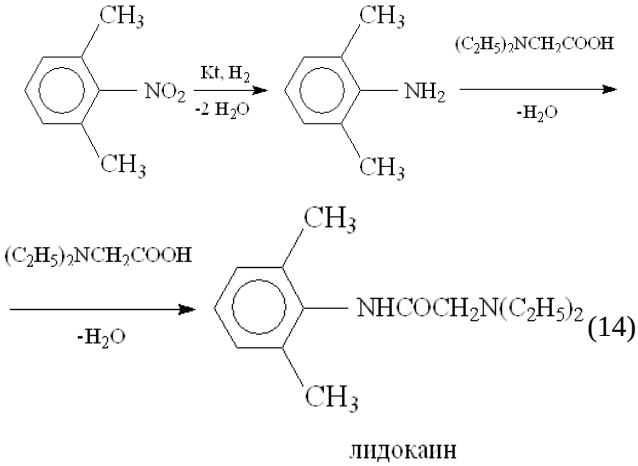
$$k_{эф} = \frac{w}{c_{kat} \cdot c_{ац} \cdot p_{р-ля}}, \qquad (13)$$

где w, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$ – скорость поглощения водорода, c_{kat}, г-моль Pd/г-кат – концентрация катализатора и $c_{ац}$, моль·л$^{-1}$ – концентрация ацилирующего агента, $p_{р-ля}$ – поправка, учитывающая парциальное давление паров растворителя.

Каталитический синтез лидокаина, бипувакаина, мепивакаина, тримекаина и пиромекаина осуществлялся в мягких условиях (20-50 °С, атмосферное давление водорода, органический растворитель) [29,33,34]. One-pot процесс получения всех указанных соединений включает протекающие последовательно стадии гидрирования и ацилирования.

Лидокаин получали восстановительным ацилированием 2,6-диметил-нитробензола (2,6-ДМНБ) N,N-диэтилглицином (N,N-ДЭгли) (схема (14)) на трех палладиевых катализаторах: Pd/C, АВ-17-8-Pd, АН-1-Pd [29]. В качестве растворителей использовались этанол, пропанол, бутанол, толуол, гексан.

Концентрации веществ в ходе реакции определяли хроматографически. Установлено, что реакция протекает в кинетической области и имеет первый порядок по катализатору, субстрату, ацилирующему агенту и нулевой по водороду. В реакционной смеси отсутствовали заметные количества продуктов неполного восстановления нитросоединения. Результаты кинетического исследования реакции (14) представлены в табл. 4, 5.



(14)

лидокаин

где kat - Pd/C, АВ-17-8-Pd, АН-1-Pd.

Таблица 4

Влияние условий на выход (η, %) и эффективную константу скорости ($k_{эф}$) восстановительного ацилирования 2,6-диметилнитробензола на палладиевых катализаторах в этаноле [29]

***Table 4.* Effect of conditions on the yield (η, %) and effective rate constant (k_{ef}) of the reductive acylation of 2,6-dimethylnitrobenzene on palladium catalysts in ethanol [29]**

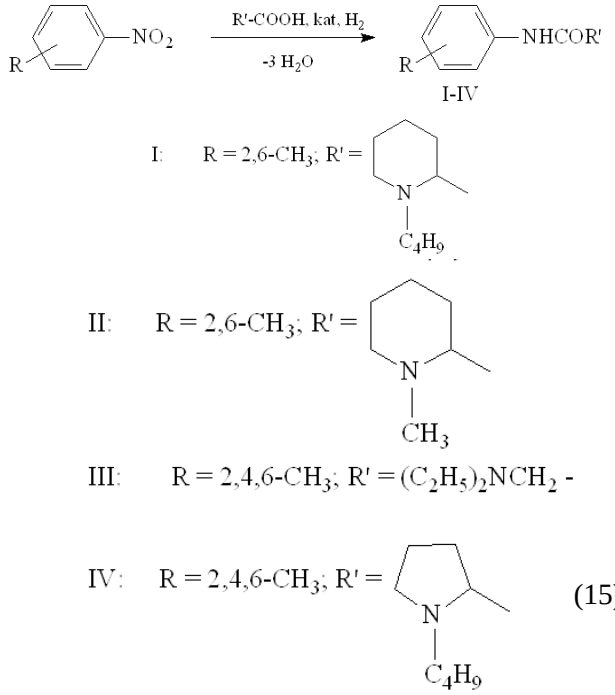
№	T,°C	Pd/C		AH-1-Pd		AB-17-8-Pd	
		$k_{эф}$	η	$k_{эф}$	η	$k_{эф}$	η
1	20	0.01	48	0.02	57	0.05	59
2	25	0.05	47	0.04	58	0.08	61
3	30	0.10	48	0.08	60	0.15	64
4	35	0.11	52	0.14	65	0.19	75
5	40	0.14	54	0.17	67	0.25	83
6	45	0.19	57	0.20	70	0.27	87
7	50	0.20	55	0.20	64	0.24	79
8	60	0.22	50	0.18	62	0.20	68

Примечание: условия: растворитель 10-50 мл, субстрат - 0.1-0.5 моль/л, p_{H2} = 1 атм., катализатор -0.2 г (d=0.075-0.102 мм), время реакции 100-300 мин. $k_{эф,}$ л/(моль·с)±(8-10) %

Note: Conditions: 10-50 ml of solvent, 0.1-0.5 mole/l of substrate, p_{H2} = 1 atm., 0.2 g of catalyst (d=0.075-0.102 mm), reaction time - 100-300 min. $k_{ef,}$ mole/(l·s)±(8-10) %

Анестетики бипувакаин, мепивакаин, тримекаин и пиромекаин получали восстановительным ацилированием 2,4,6-триметилнитробензола и 2,6-ДМНБ на тех же катализаторах, что исполь-

зовались для получения лидокаина, (схема (15)) [33]:



(15)

где kat - Pd/C, АВ-17-8-Pd, АН-1-Pd.

Таблица 5

Эффективные константы скорости восстановительного ацилирования 2,6- диметилнитробензола на палладиевых катализаторах в различных растворителях [29]

***Table 5.* Effective rate constants of the reductive acylation of 2,6-dimethylnitrobenzene on palladium catalysts in various solvents [29]**

№	Растворитель	$k_{эф}$, л/(моль·с) ± (8-10) %		
		Pd/C	АН-1-Pd	АВ-17-8-Pd
1	Этанол	0.19	0.20	0.27
2	Пропанол	0.15	0.18	0.20
3	Бутанол	0.14	0.16	0.15
4	Гексан	0.08	0.12	0.07
5	Толуол	0.07	0.14	0.08

Примечание: условия см. табл. 4

Note: conditions are the same as for Table 4

Использование полимерных катализаторов позволяет повысить селективность реакций [33]. В отличие от Pd/C, на металлполимерных катализаторах не наблюдается также гидрогенолиза продуктов реакции. Активность и селективность использованных катализаторов изменяется в той же последовательности, что и в синтезе лидокаина (табл. 6).

Установлено, что используемый растворитель существенно влияет на скорость гидрогенизационного ацилирования (табл. 5) [29].

Из табл. 5 видно, что в этаноле скорость реакции значительно выше, чем в толуоле, несмотря на то, что в спиртах протекает побочная реакция алкилирования 2,6-ДМАН молекулами растворителя. В целом в спиртах наблюдаются более высокие скорости реакции, уменьшающиеся с увеличением длины углеродного скелета, а в неполярных растворителях реакция протекает более медленно. Замена этанола толуолом уменьшает скорость процесса почти в 3 раза. Влияние растворителя на скорость процесса может быть связано как с неспецифической сольватацией, так и с образованием молекулярных комплексов ацилирующего агента и аминов с молекулами растворителя [29].

Таблица 6

Выход продуктов реакции (11) на палладиевых катализаторах [33]

***Table 6.* The yield of the reaction (11) products on the palladium catalysts [33]**

Целевой продукт	η, %		
	Pd/C	АН-1-Pd	АВ-17-8-Pd
I	54	63	77
II	65	72	93
III	61	70	90
IV	57	74	88

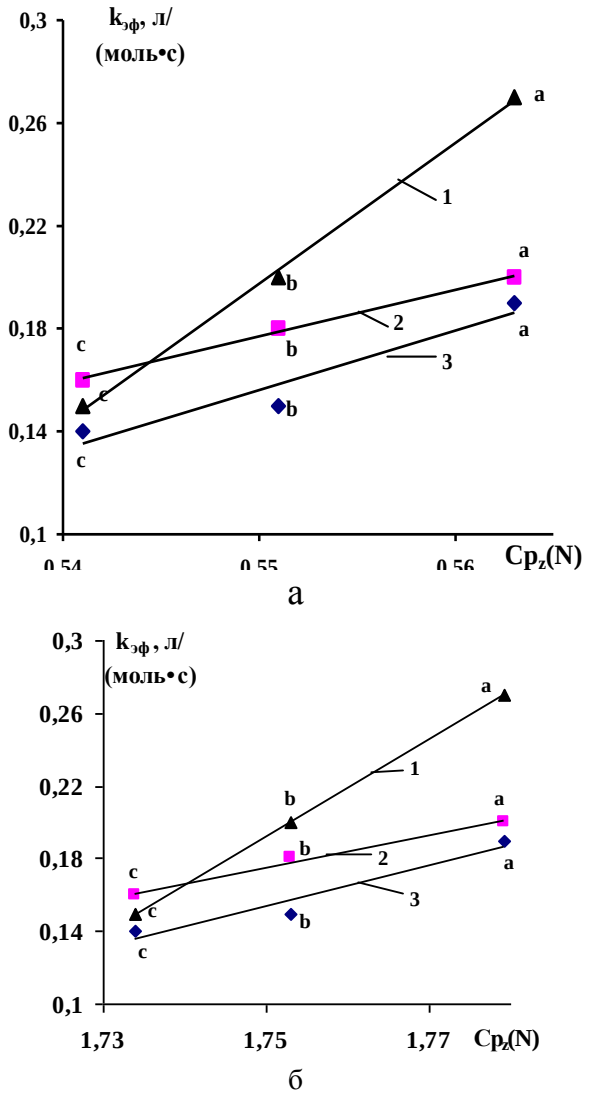
Примечание: условия: объем реакционной смеси 50 мл; p_{H2} = 1 атм., t = 45°C; катализатор - 0.4 г, содержание Pd - 4 мас. % (d = 0.075 – 0.102 мм); концентрация нитросоединения - 0.1 моль/л, ацилирующего агента 0.1 – 1.0 моль/л

Note: Conditions: the reaction mixer volume - 50 ml; p_{H2} = 1 atm., t = 45°C; 0.4 g of catalyst, Pd content is 4 mas. % (d = 0.075 – 0.102 mm); nitro compound concentration is 0.1 mole/l, 0.1 – 1.0 mole/l of acylation agent

Кроме того, растворитель влияет как на растворимость водорода, так и на стадию его активации. В частности, полярные растворители благоприятствуют гетеролитической активации водорода.

В [44] путем квантово-химического моделирования специфической и неспецифической сольватации молекул участников реакции получения лидокаина гидрогенизационным ацилированием 2,6-ДМНБ нами показано, что определяющее влияние на общую скорость реакции оказывает специфическая сольватация 2,6-ДМАН, являющегося промежуточным продуктом реакции. На это указывает существование линейных зависимостей между рассчитанными орбитальными характеристиками сольватокомплексов 2,6-ДМАН и константами скорости восстановительного ацилирования 2,6-ДМНБ (рис. 1) и отсутствие какой-либо связи этих констант с рассчитанными квантово-химическими характеристиками сольватокомплексов 2,6-ДМНБ и ацилирующего агента. Кроме того, существование зависимостей на рис. 1, 2 указывает также на скоростьопределяющий характер стадии ацилирования в изучаемом one-pot процессе. В [45] путем квантово-химического

расчета поверхности потенциальной энергии указанной стадии нами показано, что ацилирование 2,6-ДМАН протекает по бимолекулярному согласованному механизму и присутствие катализатора в данной стадии является необходимым, так как энергетический барьер некаталитической реакции очень высок. Моделирование адсорбции участников реакции на поверхности палладиевого кластера [45] позволило установить, что роль катализатора в изучаемом процессе заключается главным образом в изменении энергий граничных орбиталей молекул реагентов.



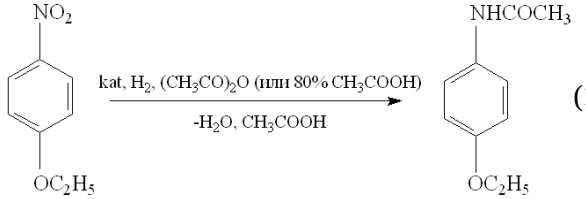
а

б

Рис. Зависимость констант скорости восстановительного ацилирования 2,6-диметилнитробензола [29, 33] от вклада $2p_z$-АО азота в ВЗМО (а) и заселенности $2p_z$-АО азота (б) сольватокомплексов 2,6-диметиланилина с 2 молекулами спиртов. Катализаторы: 1 - АВ-17-8-Pd, 2 - АН-1-Pd, 3 - Pd/C; растворители: a-этанол, b - пропанол, c - бутанол

Fig. The dependence of 2,6-dimethylnitrobenzene reductive acylation rate constants [29, 33] on contributions of nitrogen $2p_z$-AO in HOMO (a) and population of nitrogen $2p_z$-AO (б) of 2,6-dimethylaniline solvation complexes with 2 alcohol molecules. Catalysts: 1 - AB-17-8-Pd, 2 - AH-1-Pd, 3 - Pd/C; solvents: a - ethanol, b - propanol, c - butanol

В синтезе фенацетина (уравнение (16)) на тех же катализаторах наблюдалось [35] другое соотношение активностей катализаторов: Pd/C > АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd, тогда как их селективности изменялись в том же порядке, что и в [29, 33]: АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd > Pd/C (табл. 7). Относительно низкую селективность катализатора Pd/C автор объясняет побочными процессами, протекающими в растворе: алкилированием аминогруппы промежуточного амина – п-фенетидина и гидролизом этоксигруппы.



(16)

Реакция проводилась в двух растворителях – этаноле и бензоле. Из данных табл. 7 следует, что, как и в случае синтеза анестетиков в полярном растворителе, процесс протекает с большими скоростями и выходами, чем в неполярном.

Таблица 7

Средние значения эффективных констант скорости ($k_{эф}$, л/(моль·с)) и выходы (η, %) фенацетина при восстановительном ацетилировании п-этоксинитробензола на различных палладиевых катализаторах [35]

***Table 7.* The average values of effective rate constants (k_{ef}, mole/s) and yields (η, %) of phenacetine at the reductive acetilation of p-ethoxynitrobenzene on various palladium catalysts [35]**

Pd/C		АН-1-Pd		АВ-17-8-Pd	
$k_{эф}$	η, %	$k_{эф}$	η, %	$k_{эф}$	η, %
этанол					
0.17	63	0.08	79	0.13	86
бензол					
0.14	59	0.05	72	0.08	81

Примечание: условия: растворитель 10-70 мл, концентрация ацилирующего агента - 0,1-0,5 моль/л, p_{H2} = 1 атм., t = 45°C, субстрат - 0.1-0.8 моль/л, катализатор - 0.4 г, содержание палладия - 4 мас.% (d=0.075-0.192 мм)

Note: Conditions: 10-70 ml of solvent, concentration of the acylation agent – 0.1-0.5 mole/l, p_{H2} = 1 atm., t = 45°C, 0.1-0.8 mole/l of substrate, 0.4 g of catalyst, Pd content is 4 mas.% (d=0.075-0.192 mm)

При проведении процесса в реакционной смеси накапливался промежуточный продукт - п-фенитидин, что, по мнению автора [35] служит доказательством того, что в указанном one-pot процессе стадия ацилирования является скоростьопределяющей.

ВЫВОДЫ

Можно констатировать, что в ряде случаев ациламинопроизводные могут быть получены пу-

тем каталитического восстановительного ацилирования нитросоединений, в том числе, на палладиевых катализаторах, с довольно высокими выходами. Использование полярных растворителей повышает скорость реакции и ее выход по сравнению с неполярными. Скорость определяющей стадией в one-pot процессе, проводимом на палладиевых катализаторах, является стадия ацилирования. При этом проведение ацилирования на катализаторе позволяет понизить энергетический барьер данного процесса, следовательно, использование палладиевого катализатора в некоторых случаях ацилирования является целесообразным. Однако, поскольку выходы реакций часто весьма низкие, нельзя утверждать, что каталитическое восстановительное ацилирование всегда является более эффективным способом синтеза ациламинопроизводных по сравнению с их получением в две стадии, включающим последовательное гидрирование нитросоединений и некаталитическое ацилирование аминов. По-видимому, получение различных ацилминопроизводных должно производиться различными путями в зависимости от специфики конкретного продукта. Использование палладиевых катализаторов для проведения гидрогенизационного ацилирования в мягких условиях, обеспечивающих отсутствие протекания в реакционной смеси побочных процессов, и, следовательно, чистоту продукта, может оказаться особенно важным в синтезе лекарственных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kim B.H., Han R., Piao F., Jun Y. M., Baik W., Lee B. M.** // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. N 1. P. 77–79.
2. **Lee K.Y., Kim J.M., Kim J.N.** // Bull. of the Korean Chem. Soc. 2002. V. 23. N 10. P. 1359–1360.
3. **Jia Y.-S., Li Q., Wang X.-H., Wang H.-L., Liu X.-T.** // J. of Shanghai university. 2006. V. 10. N 3. P. 277–278.
4. **Wang X., Guo H., Xie G., Zhang Y.** // Synth. Commun. 2004. V. 34. N 16. P. 3001–3008.
5. **Li M., Hu L., Cao X., Hong H., Lu J., Gu H.** // Chemistry: A European Journal. V. 17. N 9. P. 2763–2768.
6. **Kohn M., Krasso O.** // J. Org. Chem. 1948. V. 13. N 3. P. 329–330.
7. **Simons C.** // J. Chem. Soc. 1950. P. 2392–2393.
8. **Nahmed E.M., Jenner G.** // Tetrahedron Lett. 1991. V. 32. N 37. P. 4917–4920.
9. **Watanabe Y., Tsuji Y., Kondo T., Takeuchi R.** // J. Org. Chem. 1984. V. 49. N 23. P. 4451–4455.
10. **Du X., Zheng M., Chen S., Xu Z.** // Synlett. 2006. N 12. P. 1953–1955.
11. **Roy S.** Novel chemistry of nitroindoles and synthetic studies towards pyrrolo[3,4-b]indoles, they amines and indolylarylmaleimides. Thesis Ph.D. Dartmouth. 2008. 207 p.
12. **Owsley D.C., Bloomfield J.J.** // Synthesis. 1977. N 2. P. 118–120.
13. http://www.mdpi.org/molbank/molbank2006/m502.htm
14. http://www.mdpi.org/molbank/molbank2006/m503.htm
15. **Ho T.-L.** // J. Org. Chem. 1977. V. 42. N 23. P. 3755–3755.
16. **Kajimoto T., Tsuji J.** // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969. V. 42. N 3. P. 827–828.
17. **Matsuda F., Ogiya N., Kato T.** Japan Kokai patent № JP75-82025. 1975.
18. **Choudary B.M., Ranganath K. V.S., Kantam M.L.** Patent № US 6673967 B1. 2004.
19. **Baruah R.N.** // Indian J. Chem. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem. 2000. V. 39. N 4. P. 300–303.
20. **Kantam M.L., Ranganath K.V. S., Sateesh M., Sreedhar B., Choudary B.M.** // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2006. V. 244. N 1–2. P. 213–216.
21. **Klemm L.H., Iversen P.E., Lund H.** // Acta Chem. Scand. B 28. 1974. N 5. P. 593–595.
22. **Gol'dfarb Y.L., Fabrichnyi B.P., Shalavina I.F.** // Chemistry of heterocyclic compounds. 1982. V. 18. N 10. P. 1018–1020.
23. **Klemm L.H., Hsin W.** // J. of Heterocycl. Chem. 1975. V. 12. N 6. P. 1183–1186.
24. **Glushkova A.A., Morgunova L.M., Freidlin G.N., Fedorov A.Ya., Ivanov V.F.** // Chemistry of heterocyclic compounds. 1987. V. 23. N 4. P. 380–384.
25. **Kantam M.L., Reddy R.S., Srinivas K., Chakravarti R., Sreedhar B., Figueras F., Reddy Ch.V.** // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2012. V. 355. N 1. P. 96–101.
26. **Li M., Hu L., Cao X., Hong H., Lu J., Gu H.** // Synfacts. 2011. V. 2011. N 5. P. 566.
27. **Mets F.** Patent № EP0455917. 1991.
28. **Mets F.** Patent № US5001268 A. 1991.
29. **Клюев М.В., Абдуллаев М.Г., Абдуллаева З.Ш., Курбанов Б.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 23–27;
Klyuev M.V., Abdullaev M.G., Abdullaeva Z.Sh., Kurbanov B.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 1. P. 23–27 (in Russian).
30. **Roy Sujata, Roy Sudipta, Gribble G.W.** // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. N 9. P. 1531–1533.
31. **Fu L., Gribble G.W.** // Synthesis. 2008. V. 2008. N 5. P. 788–794.
32. **Fu L., Gribble G.W.** // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. N 52. P. 9155–9158.
33. **Клюев М.В., Абдуллаев М.Г., Абдуллаева З.Ш.** // Хим.-фарм. журнал. 2010. Т. 44. Вып. 8. С. 31–37;
Klyuev M.V., Abdullaev M.G., Abdullaeva Z.Sh. // Khim. Farm. Zhurnal. 2010. V. 44. N 8. P. 31–37 (in Russian).
34. **Абдуллаев М.Г., Клюев М.В., Абдуллаева З.Ш., Курбанов Б.К., Идрисова А.Н.** // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42. № 6. С. 46–48;
Abdullaev M.G., Klyuev M.V., Abdullaeva Z.Sh., Kurbanov B.G., Idrisova A.N. // Khim. Farm. Zhurnal. 2008. V. 42. N 6. P. 46–48 (in Russian).
35. **Абдуллаев М.Г.** // Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 6. С. 324–326;
Abdullaev M.G. // Khim. Farm. Zhurnal. 2002. V. 36. N 6. P. 324–326 (in Russian).
36. **Choudary B.M., Kantam M.L., Ranganath K.V.S., Rao K.K.** // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 44. N 2. P. 322–325.
37. **Bhattacharya A., Purohit V. C., Suarez V., Tichkule R., Parmer G., Rinaldi F.** // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. N 11. P. 1861–1864.
38. **Bhattacharya A., Purohit V.** Patent № US 7173152. 2007.
39. **Rahaim R.J.Jr., Maleczka R.E.Jr.** // Synthesis. 2006. V. 2006. N 19. P. 3316–3340.

40. **Gol'dfarb Y.L., Bulgakova V.N., Fabrichnyi B.P.** // Chemistry of heterocyclic compounds. V. 19. N 12. P. 1283–1286.
41. **Berghot M.A., Girges M.M.** // Chem. Papers. 1995. V. 49. N 2. P. 91–93.
42. **Kim B.H., Cheong J.W., Han R.B., Jun Y.M., Baik W., Lee B.M.** // Syn. Commun. 2001. V. 31. N 23. P. 3577–3586.
43. **Kim B.H., Jun Y.M., Suh S.W., Baik W., Lee B. M.** // J. Chem. Res. Synopsis. N 1. 1998. P. 46–47.
44. **Кочетова Л.Б., Клюев М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 38–42;
Kochetova L.B., Klyuev M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 38–42 (in Russian).
45. **Кочетова Л.Б.** Гидрирование и гидрогенизационное ацилирование нитроаренов. Кинетика и механизмы реакций на палладиевых катализаторах. Saarbrüken: LAP Lambert Academic Publishing. 2012. 124 с.;
Kochetova L.B. Hydrataion and hydrogenization acylation of nitro arenas. Kinetics and reaction mechanisms on palladium catalysts. Saarbrüken: LAP Lambert Academic Publishing. 2012. 124 p.

Кафедра органической и физической химии

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

УДК: 544.01: 54.112

Н.И. Гиричева[1], А.А. Ищенко[2], В.И. Юсупов[3,4,5], В.Н. Баграташвили[3], Г.В. Гиричев[6]

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАНОВЫХ ГИДРАТОВ

([1] Ивановский государственный университет,
[2] Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
[3] Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
[4] Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
[5] Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
[6] Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: girichev@isuct.ru

На основании NBO-анализа распределения электронной плотности (LC-wPBE/6-311+G(d,p)) показана специфика геометрического и электронного строения клатратов $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ и $CH_4 \cdot H_2O[6^2 5^{12}]$, а также их гидратных оболочек $H_2O[5^{12}]$, $H_2O[6^2 5^{12}]$. Оценены энергии межмолекулярных водородных связей в четырех типах кластеров, которые составляют ~6.5 ккал/моль и практически не зависят от размеров и формы гидратных оболочек, а также от наличия или отсутствия «гостя» CH_4 в кластере. В клатрате $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ удалось выделить слабое взаимодействие между донорной орбиталью одного из атомов кислорода LP(O) гидратной оболочки и акцепторной разрыхляющей орбиталью σ*(C-H) «гостя» CH_4. Выполнен анализ состава и энергии граничных орбиталей кластеров, который позволяет оценить энергию ионизации и сравнить их окислительно-восстановительные свойства. Анализ взаимодействия «гость-хозяин» позволяет предположить, что изменение свойств газовых гидратов при различных глубинах их донного залегания, в большей степени определяются изменениями геометрических размеров фрагментов $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$, нежели $CH_4 \cdot H_2O[6^2 5^{12}]$.

Ключевые слова: клатраты, метановые гидраты, электронное строение, водородные связи, донорно-акцепторное взаимодействие, квантово-химические расчеты, NBO-анализ

В настоящее время в качестве вероятной причины изменения климата рассматривается увеличивающийся выброс метана в атмосферу. Значительная роль в этом процессе отводится выбросу метана из мелководных газовых гидратов восточносибирского шельфа [1]. Это связано с тем, что по современным представлениям в восточносибирском шельфе находится 80% от общей площади подводной мерзлоты Северного Ледовитого океана. В нем содержится ~1000 Гт метана в форме гидратов и ~700 Гт свободного метана, залегающего под гидратами. При этом в современной атмосфере находится только 5 Гт метана. Таким образом, при дестабилизации ~ 4% предполагаемых запасов гидратов восточносибирского шельфа в атмосферу может попасть 40 Гт метана, что приведет к значительному усилению парникового эффекта [2-4].

Газовые гидраты имеют относительно малую область термодинамической стабильности и поэтому чрезвычайно чувствительны к изменениям условий равновесия. Сведения о стабильности и физико-химических свойствах структуры кристаллических метановых гидратов важны для моделирования возможных последствий «метановой катастрофы» [2], связанной с ускоряющимся выбросом метана в атмосферу из разлагающихся газогидратов на шельфе Арктики [3], оценки перспективы создания зеленых технологий, таких как добыча природного газа из морских метановых гидратов и, одновременно, захоронение углекислого газа в виде гидратов [4].

Настоящая работа продолжает начатый нами цикл теоретических исследований метановых гидратов. В предыдущей работе [5] получены зависимости электронной энергии гидратных оболочек

$H_2O[5^{12}]$ и $H_2O[6^25^{12}]$ и клатратов $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$ и $CH_4{\cdot}H_2O[6^25^{12}]$ от их размеров; определены оптимальные геометрические параметры кластеров, рассчитаны их энергии образования и средние энергии водородных связей в гидратных оболочках. Установлено, что определяющими взаимодействиями в каждой из четырех структур являются взаимодействия между молекулами воды и их стремление находиться на определенном расстоянии друг от друга независимо от типа каркаса ($H_2O[5^{12}]$ или $H_2O[6^25^{12}]$) и наличия или отсутствия такого симметричного «гостя», как молекула CH_4.

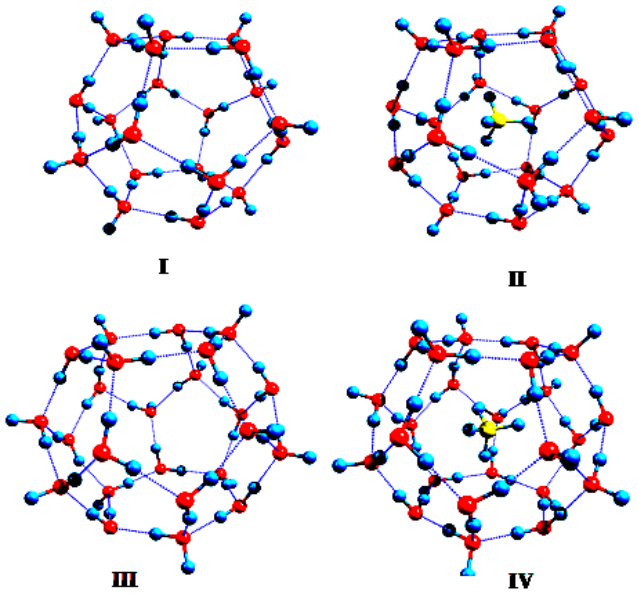


Рис. 1. Структуры гидратных оболочек $H_2O[512]$ (I), $H_2O[62512]$ (III) и клатратов $CH_4{\cdot}\ H_2O[512]$ (II), $CH_4{\cdot}H_2O[62512]$ (IV)
Fig. 1. Structures of the $H_2O[512]$ (I), $H_2O[62512]$ (III) and clathrates $CH_4{\cdot}H_2O[512]$ (II), $CH_4\ {\cdot}H_2O[62512]$ (IV) hydration shells

В настоящей работе на основании NBO-анализа впервые выполнено рассмотрение электронного строения и оценены энергии водородных связей в четырех кластерах $H_2O[5^{12}]$ и $H_2O[6^25^{12}]$, $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$ и $CH_4{\cdot}H_2O[6^25^{12}]$, а также проведен анализ их граничных орбиталей и оценены энергии ионизации. Структуры гидратных оболочек и клатратов приведены на рис. 1.

В литературе найдена единственная работа [6], где предпринята попытка ограниченного использования NBO-анализа для определения энергетических характеристик одного из типичных фрагментов метановых гидратов – установлению энергии донорно-акцепторного взаимодействия (14.43 ккал/моль) неподеленной электронной пары атома O одной молекулы воды с разрыхляющей орбиталью связи σ*(O-H) соседней молекулы в клатрате $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$ (метод WB97XD/6-31++G**). Кластеры $H_2O[6^25^{12}]$ и $CH_4{\cdot}H_2O[6^25^{12}]$ в работе [6] не рассматривались.

Следует отметить, что, выполненная авторами [6] геометрическая оптимизация клатрата $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$ привела к нарушению правильной структуры каркаса, в которой водородные связи оказались неэквивалентными и имеющими, по данным авторов [6], различную длину: от 1.811 до 1.997 Å. Поэтому, приведенную в работе [6] энергию донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей, без указания расстояния O…H трудно использовать для сравнительного анализа прочности водородных связей в различных кластерах.

В настоящей работе NPA и NBO-анализ [7] выполнен для оптимальной геометрии всех четырех кластеров, определенной нами в работе [5] методом DFT – с градиент-корреляционным функционалом Педью, Буке и Эрзенхофа и поправками на большие расстояния LC-wPBE [8] и базисным набором 6-311+G(d,p) [9].

Как показано в работе [5], минимум энергии соответствует значениям расстояния между атомами кислорода r(O…O), равным 2.8 Å во всех четырех комплексах. В отличие от работы [6], использованная нами методика определения оптимальной структуры кластеров приводит к равноценным водородным связям в структурах $H_2O[5^{12}]$ и $CH_4{\cdot}\ H_2O[5^{12}]$ и трем незначительно (на ±0.013 Å) отличающимся водородным связям в структурах $H_2O[6^25^{12}]$ и $CH_4{\cdot}H_2O[6^25^{12}]$. Гидратная оболочка $H_2O[5^{12}]$ имеет строение правильного додекаэдра с атомами O в вершинах, а оболочка $H_2O[6^25^{12}]$ имеет одинаковые расстояния O…O, как в двух правильных шестиугольных, так и в 12 одинаковых пятиугольных гранях (рис.1).

Электронное строение свободной молекулы H_2O и молекулы воды в кластерах. Различие в свойствах свободной и связанной в гидратной оболочке воды является характеристикой интенсивности межмолекулярного взаимодействия при образовании рассматриваемых кластеров.

Сравним электронное строение свободной молекулы H_2O и молекулы в кластере $H_2O[5^{12}]$, причем возьмем молекулу H_2O, в которой каждый атом водорода образует водородную связь (ВС) с соседней молекулой. Из сравнения электронных конфигураций атомов в свободной и связанной молекулах H_2O видно, что в кластере $H_2O[5^{12}]$ происходит перераспределение электронной плотности так, что заселенность 2p-АО кислорода возрастает, а заселенность 1s-АО водорода снижается. При этом на атоме O возрастает величина отрицательного, а на атоме H положительного заряда. Полярность связи O-H увеличивается, о чем также свидетельствует увеличение различия меж-

ду поляризационными коэффициентами при орбиталях атомов O и H в выражении для естественной орбитали σ(O-H). В то же время ковалентная составляющая связи O-H уменьшается, что выражается в уменьшении порядка связи *P*(O-H), рассчитанного по схеме Вайберга [10] (табл. 1). При этом изменяется и состав гибридных орбиталей атома O, участвующих как в образовании естественных орбиталей σ(O-H), так и относящихся к неподеленным электронным парам LP. Так, в свободной молекуле H_2O одна из гибридных орбиталей, относящаяся к LP_1, носит sp-характер, а вторая LP_2 – p-характер, т.е. LP_1 и LP_2 существенно различаются и имеют разную энергию (рис. 2). В кластере $H_2O[5^{12}]$ различие между двумя неподеленными парами атома O становится меньше, поскольку одна из них LP_2 вовлечена в образование водородной связи, что требует увеличения ее s-характера, и, как следствие, уменьшения s-характера другой гибридной орбитали LP_1.

Таким образом, в кластерах электронное состояние молекулы H_2O изменяется, что сопровождается удлинением и ослаблением связей O-H, ростом полярности связи и выравниванием состава двух неподеленных электронных пар атома O. Аналогичные изменения с молекулами воды происходят в гидратной оболочке $H_2O[6^25^{12}]$.

При внедрении молекулы метана в оболочки $H_2O[5^{12}]$ и $H_2O[6^25^{12}]$ оптимального размера (r(O…O)=2.80 Å [5]) их электронное строение практически не изменяется, также, как и строение «гостя» CH_4. Так, состав естественных орбиталей

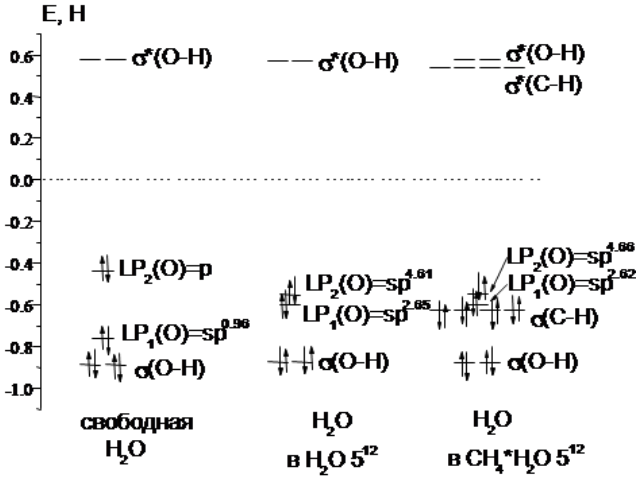


Рис. 2. Диаграммы энергий естественных орбиталей связей свободной молекулы H_2O и орбиталей молекулы H_2O в кластерах $H_2O[5^{12}]$ и $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$. В молекуле $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ для сравнения показаны энергии естественных орбиталей σ(C-H) и σ*(C-H) метана

Fig. 2. Energy diagrams of the bonds natural orbitals for free H_2O molecule and orbitals of H_2O in H_2O $[5^{12}]$ and $CH_4 \cdot H_2O$ $[5^{12}]$ clusters. In the $CH_4 \cdot H_2O$ $[5^{12}]$ molecule the energies of σ(C-H) and σ*(C-H) natural orbitals of the methane are shown for comparison

связей $\sigma(C\text{-}H)=0.778 \cdot sp^3(C)+0.628 \cdot 1s(H)$ не отличается в свободной и в инкапсулированной молекулах метана, а величины NPA зарядов на атоме C (-0.833, -0.847, -0.843) и атомах H (0.208, 0.207, 0.209) в CH4, $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ и $CH_4 \cdot H_2O[6^25^{12}]$, соответственно, свидетельствуют об очень слабом взаимодействии «гость-хозяин».

На рис. 2 показаны энергии естественных орбиталей свободной молекулы H_2O и орбиталей одной из молекул H_2O, входящей в состав кластеров $H_2O[5^{12}]$ и $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$. Видно, что энергии связывающих σ(O-H) незначительно повышаются, а энергии орбиталей двух несвязывающих орбиталей (неподеленных пар атома O, LP_1 и LP_2) сближаются при переходе от свободной к связанной молекуле H_2O. В клатрате $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ энергии связывающих орбиталей σ(C-H) молекулы метана значительно выше энергии связывающих орбиталей σ(O-H).

Описание водородных связей в кластерах $H_2O[5^{12}]$, $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$, $H_2O[6^25^{12}]$ и $CH_4 \cdot H_2O[6^25^{12}]$. Как показывает NBO анализ, на энергию водородных связей между молекулами воды в кластерах, в основном оказывают влияние два фактора, действующих противоположно:

Таблица 1

Электронные конфигурации атомов, порядки связей *P*(O-H), межъядерные расстояния r(O-H) и NPA заряды на атомах в свободной и связанной молекулах H_2O

***Table 1.* Electronic configuration of atoms, bond orders *P*(O-H), the internuclear distances *r*(OH) and NPA charges on atoms in the free and H_2O molecules in a bond state**

Состояние H_2O	Электронные конфигурации атомов		Порядок и длина связи (Å)		Заряды на атомах* (e, a.e.з.)	
	O	H	*P*(O-H)	*r*(O-H), Å	*q*(O)	*q*(H)
свободная H_2O	$1s^22s^{1.74}2p^{5.17}$	$1s^{0.54}$	0.794	0.959	-0.916	0.458
H_2O в $H_2O[5^{12}]$	$1s^22s^{1.73}2p^{5.24}$	$1s^{0.47}$	0.722	0.977	-0.998	0.494
	Состав связывающих σ(O-H) NBO и NBO неподеленных электронных пар LP_1 и LP_2 атома кислорода					
свободная H_2O	$\sigma(O\text{-}H)=0.85 \cdot sp^{3.08}(O)+0.52 \cdot 1s(H)$		$LP_1(O)=sp^{0.96}$		$LP_2(O)=p$	
H_2O в $H_2O[5^{12}]$	$\sigma(O\text{-}H)=0.87 \cdot sp^{2.66}(O)+0.49 \cdot 1s(H)$		$LP_1(O)=sp^{2.65}$		$LP_2(O)=sp^{4.61}$	

Примечание: *в гидратной оболочке $H_2O[6^25^{12}]$ заряды на атомах составляют: q(O)=-1.010, q(H)=0.503

Note: in hydrate shell of $H_2O[6^25^{12}]$ the charges on atoms are q(O)=-1.010, q(H)=0.503

1) донорно-акцепторное взаимодействие между неподеленной электронной парой атома кислорода O(LP(O)) одной молекулы H_2O и разрыхляющей σ*(O-H) орбиталью соседней молекулы, которое стабилизирует систему, и 2) отталкивание между электронной плотностью неподеленной электронной пары атома кислорода O (LP(O)) одной молекулы H_2O и электронной плотностью, сосредоточенной на связывающей σ(O-H) орбитали соседней молекулы, которое дестабилизирует систему.

Энергия донорно-акцепторного взаимодействия $E^{(2)}$, рассчитанная в рамках теории возмущения второго порядка, и энергия стерического отталкивания, значительно возрастают при уменьшении размера каркаса.

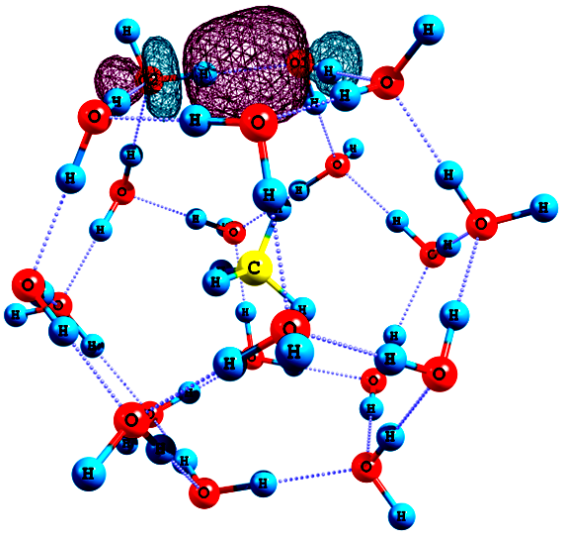


Рис. 3. Образование межмолекулярной ВС между молекулами воды в каркасе H_2O $[5^{12}]$ при взаимодействии донорной орбитали LP(O1) с акцепторной орбиталью σ*(O2-H)
Fig. 3. Formation of the intermolecular valence bond between the water molecules in the H_2O $[5^{12}]$ frame at the interaction of the LP(O1) donor orbital with the σ*(O2-H) acceptor orbital

На рис. 3 показан пример взаимодействия $LP_2(O1)$ (LP представляет $sp^{4.61}$ гибридную орбиталь атома кислорода O1 с заселенностью 1.953 е) и орбиталью σ*(O2-H). Видна область связывания, лежащая между атомами O1 и H, которая в представлении NBO-анализа указывает на образование межмолекулярной ВС. В результате данного взаимодействия орбиталей связь O2-H становится менее прочной (происходит небольшой перенос электронной плотности на разрыхляющую орбиталь), и образуется межмолекулярная водородная связь O1….H.

В табл. 2 представлены энергии донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей $E^{(2)}$, и энергии стерического взаимодействия, возникающего между молекулами воды в кластерах $H_2O[5^{12}]$, $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$, $H_2O[6^25^{12}]$ и $CH_4{\cdot}H_2O[6^25^{12}]$. Видно, что выигрыш в энергии за счет донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей преобладает над энергией стерического отталкивания.

Разности ΔE между этими энергиями в представленных кластерах практически одинаковы, и, что особенно интересно, совпадают с энергиями водородных связей, рассчитанных на основании полных электронных энергий кластеров $H_2O[5^{12}]$, $H_2O[6^25^{12}]$ и молекул, составляющих кластеры [5]:

$$E(BC) = (E_{каркас} - n*E_{H_2O})/n, \quad (1)$$

где n – число водородных связей (20 в $H_2O[5^{12}]$ и 24 в $H_2O[6^25^{12}]$).

Данный результат позволяет судить о правомерности выполненного NBO-анализа и сделанных на его основе выводов.

Таблица 2

Энергии донорно-акцепторного взаимодействия $E^{(2)}$, и энергии стерического взаимодействия $E_{стер}$ (ккал/моль) в кластерах $H_2O[5^{12}]$, $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$, $H_2O[6^25^{12}]$ и $CH_4{\cdot}H_2O[6^25^{12}]$

***Table 2.* Energies of the donor-acceptor interaction $E^{(2)}$, and the steric interaction energies E_{ster} (kcal/mol) in $H_2O[5^{12}]$, $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$, $H_2O[6^25^{12}]$ and $CH_4{\cdot}H_2O[6^25^{12}]$ clusters**

Взаимодействующие орбитали	Энергия взаимодействия	H_2O $[5^{12}]$	$CH_4{\cdot}H_2O$ $[5^{12}]$	H_2O $[6^25^{12}]$	$CH_4{\cdot}H_2O$ $[6^25^{12}]$
$LP^2(O1)$ и σ*(O2-H)	$E^{(2)}_{д\text{-}а}$	19.2	19.2	18.0	18.1
$LP^2(O1)$ и σ(O2-H)	$E_{стер}$	12.6	12.4	11.6	11.7
	$\Delta E=E^{(2)}_{д\text{-}а}-E_{стер}$	6.6	6.8	6.4	6.4
Энергия ВС	E(O…H) [1]	6.6	-	6.4	-
Расстояние	r(O…H), Å	1.826	1.825	1.834	1.834

Взаимодействие «гость-хозяин». Как отмечалось выше, NBO-анализ указывает на наличие лишь слабого взаимодействия между молекулой метана и гидратным каркасом $H_2O[5^{12}]$ при оптимальном размере каркаса. Иллюстрацией данного взаимодействия может служить рис. 4, на котором показано взаимодействие между донорной орбиталью (с заселенностью 1.996е) одного из атомов кислорода $LP_2(O)$ оболочки и акцепторной разрыхляющей орбиталью σ*(C-H) «гостя» в клатрате $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$. В результате данного взаимодействия происходит небольшой перенос электронной плотности от атома O на молекулу метана. Об этом свидетельствует суммарный заряд на пяти атомах молекулы CH_4 в клатрате, который оказался отрицательным. При изменении размеров гидратной оболочки $H_2O[5^{12}]$ происхо-

дит существенное изменение энергии взаимодействия указанных орбиталей и перенесенного заряда. Максимальная по модулю величина этого заряда составляет -0.134 в «сжатом» клатрате при r(O…O)=2.5Å и уменьшается до -0.010 в «растянутом» клатрате при r(O…O)=3.5Å, где взаимодействие $LP_2(O)$ и σ*(C-H) практически исчезает.

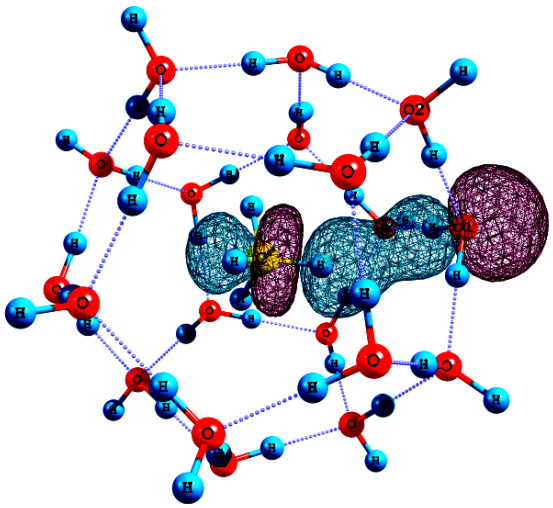


Рис. 4. Взаимодействие молекулы CH_4 с гидратным каркасом H_2O [5^{12}]: взаимодействие между донорной орбиталью LP(O1) и акцепторной разрыхляющей орбиталью σ*(C-H)
Fig. 4. Interaction of the CH_4 molecule with the H_2O hydrated [5^{12}] frame: interaction between the donor LP(O1) orbital and the acceptor antibonding σ*(C-H) orbital

В клатрате $CH_4 \cdot H_2O[6^2 5^{12}]$ подобного взаимодействия не наблюдается из-за большого размера каркаса по сравнению с молекулярным объемом CH_4.

Таким образом, можно ожидать, что изменение свойств газовых гидратов при различных глубинах их залегания в мировом океане в большей степени определяются изменениями геометрических размеров фрагментов $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$, нежели $CH_4 \cdot H_2O[6^2 5^{12}]$.

Граничные орбитали кластеров $H_2O[5^{12}]$, $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$, $H_2O[6^2 5^{12}]$ и $CH_4 \cdot H_2O[6^2 5^{12}]$. Анализ граничных орбиталей комплексов позволяет оценить энергию ионизации (ПИ) и сравнить их окислительно-восстановительные свойства. В литературе отсутствуют подобные исследования, т.к. в большинстве работ по изучению газогидратов использован метод молекулярной динамики в разных модификациях.

Безусловно, различные методы расчета дают разные величины энергии граничных орбиталей. Однако тенденции в их изменении с ростом размеров r(O…O), а также при переходе от клатрата к каркасу сохраняются одинаковыми.

На рис. 5 показано, как изменяются энергии ВЗМО и НСМО для каркаса $H_2O[5^{12}]$ и соответствующего клатрата $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ при увеличении их размеров по сравнению с энергиями граничных орбиталей свободной молекулы H_2O. Видно, что энергии ВЗМО каркаса и клатрата практически одинаковы при одинаковом размере оболочки (табл. 3), а энергия НСМО клатрата незначительно выше энергии НСМО каркаса.

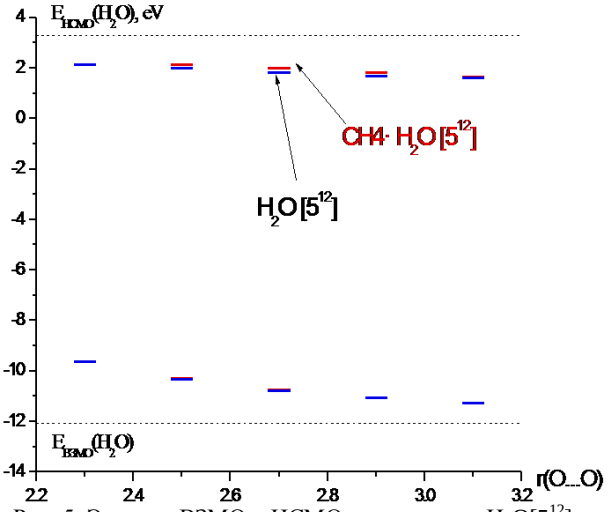


Рис. 5. Энергии ВЗМО и НСМО для каркасов $H_2O[5^{12}]$ и клатратов $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ разного размера и энергии граничных орбиталей свободной молекулы H_2O (пунктир)
Fig. 5. HOMO and LUMO energies for $H_2O[5^{12}]$ frames and $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ clathrates of different size and frontier orbital energies of free H_2O molecule (dotted line)

Таблица 3

Энергии граничных МО и их разность ΔE (эВ) для четырех рассматриваемых комплексов и их зависимость от размеров каркасов (*r*(O…O)=2.5 и 2.9 Å); энергии ВЗМО и НСМО молекулы воды (метод LC-wPBE/6-311+G(d,p))

***Table 3.* Energies of the boundary MO and difference ΔE (eV) for the four complexes under study and their dependence on the size of frames (r (O...O) = 2.5 and 2.9 Å); HOMO and LUMO energies of the water molecule (LC-wPBE/6-311 + G (d, p) method)**

r(O…O), Å	E, эВ	$H_2O[5^{12}]$	$CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$	$H_2O[6^2 5^{12}]$	$CH_4 \cdot H_2O[6^2 5^{12}]$	H_2O
2.5	$E_{ВЗМО}$	-10.14	-10.12	-10.52	-10.53	-12.05
	$E_{НСМО}$	1.98	2.07	2.15	2.24	3.27
	ΔE	12.12	12.19	12.67	12.77	15.32
2.9	$E_{ВЗМО}$	-11.04	-11.03	-11.18	-11.18	
	$E_{НСМО}$	1.65	1.80	1.95	1.96	
	ΔE	12.69	12.83	13.13	13.14	

На рис. 6 показан вид двух квазивырожденных ВЗМО клатрата $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ при оптимальном значении параметра r(O…O)=2.8 Å. Видно, что ВЗМО состоят только из АО (имеющих в

основном pπ-характер) атомов кислорода нескольких молекул воды и не содержат вклады от АО молекулы CH_4, причем оба атома водорода указанных молекул воды участвуют в образовании водородных связей с соседними молекулами. Соответствующие ВЗМО каркаса $H_2O[5^{12}]$ имеют тот же вид, что и в клатрате, поэтому энергии ВЗМО каркаса и клатрата одинаковы.

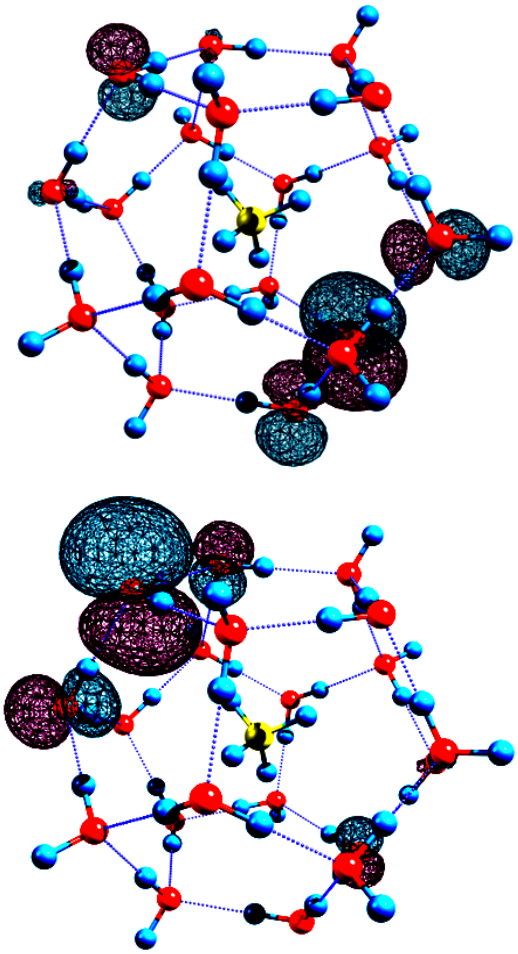


Рис. 6. Вид двух квазивырожденных ВЗМО клатрата $CH_4 \cdot H_2O$ $[5^{12}]$ при оптимальном значении параметра r(O…O)=2.8 Å
Fig. 6. View of two quasi-degenerated HOMO of the $CH_4 \cdot H_2O$ $[5^{12}]$ clathrate for the optimal value of the r(O ... O) = 2.8 Å parameter

Различие энергий НСМО клатрата $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ и каркаса $H_2O[5^{12}]$ объясняется характером их НСМО. Так, НСМО клатрата представляет линейную комбинацию ридберговых 3s-АО атома углерода и 3s-АО атомов кислорода, и отличается от НСМО каркаса, в состав которой входят только АО кислорода (рис. 7).

ВЗМО и НСМО каркаса $H_2O[6^25^{12}]$ и клатрата $CH_4 \cdot H_2O[6^25^{12}]$ имеют аналогичный вид, за исключением того, что в состав НСМО клатрата $CH_4 \cdot H_2O[6^25^{12}]$ не входят ридберговы орбитали атома С. Последнее свидетельствует о полном отсутствии влияния гостя CH_4 на электронную и геометрическую структуру большого каркаса.

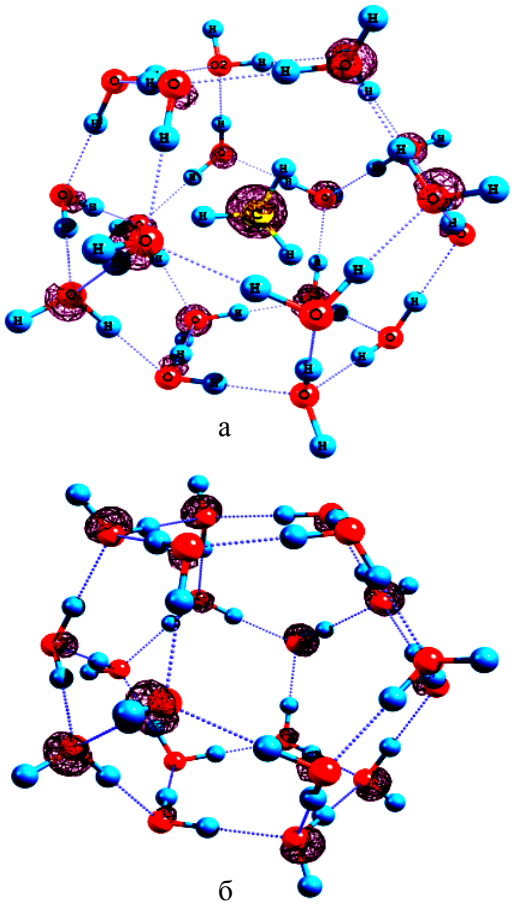


Рис. 7. Вид НСМО клатрата $CH_4 \cdot H_2O$ $[5^{12}]$ (а) и каркаса H_2O $[5^{12}]$ (б) при оптимальном значении параметра r(O…O)=2.8 Å
Fig. 7. View of the LUMO for $CH_4 \cdot H_2O$ $[5^{12}]$ clathrate (a) and frame of H_2O $[5^{12}]$ (б) with optimum value of the r(O ... O) = 2.8 Å parameter

В табл. 3 представлены значения энергии граничных МО для четырех рассматриваемых комплексов и их зависимость от размеров каркасов (*r*(O…O)=2.5 и 2.9 Å), а также энергии ВЗМО и НСМО молекулы воды. Поскольку ПИ(H_2O), рассчитанный методом LC и равный 12.05 эВ по теореме Купманса ($-E_{ВЗМО}$), близок к экспериментальному значению 12.621(2) эВ [11], то по энергиям ВЗМО комплексов можно заключить, что потенциалы ионизации больших комплексов выше, чем малых. С ростом r(O…O) энергия ВЗМО каркаса и клатрата понижается, приближаясь к $E_{ВЗМО}$ свободной молекулы H_2O, при этом с увеличением размера гидратной оболочки клатрата энергетический зазор ΔE между энергиями граничных орбиталей существенно растет (рис. 5), что должно проявиться в изменении физико-химических свойств клатрата. Рассмотренные изменения энергий орбиталей соответствуют представлениям зонной теории твердого тела.

ВЫВОДЫ

На основании NBO-анализа распределения электронной плотности установлено, что водородные связи между молекулами воды в кластерах $H_2O[5^{12}]$, $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$, $H_2O[6^25^{12}]$ и $CH_4{\cdot}H_2O[6^25^{12}]$ изменяют электронные характеристики каждой молекулы H_2O, по сравнению с аналогичными характеристиками свободной молекулы воды. Происходит увеличение полярности связи O-H и уменьшение ее ковалентной составляющей. Длина связи O-H увеличивается, а порядок связи уменьшается.

Показано, что энергия межмолекулярных водородных связей в кластерах может быть оценена как разность: а) энергий взаимодействия донорной орбитали атома кислорода $LP_2(O1)$ одной молекулы H_2O с акцепторной разрыхляющей орбиталью σ*(O2-H) соседней молекулы, и б) энергий стерического взаимодействия заполненных электронами орбиталей $LP_2(O1)$ и связывающей орбитали σ(O2-H) соседней молекулы. Разность значений этих энергий, ΔE в представленных кластерах очень невелика (~6.5 ккал/моль) и практически не зависит от размеров и формы гидратных оболочек, а также от наличия или отсутствия «гостя» CH_4 в кластере.

В клатрате $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$ удалось выделить слабое взаимодействие между донорной орбиталью одного из атомов кислорода $LP_2(O)$ оболочки и акцепторной разрыхляющей орбиталью σ*(C-H) «гостя». В результате данного взаимодействия происходит небольшой перенос электронной плотности от атома O на молекулу метана. Об этом свидетельствует суммарный заряд на пяти атомах молекулы CH_4 в клатрате, который оказался отрицательным.

Выполнен анализ состава и энергии граничных орбиталей кластеров, который позволяет оценить ПИ и сравнить их окислительно-восстановительные свойства.

Анализ взаимодействия «гость-хозяин» позволяет предположить, что изменение свойств газовых гидратов при различных глубинах их донного залегания, в большей степени определяются изменениями геометрических размеров фрагментов $CH_4{\cdot}H_2O[5^{12}]$, нежели $CH_4{\cdot}H_2O[6^25^{12}]$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-05-12038 и Правительства Российской Федерации (грант № 2013-220-04-157).

ЛИТЕРАТУРА

1. www.panda.org
2. **Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö.** // Science. 2010. V. 327. N 5970. P. 1246-1250.
3. **Сергиенко В.И., Лобковский Л.И., Семилетов И.П.** // ДАН. 2012. Т. 446. № 3. С. 330-336;
   Sergienko V.I., Lobkovskiy L.I. Semiletov I.P. // DAN. 2012. V. 446. N 3. P. 330-336 (in Russian).
4. **Lee H., Seo Y., Seo Y.T., Moudrakovski I.L., Ripmeester J.A.** // Angewandte Chemie International Edition. 2003. V. 42. N 41. P. 5048-5051.
5. **Гиричева Н.И., Ищенко А.А., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н., Гиричев Г.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 9. С. 3-9;
   Giricheva N.I., Ishchenko A.A., Yusupov V.I., Bagratashvili V.N., Girishev G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 9. P. 3-9.
6. **Pal S., Kundu T. K.** // J. Chem. Sci. 2013. V. 125. N 2. P. 379–385.
7. **Weinhold F., Landis C. R.** // Chem. Educ. Res. Pract. Eur. 2001. N 2. P. 91- 104.
8. **Vydrov O. A., Scuseria G. E., Perdew J. P.** // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 154109-9.
9. **Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A.** // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650-654.
10. **Wiberg K.A.** // Tetrahedron. 1968. V. 24. N 3. P. 1083-1096.
11. http://webbook.nist.gov.

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов

УДК 54.057

Е.А. Данилова, Ю.В. Бутина, Т.В. Кудаярова, М.К. Исляйкин

СИНТЕЗ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДИАМИНА Р

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

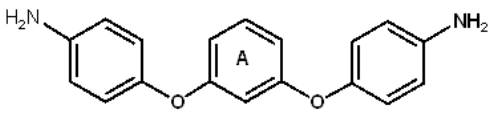
Осуществлен синтез макрогетероциклического соединения, состоящего из 8 малых циклов, взаимодействием димерного или трехзвенного продуктов, полученных из Диамина Р и фталонитрила. Строение полученных соединений установлено на основании данных масс-спектрометрии, электронной, ИК, H^1 ЯМР спектроскопии.

Ключевые слова: диамин Р, макрогетероциклические соединения, синтез, свойства

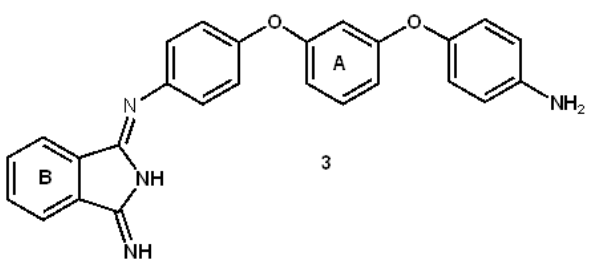
Одной из фундаментальных проблем органической химии является синтез и изучение закономерностей «структура-свойство» в ряду макрогетероциклических соединений (Мс) с увеличенной макроциклической полостью [1,2]. Наличие увеличенной макроциклической полости обусловливает специфические координационные свойства таких соединений [3-5] для получения комплексов с лантанидами [6] и актинидами [7] для фотодинамической терапии и вирусологии - для аналитического определения радиоактивных ядов; для селективного координирования ионов тяжелых металлов Sr^{2+} и Pb^{2+}, содержащихся в водных растворах в низкой концентрации [8,9]; при избирательном транспорте ионов через мембраны [10] и т. д

Целью наших исследований является синтез и изучение свойств макрогетероциклических соединений на основе Диамина Р (1,3-бис(*n*-аминофенокси)бензола (**1**)), который, при включении в макроциклическую систему, позволит надеяться на возможность проявления у соединений практически полезных, например, антиоксидантных, жидко-кристаллических свойств.

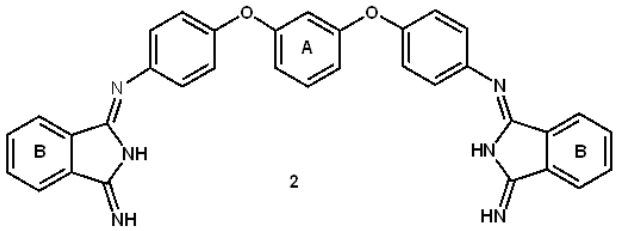
Ранее нами сообщалось о синтезе и исследовании мезоморфных свойств нециклического соединения **2** ВАВ- типа (где А-остаток Диамина Р, В – изоиндольные фрагменты) [11].



1



3



2

Соединения **2** может быть использовано в качестве исходного в синтезе Мс **4**, которое также может быть получено и циклизацией 4-[3-[4-[[2,3-дигидро-3-имино-1*H*-изоиндол-1-илиден]амино]-фенокси]фенокси]-бензамина **3**.

В этой связи нами целенаправленно было получено соединение **3** АВ-типа (схема 1):

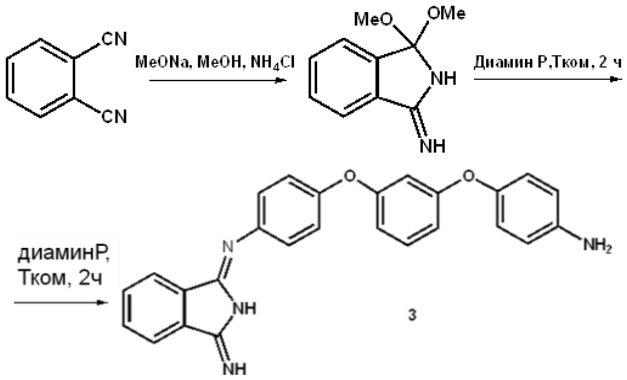


Схема 1
Scheme 1

При выливании реакционной массы в воду выпадал желтый осадок, который очищали последовательной перекристаллизацией из хлороформа, дихлорметана с последующей очисткой на колонке, заполненной силикагелем, элюируя примеси бензолом, а целевой продукт смесью ацетон:метанол=1:3. Порошок желтого цвета легко растворяется в хлороформе, толуоле, ацетоне, метаноле. Данные элементного анализа и масс-спектрометрии подтверждают состав полученного соединения.

Циклизацию **3** с целью получения Мс **4** проводили в атмосфере аргона, перемешивая рас-

творенное в метаноле соединение **3** в течение 6 ч при 40-45˚С, и при кипении в течение 8 ч (схема 2). По окончании синтеза массу выливали в воду, выпавший мелкодисперсный осадок отфильтровали и сушили под вакуумом. Целевой продукт выделяли с использованием колоночной хроматографии. Выход целевого продукта составил 27 %.

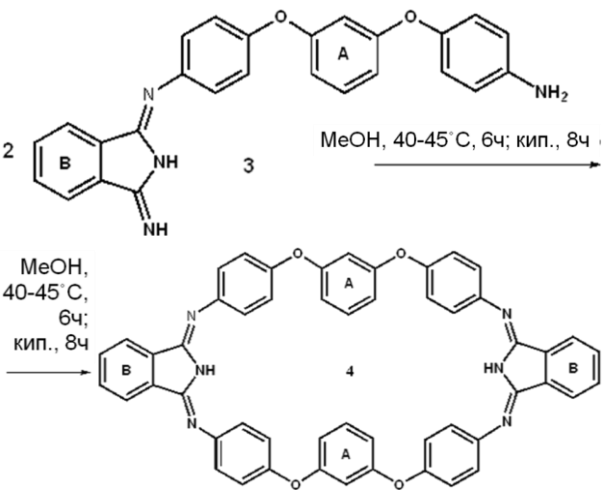
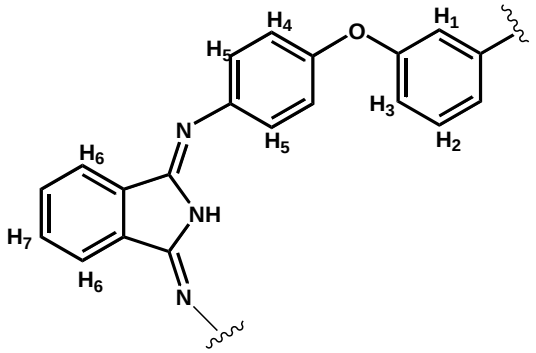


Схема 2
Scheme 2

В масс-спектре соединения зафиксирован молекулярный ион, отвечающий продукту **4**. В спектре протонного магнитного резонанса (рисунок), измеренном в $CDCl_3$, мы наблюдаем сигналы различных протонов, присутствующих в данной молекуле.

Дуплеты при 7.16 м.д. и 7.00 м.д. вызваны резонансом протонов, находящихся соответственно в *мета*- (**H**$_4$) и *орто*-положении (**H**$_5$) по отношению к атому азота фрагмента диамина. Химический сдвиг для двух протонов центрального бензольного кольца равен 6.66 м.д. (**H**$_3$), и 6.55 м.д. для протона (**H**$_1$), Мультиплеты в области 7.90-7.88 м.д. и 7.53-7.43 м.д. можно отнести к резонансу протонов изоиндольных фрагментов. Мультиплетность всех сигналов, вероятно, объясняется наличием пространственных изомеров в растворе.



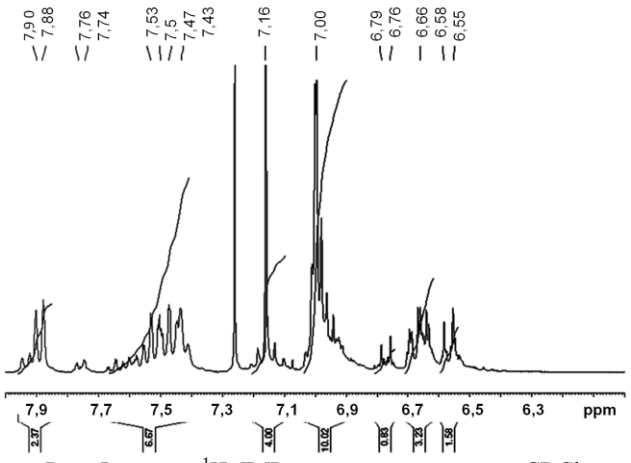


Рис. Фрагмент ^{1}H ЯМР спектр соединения **4** в $CDCl_3$
Fig. ^{1}H NMR spectrum fragment of compound **4** ($CDCl_3$)

В электронном спектре наблюдается максимум поглощения в области 367 нм (ацетон), который гипсохромно смещается к 347 нм в хлороформе. Отсутствие поглощения в области 1553 см$^{-1}$, отвечающее колебаниям связи NH терминальных групп, в ИК спектре свидетельствует о циклическом строении этого соединения.

Учитывая низкий выход целевого продукта, синтез Мс **4** вели взаимодействием эквимолекулярных количеств трехзвенного продукта **2** и 1,3-бис(*n*-аминофенокси)бензола **1** в среде фенола, нагревая реакционную массу до 120 ˚С в течение 6 часов, со скоростью 15-17 ˚С/час, и далее выдерживали при этой температуре 8 ч.

Осадок, отмытый от фенола горячей водой, очищали методом колоночной хроматографии. Однако, и в этом случае выход целевого продукта оказался невысоким и составил 17 %.

В масс-спектре этого соединения присутствует сигнал молекулярного иона с массой 806,3 $[M]^+$, отвечающий продукту **4**. Данные электронной, ИК спектроскопии совпадают с данными для соединения, полученного по схеме 2.

Низкий выход Мс **4** объясняется структурной нежесткостью исходных молекул, взятых для синтеза. Не исключено, что при циклизации в обоих случаях образуются линейные олигомерные продукты, которые были отделены перекристаллизацией из растворителей.

Таким образом, Мс **4**, содержащий 8 малых циклов, был получен конденсацией продукта **2** или циклизацией **3** с Диамином Р.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ-областях регистрировали на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре, в кварцевых прямоугольных кюветах толщиной 1-10 мм. ИК спектры регист-

рировали на спектрометре AVATAR 360 FT-IR. Образцы для ИК спектров в виде таблеток готовили тщательным растиранием образца в KBr и прессованием.

MALDI-TOF масс-спектры получены на масс-спектрометре Ultraflex фирмы Bruker Daltonics в режиме положительных ионов. В качестве матрицы использован дитранол.

Спектры ядерного магнитного резонанса (H^1-ЯМР) растворов образцов в $CDCl_3$ записывали на спектрометре AVANCE с рабочей частотой 500 МГц. Химические сдвиги (δ, м.д.) измеряли при T=295 K с использованием ГМДС (δ=0,037 м.д.) в качестве внутреннего стандарта.

Определение содержания углерода, водорода, азота и серы в образцах синтезированных соединений было проведено на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer.

N-(3-Иминоизоиндолин-1-илиден)-4-(3-(4-(3-иминоизоиндолин-1-илиденамино)феноксифенокси)бензамин (2) был получен в соответствии с методикой [9].

4-[3-[4-[[2,3-Дигидро-3-имино-1*H*-изоиндол-1-илиден]амино]феноксифенокси]-бензамин *(3)*. В раствор метанолята натрия, приготовленный из 0.179 г (7,8 мг-атом) металлического натрия и 30 мл метанола, после охлаждения до комнатной температуры добавляли 1.0 г (7,8 ммоль) фталонитрила и перемешивали в течение 2,5 ч. Затем вносили 0.41 г (7,8 ммоль) хлорида аммония, и через 10 мин - 2.278 г (7,8 ммоль) 1,3-бис(*n*-аминофенокси)бензола (1). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии. По окончании массу выливали в дистиллированную воду, образовавшийся желтый осадок отфильтровали, сушили на воздухе.

Продукт очищали перекристаллизацией из хлороформа, а затем из дихлометана. Порошок темно-желтого цвета далее очищали хроматографированием на колонке, заполненной силикагелем, элюируя примеси бензолом, затем смесью ацетон:метанол=1:3 целевой продукт. R_f=0.9 (ацетон:метанол=1:3). Порошок желтого цвета, растворим в хлороформе, толуоле, ацетоне, метаноле. Выход: 0.22 г (7 %). ЭСП, λ_{max}, нм (lgε) (c = $6.13\cdot10^{-4}$ г-моль/л, ацетон): 391 (3.38). ИК спектр (табл. KBr), $\bar{\nu}$, $см^{-1}$: 3428 (N-H), 3066, 3033, 2920, 2924, 2851 (C-H), 1654, 1505, 1477 (C=N). Найдено, %: C 72.58, H 5.11, N 11.65, O 9.32.$C_{26}H_{20}N_4O_2$. Вычислено, %: C 72.27, H 4.79, N 13.32, O 8.61. Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z: 421$[M+H]^+$ *MM* 420.16.

Синтез макрогетероциклического соединения 4 из димера 3. Раствор, состоящий из соединения **3** (0,22 г, 0,5 ммоль) в 10 мл метанола, нагревали при температуре 40 - 45 °C в течение 6 ч; при кипении реакционной массы 8 ч над слоем аргона. Охлажденную массу вылили в дистиллированную воду. Мелкодисперсный осадок, отфильтровали и высушили под вакуумом. Продукт – порошок темно-желтого цвета, хорошо растворимый в хлороформе, дихлорметане и ацетоне.

Очистку целевого продукта проводили хроматографированием на колонке, заполненной силикагелем, элюируя димер **3** смесью ацетон : метанол = 1:3, а затем смесью $CHCl_3$:MeOH=10:1 целевой продукт. R_f =0.82 (ацетон:метанол=1:3). Выход: 57 мг (27 %). ЭСП, λ_{max}, нм (lgε) (c = $8.4\cdot10^{-4}$ г-моль/л, ацетон): 367 (3.20). ЭСП, λ_{max}, нм (lgε) (c = $2.4\cdot10^{-5}$ г-моль/л, хлороформ): 349 (4.07). ^{1}H ЯМР δ_H ($CDCl_3$, 300 *МГц*) м.д.: 6,55 (**H_1**,2H, с.); 7,16 (**H_2**, 2H, с.); 6,66 (**H_3**, 4H, м.); 7,00 (**H_4**, 4H, м.); 6,90–7,00 (**H_4**, 8H, м.); 7,18 (**H_5**, 8H, м.); 7,88–7,90 (**H_6**, 4H, д.); 7,50–7,60 (**H_7**, 4H, м.); 8,45 (**NH**, 2H, с.) (рис). ИК спектр (табл. KBr), $\bar{\nu}$, $см^{-1}$:3439, 2923, 2853 (C-H), 1656, 1502, 1478 (C=N), 1210, 1120, 969.

Найдено, %: C 75.31, H 4.75; N 9.93, O 7.45. $C_{52}H_{34}N_6O_4$. Вычислено, %: C 77.41, H 4.25, N 10.42, O 7.93. Масс-спектр, m/z: 807.3 $[M+H]^+$. MM 806.26.

Макрогетероциклическое соединение 3. Смесь, состоящую из 1.72 г (3,1 ммоль), соединения **1**, 0.40 г (3,1 ммоль) фталонитрила и 2.72 г (2,9 ммоль) фенола постепенно нагревали в течение 6 ч до 120 ˚C и выдерживали при этой температуре в течение 8 ч. Реакционную массу отмывали от избытка фенола горячей водой, затем промыли гексаном, метанолом.

Продукт очищали хроматографированием на колонке, заполненной силикагелем, элюируя вначале бензолом примеси, затем смесью ацетон:ацетонитрил=10:1 целевой продукт. R_f=0.82 (ацетон:метанол=1:3). Выход: 0.44 г (17 %). ЭСП, λ_{max}, нм (lgε) (c = $9.03\cdot10^{-5}$ г-моль/л, хлороформ): 347 (3.76). Масс-спектр (MALDI-TOF, DHB), m/z: 806,3 $[M]^+$ *MM* 806.26. ИК спектр (табл. KBr), $\bar{\nu}$, $см^{-1}$:3439, 2923, 2853 (C-H), 1656, 1502, 1478 (C=N), 1210, 1120, 969.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Исляйкин М.К., Хелевина О.Г., Данилова Е.А., Ломова Т.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 35-45;
Islyaikin M.K., Khelevina O.G., Danilova E.A., Lomova T.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 5. P. 35-45.

2. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Zakharov A.V., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 33-37.
3. **Shimizu S., Osuka A.** // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. P. 1319 – 1335.
4. **Sessler J.L., Tomat E.** // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. P. 371–379.
5. **Trukhina O.N., Rodréguez-Morgade M.S., Wolfrum S., Caballero E., Snejko N., Danilova E.A., Gutiérrez-Puebla E., Islyaikin M.K., Guldi D.M., T. Tomas.** // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 12280 – 12281.
6. **Бумбина Н.В.** Синтез и свойства замещенных макрогетероциклических соединений ABABAB – типа и их комплексов с лантанидами. Дис. … к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2008. 105 с.;
Bumbina N.V. Synthesis and properties of the substituted compounds of ABABAB - type and their complexes with lanthanides. Dissertation for kandidat degree on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2008. 105 p. (in Russian).
7. **Sessler J.L. Melfi G.D.** // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 816 – 843.
8. **Кудрик Е.В., Исляйкин М.К., Смирнов Р.П.** // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 9. С. 1564-1566;
Kudrik E.V., Islyaikin M.K., Smirnov R.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1996. V. 66. N 9. P. 1564 – 1566 (in Russian).
9. **Кудрик Е.В., Исляйкин М.К., Смирнов Р.П., Кузьмиченко А.В.** Патент РФ № 2134270. 1999;
Kudrik E.V., Islyaikin M.K, Smirnov R.P., Kuzmichenko A.V. RF Pat. N 2134270. 1999 (in Russian).
10. **Gale, P.A.** Anion Recognition in Supramolecular Chemistry / P.A. Gale, W. Dehaen – Series: Topics in Heterocyclic Chemistry. Springer. 1st Ed. 2010. V. 24. 365 p.
11. **Данилова Е.А., Воронцова А.А., Меленчук Т.В., Исляйкин М.К., Ананьева Г.А., Быкова В.В., Усольцева Н.В.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 1 (35). С. 17-25;
Danilova E.A., Vorontsova A.A., Melenchuk T.V., Islyaikin M.K., Anan'eva G.A., Bykova V.V., Usol'tseva N.V. // Liquid crystals and their application. 2011. V. 35. N 1. P. 17 -25 (in Russian).

НИИ макрогетероциклических соединений,
кафедра технологии тонкого органического синтеза

УДК 547.341+547.725

А.Н. Виноградов*, В.О. Козьминых*,, Е.Н. Козьминых*****

ПОЛУЧЕНИЕ И ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ 5,5-ДИМЕТИЛ-2-КАРБАМОИЛГИДРАЗОНО-4-ОКСОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ

(*Оренбургский государственный университет,
**Пермский государственный педагогический университет,
***Пермский филиал Московского государственного университета технологий и управления)
e-mail: asd10xcv12@yandex.ru, kvoncstu@yahoo.com

Изучена однореакторная трехкомпонентная конденсация пинаколина с диалкилоксалатами и гидрохлоридом семикарбазида, приводящая к эфирам 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты. Обсуждается кольчато-цепная таутомерия синтезированных соединений на основании данных ИК и ЯМР ^{1}H спектроскопии.

Ключевые слова: кольчато-цепная таутомерия, эфиры 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты, пинаколин, гидрохлорид семикарбазида

Бензоилгидразоны ароилпируватов в растворах существуют в виде равновесной смеси трех таутомерных форм: *Z*- и *E*-кетогидразонов и 5-гидроксипиразолина, относительное содержание которых зависит от структуры соединений и используемого растворителя [1]. Описана минорная кольчатая прототропная форма 2-ароилгидразоно-5,5-диметил-4-оксогексановых кислот – 1-ароил-5-*трет*-бутил-5-гидроксипиразолин-3-карбоновые кислоты [2]. Прототропные равновесия в растворах семикарбазонов (гет)ароилпиру-ватов ранее не изучались.

Нами впервые проведена однореакторная трехкомпонентная конденсация пинаколина с диалкилоксалатами и гидрохлоридом семикарбазида, в результате которой с препаративным выходом выделены эфиры 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты (**I a-d**). В

твердом состоянии соединения (**I a-d**) представлены нециклическими формами ***A*** и ***B***: в ИК спектрах присутствуют полосы поглощений связи N-H *син*- и *анти*-изомеров.

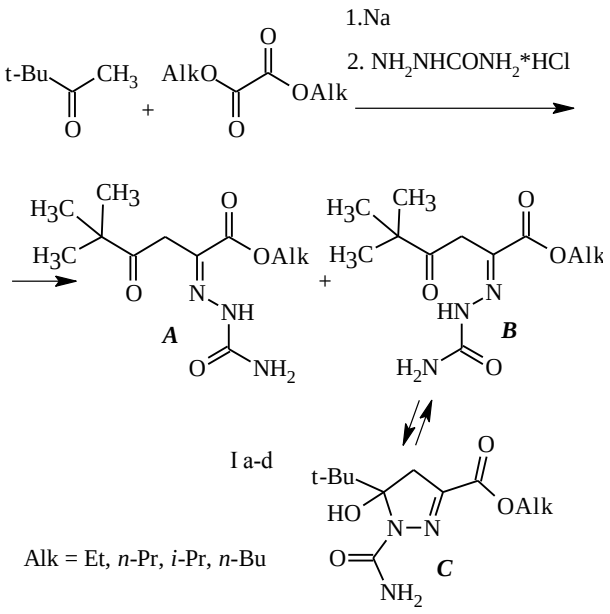


Схема 1. Синтез и таутомерные формы эфиров 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты **I a-d**
Scheme 1. The synthesis and tautomeric structures of 2-[(aminocarbonyl)hydrazono]-5,5-dimethyl-4-oxohexanoates **I a-d**

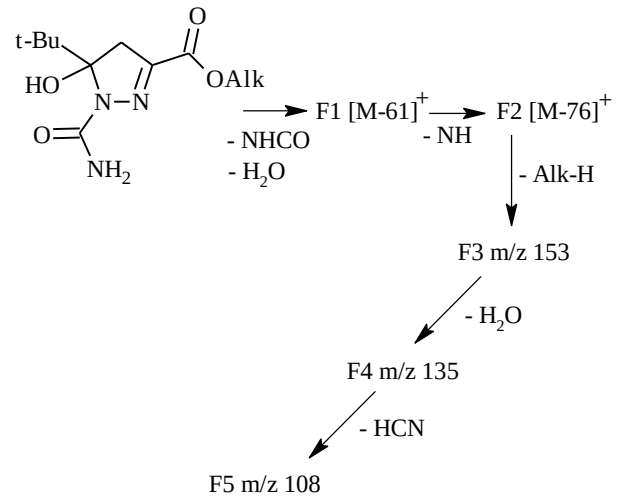


Схема 2. Масс-фрагментация эфиров 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты **I a, d**
Scheme 2. The mass-fragmentation of 2-[(aminocarbonyl)hydrazono]-5,5-dimethyl-4-oxohexanoates **I a, d**

В растворах эфиров (**I a-d**) в дейтерохлороформе обнаружена, наряду с нециклическими, преобладающая кольчатая таутомерная форма – 5-*трет*-бутил-5-гидрокси-1-карбамоилпиразолин-3-карбоксилаты (форма ***C***). В пользу гидроксипиразолиновой формы ***C*** с асимметрическим атомом углерода С-5 свидетельствует наличие в спектрах ЯМР ^{1}H *AB*-системы для протонов метиленовой группы с геминальной КССВ $^2J_{HH}$ = 19.4 Гц, а также уширенного сигнала гидроксильной группы в области 5.55-5.56 м.д. Следует отметить, что замена дейтерохлороформа на ДМСО приводит к преобладанию в растворе нециклических форм, специфически взаимодействующих с полярным растворителем.

В хромато-масс спектрах этилового и бутилового эфира (**I a, d**) имеются пики осколочных ионов, соответствующие основному направлению фрагментации под действием электронного удара – элиминирования H_2O и $NHCO^{\cdot}$ (пик $[M–61]^+$), что свидетельствует о наличии в растворе преобладающей гидроксипиразолиновой формы ***C***.

Синтез эфиров 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты (I a-d). Смесь 2.50 г (3.13 мл) пинаколина (25 ммоль), 25 ммоль соответствующего диалкилоксалата и 0.58 г натрия (25 ммоль) в 30 мл толуола выдерживали при комнатной температуре в течение 3-4 ч. Растворитель отгоняли, остаток растворяли в 100 мл воды и прибавляли 2.79 г (25 ммоль) гидрохлорида семикарбазида в 30 мл воды. Через 20-30 мин. осадок отфильтровывали, сушили на воздухе, перекристаллизовывали из 30 % этанола.

Этиловый эфир 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты (I a). Выход 4.37 г (68 %). т. пл. 203-205°С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 3464, 3377 с. (NH_2), 3333 с. (*син*-NH, **B**), 3265, 3198 ср. (*анти*-NH, **A**), 1737 с. (<u>CO</u>OEt), 1713 с. (<u>CO</u>NH_2), 1684 с. (*t*-Bu<u>CO</u>), 1180, 1212 с. (C-O-C). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 1.01 с (9H, $(CH_3)_3C$, **C**), 1.20 с (9H, $(CH_3)_3C$, **A**), 1.22 с (9H, $(CH_3)_3C$, **B**), 1.26 т (3H, $OCH_2\underline{CH_3}$, *J* 7.2 Гц, **B**), 1.32 т (3H, $OCH_2\underline{CH_3}$, *J* 7.2 Гц, **A**), 1.36 т (3H, $OCH_2\underline{CH_3}$, *J* 7.2 Гц, **C**), 3.09 и 3.36 два д (2H, CH_2, *J* 19.4 Гц, **C**, 79 %), 3.67 с (2H, CH_2, **A**, 7 %), 3.85 с (2H, CH_2, **B**, 14 %), 4.23 к (2H, $O\underline{CH_2}CH_3$, *J* 7.2 Гц, **B**), 4.26 к (2H, $O\underline{CH_2}CH_3$, *J* 7.2 Гц, **C**), 4.33 к (2H, $O\underline{CH_2}CH_3$, *J* 7.2 Гц, **A**), 5.06 уш. с. (2H, NH_2, **B**), 5.55 уш. с. (1H, OH, **C**), 6.10 уш. с. (2H, NH_2, **A**), 6.54 уш. с. (2H, NH_2, **C**), 9.36 уш. с. (1H, NH, **B**), 11.44 уш. с. (1H, NH, **A**). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 1.00 с (9H, $(CH_3)_3C$, **A**), 1.18 с (9H, $(CH_3)_3C$, **B**), 1.26 т (3H, $OCH_2\underline{CH_3}$, *J* 7.2 Гц, **B**), 1.31 т (3H, $OCH_2\underline{CH_3}$, *J* 7.2 Гц, **A**), 3.79 с (2H, CH_2, **A**, 9 %), 3.97 с (2H, CH_2, **B**, 91 %), 4.17 к (2H, $O\underline{CH_2}CH_3$, *J* 7.2 Гц, **B**), 4.28 к (2H, $O\underline{CH_2}CH_3$, *J* 7.2 Гц, **A**), 6.60 уш. с. (2H, NH_2, **B**), 6.70 уш. с. (2H, NH_2, **A**), 10.35 уш. с. (1H, NH, **B**), 11.17 уш. с. (1H, NH, **A**). Найдено, %: C 51.45; H 7.63; N 16.47. $C_{11}H_{19}N_3O_4$. Вычислено, %: C 51.35; H 7.44; N 16.33. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 196 (8.1), 181 (48.5), 153 (10.3), 135 (100), 108 (3.0).

***н*-Пропиловый эфир 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты (I b)**. Выход 4.48 г (66 %). т. пл. 192-194°С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, $см^{-1}$: 3464, 3377 с. (NH_2), 3333 с. (*син*-NH, **B**), 3265, 3198 ср. (*анти*-NH, **A**), 1739 с. (COOPr), 1713 с. ($CONH_2$), 1684 с. (*t*-BuCO), 1180, 1213 с. (C-O-C). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.92 т (3H, $OCH_2CH_2CH_3$, *J* 7.5 Гц, **A**), 0.96 т (3H, $OCH_2CH_2CH_3$, *J* 7.5 Гц, **B**), 0.98 т (3H, $OCH_2CH_2CH_3$, *J* 7.5 Гц, **C**), 1.01 с (9H, $(CH_3)_3C$, **C**), 1.20 с (9H, $(CH_3)_3C$, **A**), 1.22 с (9H, $(CH_3)_3C$, **B**), 1.60-1.82 м (2H, $OCH_2CH_2CH_3$, **A**, **B**, **C**), 3.09 и 3.35 два д (2H, CH_2, *J* 19.4 Гц, **C**, 60 %), 3.67 с (2H, CH_2, **A**, 15 %), 3.87 с (2H, CH_2, **B**, 25 %), 4.13 т (2H, $OCH_2CH_2CH_3$, *J* 7.5 Гц, **A**), 4.16 т (2H, $OCH_2CH_2CH_3$, *J* 7.5 Гц, **B**), 4.23 т (2H, $OCH_2CH_2CH_3$, *J* 7.5 Гц, **C**), 4.90 уш. с. (2H, NH_2, **B**), 5.56 уш. с. (1H, OH, **C**), 6.02 уш. с. (2H, NH_2, **A**), 6.63 уш. с. (2H, NH_2, **C**), 9.38 уш. с. (1H, NH, **B**), 11.50 уш. с. (1H, NH, **A**). Найдено, %: C 53.28; H 7.97; N 15.58. $C_{12}H_{21}N_3O_4$. Вычислено, %: C 53.12; H 7.80; N 15.49.

***изо*-Пропиловый эфир 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты (I c)**. Выход 4.07 г (60%). т. пл. 198-200°С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, $см^{-1}$: 3464, 3377 с. (NH_2), 3333 с. (*син*-NH, **B**), 3265, 3198 ср. (*анти*-NH, **A**), 1735 с. (COO*i*-Pr), 1713 с. ($CONH_2$), 1684 с. (*t*-BuCO), 1179, 1212 с. (C-O-C). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.01 с (9H, $(CH_3)_3C$, **C**), 1.20 с (9H, $(CH_3)_3C$, **A**), 1.22 с (9H, $(CH_3)_3C$, **B**), 1.24 д (6H, $OCH(CH_3)_2$, *J* 6.3 Гц, **C**), 1.29 д (6H, $OCH(CH_3)_2$, *J* 6.3 Гц, **B**), 1.33 д (6H, $OCH(CH_3)_2$, *J* 6.3 Гц, **A**), 3.08 и 3.33 два д, (2H, CH_2, *J* 19.4 Гц, **C**, 68 %), 3.65 с (2H, CH_2, **A**, 22 %), 3.84 с (2H, CH_2, **B**, 10 %), 4.75-4.90 м (1H, $OCH(CH_3)_2$, **B**), 5.05-5.29 м (1H, $OCH(CH_3)_2$, **A, C**), 4.90 уш. с. (2H, NH_2, **B**), 5.56 уш. с. (1H, OH, **C**), 6.02 уш. с. (2H, NH_2, **A**), 6.64 уш. с. (2H, NH_2, **C**), 9.38 уш. с. (1H, NH, **B**), 11.50 уш. с. (1H, NH, **A**). Найдено, %: C 53.26; H 7.98; N 15.57.$C_{12}H_{21}N_3O_4$. Вычислено, %: C 53.12; H 7.80; N 15.49.

***н*-Бутиловый эфир 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты (I d)**. Выход 4.64 г (65%). т. пл. 186-188°С. ИК спектр (вазелиновое масло), ν, $см^{-1}$: 3464, 3377 с. (NH_2), 3333 с. (*син*-NH, **B**), 3265, 3198 ср. (*анти*-NH, **A**), 1739 с. (COOBu), 1713 с. ($CONH_2$), 1684 с. (*t*-BuCO), 1180, 1213 с. (C-O-C). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.91 т (3H, $O(CH_2)_3CH_3$, *J* 7.5 Гц, **A**), 0.93 т (3H, $O(CH_2)_3CH_3$, *J* 7.5 Гц, **B**), 0.95 т (3H, $O(CH_2)_3CH_3$, *J* 7.5 Гц, **C**), 1.01 с (9H, $(CH_3)_3C$, **C**), 1.20 с (9H, $(CH_3)_3C$, **A**), 1.22 с (9H, $(CH_3)_3C$, **B**), 1.32-1.48 м (2H, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$, **A, B**, **C**), 1.58-1.76 м (2H, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$, **A, B**, **C**), 3.08 и 3.35 два д (2H, CH_2, *J* 19.4 Гц, **C**, 68 %), 3.67 с (2H, CH_2, **A**, 22 %), 3.90 с (2H, CH_2, **B**, 10 %), 4.17 т (2H, $OCH_2(CH_2)_2CH_3$, *J* 7.5 Гц, **A**), 4.19 т (2H, $OCH_2(CH_2)_2CH_3$, *J* 7.5 Гц, **B**), 4.27 т (2H, $OCH_2(CH_2)_2CH_3$, *J* 7.5 Гц, **C**), 5.11 уш. с. (2H, NH_2, **B**), 5.56 уш. с. (1H, OH, **C**), 5.88 уш. с. (2H, NH_2, **A**), 6.34 уш. с. (2H, NH_2, **C**), 9.95 уш. с. (1H, NH, **B**), 11.44 уш. с. (1H, NH, **A**). Найдено, %: C 54.84; H 8.26; N 14.87.$C_{13}H_{23}N_3O_4$. Вычислено, %: C 54.72; H 8.12; N 14.73. Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 224 (6.4), 209 (43.9), 153 (15.0), 135 (100), 108 (4.3).

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре «Инфралюм ФТ-02» в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^{1}H соединений получены на приборе «MERCURYplus-300» (300,05 МГц) в $CDCl_3$ и ДМСО-d_6 (**I a**), внутренний стандарт – ГМДС. Хромато-масс спектры эфиров (**I a, d**) получены на спектрометре Agilent Technologies 6890N/5975B, колонка: HP-5ms, 30 м×0.25 мм, 0.25 мкм, газ-носитель – гелий (1 мл/мин), ионизация электронным ударом (70 эВ), раствор в CH_2Cl_2 - изопропаноле 1:2.

Работа выполнена в рамках проекта 1.3.09 Федерального агентства по образованию РФ на 2012-2014 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Перевалов С.Г., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Чупахин О.Н.** // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 1039;
Perevalov S.G., Burgart Ya.V., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // Uspehi Khimii. 2001. V. 70. N 1. P. 1039 (in Russian).
2. **Козьминых В.О., Гончаров В.И., Козьминых Е.Н., Оборин Д.Б.** // Химия гетероцикл. соедин. 2006. 467. С. 792;
Kozminykh V.O., Goncharov V.I., Kozminykh E.N., Oborin D.B. // Khimiya geterotsikl. soedin. 2006. 467. P. 792 (in Russian).

Кафедра химии

УДК 547.914.4

Р.Н. Шахмаев, А.У. Кашипова, Н.В. Емышаева, А.В. Юдина, В.В. Зорин

СИНТЕЗ 2-МЕТИЛЕНАЛЛОБЕТУЛОНА

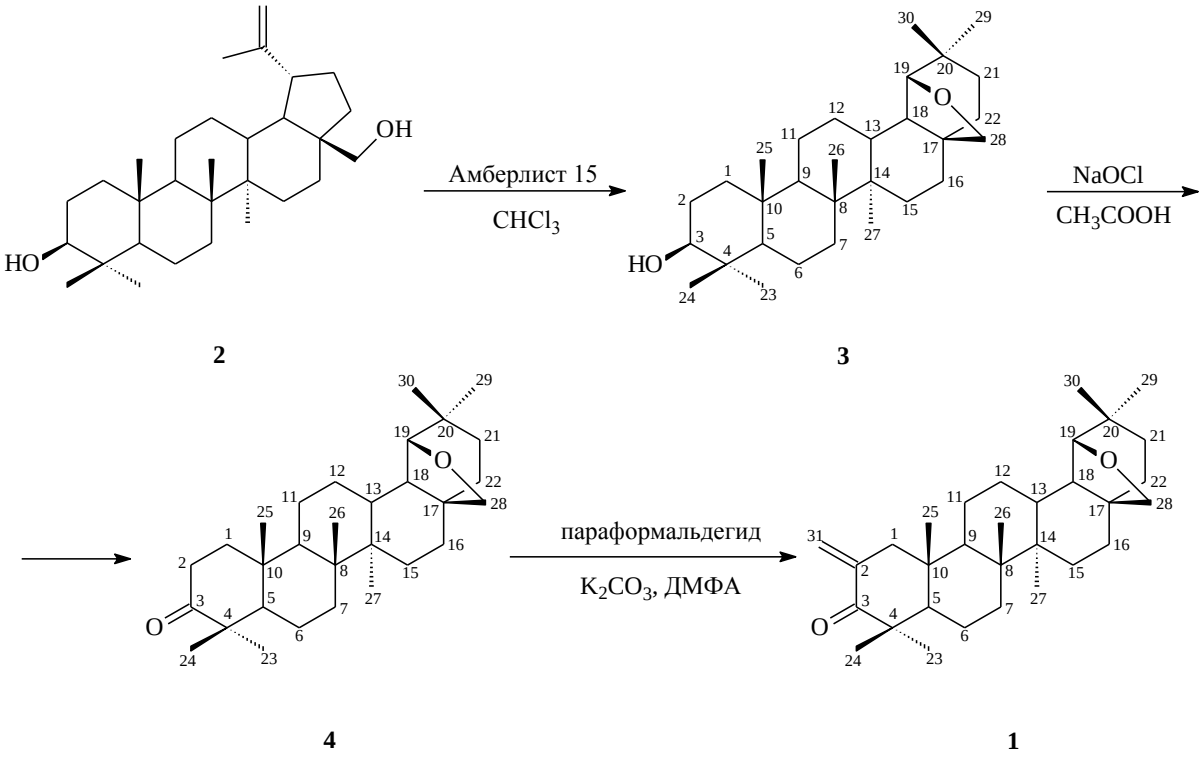
(Уфимский государственный нефтяной технический университет)
e-mail: biochem@rusoil.net

Конденсацией аллобетулона, полученного изомеризацией бетулина в присутствии катионита Амберлист 15 с последующим окислением образовавшегося аллобетулина гипохлоритом натрия в уксусной кислоте, с параформальдегидом осуществлен синтез 2-метиленаллобетулона.

Ключевые слова: бетулин, тритерпеноиды, 2-метиленаллобетулон, аллобетулин, аллобетулон

Химическая трансформация доступного и легко выделяемого в чистом виде растительного тритерпеноида бетулина является перспективным направлением разработки новых лекарственных средств [1]. Производные бетулина обладают широким спектром фармакологического действия (гиполипидемического, анти-ВИЧ, гепатопротекторного, желчегонного, противоопухолевого и др.) [2-5]. Продукт изомеризации бетулина – аллобетулин также проявляет разнообразную биологическую активность (противоязвенную, противовирусную, цитотоксическую и др.) и используется в синтезе фармакозначимых соединений [6-9]. В последние 30 лет проводятся интенсивные исследования в области получения новых производных тритерпеноидов лупанового ряда и определения их биологической активности. Большинство из них направлены на модификацию функциональных групп при C^3 и C^{28} атомов бетулина и его производных [1]. Значительное внимание уделяется также трансформациям по второму положению в кольце А пентациклического скелета этих тритерпеноидов. В литературе имеются данные о производных бетулона, бетулоновой кислоты и других 3-оксо производных лупановых тритерпеноидов с C^2-атомом, связанным с электронно-акцепторными (Cl, CN, CHO и др.), аллильными и другими группами, некоторые из которых проявляют более высокую цитотоксическую активность, чем бетулиновая кислота [10-12].

Целью настоящей работы является синтез 2-метиленаллобетулона (2-метилен-19,28-эпоксиолеанан-3-она) (1), который является перспективным субстратом для дальнейшей функционализации с использованием, например, реакций Мизороки-Хека, Михаэля и др. [13-18].



2 **3** **4** **1**

С использованием разработанной нами ранее методики [19] бетулин (2) в присутствии катионита Амберлист 15 в среде хлороформа при комнатной температуре изомеризовали в аллобетулин (3) с близким к количественному выходом. Окисление аллобетулина (3) гипохлоритом натрия в уксусной кислоте гладко приводит к аллобетулону (4) [20,21]. В результате конденсации последнего с параформальдегидом в присутствии K_2CO_3 образуется целевой 2-метиленаллобетулон (1) с выходом 70%.

Структура и чистота полученных соединений была подтверждена ГЖХ-анализом, данными ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. В спектре ЯМР ^{1}H 2-метиленаллобетулона (1) присутствует два синглета при 5-6 м.д. характерные для терминальных атомов водорода при двойной связи. Надежным доказательством структуры синтезированного продукта 1 является наличие сигналов атома углерода C^{31} метиленовой группировки (123.75 м.д.) и четвертичного атома C^2 при двойной связи (142.24 м.д.), а также отсутствие в спектре сигнала группы C^2H_2 аллобетулона в области 34 м.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C записаны в $CDCl_3$ на приборе Bruker AM-500 (рабочая частота 500.13 и 125.76 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический анализ проводили на аппаратно-программном комплексе Хроматэк-Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку Restek Rtx-1 (30 м×0.25 мм×0.25 мкм), температура испарителя 300 °С, температура детектора 300 °С, температура колонки 310 °С, газноситель – гелий (2.4 мл/мин). Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33 – 550 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м×0.25 мм×0.25 мкм), температура испарителя 300 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 200 до 310 °С со скоростью 15 °С/мин, затем при 310 °С в течение 20 мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

Аллобетулин (3). К суспензии 1.0 г бетулина (**2**) в 30 мл хлороформа добавляли 1.5 г катионита Амберлист 15. Реакционную массу перемешивали в течение 5 ч, за ходом реакции следили с помощью ГЖХ-анализа. После полной конверсии субстрата катионит отфильтровывали, растворитель упаривали под вакуумом. Выход 0.94 г (94%), т.пл. 263-265 °С. Спектр ^{1}H ЯМР, δ, м. д.: 0.77 с (3H, CH_3), 0.80 с (3H, CH_3), 0.84 с (3H, CH_3), 0.91 с (3H, CH_3), 0.93 с (3H, CH_3), 0.97 с (6H, 2 CH_3), 1.20-1.73 м (24H, CH_2, CH), 3.20 д.д (1H, C^3H, *J* 11.6, 4.9 Гц), 3.44 д (1H, $C^{28}H_2$, *J* 7.8 Гц), 3.53 с (1H, C^{19}H), 3.77 д (1H, $C^{28}H_2$, *J* 7.8 Гц). Спектр ^{13}C ЯМР, δ, м. д.: 13.51, 15.38, 15.70, 16.48, 18.25, 20.98, 24.55, 26.25, 26.43, 26.44, 27.40 (C^2), 27.97, 28.81, 32.70, 33.90, 34.14, 36.26, 36.74, 37.25, 38.88, 38.91, 40.60, 40.70, 41.47, 46.82, 51.07, 55.48, 71.26 (C^{28}), 78.96 (C^3), 87.93 (C^{19}). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 442.4 (6) $[M]^+$, 207 (100), 107 (53), 95 (72), 81 (87), 69 (86), 67 (52), 55 (68), 44 (59), 43 (98), 41 (67).

Аллобетулон (4). К суспензии 0.610 г (1.38 ммоль) аллобетулина (**3**) в 20 мл уксусной кислоты при перемешивании по каплям добавляли раствор NaOCl (1.3 М, 3 мл) Реакционную массу перемешивали в течение 1 ч, за ходом реакции следили с помощью ГЖХ-анализа. После полной конверсии субстрата реакционную смесь обрабатывали 100 мл 15 %-го раствора NaOH, осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили. Выход 0.541 г (89 %), т.пл. 236-237 °С. Спектр ^{1}H ЯМР, δ, м. д.: 0.80 с (3H, CH_3), 0.93 с (6H, CH_3), 0.94 с (3H, CH_3), 1.01 с (3H, CH_3), 1.03 с (3H, CH_3), 1.08 с (3H, CH_3), 1.18-1.69 м (20H, CH_2, CH), 1.91-1.98 м (2H, CH_2), 2.40-2.54 м (2H, C^2H_2), 3.45 д (1H, $C^{28}H_2$, *J* 7.6 Гц), 3.53 с (1H, C^{19}H), 3.78 д (1H, $C^{28}H_2$, *J* 7.6 Гц). Спектр ^{13}C ЯМР, δ, м. д.: 13.40, 15.46, 16.30, 19.57, 20.94, 21.46, 24.50, 26.17, 26.37 ($2CH_2$), 26.69, 28.76, 32.63, 33.11, 34.04 (C^2), 34.20, 36.21, 36.66, 36.90, 39.77, 40.47, 40.70, 41.40, 46.71, 47.25, 50.35, 54.91, 71.20 (C^{28}), 87.85 (C^{19}), 218.13 (C^3). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 440.4 (44) $[M]^+$, 149 (56), 109 (56), 107 (59), 95 (87), 93 (55), 81 (100), 69 (77), 67 (59), 55 (80), 43 (64).

2-Метиленаллобетулон (1). Смесь 0.2 г (0.454 ммоль) аллобетулона (**4**), 0.27 г параформальдегида, 0.25 г K_2CO_3 суспендировали в 3 мл ДМФА и перемешивали при нагреве при 80 °С до полной конверсии субстрата (1-2 ч., контроль методом ГЖХ-анализа). Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15 мл воды и экстрагировали этилацетатом (3×10 мл). Объединенные органические слои промывали насыщенным раствором NaCl, сушили Na_2SO_4 и концентрировали. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии (SiO_2, гексан–этилацетат, 9:1). Выход 0.144 г (70 %), т.пл. 237-239 °С (с разл.). Спектр ^{1}H ЯМР, δ, м. д.: 0.81 с (3H, CH_3), 0.87 с (3H, CH_3), 0.94 с (6H, CH_3), 1.02 с (3H, CH_3), 1.06 с (3H, CH_3), 1.12 с (3H, CH_3), 1.21-1.70 м (20H, CH_2, CH), 2.12 д (1H, C^1H_2, *J* 15.3 Гц), 2.75 д (1H, C^1H_2 *J* 15.3 Гц), 3.46 д (1H, $C^{28}H_2$, *J* 7.6 Гц),

3.55 с (1H, $C^{19}H$), 3.79 д (1H, $C^{28}H_2$, *J* 7.6 Гц), 5.17 с (1H, $C^{31}H_2$), 5.99 с (1H, $C^{31}H_2$). Спектр ^{13}C ЯМР, δ, м. д.: 13.42, 15.40, 15.78, 20.10, 21.53, 22.37, 24.54, 26.21, 26.39 ($2CH_2$), 28.12, 28.79, 32.68, 32.94, 34.25, 36.26, 36.70, 36.93, 40.42, 40.75, 41.45, 45.83, 46.74, 47.22, 48.91, 54.11, 71.24 (C^{28}), 87.86 (C^{19}), 123.75 (C^{31}), 142.24 (C^2), 207.59 (C^3). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 452.4 (29) $[M]^+$, 207 (100), 149 (52), 107 (50), 95 (68), 81 (69), 69 (58), 55 (51), 44 (58), 43 (56), 41 (51).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 1. С. 1-30;
   Tolstikov G.A., Flekhter O.B., Shultz E.E., Baltina L.A., Tolstikov A.G. // Chemistry for Sustainable Development. 2005. V. 13. N 1. P. 1-30 (in Russian).
2. **Cichewicz R.H., Kouzi S.A.** // Med. Res. Rev. 2004. V. 24. P. 90-114.
3. **Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А., Когай Т.И.** // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2011. Т. 4. № 4. С. 408-423;
   Kuznetsov B.N., Levdanskiy V.A., Kuznetsova S.A., Kogaiy T.I. // Journal of Siberian Federal University. Series: Chemistry. 2011. V. 4. N 4. P. 408-423 (in Russian).
4. **Aiken C., Chen C.H.** // Trends Mol. Med. 2005. V. 11. N 1. P. 31-36.
5. **Коваленко Л.П., Балакшин В.В., Преснова Г.А., Чистяков А.Н., Шипаева Е.В., Алексеева С.В., Дурнев А.Д.** // Хим.-фарм. журн. 2007. Т. 41. № 1. С. 18-20;
   Kovalenko L.P., Balakshin V.V., Presnova G.A., Chistyakov A.N., Shipaeva E.V., Alekseeva S.V., Durnev A.D. // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2007. V. 41. N 1. P. 17-19.
6. **Zhang P., Hao J., Liu J., Zhang L., Sun H.** // Tetrahedron. 2009. V. 65. N 22. P. 4304-4309.
7. **Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.** // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 75-80;
   Levdanskiy V.A., Levdanskiy A.V., Kuznetsov B.N. // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2010. N 1. P. 75-80 (in Russian).
8. **Gauthier C., Legault J., Piochon M., Lavoie S., Tremblay S., Pichette A.** // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2009. V. 19. N 8. P. 2310-2314.
9. **Urban M., Vlk M., Dzubak P., Hajduch M., Sarek J.** // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. N 11. P. 3666-3674.
10. **You Y.-J., Kim Y., Nam N.-H., Ahn B.-Z.** // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2003. V. 13. N 19. P. 3137-3140.
11. **Honda T., Liby K.T., Su X., Sundararajan C., Honda Y., Suh N., Risingsong R., Williams C.R., Royce D.B., Sporn M.B., Gribble G.W.** // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2006. V. 16. N 24. P. 6306-6309.
12. **Csuk R., Stark S., Nitsche C., Barthel A., Siewer B.** // Eur. J. Med. Chem. 2012. V. 53. P. 337-345.
13. **Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В.** // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 97-99;
   Shakhmaev R.N., Ishbaeva A.U., Zorin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10. P. 97-99 (in Russian).
14. **Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В.** // ЖОрХ. 2012. Т. 48. № 7. С. 913-918;
   Shakhmaev R.N., Ishbaeva A.U., Zorin V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2012. V. 48. N 7. P. 908-913.
15. **Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Спирихин Л.В., Зорин В.В.** // Баш. хим. журн. 2009. Т. 16. № 1. С. 30-31;
   Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Spirikhin L.V., Zorin V.V. // Bash. Khim. Zhurn. 2009. V. 16. N 1. P. 30-31 (in Russian).
16. **Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2010. Т. 53. № 8. С. 136-137;
   Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 136-137 (in Russian).
17. **Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 9. С. 1578-1580;
   Shakhmaev R.N., Ishbaeva A.U., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. N 9. P. 1915-1917.
18. **Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** // Баш. хим. журн. 2010. Т. 17. № 3. С. 53-55;
   Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh, Zorin V.V. // Bash. Khim. Zhurn. 2010. V. 17. N 3. P. 53-55 (in Russian).
19. **Филиппова Е.А., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** // ЖОХ. 2013. Т. 83. №. 8. С. 1404-1405;
   Filippova E.A., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. N 8. P. 1633-1634.
20. **Stevens R.V., Chapman K.T., Stubbs C.A., Tam W.W., Albizati K.F.** // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. N 45. P. 4647-4650.
21. **Флехтер О.Б., Ашавина О.Ю., Смирнова И.Е., Балтина Л.А., Галин Ф.З., Кабальнова Н.Н., Толстиков Г.А.** // Химия природ. соединений. 2004. Т. 40. № 2. Р. 121-122;
   Flekhter O.B., Ashavina O.Yu., Smirnova I.E., Baltina L.A., Galin F.Z., Kabal'nova N.N., Tolstikov G.A. // Chem. Nat. Comp. 2004. V. 40. N 2. P. 141-143.

Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств

УДК541.128.13+541.128.3

Ю.Е. Романенко, А.А. Меркин, О.В. Лефедова

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ АЗОКСИБЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 2-ПРОПАНОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ

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

Обсужден вопрос о моделировании гидрогенизации азоксибензола, одного из промежуточных продуктов жидкофазного восстановления нитробензола. Рассчитаны значения констант изучаемого процесса и проведено сопоставление экспериментальных данных с результатами комплексного моделирования.

Ключевые слова: скелетный никель, 2-пропанол, гидроксид натрия, уксусная кислота, моделирование кинетики

Любое кинетическое исследование предполагает поиск различных вариантов математического описания наблюдаемых кинетических закономерностей. Использование приемлемых кинетических моделей позволяет рассчитывать кинетические и адсорбционные параметры разрабатываемых технологических процессов, что исключает необходимость проведения дополнительных исследований.

Цель работы заключалась в обосновании кинетической модели реакции жидкофазной гидрогенизации азоксибензола – одного из промежуточных продуктов превращения нитрогруппы. Варианты расчета рассматривались для случаев превращения азоксибензола на скелетном никеле как в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава, так и этом же растворителе с добавками гидроксида натрия и уксусной кислоты. Как было показано в работах [1,2], вводимые добавки оказывают заметное влияние на наблюдаемые скорости реакции.

На основании полученных экспериментальных результатов, а также данных авторов [2-6] предложена общая схема превращений, включающая следующие стадии восстановления азоксибензола:

1. Адсорбция водорода на поверхности катализатора

$$H_2 + Y \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} H_2^{ads}$$

2. Адсорбция азоксибензола на поверхности катализатора

$$АЗОБ + 2Z \underset{k_4}{\overset{k_3}{\leftrightarrow}} АЗОБ^{ads}$$

3. Адсорбция анилина на поверхности катализатора

$$A + Z \underset{k_6}{\overset{k_5}{\leftrightarrow}} A^{ads}$$

4. Химическое взаимодействие в поверхностном слое

$$АЗОБ^{ads} + H_2^{ads} \xrightarrow{k_7} АБ^{ads} + Y$$

$$АБ^{ads} + H_2^{ads} \xrightarrow{k_8} ГАБ^{ads} + Y$$

$$ГАБ^{ads} + H_2^{ads} \xrightarrow{k_9} 2A^{ads} + Y$$

5. Конкурирующая адсорбция исходного вещества и продукта реакции

$$АЗОБ + 2A^{ads} \underset{k_{11}}{\overset{k_{10}}{\leftrightarrow}} 2A + АЗОБ^{ads}$$

6. Обратимое дегидрирование растворителя

$$Y \underset{k_{13}}{\overset{k_{12}}{\leftrightarrow}} H_2^{ads} + Ac,$$

где АЗОБ – азоксибензол, АБ – азобензол, ГАБ – гидразобензол, Ac – ацетон, Y и Z – сольватированные активные центры поверхности катализатора, способные адсорбировать водород и органическое соединение, соответственно.

Константы k_1, k_8, k_9, k_{12} и соотношение k_5/k_6 оценивались по данным независимых кинетических исследований, а константа k_5 и соотношения k_1/k_2, k_3/k_4, k_{10}/k_{11}, k_{12}/k_{13} отвечают данным авторов работ [5-7]. Константы k_3, k_7, k_{10} варьировались и рассчитывались в процессе моделирования. Значения констант, отвечающих оптимальному варианту расчета, приведены в таблице.

Значения ряда констант при проведении модельных расчетов оптимизировали по нелинейному методу наименьших квадратов с применением метода покоординатного спуска, что иллюстрирует зависимость, приведенная на рисунке. Адекватность каждого варианта модели проверялась с использованием критерия Фишера [8].

Данные, приведенные на рисунке, иллюстрируют варианты расчета с использованием предложенной модели и отвечающие наилучшему со-

ответствию расчетных и экспериментальных значений.

Таблица

Константы стадий процесса восстановления азоксибензола на скелетном никеле ($m_{кат}$ = 0,5 г) в водных растворах 2-пропанола (x_2 = 0,68): I – без добавок, II – с 0,01 М содержанием уксусной кислоты, III – с 0,01 М содержанием гидроксида натрия

***Table.* The individual step rate constants of azoxybenzene reduction on the Raney nickel (m_{cat} = 0.5 g) in the aqueous 2-propanol media (x_2 = 0.68): I – no additives, II – with 0.01 M acetic acid content, III – with 0.01 M sodium hydroxide content**

Константы стадий	Растворитель		
	I	II	III
$k_1 \cdot 10^2$, $м^3 \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	3±1	3±1	3±1
k_1/k_2 [7], $м^3 \cdot моль^{-1}$	3,8±0,2	3,8±0,2	3,8±0,2
$k_3 \cdot 10^4$, $м^6 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$	50 *	1,4±0,2	28±3
k_3/k_4, $м^6 \cdot моль^{-2}$	10 *	0,1 *	0,1 *
$k_5 \cdot 10^4$, $м^3 \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	1 *	2 *	10 *
$k_5/k_6 \cdot 10^3$, $м^3 \cdot моль^{-1}$	20 *	5 *	15 *
$k_7 \cdot 10^2$, $кг \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	7±2	4±2	70 *
$k_8 \cdot 10^2$, $кг \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	7±2	3±1	70 *
$k_9 \cdot 10$, $кг \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	4±1	1,5±0,6	30 *
k_{10}, $м^3 \cdot кг \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$	1 *	–	–
k_{10}/k_{11} [6], $кг \cdot м^{-3}$	1000	–	–
$k_{12} \cdot 10^2$, $с^{-1}$	3,3±0,2	–	4,5±0,2
k_{12}/k_{13} [5], $моль \cdot м^{-3}$	7,3	–	7,3

Примечание: *оценочные значения
Note: *estimated values

Аналогичный подход был использован нами и при описании кинетики гидрогенизации других промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы – фенилгидроксиламина и азобензола. Проведенные расчеты показали, что константы, отвечающие стадиям химических взаимодействий в адсорбционном слое, изменяются под влиянием вводимых добавок. Согласно модели, это обусловлено резким снижением адсорбционной (k_3) и реакционной (k_7) способностей исходного соединения. Действительно, в присутствии кислоты для азо- и азоксибензола наблюдается заметное снижение наблюдаемых скоростей реакции. Напротив, введение небольших количеств

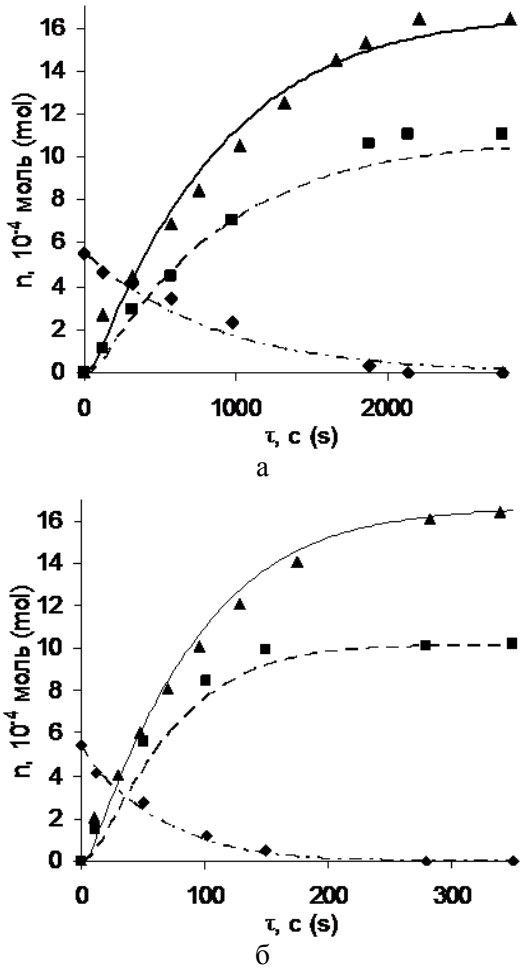


Рис. Зависимости количеств азоксибензола (♦), анилина (■) и поглощённого водорода (▲) от времени реакции на скелетном никеле ($m_{кат}$ = 0,5г) в водном растворе 2-пропанола (x2 = 0,68) с 0,01 М содержанием уксусной кислоты (a) и 0,01 М содержанием гидроксида натрия (b); точки – эксперимент, линии – расчет

Fig. The dependences of azoxybenzene (♦), aniline (■) amount and amount of absorbed hydrogen (▲)on the time on the Raney nickel (m_{cat} = 0.5 g) in the aqueous 2-propanol media (x2 = 0.68) with 0.01 M acetic acid content (a) and 0.01 M sodium hydroxide content (b); points – experiment, lines – calculation

гидроксида натрия (до 0.01 М) способствует росту скоростей превращения как азо- (k_8), так и азоксигруппы (k_7). Результаты комплексного моделирования позволяют предполагать, что в присутствии гидроксида натрия из-за резкого роста реакционной способности указанных реакционных групп лимитирующей стадией процесса может стать скорость диффузии органического соединения к поверхности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Jiang Cheng-jun, Yin Hong, Chen Zhi-rong** // J Zhejiang Univ SCI. 2005. V. 6B. N 5. P. 378-381.
2. **Нгуен Тхи Тху Ха, Лефёдова О.В., Меркин А.А.** // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 4. С. 590-594;
   Nguyen Thi Thu Ha, Lefedova O.V., Merkin A.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 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 p.
4. **Шмонина В.П.** // Труды ин-та хим. наук АН КазССР: Кинетика и катализ. Алма-Ата. 1966. Т. 14. С. 78-105;
Shmonina V.P. // Proceedings of Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of KazSSR: Kinetics and Catalysis. Alma-Ata. 1966. V. 14. P. 78-105 (in Russian).
5. **Виноградов С.В., Улитин М.В., Лефедова О.В.** // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 11. С. 1937-1942;
Vinogradov S.V., Ulitin M.V., Lefedova O.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1999. V. 73. N 11. P. 1937-1942 (in Russian).
6. **Лефёдова О.В., Нгуен Тхи Тху Ха, Буданов М.А., Комаров А.А.** // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 1. С. 37-41;
Lefedova O.V., Nguyen Thi Thu Ha, Budanov M.A., Komarov A.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2012. V. 86. N 1. P. 37-41 (in Russian).
7. **Барбов А.В., Шепелев М.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В.** // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1757-1763;
Barbov A.V., Shepelev M.V., Filippov D.V., Ulitin M.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2010. V. 84. N 9. P. 1757-1763 (in Russian).
8. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Учеб. пособ. для хим. вузов. М.: Высш. шк. 1985. 327 с.;
Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. Methods of experiment optimization in a chemical technology. M.: Vyssh. shkola. 1985. 327 p. (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
лаборатория «Адсорбционных процессов и гетерогенного катализа»

УДК 541. 11:536.7

Л.А. Кочергина*, В.Г. Баделин, О.Н. Крутова*, В.В. Черников*, К.В. Дамрина***

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ *DL*-А-АЛАНИЛ-*DL*-НОРЛЕЙЦИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,
**Институт химии растворов РАН)
e-mail: kochergina@isuct.ru

Методом прямой калориметрии определены энтальпии растворения кристаллического DL-α-аланил-DL-норлейцина в растворах КОН при 298.15К. Определена стандартная энтальпия образования DL-α-аланил-DL-норлейцина и продуктов его диссоциации.

Ключевые слова: термодинамика, аминокислота, растворы, калориметр, энтальпия

Данные по термодинамическим характеристикам растворов дипептидов необходимы в различных областях, где находят применение эти соединения: фармакологии, медицине, пищевой и косметической промышленности, для разработки, обоснования и оптимизации технологических процессов с участием этих соединений и их комплексов с металлами. Эта информация может быть использована для изучения термодинамических свойств более сложных белковых систем и для нужд биотехнологии.

Структурная формула DL-α-аланил- DL-норлейцина ($C_9H_{18}N_2O_3$) имеет вид: H_2N-CH-(CH_3)-CO-NH-CH-(CH $_2$-CH-(CH_3)$_2$)-COOH.

Малая растворимость пептида в воде, благодаря наличию в структуре молекулы норлейцина, не позволила использовать методику для определения стандартных энтальпий образования DL-α-аланил-DL-норлейцина и продуктов его диссоциации в водном растворе по энтальпиям растворения пептида в воде.

В литературе имеется большое количество данных по константам ступенчатой диссоциации DL-α-аланил-DL-норлейцина [1-6]; работы выполнены при разных температурах и значениях ионной силы раствора, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Для того, чтобы можно было сравнивать значения констант ступенчатой диссоциации DL-α-аланил-DL-норлейцина, полученные разными авторами, мы пересчитали величины pK_1, pK_2 на нулевую ионную силу.

Пересчет констант диссоциации дипептида на нулевую ионную силу был выполнен по уравнению Дэвиса [7] (для I<0,5):

$$pK^o = pK^c + A \cdot \Delta Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.2 \cdot I \right) \qquad (1)$$

и по уравнению (2) (для I >0,5):

$$pK^o = pK^c + A \cdot \Delta Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+1.6\sqrt{I}} - 0.05 \cdot I \right) - \delta \cdot I \ , \quad (2)$$

где pK^C и pK^0 – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; A – постоянная предельного закона Дебая, равная 0,5107 при 25 °С; δ – эмпирический коэффициент; I – ионная сила раствора. Термодинамические константы ступенчатой диссоциации DL-α-аланил-DL-норлейцина определяли также графическим методом по уравнению [8]:

$$pK^c = pK^o - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1+1.6\sqrt{I}} + \delta \cdot I \ , \quad (3)$$

После графической обработки литературных данных [1-6], в качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации DL-α-аланил-DL-норлейцина можно принять следующие величины: pK_1°=8,20±0.03 и pK_2° = 3.22±0.03 при 298,15 К. Значения энтальпий ступенчатой диссоциации DL-α-аланил-DL-норлейцина были определены ранее в работе [5]. На рисунке представлена диаграмма равновесий в водном растворе DL-α-аланил- DL-норлейцина, построенная на основании расчетов равновесного состава растворов дипептида при различных значениях pH с использованием программы RRSU [9].

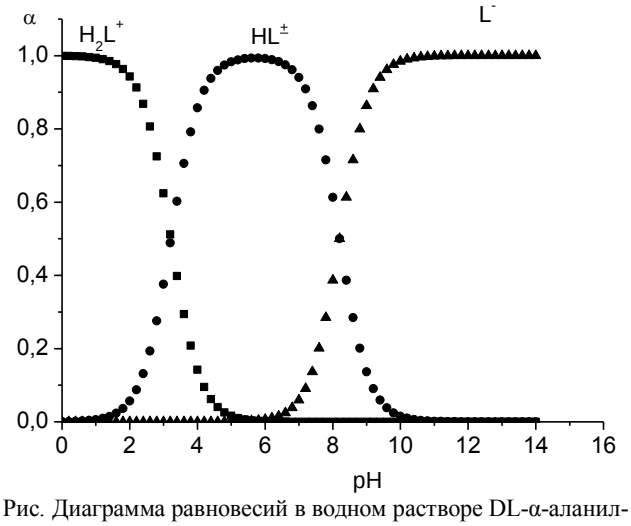


Рис. Диаграмма равновесий в водном растворе DL-α-аланил-DL-норлейцина при T=298,15K и I=0,0

Fig. The diagram of equilibria in an aqueous solution of DL- α –alanyl - DL-norleucin at 298.15K, and I=0,0

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования DL-α-аланил-DL-норлейцина в водном растворе по энтальпиям растворения DL-α-аланил-DL-норлейцина в водных растворах КОН при температуре 298,15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат DL-α-аланил-DL-норлейцина фирмы “Reanal” (Венгрия), без дополнительной очистки.

Измерения энтальпий растворения кристаллического DL-α-аланил-DL-норлейцина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [10]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде и теплоте нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Согласование экспериментально полученных теплот растворения $KCl_{(к)}$ в воде $\Delta_{sol}H(\infty H_2O)$=-17.24±0.2 кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [11] $\Delta_{sol}H(\infty H_2O)$=-17.25±0.06 кДж/моль свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

Объем калориметрической жидкости составлял 49,57 мл. Навески аминокислоты взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью $2 \cdot 10^{-4}$ г. Экспериментальные данные по энтальпиям растворения DL-α-аланил-DL-норлейцина в водных растворах щелочи представлены в табл. 1. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0,95. Равновесный состав растворов рассчитывали на PC Pentium-3 с использованием программы RRSU [9].

Таблица 1

Отдельные энергетические вклады в энтальпии сгорания и образования DL-α-аланил- DL-норлейцина, кДж/моль

Table 1. **Individual energy deposits into the enthalpies of combustion and formation of DL- α -alanyl - DL- norleucin, kJ/mol**

Группа	n	$-\Delta_f H°_i$	$-\Delta_c H°_i$
(C)-CH_3	2	64.3	758.6
(C)-NH_2	1	50.8	232.1
$(C)_2$-NH	1	-28.9	168.1
(N)(C)-C=O	1	182.3	211.7
(C)-COOH	1	435.3	100.7
$(C)_2$(N)-CH	2	21.6	516.7
$(C)_2$- CH_2	23	27.8	651.7

Примечание: n –число типов атомных групп в молекуле

Note: n – number of atomic groups in molecule

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Величины стандартных энтальпий сгорания и образования DL-α-аланил-DL-норлейцина были рассчитаны по аддитивно групповому методу [12], основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первона-

чального окружения для атомов. Расчет энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле:

$$_{c(f)}H°(TB) = \sum A_i \ \Delta_{c(f)} H_i°,\ i = 1,2,3\ldots n, \quad (4)$$

где $\Delta_{c(f)} H_i°$ – энергетический вклад в теплоту сгорания и образования определенной атомной группы, A_i – число таких атомных групп в молекуле, n – число типов атомных групп в молекуле.

Исходные данные для расчета $\Delta_c H°$=-5218.3±1.9 кДж/моль и $\Delta_f H°$=-894.7±1.9 кДж/моль исследуемого соединения приведены в табл. 1.

Процесс растворения DL-α-аланил- DL-норлейцина в растворе КОН можно представить схемой:

$$HL^{\pm}_{(к)} + OH^-(p\text{-}p, nH_2O) = L^-(p\text{-}p, nH_2O) + H_2O_{(ж)} \quad (5)$$

Стандартную энтальпию образования частицы L^- в водном растворе определяли, используя данные по энтальпиям растворения DL-α-аланил-DL-норлейцина в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1:3 (табл. 2).

Таблица 2

Тепловые эффекты растворения DL-α-аланил- DL-норлейцина в растворе КОН при 298,15К (кДж/моль)

***Table 2.* Heats effects of dissolution of DL- α -alanyl - DL-norleucin in solutions of KOH at 298.15K (kJ/mol)**

Масса навески, г	$c°_{KOH}$, моль/л	$-\Delta_{sol}H$, кДж/моль	α
0.0197	0.00593	7.99±0.25	0,9985
0.0200		7.93±0.23	0,9986
0.0199		7.86±0.25	0,9986
0.0403	0.01187	8.29±0.23	0,9987
0.0401		8.19±0.26	0,9985
0.0398		8.25±0.25	0,9986
0.0801	0.02373	9.09±0.23	0,9987
0.0805		9.12±0.25	0,9987
0.0810		9.18±0.27	0,9986

Расчет показал, что полнота протекания реакции (5) составляла не менее 99,9%.

Поскольку в реакции (5) Δz^2=0 (Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов), энтальпию растворения дипептида при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [8]:

$$\Delta_r H_{(5)} = \Delta_r H°_{(5)} + iI, \quad (6)$$

где $\Delta_r H_{(5)}$ и $\Delta_r H°_{(5)}$ – энтальпия процесса (5) при конечном и нулевом значениях ионной силы.

Используя полученные величины $\Delta_r H°_{(5)}$ и значения $\Delta_f H°(OH^-$, р-р H_2O, станд. с., 298.15К), $\Delta_f H°(H_2O$,ж.,298.15К), рекомендованные справочником [13], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона DL-α-аланил-DL-норлейцина:

$$\Delta_f H°(L^-, p\text{-}p, H_2O, станд.\ с., 298.15К) =$$
$$= \Delta_f H°(HL^{\pm}, к, 298.15К) +$$
$$+ \Delta_f H°(OH^-, p\text{-}p\ H_2O, станд.\ с., 298.15К) +$$
$$+ \Delta_r H°_{(1)} - \Delta_f H°(H_2O, ж., 298.15К) =$$
$$= -894.7 - 230.04 - 7.51 + 285.83 =$$
$$= -846.4 \pm 1.9\ кДж/моль \quad (7)$$

где $\Delta_f H°$ ($HL^{\pm}$, k, 298.15К)=-894.7 кДж/моль – стандартная энтальпия образования кристаллического DL-α-аланил-DL-норлейцина.

Расчет стандартной энтальпии образования частицы $HL^{\pm}$ в состоянии станд. с., гип. недисс. проводили по уравнению:

$$\Delta_f H°(HL^{\pm}, p\text{-}p, H_2O, станд.\ с., гип.\ недисс., 298.15К) =$$
$$= \Delta_f H°(L^-, p\text{-}p, H_2O, станд.\ с., 298.15К) -$$
$$- \Delta_{dis} H°(HL^{\pm}, 298.15К) =$$
$$= -846.4 - 44.68 = -891.1 \pm 1.9\ кДж/моль \quad (8)$$

$\Delta_{dis} H°$ ($HL^{\pm}$, 298.15К),$\Delta_{dis} H°$ (H_2L^+, 298.15К) – энтальпии ступенчатой диссоциации DL-α-аланил-DL-норлейцина [5].

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ в состоянии станд. с., гип. недисс. рассчитывали как:

$$\Delta_f H°(H_2L^+, p\text{-}p, H_2O, станд.\ с., гип.\ недисс., 298.15К) =$$
$$= \Delta_f H°(HL^{\pm}, p\text{-}p, H_2O, станд.\ с., гип.\ недисс., 298.15К) -$$
$$- \Delta_{dis} H°(H_2L^+, 298.15К) = -891.1\text{-}1.0 =$$
$$= -892.1 \pm 1.9\ кДж/моль \quad (9)$$

Значения стандартных энтальпий образования DL-α-аланил- DL-норлейцина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 3), полученные в этой работе, являются ключевыми величинами в термохимии данного дипептида, они открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с DL-α-аланил-DL-норлейцином.

Таблица 3

Стандартные энтальпии образования DL-α-аланил-DL-норлейцина офана и продуктов его диссоциации в водных растворах (кДж/моль)

***Table 3.* Standard enthalpies of formation of DL- α - alanyl - DL-norleucin and products of its dissociation in aqueous solutions (kJ/mol)**

Частица	Состояние	$\Delta_f H°$(298.15К), кДж/моль
$HL^{\pm}$	Крист.	-894.7±1.9
	р-р, H_2O, станд. с., гип. недисс.	-891.1±1.9
H_2L^+	р-р, H_2O, станд. с., гип. недисс.	-892.1±1.9
L^-	р-р, H_2O, станд. с.	-846.4±1.9

В зависимости от химической природы боковых радикалов, аминокислоты подразделяются на ароматические и алифатические, а также на имеющие в боковом радикале неполярные или полярные функциональные группы. Так как специфические особенности отдельных аминокислотных остатков в белке обусловливаются приро-

дой (физико-химическими свойствами) их боковых радикалов, которые находятся в гидратированном состоянии, то важное значение приобретает также изучение термодинамических характеристик гидратации аминокислот [14].

Для получения эмпирических корреляций, связывающих термодинамические характеристики взаимодействия растворенного вещества с растворителем и размером растворяемых молекул, отличающихся по своей физико-химической природе, необходимо накопить достаточное количество экспериментальных данных по энтальпия растворения аминокислот [15-17] и пептидов. Это позволило бы проверить аддитивность вкладов межмолекулярных взаимодействий для различных групп молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ожерельев И.Д., Паладе Д.М., Шаповалов В.В.** // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 4. С. 949;
   Ozherel'ev I.D., Palade D.M., Shapovalov V.V. // Zhurn. Neorg. Khim. 1985. V. 30. N 4. P. 949 (in Russian).
2. **Rainer M., Robe B.** // Inorg. Chim. Acta. 1982. N 58. P. 59.
3. **Kittl W., Robe B.** // Inorg. Chim. Acta. 1981. N 55. P. 21.
4. **Bottari E., Festa M.** // Talanta. 1997. N 44. P. 1705.
5. **Impellizzeri G., Bonomo R., Cali R.** // Termochim. Acta. 1984. N 80. P. 275.
6. **Kollmann J., Hoyer E. //**J. Prakt. Chem. 1974. N 316. P. 119.
7. **Davies C.** // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
8. **Васильев В.П.** Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа. 1982. С. 320;
   Vasil'ev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. M. : Vyssh. shkola, 1982. P. 320 (in Russian).
9. **Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.** Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219;
   Borodin V.A., Vasil´ev V.P., Kozlovskiy E.V. Mathematical Problems in Chemical Thermodynamics. Novosibirsk: Nauka. 1985. P. 219 (in Russian).
10. **Кочергина Л.А., Крутова О. Н., Емельянов А. В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 28;
    Kochergina L.A., Krutova O.N., Emelianov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 28. (in Russian).
11. **Parker V.B.** Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes.Washington: NSRDS-NBS. 1965. B. 2. P. 342.
12. **Волков А.В., Платонычева О.Ю., Крутова О.Н., Градусов В.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 7;
    Volkov A.V., Platonycheva O.Yu., Krutova O.N., Gradusov V.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 7. (in Russian).
13. Термические константы веществ. Справочник. / Под. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ. 1965-1981;
    Thermal Constants of Substances: Handbook. Ed. by V.P. Glushko. VINITI. Moscow.1965-1981 (in Russian).
14. **Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Тарасова Г.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 76;
    Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Tarasova G.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 76 (in Russian).
15. **Кочергина Л.А., Баделин В.Г., Крутова О.Н.** // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 7. С. 1251-1254;
    Kochergina L.A., Badelin V.G., Krutova O.N. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2011. V. 85. N 7. P. 1251-1254 (in Russian).
16. **Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 95-100;
    Kochergina L.A., Emelianov A.V., Krutova O.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 95-100 (in Russian).
17. **Кочергина Л.А., Волков А.В., Крутова О.Н., Хохлова Е.А.** // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 5. С. 970-978;
    Kochergina L.A., Volkov A.V., Krutova O.N., Khokhlova E.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2011. V. 85. N 5. P. 970-978 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра аналитической химии

УДК 546.185+06

М.А. Савенкова, Н.П. Вассель, И.В. Мардиросова, А.И. Королева, С.А. Воляник

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $MG(PO_3)_2$–$PB(PO_3)_2$

(Ростовский государственный университет путей сообщения, филиал
Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского)
e-mail: sergei-vassel@yandex.ru, hie@tsure.ru

Методами физико-химического анализа исследовано взаимодействие в системе $Mg(PO_3)_2$ – $Pb(PO_3)_2$ на границе раздела фаз и в твердой фазе. Выявлено образование соединения состава 1:1, идентифицирован тип аниона двойного фосфата $MgPb(PO_3)_4$. Установлены некоторые физико-химические свойства новой фазы в кристаллическом и стеклообразном состоянии.

Ключевые слова: диаграмма состояния системы, метафосфаты, кольцевое строение аниона, кристаллы, стекло

Настоящая работа по исследованию системы $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$ методами физико-химического анализа предпринята с целью получения новых фосфатных материалов, необходимых для различных областей промышленности.

Представленное исследование проведено для выявления взаимодействия компонентов системы $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$, изучения структуры аниона выделенного соединения $MgPb(PO_3)_4$, а также физико-химических свойств кристаллических и стеклообразных композиций.

Целесообразность и перспективность применения метафосфатов двух- и поливалентных металлов обусловлена особенностями структуры и свойств, наиболее ценные из которых – полимерное строение, явно выраженная склонность к комплексообразованию и высокая термическая стабильность.

Метафосфаты незаменимы в качестве шихтных составов, применяются для производства фосфатных и силикофосфатных стекол, электроизоляционных материалов. Двойные метафосфаты некоторых двухвалентных металлов эффективны в качестве противоизносных и противозадирных присадок для пластичных смазок трибосопряжений железнодорожной техники [1]. Расплавленные метафосфаты способны растворять многие тугоплавкие соединения, поэтому используются для электролитического выделения вольфрама, молибдена, хрома, ванадия и некоторых других переходных металлов [2].

Метафосфат магния катализирует некоторые реакции органического синтеза, входит в состав фосфатирующих грунтов, покрытий, красок, обладающих защитными свойствами [3], проявляет свойства ферроэластика и сегнетоэлектрика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные метафосфаты магния и свинца были синтезированы методом твердофазных реакций [4]. Идентификация исходных компонентов системы проведена по их температурам плавления, дифрактограммам и инфракрасным спектрам поглощения. Анионный состав метафосфатов изучался методом бумажной хроматографии. ИК спектры и хроматограммы указывают на полимерную природу фосфатного аниона для $Pb(PO_3)_2$ и циклическую (тетраметафосфатную) – $Mg(PO_3)_2$.

Диаграмму состояния системы $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$ изучали методами термогравиметрического и рентгенофазового анализа. Все составы системы выражены в мольных процентах.

Дериватограммы сплавов системы снимали на приборе системы Паулик-Эрдеи, навески составляли 50-100 мг, скорость нагрева 5 град/мин. Погрешность в определении температур термических эффектов не превышала ±3%. Расплавы всех составов прозрачны, бесцветны, отличались большой вязкостью и склонностью к переохлаждению. Кристаллизация образцов достигалась принудительно при медленном охлаждении и перемешивании. Сплавы образцов системы предварительно длительно отжигали до равновесного состояния для устранения аморфной фазы.

Рентгенограммы сплавов системы получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в камере с медным анодом и никелевым фильтром. Скорость записи 1 град/мин. Межплоскостные расстояния находили по таблицам [5]. Оценку относительной интенсивности межплоскостных расстояний (I, %) проводили по стобалльной шкале.

ИК-спектроскопический анализ осуществляли на спектрометре «Specord-751K» в области частот 400-1600 $см^{-1}$; для приготовления составов

применялась распространенная методика прессования вещества в таблетки с бромидом калия. Идентификацию ИК спектров образцов системы осуществляли с помощью [6]. Точность в определении широких полос составляла ±3 мм, узких ±1 мм.

Степень конденсации фосфатных анионов выясняли методом восходящей хроматографии на бумаге. Перевод соединений в растворимое состояние достигался с помощью сульфида натрия и дальнейшей обработкой растворов катионитом КУ-2. Хроматографирование проводилось на кислом и щелочном растворителях[7]. Плотность выделенного соединения $MgPb(PO_3)_4$ определяли пикнометрическим методом, показатель преломления компонентов системы и соединения – иммерсионным методом по стандартным методикам при 20 °С [8].

Теплоту и энтропию плавления $MgPb(PO_3)_4$ определяли по описаниям [9], точность измерений составляет ±3%. Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из справочника [10].

Кристаллизационную способность стекол изучали по методикам, приведенным в [11]. Модуль упругости стекла определяли с помощью ультразвукового измерителя скорости волн при частотах 2,5 МГц для образца размером 30×30×100 мм^3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграмма состояния системы метафосфат магния – метафосфат свинца, построенная по данным термогравиметрического анализа, приведена на рис. 1. Геометрический строй диаграммы состояния системы определяется образованием инконгруэнтно плавящегося соединения $MgPb(PO_3)_4$. На кривых нагревания составов с содержанием $Mg(PO_3)_2$ от 18,0 до 75,0% происходящей перитектической реакции: $MgPb(PO_3)_4 \leftrightarrow Ж_р + Mg(PO_3)_2$ (где $Ж_р$ – жидкость состава перитектики), соответствуют глубокие и четкие эндоэффекты. Ветви монотектической кривой ликвидуса пересекаются при 10,0 и 18,0% $Mg(PO_3)_2$ в нонвариантных эвтектической (Е) и перитектической (Р) точках соответственно. Дериватограммы сплавов с 12,5-17,0% $Mg(PO_3)_2$ содержат пики, отвечающие плавлению эвтектики и линии ликвидуса. В изученной системе образуются ограниченные твердые растворы на основе $Pb(PO_3)_2$. На дериватограммах составов с содержанием 5,0-7,5% $Mg(PO_3)_2$ пик, обусловленный плавлением эвтектики, отсутствует, и проявляются три эндоэффекта: самый низкотемпературный соответствует точкам на кривой предельной растворимости соединения, следующий – на линии солидуса и высокотемпературный – на линии ликвидуса твердых растворов.

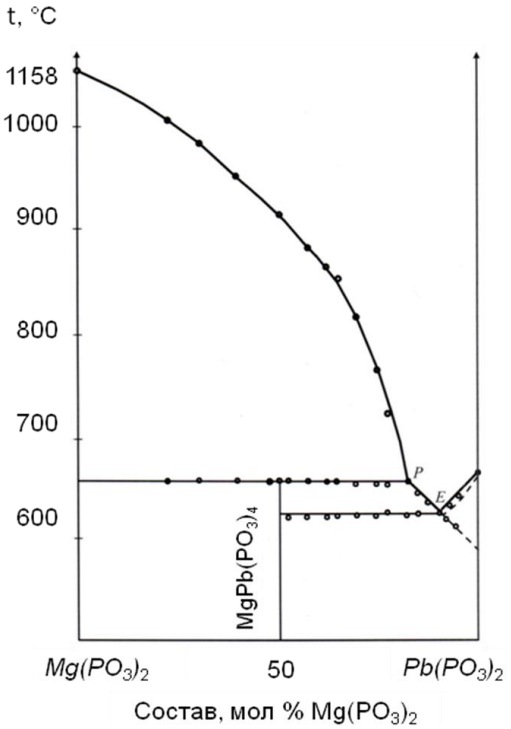


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$
Fig. 1. Phase diagram of $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$ system

Рентгенофазовый анализ подтверждает наличие фаз, соответствующих диаграмме состояния системы $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$ (рис. 2). Индивидуальная дифрактограмма образца с содержанием 50% $Mg(PO_3)_2$ принадлежит соединению $MgPb(PO_3)_4$. Наиболее интенсивные линии соединения (d, Å, I, %) 3,31 (70); 3,18 (100); 2,97 (90); 2,65 (70). Рефлексы, отвечающие полифосфату свинца, еще наблюдаются на дифрактограмме образца с 33,0% $Mg(PO_3)_2$, а рефлексы тетраметафосфата магния – на дифрактограмме образца с 67,0% $Mg(PO_3)_2$.

ИК спектр поглощения кристаллического $MgPb(PO_3)_4$ почти полностью совпадает со спектром тетраметафосфата магния. В каждой из областей частот характеристических валентных колебаний имеется по две полосы поглощения (табл. 1). Частоты антисимметричных колебаний связи PO_2 отмечены при 1334 см$^{-1}$ и 1300 см$^{-1}$. Интенсивная полоса при 1060 см$^{-1}$ принадлежит антисимметричным колебаниям цепочки связи Р–О–Р, а две узкие интенсивные линии при 750 см$^{-1}$ и 726 см$^{-1}$ – ее симметричным колебаниям. Особенностью ИК спектра соединения $MgPb(PO_3)_4$ является отсутствие полосы в интервале 900-1000 см$^{-1}$, свойственной антисимметричным колебаниям цепочки связей Р–О–Р и обычно наиболее интенсивной в спектре полифосфатов [12].

Данные хроматографического анализа кристаллического образца выделенного соединения, полученные при использовании кислого и щелочного растворителей, подтверждают кольцевое тет-

раметафосфатное строение аниона $MgPb(PO_3)_4$. На каждой из хроматограмм имеется одно четко выраженное пятно кольцевого тетраметафосфата. Коэффициент распределения R_f при хроматографировании в кислом растворителе соответствует 0,17, а значение R_f в щелочном растворителе составляет 0,62, что согласуется с данными [13].

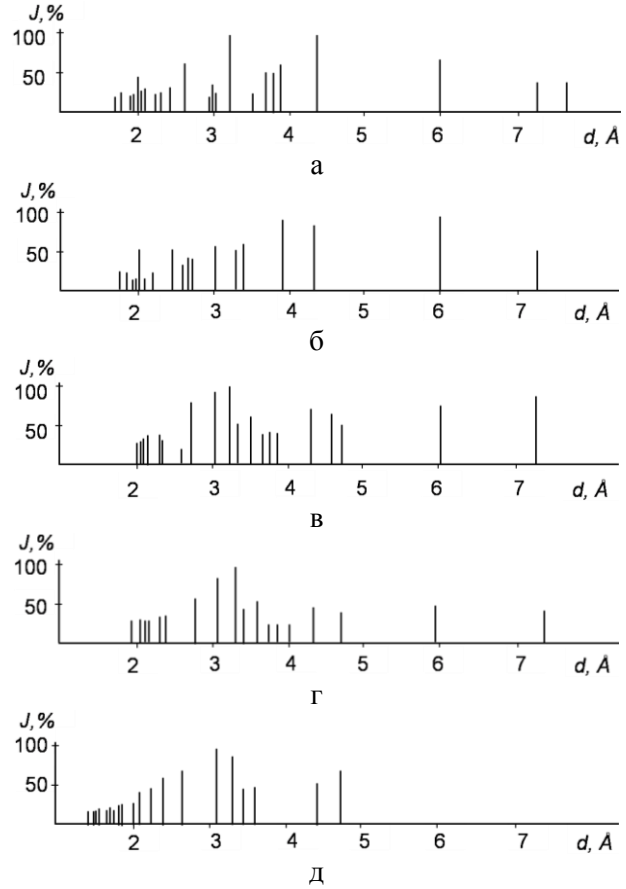


Рис. 2. Штрихрентгенограммы образцов системы $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$ а – 0, б – 33, в – 50, г – 67, д – 100 мол.% $Pb(PO_3)_2$
Fig.2. Line X-ray patterns of the samples of $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$ system а – 0, б – 33, в – 50, г – 67, д – 100 mol. % of $Pb(PO_3)_2$

Таблица 1

Значения частот ИК спектров в системе $Mg(PO_3)_2$ – $Pb(PO_3)_2$

***Table 1.* The frequencies values of IR spectra in the $Mg(PO_3)_2$ – $Pb(PO_3)_2$ system**

Характер колебания	$Mg_2P_4O_{12}$	$MgPbP_4O_{12}$
ν_{as} PO_2	1340 с 1320 ос 1294 ос	1334 с 1300 осш –
ν_s PO_2	1116 сл	1112 сл
ν_{as} POP	– 1060 осш	– 1060 осш
ν_s POP	750 с 722 с	750 с 726 с
δ POP	595 сл 570 сл 535 с 520 с 480 сл	590 сл 564 сл – 520 осш –

Образование соединения в системе $Mg(PO_3)_2$ – $Pb(PO_3)_2$ можно объяснить взаимным влиянием катионов исходных метафосфатов: легкополяризуемого катиона Pb^{2+} при активном поляризующем воздействии катиона Mg^{2+}.

Для соединения определены некоторые константы, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства кристаллического комплекса $MgPb(PO_3)_4$

***Table 2.* Properties of crystal complex of $MgPb(PO_3)_4$**

Энтальпия плавления, кДж/моль	Энтропия плавления, Дж/моль·К	Плотность, г/см^3	Показатель преломления	Молярная рефракция, см^3/моль		Мольный объем, см^3/моль
				эксперимент.	аддитивн.	
14,910	16,136	3,095	n_g=1,581 n_p=1,572	58,57	58,36	176,865

Кристаллы $MgPb(PO_3)_4$ характеризуются небольшими величинами энтальпии и энтропии плавления, что согласуется с характером плавления соединения. Величина молярной рефракции, определенная по экспериментальным данным, незначительно отличается от соответствующего аддитивного значения (табл. 2). Плотность и показатели преломления тетраметафосфата магния-свинца в кристаллическом состоянии достаточно высокие. На преобладание доли ковалентной связи металл-кислород в комплексе $MgPb(PO_3)_4$ указывает существенная величина мольного объема [14], что также подтверждает легкость перехода вещества в стеклообразное состояние.

Для стекломатериала состава соединения определены некоторые свойства (табл. 3).

Таблица 3

Свойства стекла состава $MgO·PbO·2P_2O_5$

***Table 3.* Glass properties of $MgO·PbO·2P_2O_5$ composition**

Плотность, г/см^3	Показатель преломления	Молярная рефракция, см^3/моль	Кажущаяся рефракция кислорода, см^3/моль	Мольный объем, см^3/моль
3,893	1,637	50,268	3,370	140,062
Модуль упругости, МГц	Класс кристаллизационной способности	Температура, °С		
		стеклования	размягчения	растекания
68,9	400 – II 500 – IV	390	460	540

Из молярной рефракции стекла вычислена кажущаяся ионная рефракция кислорода (R_O^{2-}) [11], являющаяся мерой деформируемости внешней электронной оболочки иона в силовом поле окружающих его катионов [15]. Чем прочнее свя-

зан кислород, тем меньше величина R_O^{2-} и легче происходит стеклообразование. Для исследуемого стекла кажущаяся рефракция кислорода меньше, чем для ранее исследуемого стекла состава $CaO{\cdot}PbO{\cdot}2P_2O_5$ (3,731 г/см^3), а в совокупности с результатами кристаллизационной способности и модуля упругости полученного материала, свидетельствует о прочности трехмерно связанной анионной сетки (свинцово-магниевофосфатное стекло). Полученное стекло не теряет прозрачности при конденсации влаги на поверхности при стандартной температуре, не растворяется в воде при кипячении в течение двух часов.

Такие свойства, как низкие температуры размягчения и растекания в сочетании с высокими значениями показателя преломления и плотности (табл. 3), незаменимы при разработке легкоплавких стекол, востребованных современной промышленностью. Благодаря легкоплавкости фосфатное стекло более технологично, нежели силикатное, поэтому дешевле и проще в приготовлении.

ВЫВОДЫ

Установлено, что при взаимодействии компонентов системы $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$ в соотношении 1:1 образуется соединение $MgPb(PO_3)_4$, плавящееся инконгруэнтно.

По данным ИК-спектроскопии и хроматографии на бумаге соединение является тетраметафосфатом, анион которого представляет восьмичленное кольцо из чередующихся атомов фосфора и кислорода.

Экспериментальное определение кристаллизационной способности и прочности стекла состава $MgO{\cdot}PbO{\cdot}2P_2O_5$ подтвердили расчетные данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Колесников В.И., Савенкова М.А., Мигаль Ю.Ф., Ермаков С.Ф., Авилов В.В.** // Вестник Южного Научн. центра РАН. 2011. Т. 7. № 1. С. 18-23;
   Kolesnikov V.I., Savenkova M.A., Migal Yu.F., Ermakov S.F., Avilov V.V. // Vestnik Yuzhno-Uralskogo Nauch. Tsentra RAN. 2011. V. 7. N 1. P. 18-23 (in Russian).
2. **Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В.** Химия и технология метафосфатов. Минск.: Университетское. 1985. 192 с.;
   Kuzmenkov M. I., Pechkovskiy V.V., Plyshevskiy S.V. Chemistry and technology of metaphosphates. Minsk: University. 1985. 192 p. (in Russian).
3. **Плышевский С.В., Кузьменков М.И., Печковский В.В.** // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Физико-химические проблемы жаростойкости». Днепропетровск.: Университетское. 1980. С. 153-155;
   Plyshevskiy S.V., Kuzmenkov M.I., Pechkovskiy V.V. // Report theses. All Russia Conference "Physical and Chemical Problems of Heat Resistance". Dnepropetrovsk: Universitetskoe. 1980. P. 153-155 (in Russian).
4. **Григорян А.И., Савенкова М.А., Вассель Н. П., Мардиросова И.В.** // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естеств.науки. 1997. Вып. 2. С. 57-60;
   Grigoryan A.I., Savenkova M.A., Vassel N.P., Mardirosova I.V. // Izvestia vuzov. Severo-Kavkazskiy Region. Estesstv. Nauki. 1997. № 2. P. 57-60 (in Russian).
5. **Гиллер Я.А.** Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра. 1970. 411 с.;
   Giller Ya.A. Tables of interplanar distances. M: Nedra. 1970. 411 p. (in Russian).
6. **Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д.** Атлас инфракрасных спектов фосфатов. М.: Наука. 1985. 236 с.;
   Melnikova R. Ya., Pechkovskiy V.V., Dzyuba E.D. Atlas of infrared spectra of phosphates. M.: Nauka. 1985. 236 p. (in Russian).
7. **Мельникова Л.В., Савенкова М.А., Мардиросова И.В.** // Хроматограф. журн. 1995. № 4. С. 51-55;
   Melnikova L.V., Savenkova M.A., Mardirosova I.V. // Khromatograf. Zhurn. 1995. N 4. P. 51-55 (in Russian).
8. Физический практикум. / Под ред. Иверонова И.В. 1987. М.: Наука. 327 с.;
   Physical practical work. Ed. Iveronov I.V. 1987. M.: Nauka. 327 p. (in Russian).
9. **Егунов В.П.** Введение в термический анализ. Самара: изд-во Пресс. 1996. 270 с.;
   Egunov V.P. Introduction in a thermal analysis. Samara: Press. 1996. 270 p. (in Russian).
10. Термические константы веществ: справочник // Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ. 1981. Вып. 10. Ч. 2. 442 с.;
    Thermal constants of substances. Handbook. Ed. Glushko V.P. M.: VINITI. 1981. Edition 10. Part. 2. 442 p. (in Russian).
11. **Леко В.К., Марузин О.В.** Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука. 1985. 166 с.;
    Leko V.K., Maruzin O.V. Properties of quartz glass. L.: Nauka. 1985. 166 p. (in Russian).
12. **Steger E.Z.** // Anorg. and Allg. Chem. 1968. V. 304. N 5. P. 146-150.
13. **Ещенко Л.С., Шегров Л.Н., Печковский В.В.** // Сб. матер. науч. –практич. конф. по проблемам фосфора и его производных. Издательство ЛенНИИГИПРОХИМ. 1971. С. 26-30;
    Eshchenko L.S., Shegrov L.N., Pechkovskiy V.V. // Collection of the materials of scientific and practical conference on problems of phosphorus and its derivatives. Publisher LenNIIGIPROHIM. 1971. P. 26-30 (in Russian).
14. **Бацанов С.С.** Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск.: Сиб. отд. АН СССР. 1972. 183 с.;
    Batsanov S.S. Electronegativity of elements and chemical bond. Novosibirsk: Siberian Branch of Academy of Sciences of the USSR. 1972. 183 p. (in Russian).
15. **Аппен А.А.** Химия стекла. Л.: Химия. 1984. 348 с.;
    Appen A.A. Chemistry of glass. L.: Khimiya. 1984. 348 p. (in Russian).

Кафедра химии

УДК 544.31 + 541.49

С.А. Бычкова, Н.В. Чернявская, М.С. Корнилова

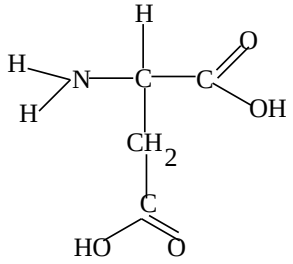
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ L-АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ С HG(II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

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

Методом потенциометрического титрования исследовано комплексообразование L-аспарагиновой кислоты с ионами Hg^{2+} в широком интервале концентрационных соотношений при 298К и I=0,1моль/л (KNO_3).

Ключевые слова: L-аспарагиновая кислота, константа устойчивости

Аспарагиновая кислота (аминоянтарная кислота, аспартат) H_2L – алифатическая аминокислота, одна из 20 протеиногенных аминокислот организма. Встречается во всех организмах в свободном виде и в составе белков. Ее комплексы играют значительную роль в биологических процессах, например, во многих случаях, где ферменты активируются ионами металлов. За последнее время проявляется повышенный интерес к изучению комплексообразования между ионами тяжелых металлов и биологически-активными соединениями. Исследование взаимодействия ртути(II) с аминокислотами в водных растворах очень важно для теоретического обоснования и моделирования химических процессов в поликомпонентных системах. Изучение комплексообразования этих соединений с ионами ртути представляют интерес в клинической биохимии, фармакологии, химии координационных соединений и в области защиты окружающей среды.



L-аспарагиновая кислота

Сведения о константах устойчивости комплексов ртути (II) и аспарагиновой кислоты малочисленны и противоречивы [1-4] (табл.1).

Таблица 1

Литературные данные по константам устойчивости комплексов аспарагиновой кислоты с Hg(II)

Table 1. **The literature data on the constants of aspartic acid stability with Hg(II)**

I	lgK_1	$lg\beta_2$	Литература
20°C, 0,1M $NaClO_4$	13,2	20,11	[1]
25°C, 0,10M KNO_3	6,72	-	[2]
25°C, 0,10M KNO_3	6,10	10,18	[3]
25°C, 0,10M $NaNO_3$	13,2	20,00	[4]

Целью настоящей работы было определение состава и констант устойчивости комплексных частиц, образующихся в системе Hg^{2+} – аспарагиновая кислота.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали кристаллическую L-аспарагиновую кислоту фирмы «Panreac» (Испания) чистоты 98,5% без дополнительной очистки. Раствор нитрата ртути (II) готовили из препарата марки «х.ч.» путем предварительного растворения препарата в азотной кислоте ($C(HNO_3)$= =2,0810 моль/л), затем разбавляли в бидистиллированной воде до концентрации $Hg(NO_3)_2$ ~ 0,1 моль/л. Точную концентрацию раствора нитрата ртути(II) определяли меркуриметрически.

Для поддержания заданного значения ионной силы использовали нитрат калия марки «х.ч.». Титрантом служил 0,1М раствор HNO_3.

Состав и устойчивость комплексов аспарагинатов ртути (II) исследовали методом потенциометрического титрования при 298,15 К и значении ионной силы 0,1 на фоне KNO_3.

Изучение комплексообразования аспарагиновой кислоты с Hg(II) осложняется образованием осадков. Поэтому рабочие растворы H_2L с Hg^{2+} готовили по следующей методике. К раствору аспарагиновой кислоты добавляли раствор КОН до pH ~ 10, и при быстром перемешивании по каплям вводили необходимое количество раствора нитрата ртути (II).

Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, в состав которой входил комбинированный электрод ЭСК-10601/7, представляющий собой датчик, объединяющий в одном корпусе измерительный электрод и электрод сравнения.

Измерения ЭДС цепи:

Ag, AgCl | $KCl_{(нас.)}$ || H_2L, $Hg(NO_3)_2$, KNO_3 || стеклянный электрод

проводили с помощью прибора «Мультитест» ИПЛ-311. Абсолютная погрешность измерения потенциала составляла не более 0,5 мВ. Равновесие считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0,1мВ в течение пяти минут. Температуру потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью ±0,1 °С с помощью термостата UTU-2.

Исследования проводились при соотношениях Hg(II):H_2L 1:2, 1:5, 1:8 (C_{H_2L}=0,01моль/л).

Пример кривой титрования Hg(II) в присутствии аспарагиновой кислоты приведен на рисунке.

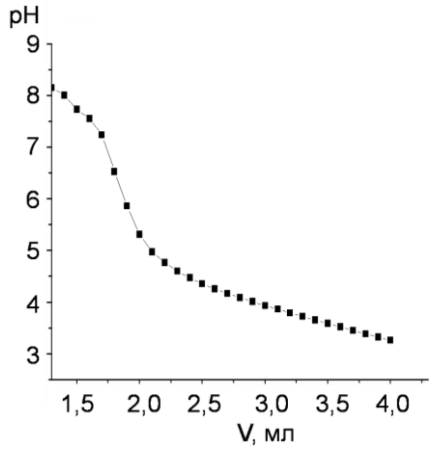


Рис. Кривая титрования аспарагиновой кислоты в присутствии Hg(II) (Hg^{2+}: H_2L=1:5) раствором HNO_3 при I=0,1 (KNO_3)
Fig. The titration curve of aspartic acid in the presence of Hg(II) (Hg^{2+} : H_2L=1:5) with HNO_3 solution at I=0.1 (KNO_3)

Экспериментальные данные обрабатывались на пересональном компьютере по универсальной программе «PHMETR», предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [5].

Кислотно-основные свойства аспарагиновой кислоты исследовались рядом авторов. Анализ литературных данных [6] позволил выбрать наиболее надежные значения констант диссоциации при I=0,1 (pK_1=1,83±0,07;pK_2=3,76±0,07; pK_3= =9,60±0,05).

В исследуемой системе наряду с процессами диссоциации H_2L и гидролиза Hg^{2+} возможно протекание процессов комплексообразования:

$$Hg^{2+} + HL^- = HgHL^+ \quad (1)$$

$$Hg^{2+} + L^{2-} = HgL \quad (2)$$

$$Hg^{2+} + 2L^{2-} = HgL_2 \quad (3)$$

$$Hg^{2+} + HOH + L^{2-} = HgOHL^- + H^+ \quad (4)$$

Константы гидролиза Hg^{2+} взяты из [7], константа ионизации воды на фоне KNO_3 – из [8].

Математическая обработка показала, что во всех исследованных системах экспериментальные данные наилучшим образом описываются образованием комплекса HgL.

Величины $lg\beta_{HgL}$, полученные как среднее арифметическое из 5–7 параллельных опытов для каждого соотношения Hg^{2+}:L^{2-}, приведены в табл. 2. Погрешность рассчитана как 95%-ный доверительный интервал по Стьюденту.

Таблица 2

Логарифмы констант устойчивости комплексов Hg(II) с аспарагиновой кислотой

***Table 2.* Logarithms of the stability constants of complexes of Hg(II) with aspartic acid**

Соотношение Hg^{2+}:L	$lg\beta_{HgL}$
1:2	9,58±0,20
1:5	9,52±0,10
1:8	9,30±0,20
Среднее взвешенное	9,47±0,15

В данной работе результаты получены при нескольких соотношениях металл-лиганд, при обработке данных учтены возможные кислотно-основные равновесия и детально проанализированы возможные формы существования образующихся комплексных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Корнеев В.И., Кардапольцев А.А.** // Коорд. химия. 2005. Т. 34. № 12. С. 908-912;
Korneev V.I., Kardapol'tsev A.A. // Koord. Khim. 2005. V. 34. N 12. P. 908-912 (in Russian).
2. **Ahmed I.,O El-Roudi, Boraei A** // J.Chem.Eng.Data. 1996. V. 41. P. 386.
3. **Gowda R., Venkatappa M.** // J.Electrochem.Soc.India. 1981. V. 30. P. 336.
4. **W van der Linden, Beers C.** // Anal.Chim.Acta. 1974. V. 68. P. 143.
5. **Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.** // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10-16;
Borodin V.A., Kozlovskiy E. V., Vasil'ev V.P. // Zhurn. Neorg. Khim. 1986. V. 31. N 1. P. 10-16 (in Russian).
6. **Васильев В.П., Кочергина Л.А., Ивенькова С.Г., Кутуров М.В.** // Журн. общей химии. 1982. Т. 52. № 7. С. 1657-1663;
Vasil'ev V.P., Kochergina L.A., Iven'kova S.G., Kuturov M.V. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1982. V. 52. N 7. P. 1657-1663 (in Russian).
7. **Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.** Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1978. 192 с.;
Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. M.: Atomizdat. 1978. 192 p. (in Russian).
8. **Васильев В.П., Лобанов Г.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. Вып. 6. С. 740;
Vasil'ev V.P., Lobanov G.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1969. V. 12. N 6. P. 740 (in Russian).

УДК 547.7 (655.644.245)

И.М. Борисов*, З.Ш. Газизова*, Г.Р. Шаяхметова*, И.С. Файзрахманов****

КИНЕТИКА ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНОВОЙ И ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТ

(*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
**Башкирский государственный университет,
***Институт «ТатНИПИнефть»)
e-mail: zarina1955@rambler.ru

Изучена кинетика и предложена схема реакции перекисного окисления нефтяных сульфидов до сульфоксидов в присутствии каталитической системы «молибденовая кислота + вольфрамовая кислота»

Ключевые слова: нефтяные сульфиды, окисление, пероксид водорода, молибденовая кислота, вольфрамовая кислота, кинетика

Ранее в [1-3] показано, что кинетические закономерности перекисного окисления нефтяных сульфидов до сульфоксидов определяются кинетикой накопления окислителя, образующегося из пероксида водорода и соединений шестивалентного молибдена. В литературе отсутствуют данные о кинетике окислительных превращений нефтяных сульфидов в присутствии вольфрамовой кислоты в качестве катализатора. В связи с этим в настоящей работе изучены кинетические закономерности окисления нефтяных сульфидов под действием пероксида водорода и бинарной смеси катализаторов «молибденовая кислота + вольфрамовая кислота».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сульфиды прямогонной дизельной фракции арланской нефти с температурой кипения от 180 °С до 360 °С в виде производных тиоциклопентанов, тиоциклогексанов, диалкил- и фенилалкилсульфидов [4] окисляли в реакторе с механическим перемешивающим устройством по методике, описанной в работе [5], отбирая периодически пробы для анализа на сульфоксиды. Смеси катализаторов, составленные из молибденовой и вольфрамовой кислот, перед опытом выдерживали 30 мин в растворе пероксида водорода.

Анализ сульфоксидной серы в оксидате дизельного топлива проводили методом неводного потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в диоксане [6].

Содержание сульфоксидной серы S (мас. %) вычисляли по формуле:

$$S = \frac{V \cdot N \cdot 32 \cdot 100}{P \cdot 1000} = \frac{3.2 \cdot V \cdot N}{P},$$

где V – объем 0,05 моль/дм^3 (0,05 н) раствора хлорной кислоты в диоксане, пошедший на титрование, см^3; N – молярность раствора хлорной кислоты в диоксане; P – навеска пробы, г; 32 – атомная масса серы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые накопления сульфоксидов при окислении нефтяных сульфидов под действием окислительных систем «H_2MoO_4+H_2O_2» или «H_2WO_4+H_2O_2» имеют одинаковый вид (рисунок), хотя окислителями в этих системах выступают разные пероксосоединения (H_2MoO_5 и H_2WO_5). Одинаковые кинетические закономерности накопления сульфоксидов при окислении нефтяных сульфидов наблюдаются не только при использовании индивидуальных катализаторов H_2MoO_4 или H_2WO_4, но и в случае смешанной каталитической системы H_2MoO_4+H_2WO_4 (рисунок).

Экспериментальные данные можно объяснить на основе следующей схемы

$$H_2MoO_4 + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2MoO_5 + H_2O \quad (1)$$

$$H_2WO_4 + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2WO_5 + H_2O \quad (2)$$

$$H_2MoO_5 + R_2S \rightleftharpoons H_2MoO_5 \cdots R_2S \quad (3)$$

$$H_2WO_5 + R_2S \rightleftharpoons H_2WO_5 \cdots R_2S \quad (4)$$

$$H_2MoO_5 \cdots R_2S \longrightarrow H_2MoO_4 + {}^{(1)}R_2SO \quad (5)$$

$$H_2WO_5 \cdots R_2S \longrightarrow H_2WO_4 + {}^{(2)}R_2SO \quad (6)$$

Предлагаемая схема состоит из двух каталитических циклов образования сульфоксидов, окислителями сульфидов в которых выступают, соответственно, H_2MoO_5 и H_2WO_5. Лимитирующими являются стадии (5) и (6) распада комплексов пероксокислот с исходным сульфидом [1-3]. Поэтому суммарная скорость расходования сульфидов равна:

$$-\frac{d[R_2S]}{dt} = V_3 + V_4 = \alpha \cdot k_5 \cdot [H_2MoO_5 \cdots R_2S] + (1-\alpha) \cdot k_6 [H_2WO_5 \cdots R_2S], \quad (7)$$

где α – мольная доля H_2MoO_4 в смеси катализаторов (в пересчете на металлический Mo); (1-α) – мольная доля H_2WO_4 в смеси катализаторов (в пересчете на металлический W).

Квазистационарные концентрации комплексов пероксокислот с сульфидом находим на основе следующих уравнений:

$$\frac{d[H_2MoO_5\cdots R_2S]}{dt} = k_3[H_2MoO_5]\cdot[R_2S] - k_{-3}[H_2MoO_5\cdots R_2S] - k_5[H_2MoO_5\cdots R_2S] = 0$$

$$[H_2MoO_5\cdots R_2S] = \frac{k_3[H_2MoO_5]\cdot[R_2S]}{k_5 + k_{-3}} \quad (8)$$

$$\frac{d[H_2WO_5\cdots R_2S]}{dt} = k_4[H_2WO_5]\cdot[R_2S] - k_{-4}[H_2WO_5\cdots R_2S] - k_6[H_2WO_5\cdots R_2S] = 0$$

$$[H_2WO_5\cdots R_2S] = \frac{k_4[H_2WO_5]\cdot[R_2S]}{k_6 + k_{-4}} \quad (9)$$

С учетом (8) и (9) уравнение (7) предстает в виде

$$-\frac{d[R_2S]}{dt} = \left(\frac{\alpha\cdot k_5\cdot k_3}{k_5 + k_{-3}}\cdot[H_2MoO_5] + \frac{(1-\alpha)\cdot k_6\cdot k_4}{k_6 + k_{-4}}\cdot[H_2WO_5]\right)\times \times[R_2S] = \left(\alpha\cdot {}^{(3)}k_{эф.} + (1-\alpha)\cdot {}^{(4)}k_{эф.}\right)\cdot[R_2S], \quad (10)$$

где

$${}^{(3)}k_{эф.} = \frac{k_5\cdot k_3}{k_5 + k_{-3}}\cdot[H_2MoO_5] \quad (11)$$

$${}^{(4)}k_{эф.} = \frac{k_6\cdot k_4}{k_6 + k_{-4}}\cdot[H_2WO_5] \quad (12)$$

Соотношения (11) и (12) правомерны, так как содержат квазиравновесные и практически постоянные концентрации пероксокислот, которые образуются в равновесных стадиях. После интегрирования (10) в пределах от $[R_2S]_0$ до $[R_2S]_t$ и от 0 до t получаем уравнение кинетической кривой расходования сульфидов.

$$\ln\frac{[R_2S]_0}{[R_2S]_t} = \left(\alpha\cdot {}^{(3)}k_{эф.} + (1-\alpha)\cdot {}^{(4)}k_{эф.}\right)\cdot t \quad (13)$$

Приняв

$$\beta[R_2S]_0 = [R_2SO]_\infty,$$
$$\beta[R_2S]_t = [R_2SO]_\infty - [R_2SO]_t,$$

(где β – выход сульфоксидов на израсходованный сульфид), а также

$$\alpha\cdot {}^{(3)}k_{эф.} + (1-\alpha)\cdot {}^{(4)}k_{эф.} = {}^{(эксп.)}k_{эф.} \quad (14)$$

находим уравнение кинетической кривой накопления сульфоксидов

$$\ln([R_2SO]_\infty - [R_2SO]_t) = \ln[R_2SO]_\infty - {}^{(эксп.)}k_{эф.}\cdot t \quad (15)$$

где

$$[R_2SO]_\infty = [{}^{(1)}R_2SO]_\infty + [{}^{(2)}R_2SO]_\infty;$$
$$[R_2SO]_t = [{}^{(1)}R_2SO]_t + [{}^{(2)}R_2SO]_t$$

Действительно, кинетические кривые, приведенные на рисунке, трансформируются с коэффициентом корреляции 0, 980 ÷ 0,995 в прямые линии, откуда были вычислены экспериментальные значения эффективной константы скорости ${}^{(эксп)}k_{эф}$ (таблица).

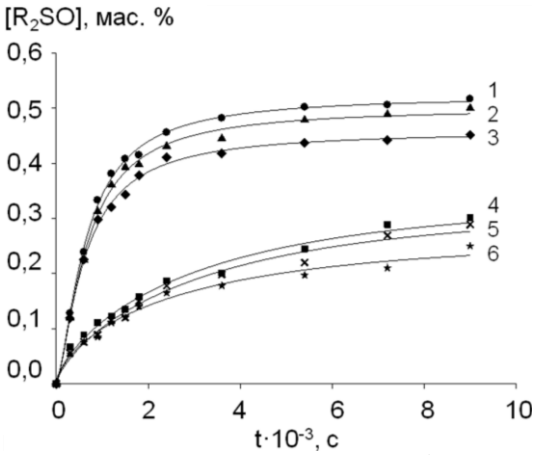


Рис. Кинетические кривые накопления сульфоксидов при окислении сульфидов смешанной каталитической системой $H_2MoO_4 + H_2WO_4$. $[R_2S]_0$ = 0,56 мас. %, $[H_2O_2]$ = 2,2 мас.%, T = 60 °C. Доля H_2MoO_4, %: 1 – 100, 2 – 90, 3 – 70, 4 – 30, 5 – 10, 6 – 0 (100% H_2WO_4)

Fig. Kinetic curves of sulfoxide accumulation at their oxidation with combined catalytic system $H_2MoO_4 + H_2WO_4$. $[R_2S]_0$ = 0.56 mass %, $[H_2O_2]$ = 2.2 mass %, T = 60 °C. The fraction of H_2MoO_4, %: 1 – 100, 2 – 90, 3 – 70, 4 – 30, 5 – 10, 6 – 0 (100% of H_2WO_4)

Таблица

Значения эффективных констант скорости накопления и выходы сульфоксидов при использовании смеси $H_2MoO_4 + H_2WO_4$. $[R_2S]_0$ = 0,56 мас. %, $[H_2O_2]$ = =2,2 мас.%, T = 60 °C

***Table.* Values of effective rate constants of accumulation and sulfoxide yields at using the mixture of H_2MoO_4 + $+H_2WO_4$. $[R_2S]_0$ = 0.56 mass %, $[H_2O_2]$ = 2.2 mass %, T = 60 °C**

Мольные доли H_2MoO_4/ H_2WO_4, %	${}^{(эксп)}k_{эф}\cdot10^4$, c^{-1}	${}^{(расч)}k_{эф}\cdot10^4$, c^{-1}	$[R_2SO]_\infty$ / $[R_2S]_0$, %
100/0	8,6 ± 1,8	8,6	92
90/10	8,1 ± 2,0	8,0	89
70/30	6,9 ± 1,9	6,7	81
30/70	4,3 ± 0,4	4,1	54
10/90	2,5 ± 0,4	2,8	52
0/100	2,2 ± 0,4	2,2	45

Расчет эффективной константы скорости накопления сульфоксидов ${}^{(расч)}k_{эф}$ с использованием уравнения (14) с учетом мольной доли и значений ${}^{(3)}k_{эф}$ и ${}^{(4)}k_{эф}$ катализаторов показал, что экспериментальные и расчетные значения эффективной константы скорости практически совпадают в пределах ошибки эксперимента (таблица). Это означает, что при использовании смешанной каталитической системы $H_2MoO_4 + H_2WO_4$ в реакции перекисного окисления сульфидов реализуются

два каталитических цикла параллельно и независимо друг от друга.

С увеличением доли менее активной вольфрамовой кислоты в смеси H_2MoO_4 + H_2WO_4 снижается выход сульфоксидов (таблица), скорее всего, в результате разложения пероксида водорода в побочных реакциях.

ВЫВОДЫ

Кинетические закономерности накопления сульфоксидов при окислении нефтяных сульфидов в присутствии бинарной каталитической системы «H_2O_2+H_2MoO_4+H_2WO_4» определяются окислительной способностью пероксокислот и долей побочных реакций разложения пероксида водорода.

Работа выполнена в рамках базовой части Государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Борисов И.М., Файзрахманов И.С., Шаяхметова Г.Р., Талипов Р.Ф., Ягафаров Н.З.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 102-104;
Borisov I.M., Faiyzrakhmanov I.S., Shayakhmetova G.R., Talipov R.F., Yagafarov N.Z. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 102-104 (in Russian).
2. **Файзрахманов И.С., Борисов И.М., Шаяхметова Г.Р., Талипов Р.Ф., Ягафаров Н.З.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 77-79;
Faiyzrakhmanov I.S., Borisov I.M., Shayakhmetova G.R., Talipov R.F., Yagafarov N.Z. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 3. P. 77-79 (in Russian).
3. **Файзрахманов И.С., Борисов И.М., Шаяхметова Г.Р., Хайрудинов И.Р.** // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 11. С. 1850 – 1854;
Faiyzrakhmanov I.S., Borisov I.M., Shayakhmetova G.R., Khaiyrutdunov I.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2010. V. 83. N 11. P. 1850-1854 (in Russian).
4. **Гальперн Г.Д.** // Успехи химии 1976. Т. 45. № 8. С. 1395 – 1396;
Galpern G.D. // Uspekhi Khimii. 1976. V. 45. N 8. P. 1395-1396 (in Russian).
5. **Шарипов А.Х., Масагутов Р.М., Файзрахманов И.С., Сулейманова З.А.** // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 4. С. 551-554;
Sharipov A.Kh., Masagutov R.M., Faiyzrakhmanov I.S., Suleiymanova Z.A. // Neftekhimiya. 1989. V. 29. N 4. P. 551-554 (in Russian).
6. **Wimer D.C.** // Anal. Chem. 1958. V. 30. N 12. P. 2060-2061.

Кафедра химии БГПУ им. М. Акмуллы,
кафедра неорганической химии БашГУ,
Отдел ИППНГВ

УДК 536.722:547.304.305

И.С. Коваль, А.В. Волков, Т.В. Кудаярова

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ 2,5-ДИМЕРКАПТО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА И 2,5-ДИАМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: diai1@mail.ru

Методом бомбовой калориметрии в среде кислорода определены энергии сгорания 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования для 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола: Δ_cH°=–1930,1 ± 3,3 кДж/моль, Δ_fH^o=32,6 ±3,3 кДж/моль; для 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола: Δ_cH°=–1956,5 ± 3,6 кДж/моль, Δ_fH^o=301,2 ± 3,6 кДж/моль соответственно. Величины приведены для исследуемых веществ в кристаллическом состоянии при температуре 298,15 К.

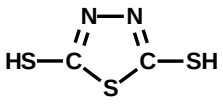
Ключевые слова: тиадиазолы, калориметрия сгорания, стандартная энтальпия сгорания, стандартная энтальпия образования

В настоящее время макрогетероциклические соединения являются объектами интенсивных научных исследований, что обусловлено их молекулярным строением и наличием у них практически полезных свойств. Строение макрогетероциклов открывает перспективы их использова-

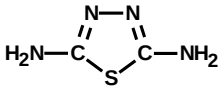
ния в самых различных сферах, в том числе в качестве биологически активных материалов, красителей и пигментов, жидкокристаллических материалов. Следует отметить повышение интереса к серосодержащим макроциклическим соединениям.

При всем многообразии макрогетероциклических соединений и их комплексов с металлами, такие важные характеристики, как стандартные энтальпии сгорания и образования, являющиеся ключевыми для многих термодинамических расчетов, для большинства соединений этого класса до настоящего времени не определены, а те, которые известны, уже не отвечают современным требования точности и требуют подтверждения. Величина стандартной энтальпии образования представляет как теоретический, так и практический интерес для изучения закономерностей образования координационных соединений и определения энергии химической связи в молекулах сложного состава. На этом фоне работы по определению энтальпий сгорания макроциклических соединений немногочисленны [1-4].

Настоящая работа посвящена определению стандартных термодинамических характеристик ($\Delta_c H°$) и ($\Delta_f H°$) 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола, которые являются одними из исходных веществ для синтеза серосодержащих макроциклических соединений. Структурные формулы исследуемых веществ имеют вид:



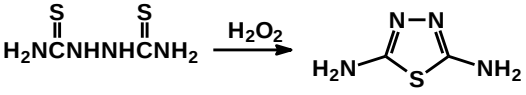
2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол (I)



2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол (II)

В работе использовали препарат 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола марки «ч.д.а.».

Для получения 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола использовался метод окислительной конденсации производных мочевины [5].



Сущность метода состоит в окислении дитиомочевины 26 % раствором пероксида водорода. Избыток перекиси удалялся барботированием сероводорода через реакционную массу с последующей фильтрацией выделившейся серы.

Теплоту сгорания исследуемых соединений измеряли в жидкостном калориметре В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой по методике, описанной ранее [6]. Подъем температуры в калориметрическом сосуде регистрировался с помощью платинового термометра сопротивления, включенного в мостовую схему. Для измерения разбаланса моста Р-4053 использовали универсальный цифровой вольтметр Щ-31.

Энергетический эквивалент калориметра определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1. Кислота аттестована на содержание основного вещества 99,995±0,0001% при доверительной вероятности 0,95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460,4 ± 4,5 кДж/кг при взвешивании в воздухе со стальными разновесами. Энергетический эквивалент калориметра составлял 8348,5 ± 2,8 кДж/В.

Количество сжигаемого вещества выбирали таким образом, чтобы перепад температуры в калориметрическом опыте соответствовал перепаду температуры при сжигании стандартного вещества, в качестве которого использовали бензойную кислоту. Это позволило избежать необходимости введения поправки, связанной с нелинейностью зависимости разбаланса мостовой схемы от сопротивления датчика, а так же уменьшить вклад некоторых систематических погрешностей.

Исследуемое вещество высушивали при 353 К, брикетировали в виде таблетки и вновь обезвоживали при той же температуре. Сжигание препарата проводили при давлении кислорода в бомбе $2{,}9 \cdot 10^6$ Па. Инициирование реакции горения проводили путем разрядки конденсатора на медную проволоку, удельная теплота сгорания которой составляла 2510,0 ± 2,1 кДж/кг. Поправку на теплоту сгорания проволоки учитывали при расчете величины энергии сгорания.

Уравнение реакций сгорания исследуемых соединений можно представить общей схемой:

$$C_aH_bN_cS_{d(тв)} + (a+d+b/4)O_{2(г)} \rightarrow$$
$$aCO_{2(г)} + (b/2)H_2O_{(ж)} + (c/2)N_{2(г)} + SO_{2(г)} \quad (1)$$

Для 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола был выполнен термоэлементный анализ. Термоэлементный анализ проводился на оборудовании Центра коллективного пользования ИГХТУ (прибор NETZCH STA 449 F3 Jupiter). Масса образца 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола составляла 2,088 мг. Термоокисление образца проходило в среде кислород-аргон, со скоростью нагрева 10 К/мин. Потеря массы составила 87,60 %. Дериватограмма, полученная в результате эксперимента, представлена на рис. 1. Также, благодаря встроенному масс-спектрометрическому детектору получены масс-спектры в диапазоне температур 29-950 ºС, некоторые из которых представлены на рис. 2-5.

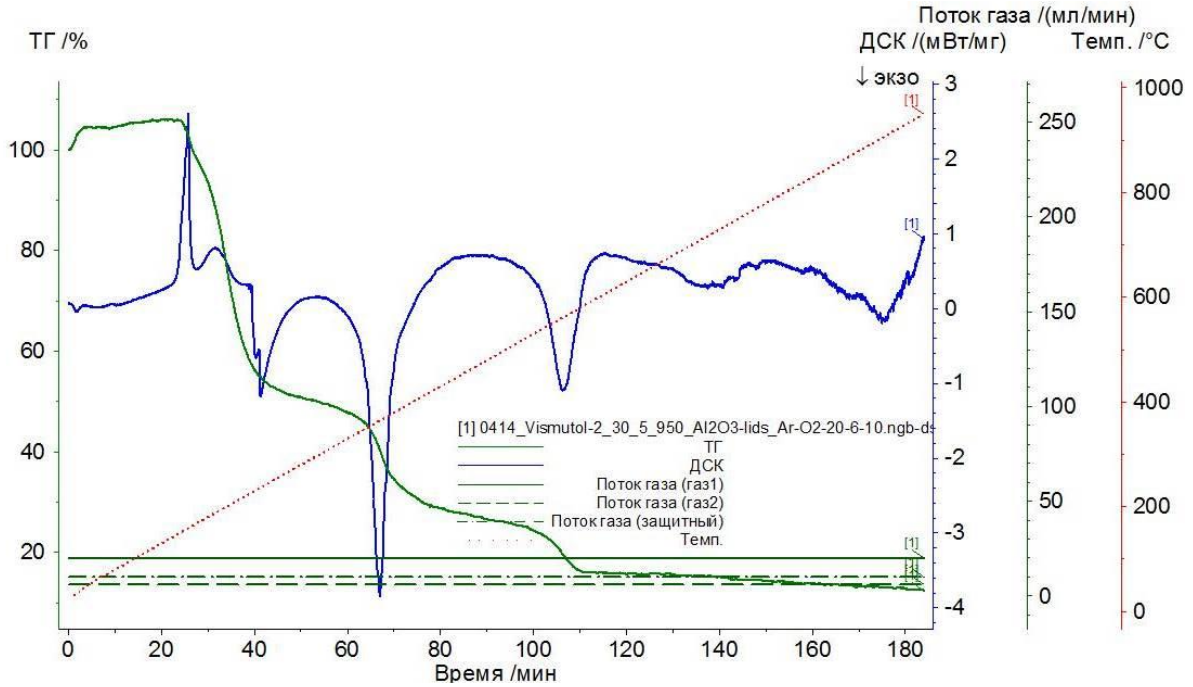


Рис. 1. Дериватограмма 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола
Fig. 1. Derivatogram of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole

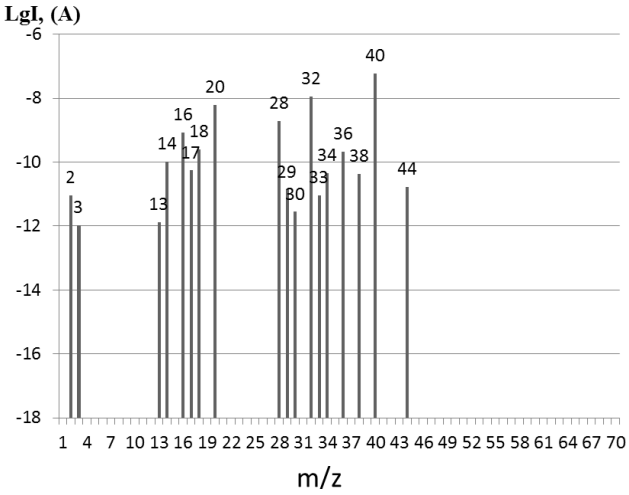


Рис. 2. Масс-спектр при температуре 29,2 °С
Fig. 2. Mass-spectrum at the temperature of 29.2 °С

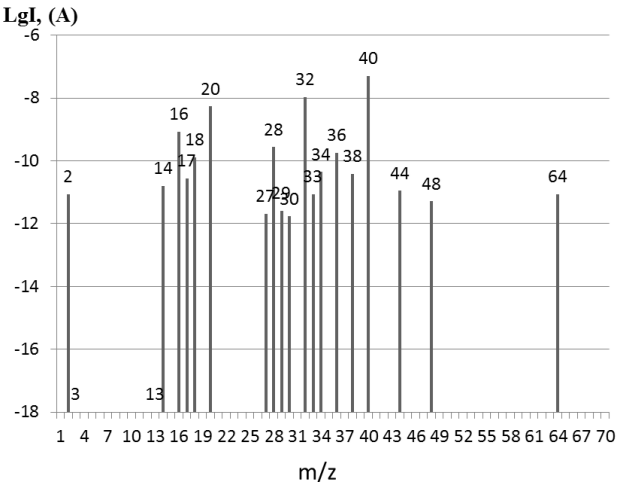


Рис. 4. Масс-спектр при температуре 301,7 °С
Fig. 4. Mass- spectrum at the temperature of 301.7 °С

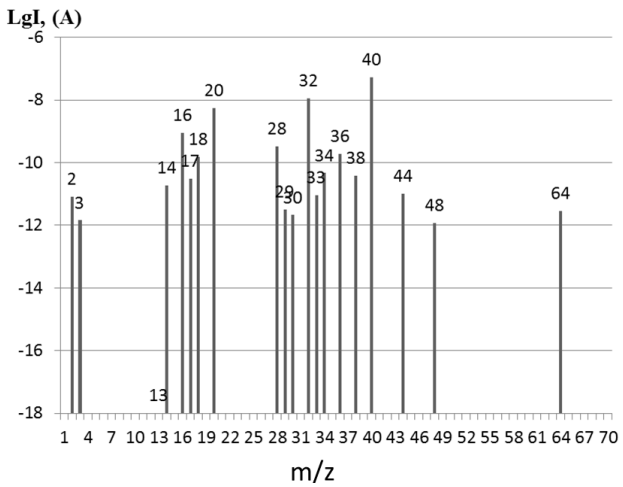


Рис. 3. Масс-спектр при температуре 151,1 °С
Fig. 3. Mass- spectrum at the temperature of 151.1 °С

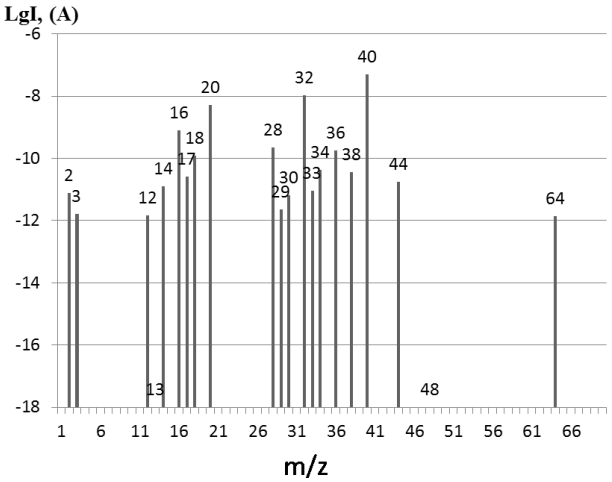


Рис. 5. Масс-спектр при температуре 577,3 °С
Fig. 5. Mass- spectrum at the temperature of 577.3 °С

Анализ масс-спектров показал, что сера, входящая в состав 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола выделяется в виде сернистого ангидрида (m/z=64). Выделение SO_2 происходит в интервале температур от 151,1 °С до 577,3 °С.

Поскольку часть азота и серы, входящих в состав соединений, обнаруживается в конечных продуктах в виде растворов азотной и сернистой кислот, вводили поправку на теплоты образования HNO_3 (р-р) и H_2SO_3 (р-р). Количество образовавшихся кислот определяли титрованием промывных вод из бомбы раствором NaOH. Количество H_2SO_3 определяли гравиметрически. Сущность метода заключается в том, что SO_3^{2-} переводили в SO_4^{2-} в аммиачно-пероксидном растворе с последующим осаждение в виде $BaSO_4$. Экспериментальные данные по энергии сгорания исследуемых соединений, относящиеся к реакции (1), представлены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные величины теплот сгорания 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола

***Table 1.* The experimental values of combustion heats of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazole**

m, г	$\Delta T_{испр}$, мкВ	$q_{HNO3}\cdot10^2$, кДж	$n_{HNO3}\cdot10^2$, моль	$q_{H2SO3}\cdot10^2$, кДж	$n_{H2SO3}\cdot10^2$, моль	$-\Delta U^B$, кДж/моль
2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол						
0,274465	432,63	14,35	0,2242	-5,92	0,1898	1929,8
0,300435	473,56	14,87	0,2323	-6,14	0,1969	1932,2
0,302215	476,21	14,87	0,2323	-6,14	0,1969	1931,9
среднее						1931,3 ± 3,3
2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол						
0,082415	166,13	28,2	0,4406	-1,03	0,0330	1959,9
0,090025	181,44	33,7	0,5266	-1,16	0,0372	1959,8
0,121335	244,01	43,2	0,6750	-1,66	0,0532	1957,4
среднее						1959,0 ± 3,6

Примечание: m – масса навески исследуемого соединения; ΔТиспр – исправленный подъем температуры, q_{HNO3} - поправка на образование HNO_3(р-р), q_{H2SO3} - поправка на образование H_2SO_3(р-р). Погрешность среднего арифметического вычисляли по формуле: $s = t_{p,n}\left[\sum \Delta^2 / n(n-1)\right]^{1/2}$, где $t_{p,n}$ - критерий Стьюдента при доверительной вероятности 0,95, n – количество опытов (n = 5)

Note: m – mass of investigated compounds; ΔТиспр – corrected rising of temperature; q_{HNO3} - correction on formation of HNO_3(sol), q_{H2SO3} - correction on formation of H_2SO_3(sol). The error of arithmetic mean was calculated by the formula: $s = t_{p,n}\left[\sum \Delta^2 / n(n-1)\right]^{1/2}$, were $t_{p,n}$ - Student's criterion at the confidence coefficient of 0.95, n – number of experiments

Стандартную энтальпию сгорания определяли с учетом поправки Уошберна-Прозена [8] по уравнению:

$$\Delta_c H^0 = \Delta_c U^0 + \Delta nRT, \qquad (2)$$

где Δn - изменение количества моль газа в реакции сгорания (1).

Таблица 2

Стандартные термодинамические характеристики 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола (крист. сост., 298,15 К)

***Table 2.* The standard thermodynamic characteristics of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazole**

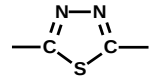
Величина	2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол	2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол
$\Delta_c H^\circ$, кДж/моль	–1930,1 ± 3,3	–1956,5 ± 3,6
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	32,6 ± 3,3	301,2 ± 3,6

Стандартную энтальпию образования исследуемого соединения рассчитывали из соотношения:

$$\Delta_f H^0(C_aH_bN_cS_{d,к,298K}) = a\Delta_f H^0(CO_{2,г,298K}) + b/2\Delta_f H^0(H_2O_{,ж,298K}) + d\Delta_f H^0(SO_{2,г,298K}) - \Delta_c H^0(C_aH_bN_cO_{d,к,298K}) \qquad (3)$$

Величины $\Delta_f H^0$ для CO_2, H_2O и SO_2 взяты из справочника [7].

По экспериментальным данным теплот сгорания 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола рассчитаны их стандартные термодинамические характеристики, которые представлены в табл. 2.

На основе полученных нами экспериментальных данных и данных по энергетическим вкладам, взятых из работ [8-10], расширена схема прямого расчета $\Delta_f H^0$ ряда органических соединений. Получено численное значение энергетического вклада в энтальпии сгорания и образования группы  . Это значение можно применить для расчета энтальпии сгорания и образования экспериментально неисследованных серосодержащих макроциклических соединений. Величина вклада составила $\Delta_f H^0_{(тв.)i}$=402,8 кДж/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, а также при поддержке проектной части государственного задания НИР № 1677 (ИГХТУ).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Patin R., Campos M., Torres L.A.** // Inorg. Chem. 2007. V. 46. N 22. P. 9332.

2. **Su D., Xu G., Qu S., Xue R., Zhang F** // Thermochem. Acta. 1989. 154. N 2. P. 233-245.
3. **Закиров Д.Р.** // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 6. С. 1136;
Zakirov D.R. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2003. V. 77. N 6. P. 1136 (in Russian).
4. **Тарасов Р.П.** // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 5. С. 993;
Tarasov R.P. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2009. V. 83. N 5. P. 993 (in Russian).
5. **Меленчук Т.В., Данилова Е.А., Стряпан М.Г., Исляйкин М.К.** // Журн. Общей химии. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 495-499;
Melenchuk T.V., Danolova E.A., Stryapan M.G., Islyaiykin M.K. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 2008. V. 78. N 3. P. 495-499 (in Russian).
6. **Волков А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 7-10;
Volkov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 7-10 (in Russian).
7. **Глушко В.П.** Термохимические константы веществ. Вып. III. М.: Изд-во ВИНИТИ АН СССР. 1968. С. 83;
Glushko V.P. Thermochemical constants of substances. V. III. M.: VINITI AN SSSR. 1968. P. 83 (in Russian).
8. **Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.** //ЖФХ. 1991. Т. 65. Вып. 1. С. 55-62;
Vasiliev V.P., Borodin V.A., Kopnyshev S.B. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1991. V. 65. N 1. P. 55-62 (in Russian).
9. **Копнышев С.Б.** Стандартные энтальпии сгорания и образования аминокислот и комплексонов: Дисс. … кхн. Иваново. ИГХТУ. 1989. 127 с;
Kopnyshev S.B. Standard enthalpies of combustion and formation of amino acids and complexones. Candidate dissertation on chemical science. Ivanovo. ISUCT. 1989. 127 p. (in Russian).
10. **Волков А.В.** Стандартные энтальпии сгорания и образования кислород- и азотсодержащих органических соединений: Дисс. … кхн. Иваново. ИГХТУ. 1996. 105 с;.
Volkov A.V. Standard enthalpies of combustion and formation of oxygen and nitrogen-containing organic compounds. Ivanovo. ISUCT. 1996. 105 p. (in Russian).

НИИ Макрогетероциклических соединений,
НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
Кафедра аналитической химии

УДК 541.135.3:544.623.032.52

О.М. Шабанов, С.М. Гаджиев, А.О. Магомедова

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ. 1.ЭФФЕКТ ВИНА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

(Дагестанский государственный университет)
e-mail: shabanov-osman@rambler.ru, sindbad43@mail.ru, ase1@yandex.ru, ramizz85@mail.ru

Электропроводности расплавленных электролитов возрастают с ростом напряженности электрического поля и достигают предельных значений. Предельные высоковольтные электропроводности расплавленных солей удовлетворяют соотношениям Нернста-Эйнштейна и Стокса-Эйнштейна и правилу аддитивности.

Ключевые слова: электропроводность, расплав, электролит

ВВЕДЕНИЕ

Эффект Вина в растворах электролитов связан с тем, что в условиях высокой напряженности электрического поля (НЭП) снимаются электрофоретическое и релаксационное торможения и подвижности ионов становятся такими же предельно высокими, как и в предельно разбавленных растворах. Исходная наша идея состояла в том, что в индивидуальном расплаве соли не можем изменять ее концентрацию, но можно получить зависимость электропроводности расплава от НЭП. В литературе не было сообщений об этой зависимости для расплавленных и твердых электролитов, они отсутствуют и до настоящего времени, кроме наших результатов, полученных более чем для 30 систем. Первые наши публикации датированы 1974 г. [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования зависимости электропроводности от НЭП нами разработана и собрана экспериментальная установка применительно к хорошо проводящим электролитным средам. Она включает цифровой запоминающий импульсный

осциллограф, который позволяет сохранять в памяти компьютера осциллограммы и получать значения амплитуд напряжения и тока в любой момент времени в продолжение прохождения через образец высоковольтного импульса (ВИ). Электрическая схема и методика исследования подробно описаны в [2]. Здесь кратко укажем, что высоковольтное сопротивление электролитов мы определяли по осциллограммам напряжения и тока микросекундных разрядов. На рис. 1 а в качестве примера приведены характерные осциллограммы падения напряжения на образце и тока через него в продолжение высоковольтного разряда (ВИР) в расплавленном $MgCl_2$ при отсутствии электрического пробоя и ВИР при наличии пробоя в непроводящем γ-AgI (рис. 1б).

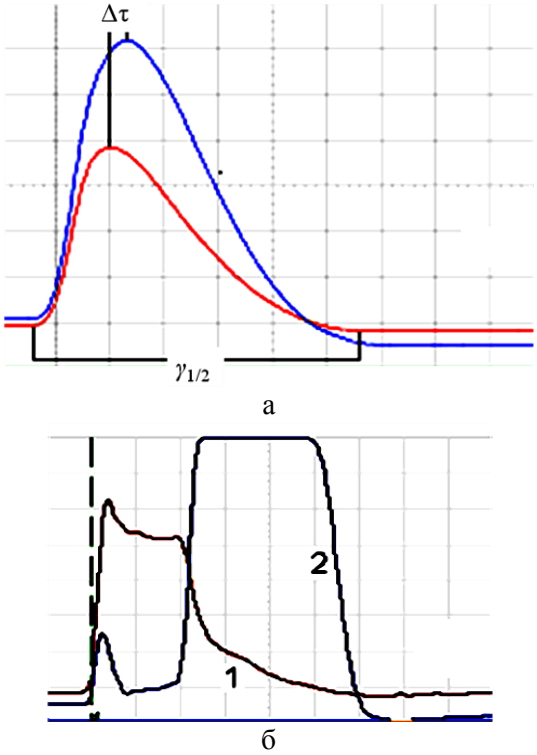


Рис. 1. а) Характерные осциллограммы напряжения (кривая 1) и тока (кривая 2) беспробойного ВИР в расплаве $MgCl_2$ при 1000 °С. Развертка – 200 нс/дел, чувствительность по напряжению – 680 В/дел, чувствительность по току – 150 А/дел; б) осциллограммы напряжения (1) и тока (2) при наличии пробоя в γ-AgI: наблюдаются срыв напряжения до нуля и скачок тока (данном случае зашкаливает)

Fig.1. a) Typical oscillograms of voltage (curve 1) and the current (curve 2) of discharge without of electric breakdown in the melt of $MgCl_2$ at 1000°C. Scan - 200 ns/div, voltage sensitivity – 680 V/div, current sensitivity - 150 A/div; б) Oscillograms of voltage (1) and current (2) at the presence of electric breakdown in γ-AgI: voltage drops to zero, and the current is increased too

При высоких НЭП отношение U/J_{max}, определяемое по осциллограммам, оказывается совпадающим с импедансом электролита в пределах ± 2,5%. Отсутствие пробойных явлений при разрядах (рис. 1) и оценка возможного восстановления металла в электролите при микросекундных импульсах позволяют утверждать, что полученные нами закономерности зависимости электропроводности от НЭП имеют место при сохранении электролитической природы проводимости расплавов в определенном диапазоне температур[3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами установлена зависимость электропроводности расплавленных галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) MX (M=Li, Na, K, Rb и Cs; X= F, Cl, Br и J) и их смесей от НЭП при различных температурах. [1-4]. В качестве примеров на рис. 2 приведены графики этой зависимости для расплавленных: LiCl и его смесей LiCl-KCl и LiCl-RbCl.

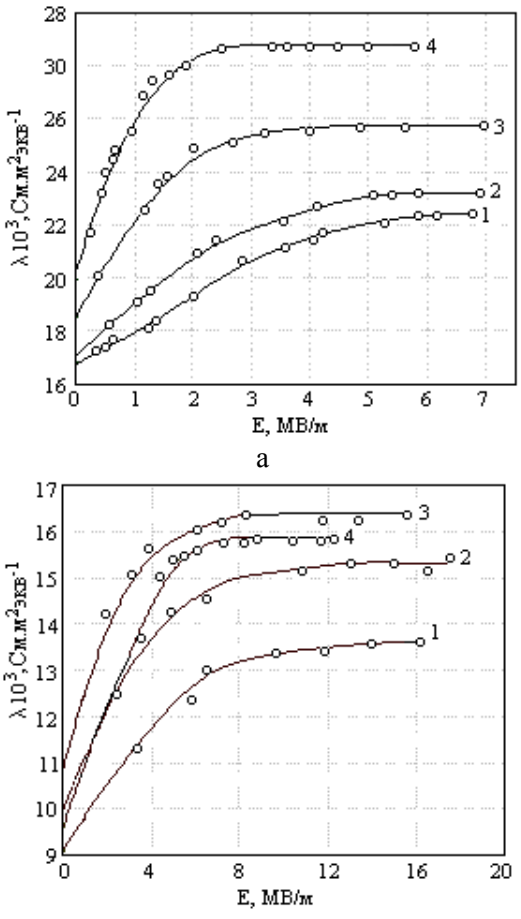


Рис. 2. Зависимость молярной электропроводности от НЭП: а - для расплавленного LiCl при 903 К (1), 933 К (2). 1008 К (3) и 1073 К (4); б - для бинарных смесей: LiCl -KCl (75 мол.%) при 908 К (1), 1003 К (2), 1073 К (3) и LiCl-RbCl (75 мол%) (4) при 1073 К

Fig. 2. Field dependence of molar conductivity: a - for molten LiCl at 903 K (1), 933 K (2), 1008 K (3) and 1073 K (4); б - for binary mixtures of LiCl –KCl (75 mol. %) at 908 K (1), 1003 K (2), 1073 K (3) and LiCl-RbCl (75 mol%) (4) at 1073 K

Как видно из рис. 2, электропроводности расплавов возрастают с увеличением НЭП, достигают предельных значений в полях порядка кВ/м. Аналогичные результаты получены для всех остальных изученных нами расплавленных ГЩМ и их смесей. Предельные молярные электропроводности индивидуальных ГЩМ хорошо описываются экспоненциальной зависимостью от температуры:

$$\lambda^0 = A \cdot \exp[-B/T] \pm \Delta\lambda^0 \qquad (1)$$

В табл. 1 в качестве примеров приведены константы уравнения (1) для расплавленных хлоридов щелочных металлов наряду с другими характеристиками.

Таблица 1

Константы уравнения 1, низковольтные, предельные высоковольтные электропроводности и λ_D расплавленных хлоридов щелочных металлов

Table 1. **Constants of equation 1, low-voltage, high-voltage limiting conductivities and λ_D of molten alkali metal chlorides**

Соль	$A \cdot 10^3$, $Ом^{-1}моль^{-1}$	B, K	$\lambda(0)$	λ^0	λ_D	$\Delta\lambda/\lambda(0)$,%	$\lambda(0)/\lambda^0$
			$10^{-3}Ом^{-1}\cdot моль^{-1}$				
LiCl	104,98	1404,0	22,40 (1100K)	29,30 (1100K)	27,20 (1100K)	30,80	0,76
NaCl	21,3631	2750,2	14,50 (1103K)	17,52 (1103K)	16,78 (1100K)	20,83	0,83
KCl	129,623	2508,6	11,03 (1073)	12,50 (1073K)	13,98 (1073K)	13,32	0,88
RbCl	68,77	1878,6	11,03 (1108K)	12,71 (1108K)	12,90 (1108K)	15,23	0,87
CsCl	121,02	2509,8	10,12 (1100K)	11.71 (1100K)	13,30 (1100K)	15,7	0,86

Как видно из данных табл. 1, в ряду хлоридов ЩМ относительные изменения электропроводности, $\Delta\lambda/\lambda(0)$,%, при достижении предельных значений уменьшаются от LiCl к CsCl. В этом ряду возрастает степень диссоциации соли, оцениваемая как отношение $\lambda(0)/\lambda^0$. Такие же результаты получены и для других ГЩМ.

В литературе имеются многочисленные данные, показывающие, что для расплавленных ГЩМ электропроводности, рассчитанные по соотношению Нернста-Эйнштейна с использованием коэффициентов самодиффузии ионов

$$\lambda_D = (F^2/RT)\sum z_i D_i, \qquad (2)$$

всегда оказываются выше, чем непосредственно измеряемые электропроводности. Предельные же молярные электропроводности λ^0 расплавленных солей вполне удовлетворительно коррелируют с λ_D, вычисляемыми по уравнению (2). В табл.1 эти значения в качестве примеров приведены для расплавленных хлоридов ЩМ при некоторых температурах.

В расплавленных солях не выполняется закон Кольрауша. Если проверить произведения предельных электропроводностей на вязкости расплавов, $\lambda^0\cdot\eta$, при различных температурах, то можно убедиться, что в пределах $T_{пл}$+100 К эти произведения $\lambda^0\cdot\eta$ для ионов, следовательно, и $\lambda^0\cdot\eta$ для соли мало изменяются, оставаясь практически постоянными:

$$\lambda^0\cdot\eta = (\lambda^0_+ + \lambda^0_-)\eta = const \qquad (3)$$

Величины $\lambda^0\eta$ обнаруживают удовлетворительное постоянство не только для данной соли при изменении температуры, но и при переходе от соли к соли. Если усреднить $\lambda^0\eta$ для данной соли, а затем $\lambda^0_+\eta$ и $\lambda^0_-\eta$, то получаем ионные характеристические значения $\lambda^0_i\cdot\eta$, пригодные для совокупности расплавленных ГЩМ. Из них легко рассчитать абсолютные приведенные подвижности ионов $u^0_i\cdot\eta=\lambda^0_i\cdot\eta/F$:

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	I^-
$\lambda^0\cdot\eta,\cdot 10^{-5}$ Н·с/(Ом·моль)	1,66	1,13	0,83	0,73	0,65	0,60	0,56	0,51
$u^0_i\cdot\eta$, 10^{-10}Н/В	1,72	1,17	0,86	0,76	0,67	0,62	0,58	0,53

Низковольтные электропроводности расплавленных солей не подчиняются закону Стокса:

$$\lambda^0_i = \frac{|z_i|e^2 N_A}{6\pi\eta r_i} = \frac{|z_i|F^2}{6\pi N_A \eta r_i} \qquad (4)$$

Выражая λ^0 в $м^2$/Ом·моль и η в Па·с, равенство (4) для 1:1 – валентного электролита можно переписать как

$$\lambda^0\eta = (\lambda^0_+ + \lambda^0_-)\eta = 0{,}82\cdot 10^{-5}(1/r_+ + 1/r_-) \qquad (5)$$

Из вывода о выполнении правила Вальдена-Писаржевского вытекает, что предельные мольные электропроводности расплавленных ГЩМ следуют закону Стокса. В этом можно убедиться, если построить график зависимости $\lambda^0_i\cdot\eta$ от $1/r_i$. Для расплавленных ГЩМ эта зависимость оказывается прямой, проходящей через начало координат с тангенсом угла наклона, превосходящим

ожидаемый из (5) в 1,34 раза [3]. Другими словами, произведение $\lambda^0_i \cdot \eta \cdot r_i$ (Н·м·с·10^{-15}/Ом·моль) есть величина, постоянная для всех ионов в расплавленных ГЩМ:

ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	J^-
$\lambda^0_i \cdot \eta \cdot r_i$	1,13	1,11	1,10	1,09	1,07	1,09	1,11	1,12

Среднее значение $\lambda^0_i \cdot \eta \cdot r_i$ равно $1{,}1 \cdot 10^{-15}$ Н·м·с/Ом·моль с максимальным отклонением ±2,17 %. Таким образом, произведение $\lambda^0_i \cdot \eta \cdot r_i$ постоянно для всех ионов в расплавах галогенидов ЩМ, и для них выполняется закон Стокса в виде

$$\lambda^0_i = 1{,}1 \cdot 10^{-5} / \eta \cdot r_i = F^2 / 4{,}48\pi \cdot N_A \eta \cdot r_i \qquad (6)$$

Выполнение закона Стокса и соотношения Нернста-Эйнштейна для предельных электропроводностей ионов [3] обусловливает применимость и соотношения Стокса-Эйнштейна в виде

$$D_I = 1{,}34 \cdot kT/6\pi\eta r_i = kT/4{,}48\pi\eta r_i \qquad (7)$$

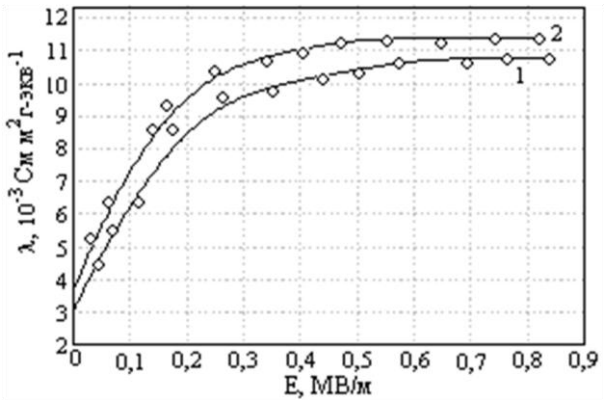
Отметим, что для диффузии частиц с размерами, сравнимыми с размерами частиц окружающей среды, в литературе предлагалось [5] заменить в уравнении Стокса-Эйнштейна коэффициент 6π на 4π.

Нами исследована зависимость электропроводности расплавленных хлоридов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и их смесей с хлоридом калия [4,6-8] от НЭП. На рис. 3 эта зависимость в качестве примера приведена для расплавов хлорида магния и его смесей с хлоридом калия.

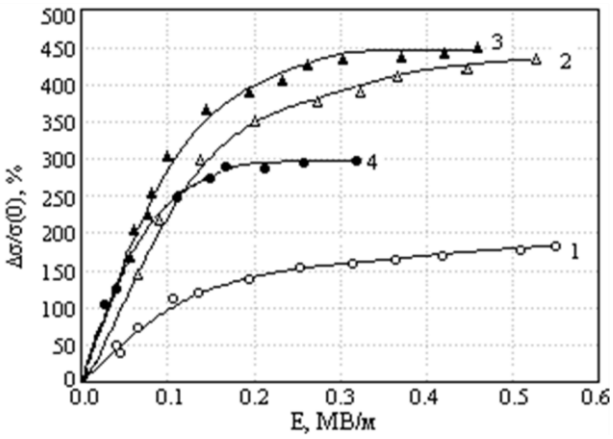
Электропроводности всех расплавов возрастают с увеличением НЭП и достигают предельных значений. Предельные высоковольтные электропроводности превосходят исходные электропроводности $MgCl_2$на 265% (1000 К), $CaCl_2$ на 38% (1073 К), $SrCl_2$, на 28% (1168 К), $BaCl_2$ на 22,% (1250 К). Степень диссоциации этих солей, определяемая как $\lambda(0)/\lambda^0$, составляет 0,28; 0,73; 0,78 и 0,8 соответственно. Значение $\Delta\lambda/\lambda(0)$ для $MgCl_2$ значительно превышает значения этой величины для остальных дихлоридов (табл. 2). Эта закономерность качественно согласуется с выводами, следующими из анализа нейтронографических данных [9,10], согласно которым расплав $MgCl_2$ сильно ассоциирован.

Изотермы низковольтной электропроводности бинарных смесей ГЩЗМ с KCl проявляют отрицательные отклонения. Изотермы же предельной электропроводности системы $MgCl_2$ – KCl проявляют положительные отклонения от аддитивности и наибольшие – при 40-60 мол. % $MgCl_2$. Изотермы же предельных электропроводностей всех остальных изученных бинарных смесей практически следуют правилу аддитивности.

В табл. 2 приведены также коэффициенты самодиффузии ионов в 10^{-9} м^2/сек и эквивалентные электропроводности солей λ в 10^{-3} Ом$^{-1}$·м^2/г-экв. Видно, что соотношение Нернста-Эйнштейна (уравнение 2) для предельных электропроводностей расплавленных хлоридов ЩЗМ выполняется вполне удовлетворительно.



а



б

Рис. 3.а) Зависимость от НЭП эквивалентной электропроводности расплавленного $MgCl_2$ при 1000 К (1) и 1040 К (2), б) Зависимость $\Delta\lambda/\lambda(0)$ смесей $MgCl_2$ – KCl при содержании $MgCl_2$ 0,2 мол. доля (1); 0,4 (2); 0,6 (3) и 0,8 (4); $T=T_{ликвид.}+$ + 90 К

Fig. 3. a) Equivalent conductivity field dependence of molten $MgCl_2$ at 1000K (1) and 1040 K (2); b) $\Delta\lambda/\lambda(0)$ field dependence for mixtures of $MgCl_2$–KCl with content of $MgCl_2$ of 0.2 mol% (1), 0.4 (2), 0.6 (3) and 0.8 (4); $T=T_{liquid.}+$ 90 K

Таблица 2

Выполнимость соотношения (2) для расплавленных MCl_2

***Table 2*. The feasibility of Nernst-Einstein relation for molten MCl_2**

Соль	T, K	$D_+,10^{-9}$	$D_-,10^{-9}$	$\lambda(0),10^{-3}$	$\lambda^0,10^{-3}$	$\lambda_D,10^{-3}$	$\Delta\lambda/\lambda$
$MgCl_2$	1000	6,00	0,40	2,95	10,78	13,9	265.0
	1040			3,20	11,3		253,0
$CaCl_2$	1073	2,14	2,98	5,70	7,80	7,69	38,0
	1138	2,52	3,77	6,52	9,1	8,66	39,6
$SrCl_2$	1168	2,06	3,90	6,06	7,76	7,74	28,0
	1200	2,20	4,30	6,46	8,43	8,12	30,5
$BaCl_2$	1250	1,74	4,40	6,89	8,41	7,06	22,1
	1280	1,89	4,81	7,27	8,91	7,51	22,6

ВЫВОДЫ

Во всех изученных нами расплавленных электролитах наблюдается эффект Вина. Он слабо выражен в расплавленных галогенидах ЩМ, которые слабо структурированы. Наблюдаемые для них закономерности можно понять, исходя из модели их строения [11]. Эффект поля в индивидуальных ГЩМ составляет 10-30%, а в их смесях он доходит до 85%. В смесях галогенидов ЩМ, содержащих соли лития наблюдаются не только признаки структурирования, но и признаки промежуточного порядка [12,13]. Поэтому в них наблюдаются более выраженные эффекты поля.

Расплавленные ГЩЗМ проявляют признаки структурированности и наличия относительно долгоживущих комплексных ионов. Например, в случае расплавленного $MgCl_2$ проявляется разрешенный пик в поляризованном спектре [14]. Дифракционные и спектроскопические исследования приводят к выводу о наличии в расплавах промежуточного порядка [15, 16]. В смесях хлоридов ЩЗМ с галогенидами ЩМ комплексные ионы становятся более стабильными, с большими содержанием и временами жизни [17]. Наличие относительно долгоживущих комплексных ионов обусловливает омические и фарадеевские потери при электролизе расплавленных солей [18]. До наших результатов в литературе не пользовались понятием предельных электропроводностей расплавленных электролитов, не было их значений. Наблюдаемый эффект возрастания электропроводности расплавленных солей с ростом НЭП, очевидно, обусловливается стимулированной диссоциацией комплексных структурных единиц, на которую приходятся более 80% (второй эффект Вина), а на снятие релаксационного торможения приходится лишь 20%. Все наблюдаемые закономерности подтверждают положения автокомплексного строения расплавленных галогенидов ЩМ и ЩЗМ. Эффект поля в расплавах хлоридов ЩЗМ выше, чем в расплавах солей ЩМ, а в их смесях он доходит до 280%. Эффекты поля отражают степени структурированности расплавленных солей и обеспечивают новое проникновение в их природу.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: «МО РФ» Е 00-5.0-222, 2000-2002 гг., Е 02-5.0-1, 2003-2004 гг.; «Университеты России» № УР. 05.01.045, 2002-2004 гг.; РФФИ № 04-03-32416-а, 2004-2006 гг., № 06-03-96611 р_юг_а, 2006-2008 гг., № 14-08-00033-а, 2004-2016 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шабанов О.М., Гаджиев С.М., Тагиров С.М**. // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 12. С. 1028 – 1032;
Shabanov O.M., Gadzhiev S.M., Tagirov C.M // Elektrokhimiya. 1973. V. 9. N 12. P. 1028 – 1032 (in Russian**).**
2. **Эфендиев А.З., Шабанов О.М., Гаджиев С.М., Тагиров С.М.** // ЖТФ. 1974. V. 44. № 6. Р. 1306-1311;
Efendiev A.S., Shabanov O.M., Gadzhiev S.M., Tagirov S.M. // Zhurn.Tekhn. Fiz. 1974. V. 44. N 6. P.1306-1311 (in Russian).
3. **Шабанов О.М.** // Расплавы. 1987. № 5. С. 66-75;
Shabanov O.M. // Rasplavy. 1987. N 5. P. 66-75 (in Russian).
4. **Гаджиев С.М., Шабанов О.М.** // Расплавы. 2003. № 5. С. 22-28;
Gadzhiev S.M., Shabanov O.M. // Rasplavy. 2003. N 5. P. 22-28 (in Russian).
5. **Сандхейм Б., Бландер М.** Строение расплавленных солей. Пер. с англ. / Под ред. Е.А. Укше. М.: ИЛ. 1966. 432 с.;
Sandheiym B., Blander M. Structure of molten salts. Ed.. E.A..Ukshe. M.: IL. 1966. 432 p. (in Russian).
6. **Шабанов Ш.О., Гаджиев С.М., Искакова А.А.** // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 2. С. 235-239;
Shabanov O.M., Gadzhiev S.M., Iskakova A.A. // Elektrokhimiya. 2011. V. 47. N 2. P.235 – 239 (in Russian).
7. **Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Магомедова А.О., Джамалова С.А.** // Электрохимия. 2003. V. 39. № 4. P. 425-430;
Gadzhiev S.M., Shabanov O.M., Magomedova A.O., Dzhamalova S.A. // Elektrokhimiya. 2003. V. 39. N 4. P. 425-430 (in Russian).
8. **Enderby J.E.** // In Molten Salts Chemistry. Ed by Mamontov G. and Marasi R. 1987. P. 1-15.
9. **Pusztai L., McGreevy R.L**. // J. Phys. Condens. Matter. 2001. V. 13. N 33. P. 7213-7222.
10. **Смирнов М.В., Шабанов О.М., Хайменов А.П.** // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 11. С. 1240-1248;
Smirnov M.V., Shabanov O.M., Khaiymenov A.P. // Elektrokhimiya. 1966. V. 2. N 11. P. 1240-1248 (in Russian).
11. **Wilson W, Madden P.A.** // J. Phys.: C. 1993. V. 5. N 37. P. 6833-6844.
12. **Salanne M ., Simon C., Turq P., Madden P.A.** // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. N 33. P. 332101-333100.
13. **Huang G.H., Brooker M. H.** // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 43. N 1. P.180-182.
14. **Sharma D.K., Wilson W**. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. N 6. P. 060201-05.
15. **Wilson W., Sharma D.K.** // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. N 21. P. 214507.
16. **Brooker M.H., Huang C.-H**. // Can. J. Chem. 1980. V. 58. N 12. P. 68-179.
17. **Yoon J.H., Flint, Kipouros G.J., Sadowy D.R.** // J. Light Metals. 2001. V. 1. N 2. P. 111-117.

УДК 541.135:537.52:241.128.7

О.М. Шабанов, С.И. Сулейманов, Л.А. Казиева, А.О. Магомедова

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ. 2. АКТИВАЦИЯ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

(Дагестанский государственный университет)
e-mail: shabanov-osman@rambler.ru; sagim.i@ya.ru; leilaleilaleila@mail.ru; ase1@yandex.ru

Под действием высоковольтных микросекундных импульсов расплавленные электролиты переходят в неравновесное состояние с интенсификацией электрохимических свойств и элиминацией пиков рассеяния света. Наблюдается продолжительная релаксация неравновесных расплавов с восстановлением их характерных электрохимических свойств и спектров комбинационного рассеяния

Ключевые слова: расплавленные электролиты, высоковольтные импульсы, активация, релаксация

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные солевые электролиты применяют для получения большинства элементов периодической системы, в технологиях химической и ядерной энергетики и др. Их физико-химические свойства в равновесном состоянии во многом обусловливаются их структурой и содержанием различных структурных единиц. Авторы [1] показали, что спектры КРС галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) не проявляют явных пиков, в то же время в их смесях, содержащих соли лития, проявляются признаки существования промежуточного порядка [2].

Спектры КРС расплавов хлоридов ЩЗМ $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ [3,4] имеют одинаковый общий вид со спектрами расплавов ГЩМ. Дифракционные и спектроскопические исследования приводят к выводу о том, что в индивидуальных расплавах $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ существуют долгоживущие комплексные ионы и для этих расплавов характерно наличие признаков промежуточного порядка [5-7]. В смесях хлоридов поливалентных металлов с галогенидами ЩМ комплексные ионы становятся более стабильными и присутствуют в более высоких концентрациях [8,9]. Наличие относительно долгоживущих комплексных ионов обусловливает омические и фарадеевские потери при электролизе расплавленных солей [10]. Стимулированная диссоциация комплексных ионов может проявиться в изменении электропроводности и спектров расплавов и послужить способом интенсификации электрохимических процессов. Одним из способов достижения этого является воздействие на расплавленные системы кратковременными электрическими импульсами высокой энергии с переводом электролитов в неравновесное состояние. Ниже будут кратко приведены впервые полученные нами закономерности активации расплавленных солей и динамики их релаксации в неравновесном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для наблюдения проявлений активации расплавленных электролитов необходимо получать значения измеряемых величин для расплавов в равновесном состоянии, а затем получать их значения после ожидаемого перевода систем в неравновесное состояние. Активации расплавов мы добивались воздействием на них высоковольтными импульсами (ВИ), влияние которых оценивали по изменению электрохимических свойств и спектров КРС. Силу тока и напряжение электролиза контролировали обычным методом построения U-I кривых. Электропроводность расплавленного электролита измеряли мостом переменного тока Р5083 до и после воздействия ВИ. Мы разработали методику и собрали установку этих импульсных измерений, они подробно описаны в [11,12]. Подключение моста переменного тока после завершения ВИР показывает возрастание электропроводности, т. е. активацию расплава. Отсутствие на осциллограммах ВИР признаков электрического пробоя и анализ возможных других причин изменения электропроводности [13] подтверждают вывод о том, что наблюдаемые нами изменения свойств электролитов после воздействия ВИ имеют место при сохранении их электролитической природы проводимости и температуры электролита.

Спектры комбинационного рассеяния мы регистрировали на автоматизированном спектрометре ДФС-24. Вначале мы снимали спектры КРС равновесных солей в твердом и расплавленном состоянии и получали воспроизведение известных в литературе спектров; затем действовали на расплавы ВИ и снова регистрировали рассеянное излучение после завершения импульса и в продолжение релаксации активированных электролитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциалы разложения расплавленных хлоридов. При переходе расплавов в неравновес-

ное состояние определенным образом могут измениться потенциалы разложения хлоридов металлов и вольтамперные параметры их электролиза. Для установления значений электрохимических потенциалов металлов в неравновесных расплавах нами измерялась ЭДС электрохимических цепей

Ag,M|MCl – NaCl – KCl⁝NaCl – KCl – AgCl|Ag,

в которых электролиты содержались по 10 мол.% AgCl и MCl_n (M = Ag, Mg, Al, Zn). ЭДС элементов сначала измерялась в равновесных условиях и затем – после воздействия импульсами на расплав в одном из полуэлементов. Наблюдаемое изменение ЭДС элемента, очевидно, равно изменению потенциала металла в электролите, переведенном в неравновесное состояние. В наших экспериментах равновесная ЭДС серебряно-свинцового элемента при 943 К составила 320 мВ. После активации серебряного электролита AgCl-NaCl-KCl серией ВИ с амплитудой напряжения 7 кВ ЭДС элемента уменьшилась до 274 мВ. Следовательно, потенциал серебряного электрода стал положительней на 14,4%. Равновесная ЭДС серебряно-магниевого элемента при 1086 К составила 1932 мВ. После активации магниевого электролита $MgCl_2$-NaCl-KCl серией ВИ с амплитудой напряжения 8 кВ ЭДС элемента стала равной 1630 мВ. Как видно, ЭДС элементов уменьшается примерно на 15%.

Полученные результаты позволяют ожидать, что напряжения разложения хлоридов металлов в неравновесном состоянии будут меньше, чем в равновесном состоянии. Для получения экспериментальных данных в неравновесном состоянии мы исследовали вольтамперную (U-I) зависимость электролиза хлоридных электролитов магния и алюминия [14]. Определенное из этой зависимости значение потенциала разложения $MgCl_2$ в невозмущенном расплаве, в хорошем согласии с литературными данными, получилось равным 2,73 В. После воздействия на расплавленный электролит 10 импульсами с амплитудой напряжения 6 кВ сила тока электролиза возросла в 1,8 раз при сохранении исходного напряжения. Для напряжения разложения $MgCl_2$ в неравновесном расплаве получилось значение 2,3 В, что заметно меньше установленного в эксперименте исходного значения 2,73 В и меньше стандартного напряжения разложения индивидуального расплава $MgCl_2$ 2,6 В вследствие уменьшения потенциала магния, как указано выше, при уменьшении ЭДС серебряно-магниевого элемента. Для магниевого электролита установлена зависимость относительного изменения силы тока электролиза от количества активирующих импульсов (n) с амплитудой напряжения 5 кВ при фиксированном напряжении 3,0 В:

n	5	10	15	20	30
$\Delta I/I_0$, %	7	11	15	18	23

Видно, что с увеличением количества активирующих импульсов степень интенсификации силы тока электролиза возрастает на 20% и более.

Аналогичный анализ проведен для хлоридного электролита алюминия $AlCl_3$(1,2)-NaCl(24,6)-KCl (74,2 мол%) при 1063 К. Для потенциала разложения хлорида алюминия в невозмущенном электролите получилось значение 2,06 В; в неравновесном расплаве он оказался меньше 1,6 В.

Электродные потенциалы Ag, Mg, Zn, Al в их активированных хлоридных расплавах становятся на 12-18 % положительнее, чем их равновесные потенциалы в расплавах тех же составов.

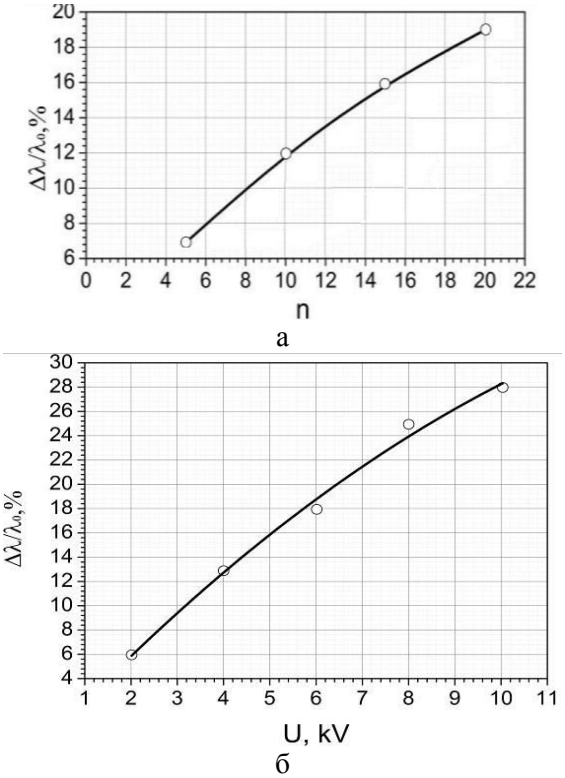


Рис. 1. Зависимость $\Delta\chi/\chi(0)$ расплава $MgCl_2$ (0,2) - KCl от: а - количества импульсов с амплитудой 8.5 кВ, б - амплитуды напряжения одиночного импульса; T= 983 K

Fig. 1. The dependence of the melt of $MgCl_2$ (0, 2) - KCl $\Delta\chi/\chi(0)$ on: a - number of activating pulses with voltage amplitude of 8.5 kV, б - voltage amplitude of single pulse; T=983 K

Активация расплавов систем MCl_2-KCl. При активации индивидуальных расплавленных солей $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ $BaCl_2$ [12,15] и $ZnCl_2$ [16] одним импульсом с амплитудой напряжения 5 кВ и при температурах около $T_{пл}$+50° их электропроводность возрастает на 24; 17; 15; 13 и 10%, соответственно. За степень активации принимается относительное изменение электропроводности

$$\Delta\chi/\chi(0) = [\chi-\chi(0)]/\chi(0)],$$

где $\chi(0)$ – исходная электропроводность. На рис. 1 приведена зависимость степени активации элек-

тропроводности расплава $MgCl_2$-KCl от количества и амплитуды напряжения активирующих импульсов. Степень активации возрастает с увеличением количества импульсов (рис. 1а) и амплитуды напряжения активирующих импульсов (рис. 1б), проявляя в обоих случаях тенденцию к насыщению. Аналогичные результаты получены и для других расплавов. В системе $MgCl_2$-KCl эти зависимости мы изучили для смесей с содержанием компонентов 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 молей долей [17].

Степень активации бинарных смесей значительно превышает эту величину для индивидуальных компонентов. В бинарных смесях MCl_2-KCl этот эффект активации доходит до 45-50% (рис.1а). Степень активации бинарных смесей выражена значительно меньше, чем эффект Вина в них (250%) [17]. Подобные результаты получены и для других расплавленных бинарных смесей.

Релаксация неравновесных электролитов. Приведенные выше значения степени активации $\Delta\chi/\chi(0)$ относятся к моменту t=0 после завершения ВИ и подключения обычных измерительных приборов. После этого возросшие электропроводность и сила тока электролиза неравновесного расплава снижаются и стремятся к исходным значениям, характерным для невозмущенных систем, в продолжение десятка минут и более. На основе временных рядов мы установили особенности динамики релаксации неравновесных расплавов. Кривые релаксации могут иметь вид монотонного уменьшения избыточной проводимости или колебательный характер. Мы нашли, что характер кривой релаксации для данного расплава зависит от амплитуды и количества активирующих импульсов [17]. Приведем некоторые примеры колебательной релаксации неравновесных расплавов системы $MgCl_2$-KCl. На рис. 2 приведены кривые релаксации неравновесного расплава $MgCl_2$ (0.2)-KCl после активации одиночными импульсами с различными амплитудами напряжения.

Здесь относительное изменение электропроводности расплава и ее изменение во времени определяется как

$$\Delta\chi/\chi(0) = [\chi(t)-\chi(0)]/\chi(0),$$

где $\chi(t)$ – электропроводность расплава в момент времени t после завершения импульса.

Как видно из рис. 2, при низких амплитудах напряжения на кривых релаксации четко проявляются ступени между падениями и скачками. Также видно, что с ростом амплитуды напряжения импульса ступенчатый характер кривых сглаживается, площадки ступеней становятся все менее продолжительными и постепенно превращаются в максимумы и минимумы.

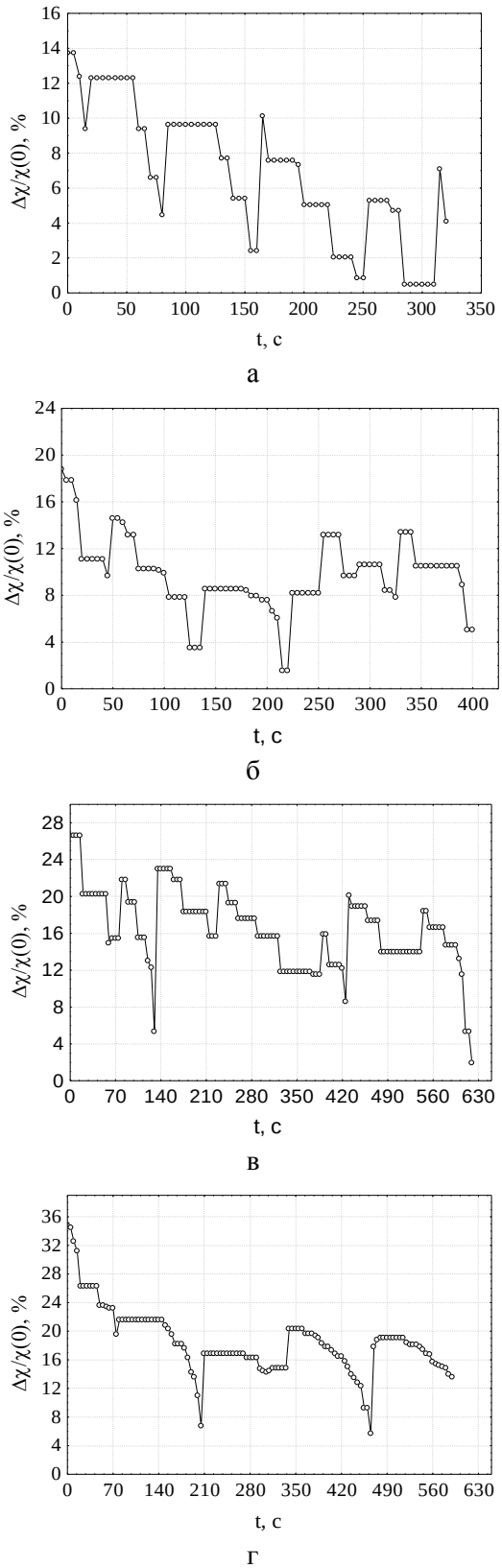
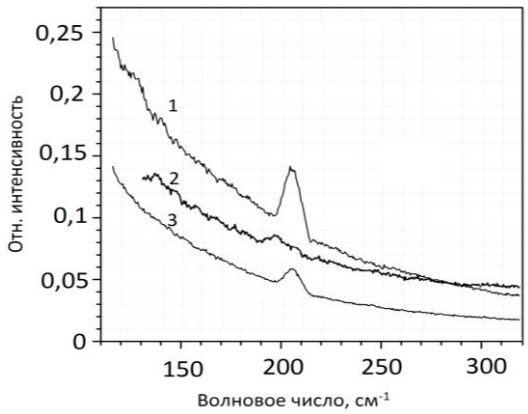


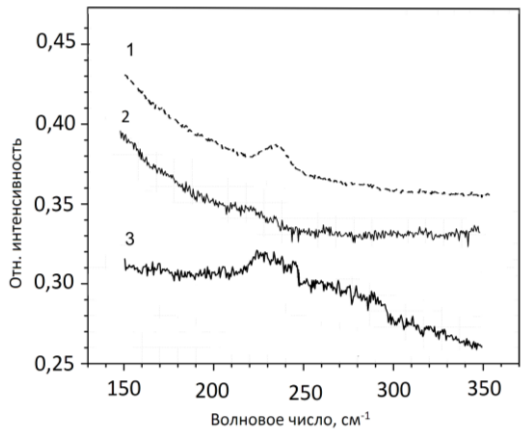
Рис. 2. Кривые релаксации расплавленной смеси $MgCl_2$(0,2) – KCl, активированной одним импульсом с амплитудой напряжения: а - 2,2 кВ, б - 3.5 кВ, в - 7,0 кВ, г -10,0 кВ; T= 983 K
Fig. 2. The relaxation curves of molten mixture of $MgCl_2$(0,2) – KCl activated by one pulse with voltage amplitude: а - 2.2 кV, б - 3.5 кВ, в - 7,0 кВ, г -10,0 кV; T= 983 K

Степень активации расплавов и характер динамики их релаксации зависят также от количества активирующих импульсов в серии при данной амплитуде напряжения. Здесь кривые релаксации качественно такие же, как в зависимости от амплитуды напряжения на рис. 2.

Активация наблюдается и в случае расплавов $ZnCl_2$ и $KAlCl_4$. Степень их активации достигает 20%, продолжительность релаксации доходит до 10 минут и при этом они возрастают с увеличением амплитуды напряжения и количества активирующих импульсов.



а



б

Рис. 3. а) КРС спектр равновесного расплавленного $MgCl_2$ (1) и этого расплава после воздействия 3 импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ при 973 К (2). Кривая 3 представляет спектр КРС неравновесного расплава через 10 мин после активации; б) Спектр КРС равновесного расплава $ZnCl_2$ (1) и расплава после воздействия 5 импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ (2). Кривая 3 представляет спектр неравновесного расплава в процессе релаксации через 10 мин после активации; Т = 623 К

Fig. 3. a) Raman spectra of equilibrium molten $MgCl_2$ (1) and of this melt subjected to 3 pulses with voltage amplitude of 8 kV (2) at 973 K. The curve 3 represents the Raman spectrum of the non-equilibrium melt after 10 min of activation б) Raman spectra of the equilibrium molten $ZnCl_2$ (1) and this melt subjected to action of 5 pulses with voltage amplitude of 8 kV (2). The curve 3 represents the spectrum of the non-equilibrium melt in a relaxation process after 10 min of activation; T = 623 K

Спектроскопические проявления активации и релаксации расплавов $MgCl_2$ и $ZnCl_2$. Ниже приведены спектры КРС расплавленных $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ в равновесном и неравновесном состояниях (рис. 3). В полном соответствии с литературными данными [18,19] спектр КРС равновесного расплава $MgCl_2$ содержит четкий пик при 205 $см^{-1}$ (рис. 3а, кр. 1). После воздействия на расплав тремя импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ характерный пик при 205 $см^{-1}$ почти исчезает, проявляя слабый пик, смещенный в сторону меньшей частоты (рис. 3а, кр. 2). В продолжение релаксации характерный пик 205 $см^{-1}$ восстанавливается (рис. 3а, кр. 3).

На рис. 3б приведен спектр КРС равновесной расплавленной соли $ZnCl_2$ (кр. 1) с пиком при 230-235$см^{-1}$, что совпадает с литературными данными [6]. После воздействия на расплав пятью импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ характерный его пик практически полностью исчезает (рис. 3б, кр. 2). На кривой 3, в процессе релаксации появляется пик в характерной области частот. Как видно из этих рисунков, в процессе релаксации расплавы стремятся к равновесному состоянию с восстановлением характерных пиков и их частот в течение 10 мин и более.

ВЫВОДЫ

Рассматриваемые расплавы в равновесном состоянии характеризуются определенным равновесным распределением многообразия структурных единиц. Например, в расплавленном $MgCl_2$ и в его смесях с хлоридами ЩМ могут находиться дискретные комплексные ионы $Mg_2Cl_4^{2-}$, $MgCl_3^-$, двуядерные комплексные ионы $Mg_2Cl_7^{3-}$ и др. [6-8].

Если исследование зависимости электропроводности этих систем от НЭП (эффект Вина) [17, 20] имеет преимущественно фундаментальное значение, то изучение явления активации электролитов и их продолжительной релаксации в неравновесном состоянии может не только обеспечить новое проникновение в понимание их структуры и физико-химических свойств, но и послужить совершенствованию и интенсификации технологических процессов.

Все приведенные выше экспериментальные результаты можно объяснить на основе стимулированной диссоциации комплексных ионов и кластеров на более простые и подвижные ионы и в пределе – на элементарные ионы. Этот переход расплавленных систем в неравновесное состояние приводит к повышению их электропроводности, интенсификации электролиза и элиминации характерных пиков КРС. Наблюдаемые закономерности является убедительным экспериментальным

подтверждением вынужденной диссоциации комплексных структурных единиц с переходом этих систем в неравновесное или сильнонеравновесное состояние.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках грантов: “МО РФ” Е 02-5.0-1, 2003-2004 гг., № УР.05.01.045, 2002-2003 гг., РФФИ: № 09-08-00141-а, 2009–2011гг; №11-08-00316-а, 2011-2013.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Raptis C. and Mitchell E.W.J.** // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. V. 20. N 28. P.4513-4528.
2. **Salanne M., Simon C., Turq P., Madden P.A** // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. N 33. P. 332101-106.
3. **McGreevy R.L.** //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987. V. 83. N 10. P. 1875-1889.
4. **Bunten R.A.J., McGreevy R.L, Mitchell E.W., Raptis C.** // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17. N 26. P. 4705-4724.
5. **Sharma B.K., Wilson M.** // Phys. Rev B. 2006. V. 73. N 6. P. 060201-205.
6. **Pusztai L., McGreevy R.L**. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. N 33. P. 7213-7222.
7. **Dai S., Begun G.M., Young J.P., Mamantov G.** // J. Raman Spectroscopy. 1995. V. 26. N 10. P. 929–932.
8. **Brooker M.H., Huang C.-H.** // Can. J. Chem. 1980. V. 58. N 12. P. 168-179.
9. **Sakai K., Nakamura T., Umesaki N., Iwamoto N.** // Phys. and Chem. Liqu. 1984. V. 14. N 1. P. 67-78.
10. **Yoon S.-Y., Flint J.H., Kipouros G.J., Sadowy D.R.** // J. Light Metals. 2001. V. 1. N 2. P.111-117.
11. **Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Магомедова А.О.** // Расплавы. 2003. № 5. С. 42-48;
Gadzhiev S.M.,. Shabanov O.M, Magomedova A.O. // Rasplavy. 2003. N 5. P. 42-48 (in Russian).
12. **Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Магомедоа А.О., Джамалова С.А.** // Электрохимия. 2003. V. 39. № 4. P. 425-430;
Gadzhiev S.M., Shabanov O.M., Magomedova A.O., Dzhamalova S.A. // Elektrokhimiya. 2003. V. 39. N 4. P. 425-430 (in Russian).
13. **Шабанов О.М. Гаджиев С.М.** // Расплавы. 1990. № 2. С. 49-56;
Shabanov O.M., Gadzhiev S.M. //Rasplavy. 1990. N 2. P. 49-56 (in Russian).
14. **Шабанов О.М, Исмаилова Ф.О., Максумова Д.Г., Гаджиев С.М., Магомедова А.О.** // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 42. С.1095-1098;
Shabanov O.M., Ismailova F.O., Maksumova D.G., Gadzhiev S.M., Magomedova A.O. // Elektrokhimiya. 2006. V. 42. N 42. P. 1095-1098 (in Russian).
15. **Shabanov O.M., Gadzhiev S.M., Magomedova A.O., Dzhamalova S.A.** // Chem. Phys. Letter. 2003. V. 380. N 3-4. P. 352 – 358.
16. **Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Искакова А.А, Бабаева М.М, Гаджиев С.М.** // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 2. С. 245-249;
Shabanov O.M., Kachaev R.T., Iskakova A.A., Babaeva M. M., Gadzhiev S.M. // Elektrokhimiya. 2009. V. 45. N 2. P. 245-249 (in Russian).
17. **Шабанов О.М., Искакова А.А., Качаев Р.Т.** // Расплавы. 2011. № 2. С. 249-257;
Shabanov O.M., Iskakova A.A., Kachaev R.T. // Rasplavy. 2011. N 2. P. 249-257 (in Russian).
18. **Capwell R.J.** // Chem. Phys. Letters. 1972. V. 12. N 3. P. 443-446.
19. **Huang G.H., Brooker H.** // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 43. N 1. P. 180-182.
20. **Шабанов О. М.** // Расплавы. 1987. № 5. С. 66-75;
Shabanov O.M. // Rasplavy. 1987. N 5. P. 66-75 (in Russian).

УДК 543.05

В.В. Опенько, Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Коншин

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) И Zn(II) НА СИЛИКАГЕЛЕ С КОВАЛЕНТНО-ИММОБИЛИЗОВАННЫМ 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

(Кубанский государственный университет)
e-mail: jfox@list.ru

Получен сорбционный материал на основе силикагеля с ковалентно-иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Определены зависимости сорбционной емкости от равновесной концентрации Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) в растворе. Рассчитаны значения максимальной сорбционной емкости мономолекулярного слоя и константы равновесия для всех исследуемых металлов. Оценена возможность использования полученного сорбента для концентрирования Zn(II) из растворов с последующим рентгенофлуоресцентным определением его в концентрате.

Ключевые слова: силикагель, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, сорбция, концентрирование, рентгенофлуоресцентное определение

В современной практике анализа жидких сред значимое место уделяется созданию чувствительных аналитических систем на основе иммобилизованных органических реагентов, пригодных для разработки твердофазно-спектроскопических способов определения элементов. Основная проблема, возникающая при конструировании данных систем, заключается в подборе рациональной комбинации органического реагента, матрицы и их способа совмещения. Часто для получения заведомо положительного результата при создании таких систем в качестве органического реагента выбирают известные, хорошо зарекомендовавшие себя в аналитической практике комплексообразующие соединения [1-3], например 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) [3-6]. Исследования таких материалов показывают, что аналитические свойства иммобилизованных реагентов существенно отличаются от их свойств в растворе, поэтому изучение характеристик двухфазной системы «определяемое вещество в растворе – аналитический реагент, иммобилизованный на поверхности матрицы» являются актуальными [7]. Имеются сведения о применении ПАН в качестве модификатора различных органических и минеральных подложек, таких, как оксид алюминия [8], ксерогель [9], сополимер стирола и дивинилбензола, целлюлозы [10], пенополиуретана [11,12], анионо- и катионообменников [13]. Из всех известных подложек большее внимание уделяется созданию органо-неорганических материалов на основе оксида кремния. Такие химически модифицированные кремнеземы хорошо зарекомендовали себя в концентрировании переходных и благородных металлов благодаря жесткому недеформируемому каркасу, высоким массообменным характеристикам, возможности закрепления разнообразных реагентов [14]. Несмотря на то, что выбор силикагеля в качестве матрицы открывает возможность реализации различных путей ковалентной иммобилизации реагентов, в виду сложности и трудоемкости осуществления такого привития, данный способ не всегда применяется в аналитической практике [15,16]. Однако, получаемые при этом системы обладают преимуществом – отвечают требованиям стабильности и воспроизводимости, устойчивы в условиях концентрирования аналитов.

Целью настоящей работы была разработка подхода, позволяющего осуществить ковалентное закрепление 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и изучение сорбционных характеристик полученного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Растворы Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) готовили растворением точной навески сульфатов кобальта и кадмия, ацетата никеля и дихлорида меди в бидистиллированной воде, в случае с Zn(II) – растворением металлического цинка квалификации «ч.д.а.» в концентрированной соляной кислоте. Рабочие растворы готовили непосредственно в день анализа разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой. 0,1 %-ный раствор 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде. Для поддержания необходимой кислотности использовали ацетатные и боратные [17] буферные растворы. Силикагель MN Kieselgel 60 (размер частиц 0.040 - 0.063 мм) фирмы «Macherey-Nagel», предварительно отмывали 10 %-ой соляной кислотой по

методике [18]. В качестве силилирующего агента использовали 3-глицидилоксипропилтриметоксисалан (Aldrich). Перемешивание растворов проводили на шейкер-инкубаторе KS4000i control (IKA). Содержание металлов в водной фазе при изучении процессов сорбции контролировали фотометрически по реакции с ПАР на спектрофотометре SS2107UV (LEKI) по методике [19] в 10-мм стеклянной кювете.

Структурно-адсорбционные характеристики полученного материала изучали с помощью анализатора удельной поверхности Сорбтомер-М (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

Изучение зависимости сорбции ионов металлов от pH раствора проводили в статических условиях методом ограниченного объема при перемешивании в течение 3 ч из растворов при индивидуальном присутствии определяемых металлов с концентрацией 0,91 мг/л в интервале pH 3-9 из боратных и ацетатных буферных растворов.

Изотермы сорбции металлов получены в статическом режиме при периодическом перемешивании в течение 7 сут при pH = 6 (для Cu(II)), при pH = 8 для всех остальных металлов в диапазоне концентраций для Ni(II), Co(II), Cu(II) – 0,91-166,6 мг/л, Cd(II), Zn(II) – 0,91-200 мг/л.

Кинетику сорбции металлов в статическом режиме изучали методом ограниченного объема, при периодическом перемешивании растворов с оптимальным значением pH среды (pH 6 для Cu(II), и pH=8 для остальных элементов). Затем отбирали аликвоту водной фазы и определяли спектрофотометрически концентрацию металла находящегося в растворе в фиксированный момент времени.

Получение сорбента. Синтез сорбента проводили в две стадии. На первой стадии осуществлялось силилирование силикагеля с помощью 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана. Для этого к 40 г силикагеля, предварительно высушенного при 120 °С в вакууме, приливали 150 мл толуола и 20 мл силилирующего агента. Смесь перемешивали при 95 °С в течение 6 ч. Модифицированный силикагель отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта, промывали толуолом и ацетоном (100 мл каждого), затем сушили на ротационном испарителе при 10 мм рт. ст. Количество закрепленных эпокси групп определяли титриметрически [20].

Вторую стадию синтеза сорбента (схема 1) проводили путем взаимодействия ПАН с силилированным силикагелем. Навеску ПАН (3 г) растворяли в 300 мл 1,4-диоксана при постоянном перемешивании и вносили силилированный силикагель. Смесь выдерживали 2 ч при 80 °С, далее вносили в качестве катализатора 0,05 мл трифторметансульфокислоты и нагревали при указанной температуре еще 1 ч. Модифицированный силикагель отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали этанолом до бесцветных промывных вод.

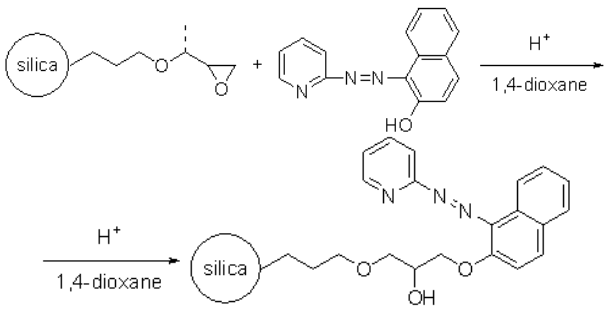
Структурно-адсорбционные характеристики полученного материала установлены на основании данных низкотемпературной сорбции азота: удельная поверхность $S_{уд}$ = 354,4 м^2/г, суммарный объем пор $V_{пор}$ = 0,164 см^2/г, доминирующий диаметр пор составляет 1,85 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время расширение ассортимента сорбционных материалов происходит как за счет вариабельности функционального слоя, якорной группировки, так и вида матрицы. Особое место в этом направлении занимает гетерогенизация уже известных аналитических реакций. В литературе имеются описания особенностей и возможностей получения и применения в анализе оптических сенсоров, тест-реагентов и концентрирующих патронов, использующих в качестве подложки различные силикагели, а в качестве модификатора – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, предусматривающих адсорбционный механизм закрепления его на поверхности [21,22].

Нами изучена возможность ковалентной иммобилизации ПАН на поверхность силикагеля и определены некоторые сорбционные свойства полученного материала.

Ковалентное закрепление ПАН на поверхности силикагеля проводили согласно схеме 1.



ПАН в растворе может существовать в зависимости от pH среды в трех основных формах [23], проявляющих координационную активность по отношению ко многим металлам, в частности Ni(II), Zn(II), Cd(II), Co(II) и Cu(II), выбранным нами для изучения сорбционных характеристик полученного материала. Зависимость сорбции исследуемых элементов ($C_{o(Me)}$ = 0,91 мг/л) от pH раствора имеет сложный характер, возможной причиной которого могут быть два фактора – смещение равновесия реакции комплексообразования вследствие изменений концентрации элек-

тронодонорных групп в фазе ионита и констант устойчивости комплексов, образующихся на поверхности [24]. Максимум извлечения из индивидуальных растворов всех элементов кроме Cu(II), наблюдается при pH 8, (для Cu(II) максимум извлечения наблюдается в интервале pH 6÷8), что позволяет предположить возможность группового извлечения всех исследуемых металлов при этом pH среды. Однако, имеющиеся в литературе данные по изучению индивидуальных, двойных, тройных систем [25], показывают, что экстраполяция сорбционных свойств простых систем на более сложные не всегда корректна. Поэтому нами были определены коэффициенты распределения для индивидуальных растворов, попарно содержащих металлы и для системы, содержащей пять исследуемых элементов, при pH 8 и начальной концентрации $1{,}3\cdot10^{5}$ моль/л. В случае конкурентной сорбции из растворов, содержащих как два, так и пять элементов, происходит снижение значений коэффициентов распределения для Ni(II), Cd(II), Co(II), и в гораздо меньшей степени для Cu(II), а в случае Zn(II) он остается практически неизменным. На основании полученных значений коэффициентов распределения можно построить следующий ряд сродства к полученному материалу Zn(II) > Cu(II) > Ni(II)≈ Cd(II) ≈ Co(II).

Для определения емкости полученного материала по отношению к изучаемым металлам были получены интегральные зависимости сорбционной емкости от равновесной концентрации сорбтива при pH=8. Изотерма сорбции Cu(II) в выбранных условиях при содержании от 0,078 до 0,075 ммоль/л, имеет только область Генри и линеаризуется в координатах A (ммоль/г) от C_p (ммоль/л) с угловым коэффициентов наклона 146 л/г. Для описания функциональной зависимости концентрации извлекаемого компонента в твердой фазе, представляющей собой модифицированные неорганические оксиды, от концентрации этого компонента в растворе используют математические модели: Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Редлиха-Петерсона, линеаризуя их в соответствующих координатах и оценивая адекватность их применения и гипотезу линейности путем расчета коэффициента корреляции, дисперсии неадекватности и F-критерия Фишера [26, 27, 28]. Однако в случае микропористых материалов отмечают малую доступность функциональных групп поверхности, находящихся в порах, для проведения функционализации [14], что в свою очередь сказывается на количестве координационно-активных центров и емкости сорбционного материала. Полученные нами зависимости были аппроксимированы в линейных координатах уравнения Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича ($\ln A = \ln A_{теор} - k\,\varepsilon^2$, где $\varepsilon = [RT \ln (1 + (1/C_p)]$), (табл. 1).

Таблица 1

Значения констант скорости сорбции, сорбционного равновесия максимальной сорбционной емкости ((монослоя) и $A_{теор}$), рассчитанной из линеализованных в координатах уравнения Ленгмюра[a] и Дубинина-Радушкевича[b], (pH = 6 (Cu(II), pH = 8 (Ni(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), V = 25 мл, t =7 сут, m(сорбента) 0.05 г, T = 298 К)

***Table 1.* Values of sorption rate constants, sorption equilibrium and maximal sorption capacity calculated from the equations of Langmuir[a] and Dubinin–Radushkevitch[b]. (pH = 6 (Cu(II), pH = 8 (Ni(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), V = 25 ml, t = 7 days , m(silica) = 0.05 g, T = 298 K)**

Металл	$k\cdot10^{-3}{}_2$, г/ммоль·с	$A_{max(монослоя)}{}^{a}$, ммоль/г	K_l	R^{2a}	$A_{теор}{}^{b}$, ммоль/г	R^{2b}
Co	5,1	0,52	13,33	0,99	0,89	0.96
Ni	2,6	0,72	16,60	0,99	0,98	0,96
Cd	3,6	0,59	11,89	0,98	0,95	0,96
Cu	14,0	0,30	21,99	0,97	0,81	0,91
Zn	10,5	0,34	9,71	0,99	0,80	0,97

Наряду с такими параметрами, характеризующими сорбционные материалы, как селективность и сорбционная емкость сорбента, не меньшую роль играют кинетические свойства сорбента, которые непосредственно связаны с механизмом протекания поверхностных реакций и временем установления равновесия в системе. При исследовании кинетики сорбционного процесса в качестве основных стадий рассматривают [26] транспорт сорбтива в жидкой фазе к зерну сорбента; диффузию его в пленке, окружающей сорбент, диффузию в зерне сорбента, взаимодействие сорбтива с активными центами сорбента. Обработку интегральных кинетических зависимостей сорбции исследуемых элементов на синтезированном сорбционном материале осуществляли с применением формально-кинетического подхода с учетом закономерностей сорбции, влияние диффузии сорбтива в жидкой фазе было нивелировано перемешиваем системы, начальная концентрация сорбтивов была на уровне 10^{-5} моль/л. Первичная обработка интегральных кривых проведена в координатах a_t, ммоль/г – $t^{0.5}$ полученные зависимости являются мультилинейными, не выходящими из начала координат, что, согласно литературным данным [27,29], может быть обусловлено несколькими скоростьлимитирующими диффузионными стадиями. Полученные интегральные зависимости текущей сорбционной емкости от времени были обработаны в линейных координатах кинетических уравнений пседопервого, псевдовто-

рого порядков и уравнения Еловича, начальные концентрации металлов соответствуют участку Генри на изотермах сорбции. Значения коэффициентов аппроксимации линейных функций, описывающих кинетику сорбции в диапазоне от 5 мин до 4 ч в координатах псевдовторого порядка, имеют достаточно высокое значение ($r^2 \geq 0,99$), что может свидетельствовать об определенном вкладе в скорость процесса стадии взаимодействия сорбтивов с функциональными группами [30], привитыми на поверхности, однако разделить вклады диффузионных процессов и химического взаимодействия на основании применения формально кинетических уравнений не представляется возможным.

Проведенные исследование показали, что полученный сорбционный материал проявляет высокую избирательность и имеет наибольшие значения констант скоростей при извлечении Cu(II) и Zn(II) в оптимальных условиях. Для оценки возможности применения полученного сорбционного материала при анализе вод было изучено влияние макрокомпонентов речных и морских вод в характерных для них содержаниях на извлечение металлов. Наличие солевого фона, присущего речным водам, не оказывает влияния на степени извлечения Cu(II) и Zn(II) как в случае индивидуального, так и совместного их присутствия. Присутствие макрокомпонентов морских вод в соответствующих для них содержаниях не оказывает влияния на степень извлечения Zn(II), но в случае Cu(II) снижает ее на 10% при их совместном присутствии ($C_{oCu(II)} = C_{oZn(II)} = 0.4$ мг/мл; $C_{oCu(II)} = C_{oZn(II)} = 0.8$ мг/мл). С учетом этого нами оценена возможность сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения цинка из раствора с предконцентрированием металла в статическом режиме (pH=8) в фазе сорбента при совместном присутствии всех исследуемых металлов в равных массовых содержаниях по 10 мкг и 20 мкг и солевого фона, характерного морским водам. Для этого были получены образцы сравнения – концентраты-излучатели из модифицированного силикагеля, высушенного и спрессованного в виде таблеток, после проведения сорбции цинка в оптимальных условиях. Зависимость интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения цинка от его содержания в фазе сорбента линейна в диапазоне от 5-50 мкг/таблетка (m(таблетки)=150 мг). Результаты, полученные при анализе элюатов методом атомно-эмиссионой спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, а также самих концентратов-сорбентов, спрессованных в виде таблеток методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии удовлетворительно согласуются между собой (табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения Zn (II) в модельной смеси

***Table 2.* Results of Zn(II) determination in a model mixture**

Определяемый элемент	Метод определения	введено, мкг/мл	найдено, мкг/мл	SS*r*
Zn	Рентгенофлуоресцентный	0,48 0,91	0,44 ± 0,06 0,84 ± 0,06	0,09 0,07
	Атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой	0,48 0,91	(0,02 ± 0,07)* (0,02 ± 0,07)*	0,09 0,09

Примечание: состав модельного раствора: $C(Na^+)$= 10,6 г /л, $C(Mg^{2+})$ = 2,5 г/л, $C(Ca^{2+})$ = 0,4 г/л,$C(K^+)$ = 0,4 г/л,$C(Cl^-)$ = 18 г/л, $C(SO_4^{2-})$ = 2,7 г/л, $C(HCO_3^-)$ = 0,15 г/л, $C(Ni^{2+})$ = 0,8 мг/л, $C(Cd^{2+})$ = 0,8 мг/л, $C(Co^{2+})$ = 0,8 мг/л, * найдено в элюате после сорбции

Note: comosition of model solution: $C(Na^+)$= 10.6 $g{\cdot}L^{-1}$, $C(Mg^{2+})$ = 2.5 $g{\cdot}L^{-1}$, $C(Ca^{2+})$ = 0.4 $g{\cdot}L^{-1}$, $C(K^+)$ = 0.4 $g{\cdot}L^{-1}$,$C(Cl^-)$ = 18 $g{\cdot}L^{-1}$, $C(SO_4^{2-})$ = 2.7 $g{\cdot}L^{-1}$, $C(HCO_3^-)$ = 0.15 $g{\cdot}L^{-1}$, $C(Ni^{2+})$ = 0.8 $g{\cdot}L^{-1}$, $C(Cd^{2+})$ = 0.8 $g{\cdot}L^{-1}$, $C(Co^{2+})$ = 0.8 $g{\cdot}L^{-1}$, * was found in a eluate after sorption

Исследования проводились на научном оборудовании ЦКП «Эколого-аналитический центр» при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-4160.2014.3) и гранта РФФИ (12-03-00331-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.** Химические тест-методы анализа М.: Едиториал УРСС. 2002. 304 с.;
Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. Chemical test-methods of analysis. M.: Editorial URSS. 2002. 304 p. (in Russian).
2. **Malcik N., Oktar O., Ozser M.E., Caglar P., Bushby L., Vaughan A., Kuswandi B., Narayanaswamy R.** // Sens. Actuators B. 1998. V. 53. P. 211–221.
3. **Саввин С.Б., Михайлова А.В.** // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 1. С. 49-56;
Savvin S.B., Mikhaiylova A.V. // J. Anal. Chem. 1996. V. 51. N 1. P. 42.
4. **Yoshimura K., Waki H.** // Talanta. 1985. V. 32. P. 345-352.
5. **Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П.** // Успехи химии. 2000. Т. 69. №. 3. С. 203-217;
Savvin S.B., Dedkova V.P, Shvoeva O.P. // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. N 3. P. 187-200.
6. **Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В.** // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. №. 8. С. 857-861;
Ivanov V.M., Morozko S.A., Kachin S.V. // Zhurn. analit. khimii.. 1994. V. 49. N 8. P. 857-861 (in Russian).
7. **Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.** // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 702-712;
Zaporozhets O.A., Gaver O.M., Sukhan V.V. // Uspekhi Khimii. 1997. V. 66. N 7. P. 702-712 (in Russian).
8. **Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Головко А.А.** // Тез. докл. VIII Укр. конф. по аналит. химии с международным участием (к 100-летию со дня рождения члена-корреспондента НАН Украины В.А. Назаренко). М.: Атлант. 2008. С. 70;
Chebotaryov A.N., Shcherbakova T.M., Golovko A.A. // Presentations of VIII Ukr. Conf. on Analyt. Chem.with International participation. M.: Atlant. 2008. P. 70 (in Russian).
9. **Азарова Ж.А., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А.** // Журн. аналит. химии 2000. Т. 55. №. 7. С. 714-718;

Azarova Zh.M., Morosanova E.I., Zolotov Yu.A. // J. Analyt. Chem. 2000. V. 55. N 7. P. 641-644.
10. **Ohsawa K., Uchiyama K., Yoshimura Y., Imaeda K.** // Anal. Sci. 1991. V. 7. N 3. P. 499-501.
11. **Maloney M.P., Moody G.J., Thomas J.D.R.** // Analyst. 1980. V. 105. P. 1087-1097.
12. **Иванов В.М., Массуд С.** // Вестн. МГУ Сер. 2 Химия. 1993. Т. 34. №. 6. С. 572-577;
Ivanov V.M., Massud S. // Vestn. MGU Ser. 2 Khimiya. 1993. V. 34. N 6. P. 572-577 (in Russian).
13. **Chwastowska J., Mozer E.** // Talanta. 1985. V. 32. N 7. P. 574 – 576.
14. **Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингелев П.Н., Фурман Д.Б.** Химия привитых поверхностных соединений М.: Физматлит. 2003. 592 с.;
Lisichkin G.V., Fadeev A.Yu., Serdan A.A., Nesterenko P.N., Mingelev P.N., Furman D.B. Chemistry of grafted surface compounds. M.:Fizmatlit. 2003. 592 p. (in Russian)
15. **Zougagh M., Cano Pavón J.M., Garcia de Torres A.** // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 381. N 6. P. 1103-1113.
16. **Cornejo-Ponce L., Peralta-Zamora P., Bueno M.I.M.S.** // Talanta. 1998. V. 46. N 6. P. 1371–1378.
17. **Лурье Ю.Ю.** Аналитическая химия сточных вод. М.: Химия. 1984. 448 с.;
Lur'e Iu.Iu. Analytical chemistry of wastewater. M.: Khimiya. 1984. 448 p. (in Russian)
18. **Vrancken K.C., Possemiers K., Van der Voort P., Vansant E.F.** // Colloid. Surf. A. 1995. V. 98. P. 235-241.
19. **Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М.** // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1992. Т. 33. № 6. С. 570-574;
Ivanov A.V., Figurovskaya V.N., Ivanov V.M. // Vestn. MGU Ser. 2 Khimiya. 1992. V. 33. N 6. P. 570–574 (in Russian)
20. **Radi S., Toubi Y., Attayiba A., Bacquet M.** // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 121. N 3. P. 1393–1399.
21. **Yamini Y., Amirib N., Karimi M.** // X-Ray Spectrom. 2009. V. 38. N 6. P. 474–478.
22. **Khan A., Mahmood F., Ahmed S., Khokhar M.Y.** // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. V. 27. N 2. P. 221–224.
23. **Иванов В.М.** Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука. 1982. 230 с.;
Ivanov V.M. Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds M.: Nauka. 1982. 230 p. (in Russian).
24. **Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.** Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия. 1980. 336 с.;
Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Complexing ion exchangers (complexes) M.: Khimiya. 1980. 336 p. (in Russian).
25. **Xiao B., Thomas K. M.** // Langmuir. 2004. V. 20. N 11. P. 4566–4578.
26. **Singh T. S., Pant K.K.** // Sep. Purif. Technol. 2004. V. 36. P. 139–147.
27. **Gupta S.S., Bhattacharyya K. G.** // J. Colloid. Interface Sci. 2006. V. 295. P. 21–32.
28. **Onyango M. S., Kojima Y., Aoyi O., Eileen C., Bernardo E. C., Matsuda H.** // J. Colloid. Interface Sci. 2004. V. 279. P. 341–350.
29. **Singh T.S., Pant K.K** // Sep. Purif. Technol. 2004. V. 36. P. 139 -147.
30. **Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.** Равновесие и кинетика ионного обмена. М.: Химия. 1970. 336 с.;
Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Equilibrium and kinetics of ion exchange. M.: Khimiia. 1970. 336 p. (in Russian).

Кафедра аналитической химии

УДК 544.726

Т.С. Корниенко, Л.П. Бондарева, Е.А. Загорулько, А.А. Гапеев, Н.Н. Гайворонская

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И АМИНОКИСЛОТ В ФАЗЕ МАКРОПОРИСТОГО КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО ИОНООБМЕННИКА

(Воронежский государственный университет инженерных технологий)
e-mail: larbon@mail.ru

Предложен метод определения эффективных коэффициентов диффузии ($D_{тв}$) органических и неорганических ионов в зерне макропористого комплексообразующего ионообменного сорбента, основанный на применении теории подобия и полном анализе кинетики процесса в частице сферической формы. Определены коэффициенты диффузии ионов меди(II), никеля(II), глицина и α-аланина в зерне аминофосфонового ионообменника Purolite S950 в протонированной и натриевой формах. Установлено, что $D_{тв}$ ионов меди(II) в натриевой форме ионообменника на порядок выше, чем в водородной; незначительное различие $D_{тв}$ биполярных ионов двух аминокислот объясняется влиянием их размеров.

Ключевые слова: коэффициент диффузии, макропористый ионообменник, катионы меди(II), катионы никеля(II), глицин, α-аланин

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ионный обмен представляет собой многостадийный гетерогенный процесс, включающий транспорт ионов сорбтива в жидкой фазе к поверхности зерна и удаление от нее десорбируемых ионов, межфазный перенос компонентов, диффузионный перенос сорбируемых и десорбируемых ионов внутри зерна (поскольку не все функциональные группы сорбента локализованы на поверхности) и обратимую реакцию ионного обмена. В основном скорость ионного обмена как катионов металлов [1], так и биологически активных веществ [2] определяется диффузией компонентов в пограничном слое раствора («пленочная кинетика») и в зерне ионообменника («гелевая кинетика»), либо одной из этих стадий [3]. Вклад внешней и внутренней диффузии в скорость ионного обмена зависит от диффузионного потока, условий проведения сорбции, в частности аппаратурного оформления, поэтому при описании кинетики процесса необходимо учитывать обе сопряженные стадии переноса. В свою очередь, коэффициенты диффузии зависят от природы переносимых ионов, состава и особенностей среды, температуры, наличия и строения двойного электрического слоя и других факторов.

В работе предложен метод определения эффективных коэффициентов диффузии неорганических и органических ионов в зерне макропористого бифункционального ионообменника, основанный на применении теории подобия и анализе кинетики процесса сорбции на макропористом сорбенте.

Перенос вещества в зерне ионообменника рассматривался как диффузия в частице сферической формы, концентрационное поле в которой описывается дифференциальным уравнением [3]:

$$\frac{\partial c_r(r,\tau)}{\partial \tau} = D_{\text{тв}}\left[\frac{\partial^2 c_r(r,\tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c_r(r,\tau)}{\partial r}\right], \quad (1)$$

где $c_r(r,\tau)$ – текущая концентрация компонента в зерне ионообменника, моль/м^3; τ – время контакта зерна сорбента с жидкостью, с; r – координата (текущий радиус), м.

В результате контакта с раствором на поверхности раздела устанавливается сорбционное равновесие $c_r=f(c_s^{\text{пов}})$, что соответствует начальному и граничному условиям:

$$\begin{aligned} c_r(r,0) &= 0, \\ c_r(R,\tau) &= \text{f}(c_s^{\text{пов}}) \end{aligned}, \quad (2)$$

где R – радиус набухшего зерна ионообменника; $c_s^{\text{пов}}$ – концентрация иона у поверхности со стороны жидкой фазы.

Аналитическое решение рассматриваемой задачи (1) при условии (2) представлено в [1,4] в виде уравнения:

$$\frac{c_r(r,\tau)}{c_r^{\text{пов}}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty}\frac{6}{n^2\pi^2}\exp(-n^2\pi^2\text{Fo}), \quad (3)$$

где $c_r^{\text{пов}}$ – концентрация иона на поверхности со стороны твердой фазы; Fo – число Фурье,

$$\text{Fo} = \frac{D_{\text{тв}}\tau}{R^2} \quad (4)$$

Результаты численного решения уравнения (3) табулированы в [4] при различных значениях Fo. Таким образом, задача расчета коэффициентов диффузии в твердой фазе сводится к определению

текущих концентраций ионов $c_r(r,\tau)$ и концентрации на поверхности твердой фазы ($c_r^{\text{пов}}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эффективные коэффициенты диффузии катионов меди(II), никеля(II), а также биполярных ионов глицина и α-аланина определяли в зерне макропористого хелатообразующего ионообменника Purolite S950, предназначенного для извлечения катионов тяжелых металлов из водных растворов. Полимерная матрица сорбента представляет собой полистирол, сшитый дивинилбензолом, с привитыми аминометилфосфоновыми группами. Кондиционирование ионообменника и приготовление его рабочих форм (Na^+ и H^+) проводили в динамических условиях по стандартной методике [5].

Изотермы сорбции ионов металлов и аминокислот получены в статических условиях методом отдельных навесок [5]. Сорбцию в динамических условиях осуществляли на специально сконструированной экспериментальной установке [6] с неподвижным слоем сорбента. Для сохранения постоянства внешнего диффузионного потока и исключения влияния переноса в растворе на скорость ионного обмена выходные кривые получены в условиях рециркуляции значительного объема рабочего раствора, поступающего в колонну с ионообменником снизу со скоростью 0,26 дм^3/мин. Кроме того рециркуляция позволяет сохранить исходную концентрацию рабочего раствора практически постоянной за счет возвращения очищенного раствора в большой объем исходного.

Концентрацию глицина и аланина в исходных растворах и после сорбции устанавливали йодометрическим методом [7], катионов меди(II) и никеля(II) – методом «горячего» комплексонометрического титрования раствором ЭДТА с мурексидом [8].

Размеры зерен Purolite S950 в различных формах определяли цифровым микроскопированием, порозность слоя – по разности объемов залитого водой и набухшего слоя ионообменника. Площадь поверхности частиц слоя сорбента рассчитывали как произведение числа зерен ионообменника и площади поверхности сферической частицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрация ионов на поверхности зерна со стороны твердой фазы соответствует равновесной концентрации компонента в ионообменнике. Поэтому $c_r^{\text{пов}}$ при соответствующих равновесных концентрациях ионов на поверхности зерна со стороны жидкости ($c_s^{\text{пов}}$) можно определить по изотермам сорбции на полиамфолите в натриевой и протонированной формах, пример которых представлен на рис. 1.

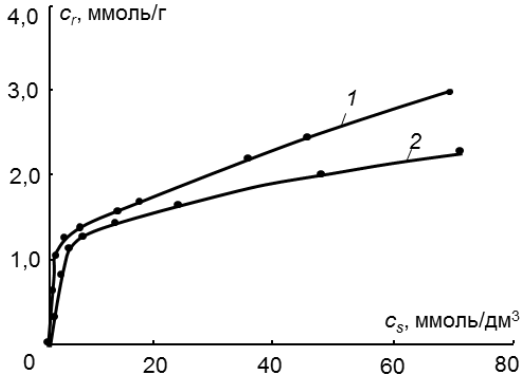


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов меди(II) на Purolite S950 при 298 K: 1 – Na+-форма; 2 – H+-форма

Fig. 1. The sorption isotherm of copper ions (II) on Purolite S950 at 298 K: 1 – Na+-form; 2 – H+-form

Для определения концентрации ионов на поверхности зерна со стороны жидкости, устанавливающейся при заданной текущей концентрации, использовали уравнение [9]:

$$c_s^{\text{пов}} = c_s - \frac{j}{\beta_{\text{ж}} S_{\text{пов}}}, \qquad (5)$$

где c_s – текущая (к моменту времени τ) концентрация ионов в растворе, моль/м^3; $\beta_{\text{ж}}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с; $S_{\text{пов}}$ – площадь поверхности частиц слоя сорбента, м^2; j – диффузионный поток,

$$j = \frac{\left(c_s^{\text{нач}} - c_s\right)V_{\text{ж}}}{\tau},$$

где $V_{\text{ж}}$ – объем жидкости, м^3, циркулирующей в колонне в течение времени τ, с; $c_s^{\text{нач}}$ – начальная концентрация переносимого вещества в растворе, моль/м^3.

Текущую концентрацию ионов в растворе (c_s) при различном времени контакта раствора с ионообменником определяли по выходным кривым сорбции компонента в динамических условиях, пример которых представлен на рис. 2, *а*.

Для расчета коэффициента массотдачи в рабочем растворе ($\beta_{\text{ж}}$) использована модель одномерного капиллярного течения [10]. Согласно этой модели зернистый слой сорбента рассматривается как пористое тело с изменяющимся сечением проходных каналов, по которым движется жидкость. При числах Прандтля Pr>>1 толщина диффузионного пограничного слоя мала и массоотдача не зависит от возмущений потока, вызванных извилистостью каналов [11]. В качестве величины, определяющей режим движения жидкости, используется число Рейнольдса (Re), которое в случае зернистого слоя принимает вид:

$$\mathrm{Re} = \frac{u_0 d_г}{f\nu} \cdot \frac{l}{l_0}, \qquad (6)$$

где u_0 – скорость течения жидкости, м/с; $d_г$ – гидравлический диаметр самого узкого сечения каналов, м; f – площадь сечения каналов слоя, отнесенная к площади сечения колонны; ν – коэффициент кинематической вязкости, м^2/с; l_0 – высота слоя ионообменника, м; l – длина каналов, м; отношение l/l_0 учитывает извилистость каналов. Гидравлический диаметр и площадь сечения каналов связаны с порозностью слоя ионообменника (ε) соотношениями [12]:

$$d_г = 0{,}423 \cdot \frac{\varepsilon^{1,25}}{1-\varepsilon} \cdot 2R, \qquad (7)$$

$$f = 0{,}95 \cdot \varepsilon^{1,75}. \qquad (8)$$

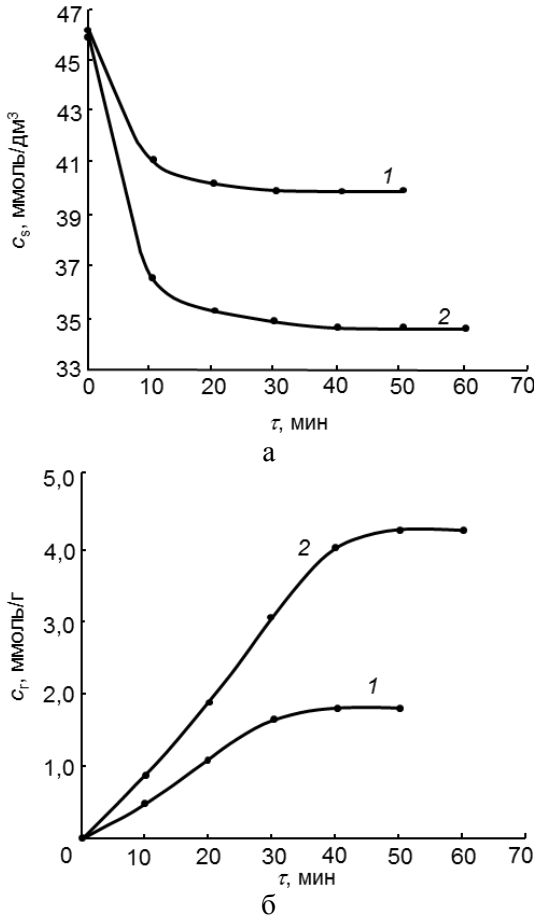


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов меди(II) в растворе (а) и в фазе ионообменника Purolite S950 (б) от времени контакта зерна сорбента с жидкостью: 1 – H+-форма; 2 – Na+-форма

Fig. 2. The dependence of the concentration of copper ions (II) in a solution (a) and in a phase of ion exchanger (б) Purolite S950 on residence time of sorbent grain with the liquid: 1 – H+-form; 2 – Na+-form

Поскольку в вязких жидкостях, к которым относятся вода и водные растворы, толщина диффузионного пограничного слоя значительно меньше толщины динамического пограничного слоя, сложная геометрическая конфигурация каналов не оказывает существенного влияния на закономерности массоотдачи [13], поэтому коэффициент массоотдачи $\beta_ж$ определяли при условии ламинарного режима течения в прямолинейном канале. Для этого использовали зависимость числа Нуссельта $\left(\mathrm{Nu} = \frac{\beta_ж d_г}{D_ж}\right)$ от безразмерной продольной координаты (x_+), направленной по оси канала в сторону движения жидкости [12]:

$$x_+ = \frac{2l_0 \big/ d_г}{\mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr}} \qquad (9)$$

Коэффициенты диффузии ионов металлов и аминокислот в рабочем растворе принимали равными коэффициентам диффузии в воде при температуре 298 К [13].

Проведенный анализ переноса в растворе позволил определить концентрации ионов на поверхности зерна со стороны жидкости по уравнению (5) и соответствующие им концентрации ионов на поверхности зерна со стороны ионообменника по изотерме ионного обмена (рис. 1).

Концентрации ионов металлов и аминокислот в фазе ионообменника $c_r(r,\tau)$ в те же моменты времени τ, что и c_s, определяли по выходным кривым сорбции компонента в динамических условиях, пример которых представлен на рис. 2, *б*.

Таким образом, решена задача определения текущих концентраций ионов $c_r(r,\tau)$ и их концентраций на поверхности твердой фазы ($c_r^{пов}$), которые позволили рассчитать числа Фурье (Fo) по уравнению (3) и коэффициенты диффузии в твердой фазе ($D_{тв}$) из соотношения (4).

Расчет эффективных коэффициентов диффузии проведен в различные моменты времени контакта ионообменника с очищаемым раствором, которые соответствуют разной степени заполнения сорбента входящими ионами. Объем циркулирующей жидкости $V_ж$=2,6·10^{-3} м^3, площадь сечения колонны s=2,46·10^{-3} м^2, скорость течения раствора u_0=1,76·10^{-3} м/с оставались постоянными для всех изученных сорбционных систем. Установлено, что площадь поверхности загрузки ($S_{пов}$), высота (l_0) и порозность (ε) слоя ионообменника, а также средний диаметр зерен сорбента ($d_з$) отличаются для различных ионных форм сорбента. При заполнении ионообменника входящим ионом происходит постепенный переход от исходной ионной формы к конечной.

Описанным способом определены эффективные коэффициенты диффузии компонентов в макропористом аминофосфоновом полиамфолите при различных степенях заполнения входящим

ионом ($\overline{X}$). В таблице приведены характеристики слоя сорбента ионов при $\overline{X} = \frac{1}{2}$.

Таблица

Характеристики слоя сорбента и коэффициенты диффузии ионов в фазе Purolite S950 при 298 К
***Table.* Parameters of sorbent layer and the diffusion coefficients of ions in a phase of Purolite S950 at 298 K**

Исходная форма ионообменника – сорбируемый ион	$S_{пов}$, $м^2$	l_0, м	ε	$d_з \cdot 10^4$, м	$D_{тв} \cdot 10^{12}$, $м^2/с$
$Na^+ – Cu^{2+}$	0,25	0,070	0,68	7,90	13
$H^+ – Cu^{2+}$	0,24	0,068	0,61	6,70	1,5
$Na^+ – Ni^{2+}$	0,26	0,072	0,70	7,95	25
$H^+ – Gly^{\pm}$	0,24	0,068	0,59	6,56	5,3
$H^+ – Ala^{\pm}$	0,24	0,068	0,60	6,57	3,8

Для натриевой формы ионообменника характерно превышение относительно протонированной формы порозности слоя, диаметра зерна и скорости диффузии. Можно предположить, что увеличение на порядок коэффициентов диффузии катионов меди(II) в натриевой форме ионообменника по сравнению с водородной объясняется большей на 45 % степенью набухания полимера в Na^+-форме по сравнению с H^+-формой и, как следствие, большей развитостью пор зерна ионообменника, а также благоприятным влиянием заряда двойного электрического слоя на перемещение катионов. Различие коэффициентов диффузии аминокислот, по-видимому, связано с размером молекул: скорость перемещения глицина – простейшей алифатической аминокислоты – выше, чем аланина.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 4.2186.2014/К.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.** Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия. 1980. 336 с.;
   Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Complexing ion exchangers. M.: Khimiya. 1980. 336 p. (in Russian).
2. **Котова Д.Л.** Физико-химическое состояние воды в сульфокатионообменниках при сорбции аминокислот. Автореф. дис. … к.х.н. ВГУ. Воронеж. 1992. 22 с.;
   Kotova D.L. Physico-chemical state of water in sulphocationites at sorption of amino acids. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. VSU. Voronezh. 1992. 22 p. (in Russian).
3. **Helfferich F**. Ionenaustauscher. Band 1. Grundlagen. Struktur. Herstellung. Theorie. Verlag Chemie. GMBH. Weinheim. Bergstr. 1959. 490 p.
4. **Лыков А.В.** Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1967. 599 с.;
   Lykov A.V. The theory of heat conductivity. M.: Vyssh. Shkola. 1967. 599 p. (in Russian).
5. **Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Я.** Методы исследования ионообменников. М.: Химия. 1976. 280 с.;
   Polyanskiy N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.Y. Research methods of ion exchangers. M. : Khimiya. 1976. 280 p. (in Russian).
6. **Бондарева Л.П., Селеменев В.Ф., Небольсин А.Е., Гапеев А.А.** // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 2. С. 87-91;
   Bondareva L.P., Selemenev V.F., Nebolsin A.E., Gapeev A.A. // Khim. Tekhnol. 2010. V. 11. N 2. P. 87-91. (in Russian).
7. **Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф.** // Химико-фармацевт. журн. 1980. Т. 14. № 6. С. 110;
   Roshal E.R., Demina N.G., Sholin A.F. // Khim.-farmatsevt. Zhurn. 1980. V. 14. N 6. P. 110 (in Russian).
8. **Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.** Медь (Аналитическая химия элементов). М.: Наука. 1990. 279 с.;
   Podchaiynova V.N., Simonova L.N. Copper (Analytical chemistry of elements). M.: Nauka. 1990. 279 p. (in Russian).
9. **Зотов А.П., Корниенко Т.С., Кишиневский М.Х.** // ЖПХ. 1980. Т. LIII. № 6. С. 1307-1310;
   Zotov A.P., Kornienko T.S., Kishinevskiy M.H. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1980. V. LIII. N 6. P. 1307-1310 (in Russian).
10. **Корниенко Т.С., Кишиневский М.Х.** // ЖПХ. 1978. Т. LI. № 7. С. 1602-1606;
    Kornienko T.S., Kishinevskiy M.H. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1978. V. LI. N 7. P. 1602-1606 (in Russian).
11. **Carman P.C.** Flow of gases through porous media. London. 1956. 182 p.
12. **Идельчик И.Е.** Справочник по гидравлическим сопротивлениям. М.: Машиностроение. 1975. С. 326-327;
    Idelchik I.E. Handbook on hydraulic resistances. M.: Mashinostroyeniye. 1975. P. 326-327 (in Russian).
13. **Левич В.Г.** Физико-химическая гидродинамика. М. Госиздат. физ-мат. лит-ры. 1959. С. 97;
    Levich V.G. Physicochemical hydrodynamics. M.: Gosizdat. Fiz.-Mat. Literature. 1959. P. 97 (in Russian).
14. **Петухов Б.С.** Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. М.: Энергия. 1967. 412 с.;
    Petukhov B.S. Heat transfer and resistance in laminar flow in pipes. M.: Energiya. 1967. 412 p. (in Russian).
15. **Robinson R. A., Stokes R. H.** Electrolyte solutions. London: Butterworths scientific publications. 1959. 646 p.

Кафедра физической и аналитической химии

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

УДК 544.46:544.47:546.562

А.А. Ильин, А.Б. Жуков, Р.Н. Румянцев, И.В. Бабичев

СИНТЕЗ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАССЫ ЖЕЛЕЗОМОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

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

Методами рентгенофазового, синхронного термического анализа, мессбауэровской спектроскопии исследован процесс совместной механической активации оксидов α-Fe_2O_3 и MoO_3 с целью получения молибдата железа $Fe_2(MoO_4)_3$. Методом пластометра с параллельно-движущейся пластиной получены данные по структурно-механическим свойствам катализаторных масс с различным атомным соотношением Mo:Fe.

Ключевые слова: механическая активация, молибдат железа, структурно-механические свойства, экструзионное формование

Эффективность работы катализаторов и сорбентов зависит не только от физико-химических свойств контактов. Во многом она определяется их геометрической формой. Это становится понятно, если учесть, что геометрическая форма катализаторов и сорбентов существенно влияет на характер процессов массо- и теплообмена в слое, а также на газодинамичесое сопротивление. Оптимизация режима протекания каталитических и сорбционных процессов позволяет существенно повысить экономичность производства как за счет увеличения степени превращения, а значит и степени использования сырья, так и за счет уменьшения массы загружаемых контактов и снижения газодинамического сопротивления слоя. И здесь с лучшей стороны зарекомендовали себя контакты сложной геометрической формы: кольца, блоки сотовой структуры [1,2].

Влияние структуры, формы и размера катализатора на его эксплуатационные характеристики описано в работах Попова и Бибина [3-5]. В них приведены данные, характеризующие скорости основной и побочной реакций на зерне 1 мм. Процесс происходит во внутридиффузионной области, т.е. катализатор работает внутренней поверхностью, в отличие от процесса на серебряном катализаторе, где реакция идет на наружной поверхности. Для того, чтобы без снижения скорости процесс протекал внутри зерен внутренние поры должны быть достаточно большими, транспортными, т.е. иметь такой диаметр и длину, чтобы пропускать метанол внутрь зерен и легко отводить образовавшийся формальдегид и тепло реакции. Показано, что оптимальный диаметр пор 80 нм, длина – 1мм. Таким образом для производства формальдегида с учетом необходимости уменьшения гидравлического сопротивления, необходим катализатор с бидисперсной пористой структурой, полученный методом экструзионного формования в виде колец диаметром 4 – 5мм с отверстием 2 – 2,5 мм.

Экструзионное формование базируется на создании определенных структурно-механических свойств формуемых систем, их способности под влиянием механических воздействий снижать пластическую прочность, а после снятия напряжения вновь ее восстанавливать [1,6,7].

По этой причине целью данной работы является исследование струтурно-механических свойств высококонцентрированных суспензий железомолибденового катализатора и определение на этой основе возможности их экструзионного формования в гранулы сложной геометрической формы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовались оксид молибдена (VI) квалификации «х.ч» ТУ 4471-77 и оксид железа ТУ 14-15-228-90.

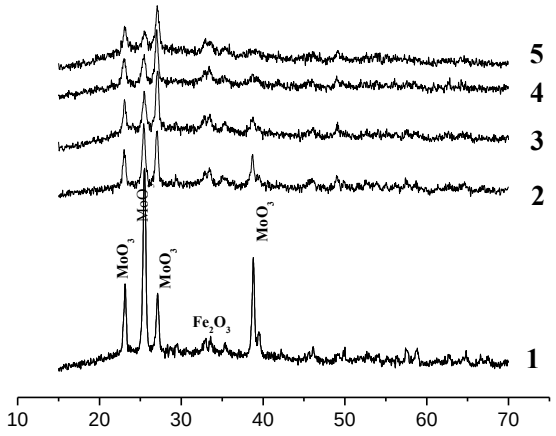
Мессбауэровские исследования проводили при комнатной температуре на спектрометре ЯГРС-4М, работающем в режиме постоянных ускорений с источником γ-излучений Co^{57}. Структурно-механические характеристики были рассчитаны по кинетическим кривым развития деформа-

ции, полученным на пластометре с параллельно-смещающейся пластиной [6]. Лазерный анализ распределения частиц по размерам выполнен на приборе Laser Partikle Sizer «Analysette 22».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом лазерного анализа установлено, что исходный порошок оксида молибдена α-MoO_3 состоит в основном из достаточно крупных частиц диаметром 20 – 60 мкм, причем доля мелких частиц диаметром менее 1 мкм не превышает 1%, а оксид железа α-Fe_2O_3 содержит частицы преимущественно 10 – 30 мкм.

С помощью рентгенофазового анализа обнаружено, что процесс совместной механической активации оксидов α-MoO_3 и α-Fe_2O_3 взятых в стехиометрическом мольном соотношении 3:1 в течение 75 мин происходит полное исчезновение характерного рефлекса фазы α-MoO_3 (2Θ=38,8°) и частичная аморфизация и восстановление фазы α-Fe_2O_3 (рис. 1). При этом наблюдается уменьшение размеров областей когерентного рассеяния оксида молибдена (VI) с 26 нм до 10 нм, а величина микродеформаций увеличивается с 0,3 до 0,55%.



Угол дифракции 2Θ, град.

Рис. 1. Рентгенофазовый анализ молибдата железа, полученного в процессе совместной механической активации оксидов α-MoO_3 и α-Fe_2O_3 (Mo/Fe = 3:1)

Fig. 1 XRD analysis of iron molybdate produced by the process of joint mechanical activation of α-MoO_3 and α-Fe_2O_3 (Mo/Fe = 3:1) for 75 min

Анализ результатов синхронного термического анализа показывает, что процесс прокаливания смеси активированных оксидов сопровождается тремя тепловыми эффектами (рис. 2). Первый тепловой эффект – эндотермический, лежащий в области температур 20 – 120 °С, обусловлен удалением адсорбированной влаги и углекислого газа. Второй тепловой эффект – экзотермический, расположенный в температурном интервале 280 – 370 °С сильно размыт и связан с формированием структуры молибдата железа $Fe_2(MoO_4)_3$ и его полиморфным переходом из орторомбической структуры в моноклинную. Третий экзотермический эффект с максимумом в районе 700 °С связан с разложением молибдата железа и удалением MoO_3 в газовую фазу.

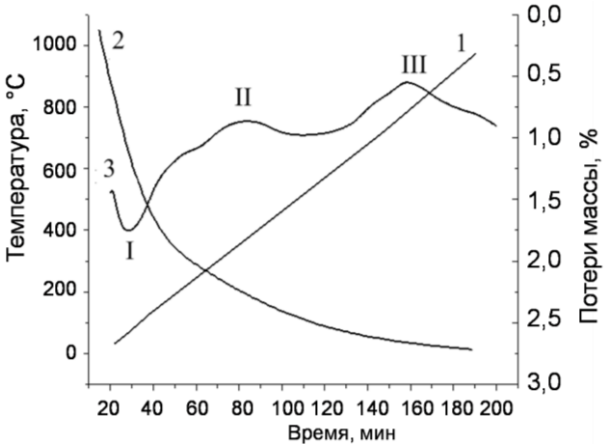


Рис. 2. Термограмма механоактивированной смеси MoO_3 и α-Fe_2O_3: 1-линия температур, 2- кривая TG, 3- кривая DTA.

Fig. 2. Thermogram of mechanically activated MoO_3 and α-Fe_2O_3 mixture: 1-temperature line, 2- TG curve, 3- DTA curve

Поскольку рентгенофазовый анализ недостаточно информативен к оксидам железа для более точного изучения твердофазного синтеза молибдата железа был использован метод мессбауэровской спектроскопии Мессбауэровские спектры образцов после механической активации смеси оксидов в течение 75 мин (1) и после термической обработки в течение 6 ч при 400 °С (2). Спектр образца 1 представляет собой суперпозицию парамагнитного дублета и одного секстета. В функциях P(н) также присутствует два интенсивных пика. Исходя из данных, полученных методом обработки спектров в непрерывном представлении, проведен дискретный расчет мессбауэровских спектров в предположении существования двух неэквивалентных локальных атомных конфигураций. В соответствии с литературными данными [2] указанные параметры могут свидетельствовать о наличии в образце магнитных частиц оксида железа Fe_2O_3 и мелкодисперсных частиц этого же оксида, обладающих суперпарамагнитными свойствами ввиду их малых размеров. Следовательно, секстет принадлежит, согласно его форме и параметрам, ионам Fe^{3+} с высоким спином в октаэдрической координации, свидетельствующей о наличии α- Fe_2O_3, а дубль ионам железа в высокодисперсном гематите, размером частиц менее 10 нм [5]. В образце 2 оксид железа отсутствует, поскольку он полностью прореагировал с оксидом молибдена с образованием фазы молибдата железа $Fe_2(MoO_4)_3$.

Известно, что в промышленности железомолибденовые катализаторы работают в области внутренней диффузии, при высоких объемных скоростях и с большим экзотермическим эффектом. По этой причине ведущие мировые производители этих контактов выпускают их в виде тонкостенных гранул с отверстием, полученных методом экструзии из высококонцентрированных суспензий. Возможность получения готовой формы этим методом может быть определена на основании исследования структурно-механических свойств катализаторной массы. Нами были изучены образцы катализаторных масс с соотношением Mo:Fe=1.5–2.5. В качестве дисперсионной среды для приготовления высококонцентрированных суспензий использовались вода и 7%-й водный раствор поливинилового спирта.

Исследование реологических свойств образцов железомолибденового катализатора показало, что все они относятся к пятому структурно-механическому типу с преобладанием пластических деформаций (таблица, рис. 3, 4). При использовании в качестве дисперсионной среды воды количество пластических деформаций составляет 42,1 – 49,1%. замена дисперсионной среды на 7%-ный раствор поливинилового спирта приводит к увеличению доли пластических деформаций до 43,6 – 54,8%. Все массы характеризуются достаточно высокой пластичностью $П_с$=1,6 – 3,0, а эластичностью λ=0,68 – 0,94. В работах [6,7] отмечается, что для формования сложнопрофильных тонкостенных изделий наиболее пригодны системы с развитием пластических деформаций в интервале 40 – 70%, принадлежащие к IV и V структурно-механическим типам [6]. Следовательно, полученные массы должны успешно формоваться в гранулы. Об этом свидетельствуют результаты испытаний полученных гранул, которые имеют после термообработки механическую прочность при раздавливании по торцу 6 – 8 МПа.

Таблица

Структурно-механические свойства массы железомолибденового катализатора
***Table 1.* Structural and mechanical properties of iron-molybdenum catalyst mass**

№ образца	Атомное соотношение Mo:Fe	Дисперсионная среда	Структурно-механические характеристики			Деформации, %			Структурно-механический тип
			λ, %	$П_с \cdot 10^{-6}$ $с^{-1}$	Θ, с	$ε_{уп}$	$ε_{эл}$	$ε_{пл}$	
1	1,5	H_2O	0,58	1,6	900	24,5	33,4	42,1	V
2	1,7		0,78	1,7	972	19,8	34,0	46,2	
3	1,9		0,86	1,9	1013	15,6	36,1	48,3	
4	2,1		0,94	2,1	1091	15,0	35,9	49,1	
5	2,3		0,88	2,0	1138	14,2	39,8	46,7	
6	2,5		0,88	1,9	1190	13,7	42,7	43,6	
7	1,5	7%-ный водный раствор ПВС	0,77	1,8	953	22,9	31,8	43,3	V
8	1,7		0,84	2,1	1027	21,3	30,6	48,1	
9	1,9		0,86	2,7	1080	20,0	29,8	50,2	
10	2,1		0,86	3,0	1200	15,9	30,1	54,8	
11	2,3		0,91	2,9	1119	14,7	32,3	53,0	
12	2,5		0,82	2,6	1028	12,2	37,8	50,0	

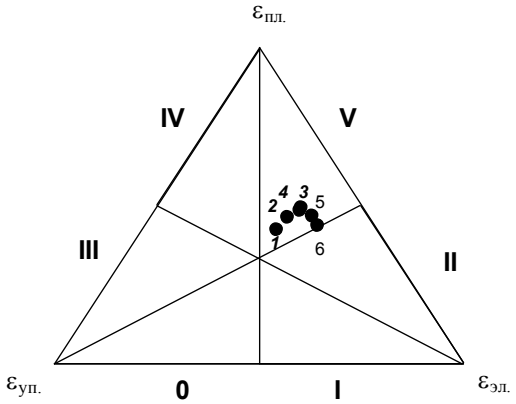


Рис. 3. Треугольник деформаций для образца «молибдат железа + вода»: Соотношение Mo/Fe: 1 – 1,5; 2 – 1,7; 3 – 1,9; 4 – 2,1; 5 – 2,3; 6 – 2,5

Fig. 3. Triangle of deformations for the sample of "iron molybdate + water": The ratio of Mo/Fe: 1 – 1.5; 2 – 1.7; 3 – 1.9; 4 – 2.1; 5 – 2.3; 6 – 2.5

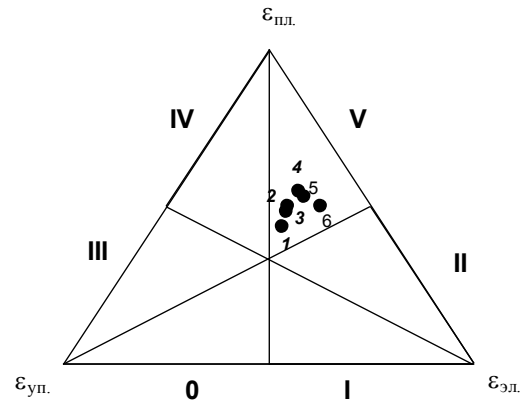


Рис. 4. Треугольник деформаций для образца «молибдат железа + 7% ПВС»: Соотношение Mo/Fe: 1 – 1,5; 2 – 1,7; 3 – 1,9; 4 – 2,1; 5 – 2,3; 6 – 2,5

Fig. 4. Triangle of deformations for the sample of "iron molybdate + 7% PVA": The ratio of Mo/Fe: 1 – 1.5; 2 – 1.7; 3 – 1.9; 4 – 2.1; 5 – 2.3; 6 – 2,5

ВЫВОДЫ

Показано, что в процессе механической активации оксидов MoO_3 и α-Fe_2O_3 в вибрационной мельнице, взятых в стехиометрическом мольном соотношении 3:1 происходит уменьшение размеров областей когерентного рассеяния оксида молибдена (VI) с 26 нм до 10 нм, образуется высокодисперсная фаза Fe_2O_3. обладающая суперпарамагнитными свойствами. Система MoO_3-Fe_2O_3 после 75 мин МА и прокаливании уже при 600 °С образует молибдат железа $Fe_2(MoO_4)_3$.

Впервые исследованы реологические свойства пасты железомолибденового катализатора с атомным соотношением Mo:Fe=1,5 – 2,5. Установлено, что указанные системы принадлежат к пятому структурно-механическому типу с преобладающим развитием пластических деформаций (42,1 – 54,8%) и обладают хорошей формуемостью в кольцеобразные гранулы с механической прочностью 6 – 8 МПа.

Работа выполнена в рамках программы государственного задания. Проект №1800.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ильин А.П., Прокофьев В.Ю.** Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов. ИГХТУ. Иваново. 2004. 316 с.;
Ilyin A.P., Prokofiev V.Yu. Physico-chemical mechanics in a technology of catalysts and sorbents. ISUCT. Ivanovo.: Monograph. 2004. 316 p. (in Russian).
2. **Дзисько В.А.** Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск.: Наука. 1983. 260 с.;
Dzisko V.A. Basis of catalyst preparation. Novosibirsk.: Nauka. 1983. 260 p. (in Russian).
3. **Накрохин Б.Г., Накрохин В.Б.** Технология производства формальдегида из метанола. Новосибирск. 1995. 444 с.;
Nakrokhin B.G., Nakrokhin V.B. The technology of production of formaldehyde from methanol. Novosibirsk. 1995. 444 p. (in Russian).
4. **Бибин Б.Н., Попов. Б.И.** // Кинет. и катал. 1969. Т. 10. Вып. 6. С. 1326-1335;
Bibin B.N., Popov. B.I. // Kinetika.i Kataliz. 1969. V. 10. N 6. P. 1326-1335 (in Russian).
5. **Попов Б.И.** // Кинет. и катал. 1986. Т. 11. Вып. 5. С. 1249-1252;
Popov B.I. // Kinetika.i Kataliz.. 1986. V. 11. N 5. P. 1249-1252 (in Russian).
6. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Ильин А.П.** Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов. М.: Красанд. 2013. 320 с.;
Prokofiev V.Y., Razgovorov P.B., Ilyin A.P. Basis of physicochemical mechanics of extruded catalysts and sorbents. M.: Krasand. 2013. 320 p. (in Russian).
7. **Жуков А.Б., Ильин А.А, Ильин А.П., Румянцев Р. Н. //** Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 54-57;
Zhukov A.B., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Rumyantsev R.N. // Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 54-57 (in Russian).

Кафедра технологии неорганических веществ

УДК 544.654.2

А.С. Солодов, М.С. Солодов, Е.С. Соболева, С.Г. Кошель

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: solodov2010@gmail.com, solodow.m@yandex.ru, es.soboleva@mail.ru, koshelsg@ystu.ru

Проведено электроосаждение хрома из ионной жидкости на основе холин хлорида и хлорида хрома гексагидрата при разном мольном соотношении компонентов. Исследовано влияние состава ионной жидкости на ее электропроводность. С помощью вольтамперометрии исследован процесс электроосаждения хрома из ионных жидкостей разного состава.

Ключевые слова: холин хлорид, мольное соотношение, электропроводность, ионная жидкость, электроосаждение

Соли, имеющие низкую температуру плавления и являющиеся жидкими при температуре ниже 100 °С, образуют новый класс жидкостей под названием ионные жидкости. Основу класса ионных жидкостей составляют следующие соединения: четвертичные аммониевые соли, такие как соли тетраалкиламмония $[R_4N]^+$, или на основе циклических аминов: ароматических (пиридиний,

имидазолий) и насыщенных (пиперидин, пирролидиний) [1]. История ионных жидкостей начинается в 1914 году, когда был опубликован Вальденом первый отчет о расплавленной при комнатной температуре соли [2] . Ионные жидкости, основанные на $AlCl_3$, рассматриваются как первое поколение ионных жидкостей [3]. Ионные жидкости устойчивые на воздухе рассматриваются в качестве второго поколения. В 1992 году было сообщено о первых стабильных на воздухе ионных жидкостях на основе 1-этил-3-метилимидазолия катиона [EMIM], и с тетрафторборатом или гексафторфосфатом в качестве анионов [4]. Очень интересная особенность ионных жидкостей – это широкое электрохимическое окно. Довольно распространенная ионная жидкость 1-бутил-1-метилпирролидиния бис(трифторметилсульфонил)амид имеет диапазон стабильности чуть более 5В [5]. Ионные жидкости имеют целый ряд уникальных свойств, которые делают их чрезвычайно интересными в качестве растворителей для электроосаждения металлов. Они могут растворять многие органические и неорганические соединения, имеют хорошую химическую устойчивость, пренебрежимо малое давление пара. Широкий спектр металлов, сплавов металлов и полупроводников был электролитически осажден из ионных жидкостей [6]. Другим видом ионных жидкостей детально занимался А.П. Эбботт. К ним относятся глубокие эвтектические растворители на основе холин хлорида. Им было исследовано электроосаждение хрома из ионной жидкости, включающей хлорид холина и хлорид хрома гексагидрат (1:2), из которой был получен бледно-голубой/серый аморфный осадок хрома [7].

Целью работы являлось исследование влияния соотношения компонентов в ионной жидкости на основе хлорида холина и хлорида хрома гексагидрата на ее свойства и на электроосажение из нее хрома.

Исследования закономерностей электроосаждения хрома проводились в термостатированной трехэлектродной ячейке на потенциостате IPC-Pro. Рабочий и вспомогательный электроды были выполнены из платины. Площадь рабочего электрода составляла 0.1 $см^2$. Электродом сравнения являлся насыщенный хлоридсеребряный электрод. Исследования электропроводности проводились с помощью кондуктометра типа ОК 102/1.

Приготовление ионных жидкостей заключалось в смешивании двух компонентов: холин хлорид (ChCl) и хлорид хрома гексагидрат ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$), в определенном мольном соотношении и постоянном перемешивании при температуре 90 – 120 °С в течение 2 ч до образования однородной массы. Были исследованы следующие соотношения компонентов: 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 (ChCl: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$). За пределами обозначенной области соотношений не удается получить однородной ионной жидкости и, следовательно, они не подлежали исследованию в данной работе.

На рис. 1 представлена температурная зависимость удельной электропроводности при различных мольных соотношениях компонентов в ионной жидкости. Для всех рассмотренных случаев характерно возрастание электропроводности с повышением температуры, при этом для ионной жидкости состава $3ChCl{:}1CrCl_3$ наблюдается максимальная электропроводность. Кроме того следует отметить, что увеличение электропроводности при переходе от состава $1ChCl{:}2CrCl_3$ к $3ChCl{:}1CrCl_3$, по всей видимости, обусловлено увеличением содержания в ионной жидкости более подвижных ионов Cl^-, связанных с молекулами холина, по сравнению с ионами хлора в хлориде хрома.

Данные по величине электропроводности, которая на порядок ниже электропроводности водных «трехвалентных» электролитов хромирования, свидетельствуют о том, что напряжение в процессе хромирования из ионной жидкости будет существенно выше, что требует поиска путей его снижения.

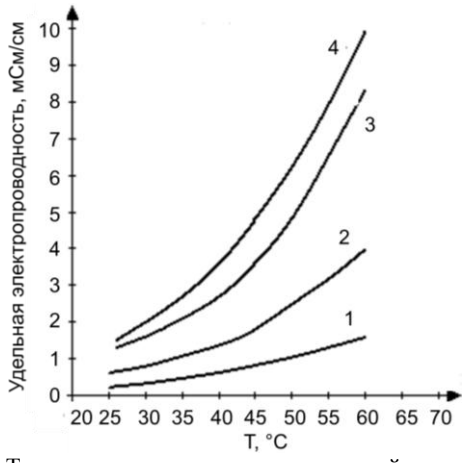


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности ионных жидкостей следующего состава: 1 - $1ChCl{:}2CrCl_3$; 2 - $1ChCl{:}1CrCl_3$; 3 - $2ChCl{:}1CrCl_3$; 4 - $3ChCl{:}1CrCl_3$

Fig. 1. Temperature dependences of the conductivity of ionic liquids of the following composition: 1 - $1ChCl{:}2CrCl_3$; 2 - $1ChCl{:}1CrCl_3$; 3 - $2ChCl{:}1CrCl_3$; 4 - $3ChCl{:}1CrCl_3$

Также были проведены поляризационные исследования процесса электроосаждения хрома из ионных жидкостей, имеющих разное мольное соотношение компонентов: холин хлорида и хлорида хрома гексагидрата. На рис. 2 представлены катодные поляризационные кривые, полученные

на платине при температуре 60 °С при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в режиме IR-компенсации для учета омических потерь в электролите. На катоде предположительно происходит разложение холин хлорида, выделение водорода и восстановление ионов Cr^{3+}. При потенциалах до минус 900 мВ происходит выделение водорода, далее идет процесс восстановления Cr^{3+} до Cr^{2+}, а с потенциала минус 1600 мВ начинается восстановление Cr^{2+}до Cr^0 с одновременным разложением катиона холина. Видно, что скорость катодного процесса возрастает при переходе от состава $1ChCl:2CrCl_3$ к составу $3ChCl:1CrCl_3$. При этом в последнем случае наблюдается S-образный характер кинетической зависимости, что свидетельствует о стадийности процесса электроосаждения. Остальные кривые имеют плавно возрастающий характер, а для состава $2ChCl:1CrCl_3$ зависимость имеет практически линейный характер.

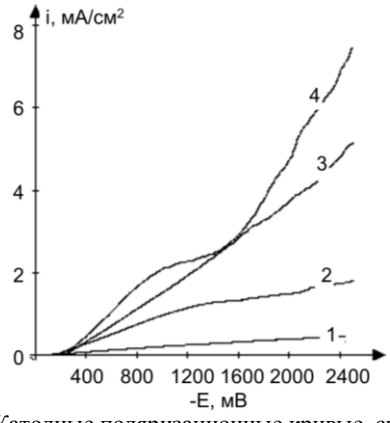


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые, снятые на платине при температуре 60 °С из ионных жидкостей состава: 1- $ChCl:2CrCl_3$; 2 - $1ChCl:1CrCl_3$; 3 - $2ChCl:1CrCl_3$; 4 - $3ChCl:1CrCl_3$

Fig. 2. Cathode polarization curves obtained on platinum at 60 °C from ionic liquids of the following composition: 1 - $1ChCl:2CrCl_3$; 2 - $1ChCl:1CrCl_3$; 3 - $2ChCl:1CrCl_3$; 4 - $3ChCl:1CrCl_3$

Для описания строения двойного электрического слоя на поверхности платины в ионной жидкости можно воспользоваться эффектом втягивания противоинов, описанным в работе [8]. В данном случае, предположительно, происходит адсорбция органических молекул холина на поверхности электрода и за счет эффекта втягивания противоионов к поверхности также подходят ионы следующего состава $[CrCl_4 \cdot 6H_2O]^-$. При протекании тока наблюдается сначала разряд молекул воды из гидратных оболочек хлорида хрома с образованием водорода, выделение которого наблюдается во время электроосаждения. Образовавшийся водород в свою очередь предположительно может участвовать в восстановлении Cr^{3+} до Cr^{2+}. Ион Cr^{2+} непосредственно восстанавливается до Cr^0 на электроде. Подобный механизм стадийного восстановления ионов хрома был предложен Т. Есида для водных трехвалентных электролитов хромирования [9].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние состава ионной жидкости на электропроводность и процесс электроосаждения хрома. При этом полученные результаты исследований говорят об ограниченной возможности использования ионных жидкостей на основе холин хлорида в качестве электролита трехвалентного хромирования.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Galiftski M., Lewandowski A., Stepniak I.** // Electrochim. 2006. V. 51. P. 5567;
2. **Walden P.** Изв. Императорск. Академ. Наук. 1914. С. 405; **Walden P.** Izv. Imp. Akad. Nauk. 1914. P. 405.
3. **Scheffler T.B., Hussey C.L.** // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1926.
4. **Wilkes J.S., Zaworotko M.J.** // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. P. 965.
5. **Katayama Y., Morita T., Miura T.** // Electrochem. 2003. V. 71. P. 1033.
6. **Endres F.** // Chemphyschem. 2002. V. 3. P. 144.
7. **Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K.** // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 3769;
8. **Солодов М.С., Солодов А.С., Карпов С.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 9. С. 30-34; **Solodov M.S., Solodov A.S., Karpov S.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 9. P. 30-34 (in Russian).
9. **Joshida T.I.** // Chem. Sos. Japan. Industr. 1955. V. 58. N 2. P. 86.

Кафедра общей химической технологии и электрохимического производства

УДК 54.057+547.563.1

Е.А. Курганова, А.С. Фролов, А.С. Данилова

СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ 3,4-КСИЛЕНОЛА И АЦЕТОНА ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ИЗОПРОПИЛ-*О*-КСИЛОЛА

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

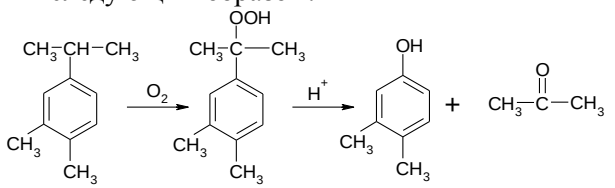
Изучены закономерности «окислительного» метода получения 3,4-ксиленола на основе о-ксилола, который включает стадии синтеза индивидуального 3,4-диметилизопропилбензола, его жидкофазное окисление до гидропероксида с последующим кислотным разложением последнего в 3,4-ксиленол совместно с ацетоном.

Ключевые слова: окисление, 3,4-ксиленол, гидропероксид

3,4-Ксиленол – крупнотоннажный продукт органического синтеза, широко использующийся в производстве пластификаторов, лако-красочных продуктов, является мономером для получения термостойких материалов [1].

Известные методы синтеза 3,4-ксиленола [1, 2] характеризуются многостадийностью, низкими выходами целевых продуктов, высокой себестоимостью их получения, большим расходом вспомогательных материалов. Все это в значительной мере ограничивает их промышленную реализацию.

Наиболее перспективным и экономически предпочтительным является «окислительный» метод получения 3,4-ксиленола на основе *о*-ксилола, который включает стадии получения изопропил-*о*-ксилола (ИП-*о*-К), жидкофазного окисления ИП-*о*-К до гидропероксида (ГП) и последующего кислотного разложения ГП ИП-*о*-К до целевых продуктов. Схему химических превращений для получения 3,4-ксиленола можно представить следующим образом:



Существенным преимуществом предлагаемого метода является использование *о*-ксилола в качестве исходного продукта вместо дефицитного бензола.

Несмотря на кажущуюся близость этого процесса к известному «кумольному» методу, реализовать технические приемы метода получения фенола и ацетона при алкилировании ксилола, окислении ИП-*о*-К, кислотном разложении ГП ИП-*о*-К не удается. Это связано с тем, что при алкилировании *о*-ксилола образуется смесь изомеров, а селективность и скорость образования ГП ИП-*о*-К невелики. Поиску рациональных путей решения указанных вопросов, представляющих научный и практический интерес, посвящена настоящая работа.

Анализ современного состояния и перспектив развития процессов получения алкилароматических углеводородов свидетельствует о том, что для их получения из нефтехимического сырья в настоящее время используется две технологии алкилирования алкилароматических углеводородов пропиленом. В первом процессе используется катализаторный комплекс на основе хлористого алюминия, во втором (SPA технология) – «твердая» фосфорная кислота. По принципиальным позициям, применительно к синтезу ИП-*о*-К они аналогичны технологии получения изопропилбензола (ИПБ), в то же время отличаются от последнего более широким спектром превращений.

Альтернативным методом получения ИП-*о*-К может служить алкилирование *о*-ксилола изопропиловым спиртом. Применение $AlCl_3$ в качестве катализатора указанной реакции неприемлемо ввиду того, что при использовании изопропилового спирта, как алкилирующего агента, приводит к образованию воды, которая, в свою очередь дезактивирует катализатор ($AlCl_3$). В данном случае можно использовать концентрированную серную кислоту в качестве катализатора. Поэтому в дальнейшем, для синтеза ИП-*о*-К была применена 96-98 %-ная H_2SO_4, которую легко отделить от продуктов реакции и можно повторно направить в процесс.

Известно, что H_2SO_4 как катализатор алкилирования, не обладает переалкилирующей способностью. По этой причине, а также для уменьшения образования полипродуктов необходимо применять избыток ароматического соединения. Оптимальным является молярное соотношение *о*-ксилол:спирт:H_2SO_4 равное 3:1:3. Установлено, что в процессе алкилирования *о*-ксилола изопропиловым спиртом удается получить ИП-*о*-К с выходом выше 85 %. Особенности механизма алкилирования ароматических углеводородов спиртами рассмотрены ранее [3].

При алкилировании *о*-ксилола изопропиловым спиртом одновременно образуется два изомера ИП-*о*-К – 2,3-диметил-изопропилбензол (2,3-ДМИПБ) и 3,4-диметилизопропилбензол (3,4-ДМИПБ) в соотношении примерно 1:1. Данный состав реакционной смеси далек от равновесного состава продуктов алкилирования *о*-ксилола пропиленом в присутствии хлористого алюминия. Однако его несложно достигнуть при взаимодействии эквимолекулярной смеси изомеров ИП-*о*-К с *о*-ксилолом. Так, например, при температуре 65 °С, за 30 мин в присутствии 5-7 % масс. $AlCl_3$ образуется один изомер ИП-*о*-К – 3,4-диметилизопропилбензол. Анализ ИК-спектра этого соединения подтверждает наличие в нем изопропильной группы (полоса поглощения 1362 $см^{-1}$ 1382 $см^{-1}$) и замещения в положения 1,2,4 (817 $см^{-1}$ и 879 $см^{-1}$).

Таким образом, путем алкилирования *о*-ксилола изопропиловым спиртом удается получить продукт того же изомерного состава, как и при алкилировании его пропиленом в присутствии $AlCl_3$.

Центральной стадией «окислительного» способа получения 3,4-ксиленола является инициированное жидкофазное окисление 3,4-ДМИПБ до ГП кислородом воздуха. В качестве инициатора использовали гидропероксид изопропилбензола в количестве 1-2.5 % масс. от загрузки углеводорода. За ходом реакции следили по поглощению кислорода, по окончании реакции оксидат анализировали на содержание гидропероксида йодометрическим титрованием, наличие ароматических кислот определяли с помощью потенциометрического титрования.

При температуре 130 °С за 1 ч удается накопить до 10 % масс. ГП 3,4-ДМИПБ. Селективность образования ГП при этом не превышала85-87 %, что, по-видимому, связано с образованием карбоновых кислот, которые способствуют не селективному распаду третичного гидропероксида.

Средняя скорость накопления гидропероксида 3,4-ДМИПБ (10 % ГП/ч) значительно превосходит аналогичный показатель для смеси изомеров ИП-*о*-К (5,5 % ГП/ч). Но по этому показателю они уступают *о*-изопропилтолуолу и ИПБ. Указанное различие в скорости окисления изопропильных производных бензола, толуола и ксилола, по-видимому, связано со стерическими затруднениями, вызванными наличием метильных групп и их количеством в исследуемых соединениях (рисунок).

Изменение технологических параметров процесса окисления, таких как температуры (в интервале 120-140 °С), продолжительности процесса, загрузки инициатора (от 0,5 до 4 % масс.), не привело к повышению конверсии углеводорода и селективности образования его гидропероксида. Полученные значения данных показателей недостаточно высоки для успешной реализации рассматриваемого процесса в промышленности.

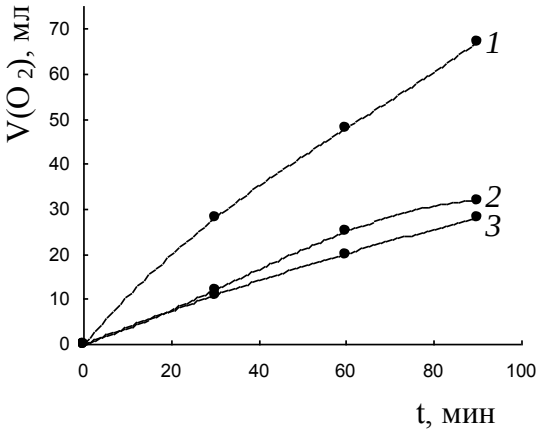


Рис. Сравнительные данные по жидкофазному окислению ИПБ и его метильных производных: 1 – ИПБ, 2 – *п*-изопропилтолуол, 3 – ИП-*о*-К. Температура 130 °С; содержание инициатора (ГП ИПБ) 2 % масс. от загрузки углеводорода
Fig. Comparative data on the liquid phase oxidation of isopropylbenzene and its methyl derivatives: 1 – isopropylbenzene, 2 – p-isopropyltoluene, 3 – isopropyl-o-xylene. Temperature -130 °C; inititator content (isopropylbenzene hydroperoxide) – 2 % mass.

Синтезированный гидропероксид ИП-*о*-К был подвергнут кислотному разложению в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора. В продуктах реакции был обнаружен 3,4-ксиленол и ацетон, что косвенно подтверждает строение полученного ГП. Выход продуктов составил 75-80 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ. Задание № 2014/259 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Харлампович Г.Д., Калечиц И.В., Чуркин Ю.В.** // Хим. пром-ть. 1968. № 1. С. 16-20;
Kharlampovich G.D., Kalichits I.V., Churkin Yu.V. // Khimicheskaya promyslennost. 1968. N 1. P. 16-20 (in Russian).
2. **Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В.** Фенолы. М. Химия. 1974. С. 376;
Kharlapovich G.D., Churkin U.V. Phenols. M.: Khimiya. 1974. P. 376 (in Russian).
3. **Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 27-29;
Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Koshel G.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 27-29 (in Russian).

УДК 661.728+616-089.16

И.А. Вершинина*, О.В. Горнухина, О.А. Голубчиков****

ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

(*Институт химии растворов РАН,
**Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: gornoukhina@isuct.ru

Представлены экспериментальные результаты модификации поверхности целлюлозных материалов лекарственными препаратами: цефазолином и диоксидином. Показано, что модифицированные материалы обладают выраженной антимикробной и противовоспалительной активностью и могут быть рекомендованы для создания новых шовных материалов для ветеринарии.

Ключевые слова: целлюлозные материалы, поверхностная модификация, иммобилизация, антимикробные свойства, лекарственные препараты

Целлюлозные материалы широко применяются в медицине, в частности, в ветеринарии. Однако в последние годы практикующая медицина пришла к выводу о целесообразности использования модифицированных целлюлозных материалов, обладающих поверхностными лечебными и антимикробными свойствами [1-2].

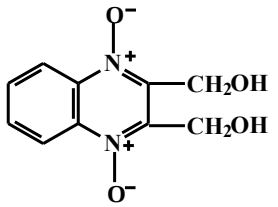
Такие материалы с комбинированными свойствами способны оказывать комплексное воздействие на раневый процесс во всех трех фазах: воспаление, регенерация и эпителизация; а также уменьшается необходимость дополнительного применения лекарственных препаратов (ЛП). Они могут не только выполнять лечебно-профилактические функции, являясь локальным донором ЛП в течение времени заживления раны, но и одновременно служить конструкционным материалом [3-5].

Цель настоящей работы состоит в поверхностной модификации целлюлозных материалов цефазолином и диоксидином и создание на их основе шовных хирургических материалов для ветеринарии.

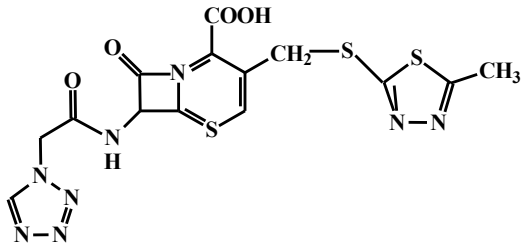
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целлюлозные полимерные материалы содержат активные кислородсодержащие группы, преимущественно гидроксильные, которые находятся в ассоциированном виде за счет межмолекулярных водородных связей. Для активации этих групп проводили обработку образцов целлюлозных материалов действием ультрафиолетового излучения в течение 2 ч. Источник излучения – лампа марки ДРТ-240.

В работе были использованы: коммерческая целлофановая пленка Mr = 300-1000 тыс, толщина 30 мкм; хлопчатобумажные нити марки ЛХ 100 и ЛХ 40, которые используются в ветеринарии в качестве шовных хирургических материалов; водные растворы лекарственных препаратов – диоксидин ($\lg\varepsilon$ = 3.41, λ_{max} = 360 нм) и цефазолин ($\lg\varepsilon$ = 2,33, λ_{max}=220 нм).



диоксидин



цефазолин

Изменения химической структуры поверхности целлюлозных материалов под действием ультрафиолета регистрировали с помощью метода ИК МНПВО на ИК-Фурье спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP фирмы Nicolet (призма из кристаллического селенида цинка) в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 $см^{-1}$.

Иммобилизацию лекарственных препаратов на поверхность активированной целлофановой пленки (ЦП) осуществляли из их водных растворов. Регистрацию ЭСП модифицированных пленок проводили на сканирующем спектрофотометре Hitachi U-2000 в диапазоне длин волн 180 – 450 нм. Для повышения уровня полезного сигнала использовали пакеты из 4 пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры показали, что активация целлюлозных материалов под действием ультрафиолета приводит к сужению полосы поглощения в

области 3100–3500 $см^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи (OH…O-C). Кроме того, активация ведет к увеличению интенсивности полосы поглощения в области 1640$см^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям гидроксильных групп в поверхностном слое модифицированного полимера [6]. Изменения в ИК спектрах подтверждают, что такая обработка приводит к разрушению внутримолекулярных водородных связей между поверхностными группами и тем самым к активации поверхности пленки.

Связывание диоксидина и цефазолина активированной ЦП подтверждается наличием в электронном спектре поглощения модифицированной пленки полос поглощения при 360 нм для диоксидина и 220 нм для цефазолина (рисунок).

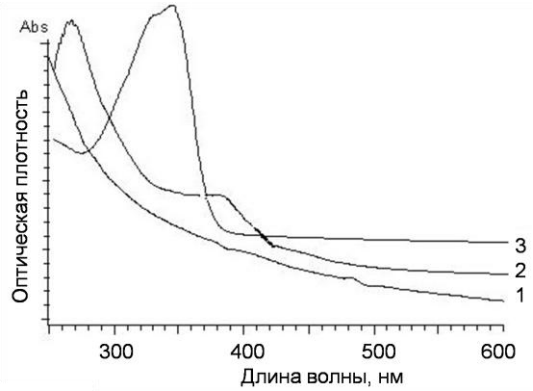


Рис. ЭСП целлюлозных пленок: немодифицированная (1), модифицированная диоксидином (2) и модифицированная цефазолином (3)
Fig. ESP of cellulose films: unmodified (1), modified with dioxydinum (2) and modified with cefazolin (3)

Существенно, что цефазолин и диоксидин удаляются при промывке пленки водой и спиртом лишь частично. Это указывает на образование достаточно прочных связей носителя и иммобилизованного соединения.

Закрепление ЛП на поверхности полимерной подложки осуществляется за счет образования между ними водородных связей, электростатического (диполь-дипольного) и дисперсионных взаимодействий.

Экспериментальные данные (табл. 1, 2) показывают, что активация ЦП пленок позволяет привить к их поверхности лекарственные препараты.
Из табл. 1, 2 видно, что лекарственные препараты – диоксидин и цефазолин сорбируются как на активированную, так и на не активированную поверхность целлофановой пленки. Однако количество сорбированных молекул на активированной поверхности больше. Максимальное количество привитых лекарственных препаратов наблюдается при температуре иммобилизации 60 ºС и времени 7 ч.

Таблица 1

Количество цефазолина, сорбированного целлюлозной пленкой. Исходная концентрация раствора цефазолина 2,5 %

***Table 1.* The quantity of cefazolin sorbed with cellulose film. The initial concentration of cefazolin solution is 2.5 %**

Время выдержки в препарате, ч	Температура, ºС	$c_N \cdot 10^{-17}$ част·$см^{-2}$
Активированная пленка		
2	60	2,40
3		2,67
4		2,94
5		4,20
7		5,25
2	40	2,10
3		2,39
4		2,60
5		3,86
7		4,83
2	20	1,89
3		2,31
4		2,52
5		3,72
7		4,77
Неактивированная пленка		
2	60	1,76
3		1,89
4		2,10
5		2,94
7		3,93

Таблица 2

Количество диоксидина, сорбированного целлюлозной пленкой. Исходная концентрация раствора диоксидина 1 %

***Table 2.* The quantity of dioxydinum sorbed with cellulose film. The initial concentration of dioxydinum solution is 1 %**

Время выдержки в препарате, ч	Температура, ºС	$c_N \cdot 10^{-16}$ част·$см^{-2}$
Активированная пленка		
2	60	1,46
3		2,52
4		3,56
5		4,79
7		5,84
2	40	0,41
3		0,87
4		1,46
5		2,79
7		3,80
2	20	0,35
3		0,65
4		0,93
5		1,29
7		2,10
Неактивированная пленка		
2	60	0,35
3		0,59
4		0,87
5		1,17
7		1,98

Таблица 3

Результаты модификации нитей ЛХ 100 и ЛХ 40 лекарственными препаратами

***Table 3.* The results of modification of HL 100 and LH 40 threads with drugs**

Лекарственный препарат	Тип нити	Исходный вес образцов, m_1 мг	Постоянный вес, m_2 мг	Постоянный вес после сорбции, m_3 мг	$\triangle q = m_3 - m_2$, мг	Содержание препарата, c* %
1% водный раствор диокси-дина	ЛХ 100	160.25	158.90	166.30	7.40	4.5
		158.55	157.05	164.05	7.00	4.3
		319.00	315.90	327.15	11.25	3.4
		352.05	347.47	364.55	17.08	4,7
		356.85	352.21	374.65	22.44	6,0
	ЛХ 40	132.00	130.75	136.30	5.55	4.0
		147.00	145.95	152.30	6.35	4.2
2 % раствор цефазо-лина	ЛХ 100	156.00	154.85	168.45	13.60	8.1
		160.30	158.95	173.95	15.00	8.6
		313.45	310.65	335.15	24.50	7.3
		316.60	313.45	340.95	27.50	8.1
	ЛХ 40	136.85	135.60	145.55	9.95	6.8
		134.60	133.80	143.95	10.15	7.1
4 % раствор цефазо-лина	ЛХ 100	340.90	336.47	391.0	54.53	14,0
		349.65	345.10	412.2	67.1	16.3
		362.20	357.49	450.65	93.16	20.6
	ЛХ 40	137.90	136.58	163.45	26.87	16.4

Примечание (Note): $c_{\%} = \triangle q \cdot m_3^{-1} \cdot 100\%$

Предложенный нами способ модификации ЦП, был перенесен на шовные хирургические целлюлозные нити ЛХ 100 и ЛХ 40 для придания им антисептических и антимикробных свойств.

Эксперимент проводили следующим образом: образец, состоящий из 5 или 10 нитей длиной 30 см взвешивали затем высушивали до постоянного веса при температуре 45 ºС и снова взвешивали. Сразу же после этого его помещали в раствор ЛП, где выдерживали при заданной температуре в течение суток, чтобы обеспечить сорбцию вещества на поверхности нити. После этого образцы вынимали из растворов и снова высушивали до постоянного веса. Данные, полученные в ходе эксперимента, приведены в табл. 3.

Апробацию полученных нитей проводили на лабораторных белых мышах*. Результаты исследований оценивали на 3, 7 и 10 дни послеоперационного периода. На 3 день в месте наложения швов из модифицированных нитей, установлено отсутствие отечности и наложений экссудата. В эти же сроки у контрольных животных, где был использован шовный материал из шелка, края раны отечные и гиперемированные.

На 7 день у всех животных опытной группы установлено заживление по первичному натяжению без осложнений, тогда как раны у контрольных животных имеют признаки выраженной экссудации, покрасневшие, болезненные. На 10 день у всех животных опытной группы наблюдается процесс полного послеоперационного заживления с минимальным разрастанием соединительной ткани без отечности. Операционные раны у животных контрольной группы характеризуются формированием отдельных спаек, наличием экссудативного процесса и отечности прилегающих тканей.

Таким образом, химическая модификация поверхности хлопчатобумажных нитей позволяет получить на их основе новый стерильный хирургический материал с иммобилизованными на его поверхности антимикробными препаратами, который в течение длительного времени обеспечивает поддерживание необходимой концентрации антимикробных средств в тканях, и профилактирует развитие воспаления, что обеспечивает благоприятные условия для заживления ран.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки научных школ РФ НШ-6245.2014.3 и в рамках выполнения государственного задания вузом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Агафонов Г.Е., Панарин Е.Ф.** Антимикробные полимеры. СПб.: Гиппократ. 1993. 264 с.;
Agafonov G.E., Panarin E.F. Antimicrobial polymers. SPb.: Gippokrat, 1993. 264 p. (in Russian).
2. **Жуковский В.А.** // Хим. волокна. 2005. № 5. С. 32 – 34;
Zhukovskiy V.A. // Khimicheskie volokna. 2005. N 5. P. 32-34 (in Russian).
3. **Шкуренко С.И.** // Хим. волокна. 2005. № 6. С. 43 – 46;
Shkurenko S.I. // Khimicheskie volokna. 2005. N 6. P. 43-46 (in Russian).
4. **Вершинина И.А., Горнухина О.В., Голубчиков О.А.** // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 1. С. 141-144;
Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Golubchikov O.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2009. V. 82. N 1. P. 141-144 (in Russian).
5. **Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 87 – 89;
Khashirova S.Yu., Musaev Yu. I., Musaeva E.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 87-89 (in Russian).
6. **Купцов А.Х., Жижин Г.Н.** Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: Справ. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2001. 656 с.;
Kuptsov A.X., Zhizhin G.N. Fourier-spectra of combinational scattering and infra-red absorption of polymers. Handbook. M.:FIZMATLIT. 2001. 656 p. (in Russian).

* Исследования проведены на кафедре нормальной, патологической анатомии и ветсанэкспертизы Ивановской ГСХА им. академ. Д.К. Беляева.

УДК 66.096.5

Л.Н. Овчинников, Н.Л. Овчинников

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРОГО ПЕРИОДА КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ ГРАНУЛ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТОРФА И ГЛИНЫ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail:ovchinnikovnl1972@newmail.ru

Предложена методика расчета второго периода сушки гранулированных сорбентов на основе торфа и глины. Получено экспериментальное уравнение для определения влагосодержания материала в зависимости от его температуры и критериальное уравнение теплообмена, осложненного массообменом.

Ключевые слова: торф, глина, сорбенты, гранулы, сушка, тепло-массообмен

Исследование кинетики сушки влажных гранул в контактных, радиационных и конвективных сушилках показало, что наиболее предпочтительным сушильным оборудованием для сушки сорбентов на основе торфа и глины являются конвективные одно- и многосекционные сушилки с плотным слоем высушиваемого продукта [1]. Кроме того, исследования [2] показали, что более 80 % влаги удаляется из сорбентов во втором периоде сушки.

Математическое описание удаления влаги из сорбента во втором периоде может быть выражено следующей системой основных уравнений:

- тепловой баланс установки:

$$G_{воз}\left[\left(c_в + x_н \cdot c_ж\right)t^н_в + x_н \cdot r\right] + G^н_м \cdot c^н_м \cdot t^н_м = \\ = G_{воз}\left[\left(c_в + x_к \cdot c_ж\right)\cdot t^к_в + x_к \cdot r\right] + G^к_м \cdot c^к_м \cdot t^к_м \quad (1)$$

- нестационарный тепловой баланс частицы для второго периода сушки:

$$F_м \cdot \alpha \cdot \left(t^{ср}_{воз} - t_м\right) = m_м \cdot \left[c_м + c_ж \cdot U(t_м)\right]\cdot \frac{dt_м}{d\tau} - \\ - m_м \cdot r \cdot \frac{d\left[U(t_м)\right]}{d\tau} \quad (2)$$

- зависимость влагосодержания материала от температуры:

$$U = A\, e^{-b\, t_м}, \quad (3)$$

- критериальное уравнение теплообмена, осложненного массообменом:

$$Nu' = B\, Re^c_г \quad (4)$$

- конечные значения влагосодержания и температуры воздуха на выходе из аппарата:

$$x_к = x_н + \frac{G_{H_2O}}{G_{воз}}, \quad (5)$$

$$t^{ср}_{воз} = \frac{t^н_{воз} + t^к_{воз}}{2}, \quad (6)$$

- количество удаляемой влаги:

$$G_{H_2O} = G^н_м \frac{u_н - u_к}{100 - u_{..}} \quad (7)$$

Для инженерных расчетов уравнение (2) удобнее представлять относительно времени сушки. В связи с этим, рассмотрим решение (2) с учетом того, что наиболее предпочтительной зависимостью влагосодержания материала от температуры тела согласно [3] является выражение (3).

После дифференцирования (3) имеем:

$$du = A\cdot e^{-b\, t_м}\, dt_м \quad (8)$$

Подстановка (8) в (2) приводит к уравнению:

$$F_м \cdot \alpha \cdot (t^{ср}_{воз} - t_м) = m_{гр} \cdot \left[c_{гр} + c_ж \cdot A\, e^{-b\, t_м}\right]\frac{dt_м}{d\tau} + \\ + m_{гр} \cdot r \cdot A \cdot b \cdot e^{-b\, t_м}\frac{dt_м}{d\tau} \quad (9)$$

Разделяя переменные в (9), получим:

$$\frac{F_м\, \alpha}{m_{гр}}\, d\tau = c_{гр}\frac{dt_м}{t^{ср}_{воз} - t_м} + A\,(c_ж + b\, r)\frac{e^{-b\, t_м}}{t^{ср}_{воз} - t_м}\, dt_м \quad (10)$$

После интегрирования имеем:

$$\frac{F_м\, \alpha}{m_{гр}}\, \tau = c_{гр}\int_{t^н_м}^{t^к_м}\frac{dt_м}{t^{ср}_{воз} - t_м} + A\,(c_ж + b\, r)\int_{t^н_м}^{t^к_м}\frac{e^{-b\, t_м}}{t^{ср}_{воз} - t_м}\, dt_м \quad (11)$$

Определим значения интегралов, стоящих в правой части уравнения (11). Для первого интеграла, подстановкой $x = t^{ср}_{воз} - t_м$, имеем $dt_м = dx$. Тогда:

$$c_{гр}\int_{t^н_м}^{t^к_м}\frac{dt_м}{t^{ср}_{воз} - t_м} = -\,c_{гр}\int_{x_н}^{x_к}\frac{dx}{x} = \\ = -c_{гр}\ln\frac{x_к}{x_н} = c_{гр}\ln\frac{x_н}{x_к} \quad (12)$$

После обратной замены имеем:

$$c_{гр}\int_{t^н_м}^{t^к_м}\frac{dt_м}{t^{ср}_{воз} - t_м} = c_{гр}\ln\frac{t^{ср}_{воз} - t^н_м}{t^{ср}_{воз} - t^к_м} \quad (13)$$

Для второго интеграла, заменив $t^{ср}_{воз} - t_м = x$, и, учитывая, что $dt_м = dx$ и $t_м = t^{ср}_{воз} - x$, получим:

$$A(c_ж + b\, r)\int_{t^н_м}^{t^к_м}\frac{e^{-b\, t_м}}{t^{ср}_{воз} - t_м}\, dt_м =$$

$$= -A\,(c_{ж} + b\,r)\int_{x_н}^{x_к}\frac{e^{-b\,(t^{ср}_{воз}-x)}}{x}\,dx =$$

$$= -A\,(c_{ж} + b\,r)\int_{x_н}^{x_к} e^{-b\,t^{ср}_{воз}}\,\frac{e^{b\,x}}{x}\,dx =$$

$$= -A\,(c_{ж} + b\,r)\,e^{-b\,t^{ср}_{воз}}\int_{x_н}^{x_к}\frac{e^{b\,x}}{x}\,dx =$$

$$= -A\,(c_{ж} + b\,r)\,e^{-b\,t^{ср}_{воз}}\Big|_{x_к}^{x_н}\ln x +$$

$$+\frac{b x}{1!}+\frac{b^2x^2}{2\,2!}+\frac{b^3x^3}{3\,3!}+.....+\frac{b^n x^n}{n\,n!} \qquad (14)$$

После обратной замены имеем:

$$A\,(c_{ж} + b\,r)\int_{t^н_м}^{t^к_м}\frac{e^{-b\,t_м}}{t^{ср}_{воз}-t_м}\,dt_м =$$

$$= A\,(c_{ж} + b\,r)\,e^{-b\,t^{ср}_{воз}}\Big|_{t^н_м}^{t^к_м}\ln(t^{ср}_{воз}-t_м)+\frac{b(t^{ср}_{воз}-t_м)}{1!}+$$

$$+\frac{b^2(t^{ср}_{воз}-t_м)^2}{2\,2!}+\frac{b^3(t^{ср}_{воз}-t_м)^3}{3\,3!}+.....+\frac{b^n(t^{ср}_{воз}-t_м)^n}{n\,n!}=$$

$$= A\,(c_{ж} + b\,r)\,e^{-b\,t^{ср}_{воз}}\left[\begin{array}{l}\ln\dfrac{t^{ср}_{воз}-t^{к}_{м}}{t^{ср}_{воз}-t^{н}_{м}}+\\ +\displaystyle\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{b^n(t^{ср}_{воз}-t^{к}_{м})^n}{n\,n!}-\\ -\displaystyle\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{b^n(t^{ср}_{воз}-t^{н}_{м})^n}{n\,n!}\end{array}\right] \qquad (15)$$

Таким образом, из уравнения (11) с учетом (13) и (15) можно рассчитать время сушки во втором периоде:

$$\tau_2=\frac{m_м}{\alpha\ F_м}\left[C_B\ln\left(\frac{t^{ср}_{воз}-t^{H}_{M}}{t^{ср}_{воз}-t^{K}_{M}}\right)-A(C_{ж}+b\,r)\,e^{-bt^{ср}_{воз}}\right]\times$$

$$\times\left[\ln\left(\frac{t^{ср}_{воз}-t^{K}_{M}}{t^{ср}_{воз}-t^{H}_{M}}\right)+\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{b^n(t^{ср}_{воз}-t^{K}_{M})^n}{n\,n!}-\sum_{n=1}^{n=\infty}\frac{b^n(t^{ср}_{воз}-t^{H}_{M})^n}{n\,n!}\right] \qquad (16)$$

Приняты следующие обозначения: $G_{воз}$ – расход воздуха; $G^{н}_{м}$, $G^{к}_{м}$ – начальный и конечный вес материала; $c_{гр}$, $c_{в}$, $c_{ж}$ – теплоемкость материала гранулы, воздуха и воды соответственно; α – коэффициент теплоотдачи;

$F_м$ – поверхность частицы; $m_м$ – масса гранулы; $t^{ср}_{воз}$ – средняя температура воздуха, окружающего частицу в аппарате; $t_м$ – температура материала гранулы; $x_н$, $x_к$ – начальное и конечное влагосодержание воздуха; $t^{н}_{воз}$, $t^{к}_{воз}$ – начальная и конечная температура воздуха; $C^{н}_{м}$, $C^{к}_{м}$ – начальная и конечная теплоемкость материала; $t^{н}_{м}$, $t^{к}_{м}$ – начальная и конечная температура материала.

В уравнение (16) входит изменяющаяся во времени разность между средней температурой газового теплоносителя и начальной (конечной) температурой гранулы, измеряемые в опытах термопарами, установленными в середине плотного слоя (рис. 1). При этом открытая термопара 3 фиксирует температуру газовой фазы, а термопара 4, встроенная в частицу, измеряет ее температуру. При этом для обеспечения приемлемой точности расчета времени сушки в уравнении (16) вполне достаточно учитывать первый член ряда. Результаты эксперимента по исследованию изменения средней температуры газового теплоносителя и частицы сорбента представлены на рис. 2.

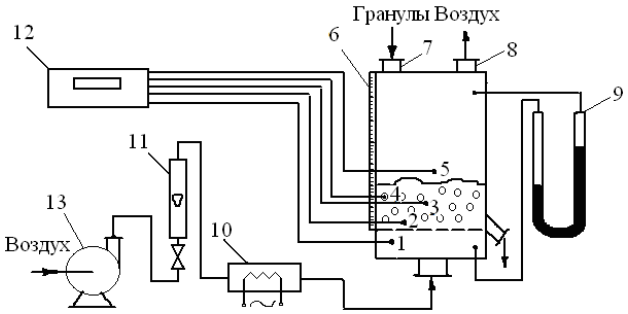


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – термопара для определения температуры воздуха под решеткой; 2 – термопара над решеткой; 3 – термопара в середине слоя; 4 – термопара в грануле; 5– термопара над слоем; 6 – линейка; 7,8 – штуцера; 9 – дифференциальный манометр; 10 – электрокалорифер; 11 – ротаметр; 12 – прибор для измерения температуры; 13 – газодувка

Fig. 1. Schematic of the laboratory set-up: 1 – thermocouple for measuring temperature in air under the grate; 2 – thermocouple above the grate; 3 – thermocouple in the middle layer; 4 – thermocouple into granule; 5 –above the layer; 6 – line; 7, 8 – fitting; 9 – differential pressure gauge; 10 – electric heater; 11 – flow meter; 12 – temperature measuring device; 13 – blower

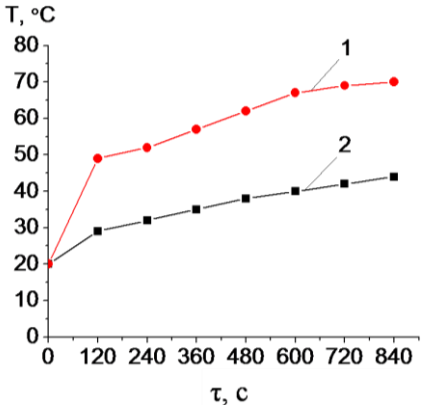


Рис. 2. Изменение температуры гранул сорбента с 3% содержанием глины в плотном слое и температуры газового теплоносителя от времени: 1 – воздух, 2 – материал

Fig. 2. Changing the temperature of the sorbent pellets with 3% clay content in the dense layer and the temperature of gas heat carrier as a function of time 1 – air, 2 – material

Экспериментальные исследования показали, что при описании нестационарных условий сушки гранулированных сорбентов на основе торфа и глины отклонение между средней температурой газа и частицы достигало 20-30 ºС. Учет такого расхождения температур во времени в математическом описании второго периода сушки

позволил повысить точность расчета времени сушки гранул сорбента.

Расчетно-экспериментальное исследование кинетики сушки гранул (рис. 3), получение зависимости влагосодержания материала от его температуры $U(t_м)$ (17) и критериального уравнения тепло-массообмена Nu'(Re) (18), а также оценки разности при измерениях температур газового теплоносителя и обтекаемой им частицы в середине слоя при нестационарном тепло-массообмене проводились на лабораторной установке, представленной на рис. 1.

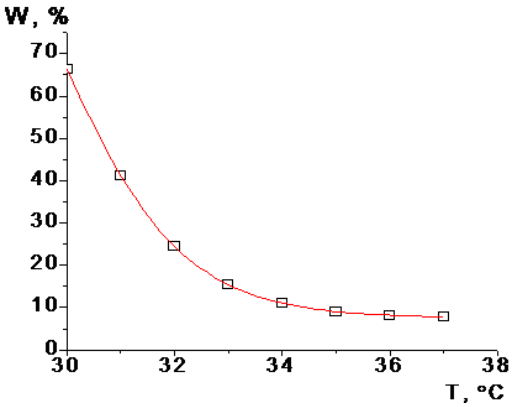


Рис. 3. Изменение влажности от температуры материала при температуре воздуха, подаваемого под решетку, в интервале 70 - 90 °С и значениях критерия $Re_г$ = 280 – 550

Fig. 3. Changing humidity vs the material temperature at the temperature of air supplied under the grate in the range of 70 - 90 °C and the values of the criterion Re_g = 280 – 550

Результаты исследований по изучению влажности гранулированного сорбента от его температуры при изменении температуры воздуха под решеткой в интервале от 70 до 90 °С и различных гидродинамических режимах обтекания частицы ($Re_г$ = 280 – 550) показали, что для данных условий сушки гранул изменение влажности от их температуры (рис. 3) можно представить в виде усредненной зависимости (17).

Обработка экспериментальных данных, проведенная с применением графического математического пакета Microcal Origin 7.0, позволила получить зависимость $U(t_м)$ в виде:

$$U = 1{,}63 \cdot 10^5 \, e^{-0{,}42 t_м} \qquad (17)$$

Одной из задач по исследованию процесса сушки гранул сорбента во втором периоде являлась разработка методики, позволяющей рассчитать влияние режима движения газового теплоносителя в аппарате на интенсивность тепло- и массообменных процессов, протекающих в плотном слое частиц сорбента. Методика, реализованная с применением прикладной системы Mathcad 14, позволила получить критериальную зависимость в виде:

$$Nu' = B \cdot Re^c \,, \qquad (18)$$

где эмпирические коэффициенты B=1,00 и c=0,327 определялись по методу наименьших квадратов.

На рис. 4 представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований второго периода конвективной сушки гранул сорбентов на основе торфа и глины в фильтрационном режиме обтекания частиц газовым теплоносителем.

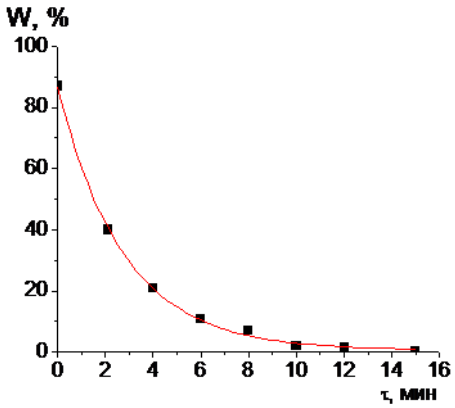


Рис. 4. Изменение влажности гранулированного сорбента от времени во втором периоде сушки: точки - эксперимент, кривая - расчет

Fig. 4. Changing humidity of granular sorbent vs time in a second period of drying: points - experiment, curve – calculation

Обработка расчетных и экспериментальных зависимостей по кинетике сушки проводилась с использованием программного комплекса Mathcad 14. Из рис. 4 следует, что удовлетворительное совпадение результатов расчётных и экспериментальных данных, позволяет считать разработанное математическое описание второго периода сушки вполне адекватным эксперименту и применять его при расчёте процесса сушки гранулированных сорбентов на основе торфа и глины в плотном слое промышленных аппаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Овчинников Л.Н., Овчинников Н.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 85-92; **Ovchinnikov L.N., Ovchinnikov N.L.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2012. V. 55. N 11. P. 85-92 (in Russian).
2. **Овчинников Л.Н., Овчинников Н.Л.** // Сб. тр. IV Межд. научн.-практ. конф. Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов) СЭТТ– 2011. Т. 1. 2011. С. 317-320; **Ovchinnikov L.N., Ovchinnikov N.L.** // Proceedings of IV Int. Scientific-Practical Conference Modern energy-saving heat technologies (drying, thermo-humidity materials processing) SETT– 2011. V. 1. 2011. P. 317-320 (in Russian).
3. **Лыков А.В.** Теория сушки. М.: Энергия. 1968. 134 с.; **Lykov A.V.** Theory of drying. M.: Energiya. 1968. 134 p. (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии, кафедра технологии керамики и наноматериалов

УДК 621.867.4-492.2

А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО ПОТОКА В ЦЕНТРОБЕЖНОМ СМЕСИТЕЛЕ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: xe666@mail.ru, zaicevai07@mail.ru

С использованием вероятностного подхода составлено математическое описание процесса образования разреженных потоков сыпучих материалов в новом центробежном смесителе канального типа. Получено выражение для дифференциальной функции распределения числа частиц по углам рассеивания. Проведены сравнительные опытно-теоретические исследования.

Ключевые слова: процесс, смешение, поток, угол рассеивания, смесь, вероятность, частица

Процесс смешивания сыпучих материалов – наиболее распространенный процесс, используемый в химической и других отраслях промышленности. Однако, большинство применяемых смесителей морально устарели, металло- и энергоемки, часто не способны обеспечить требуемое качество смеси. Среди известных смесителей наиболее эффективными являются центробежные аппараты. В тоже время, при смешении материалов, частицы которых различаются по плотности, размерам или форме, получение однородных смесей затруднено. Это вызвано разделением компонентов под действием центробежных сил и за счет различия в размерах частиц [1,2]. Получение смеси высокого качества возможно в центробежных смесителях с каналами, чередующимися в окружном направлении насадки за счет раздельной подачи, организации упорядоченного движения потоков, снижения количества столкновений.

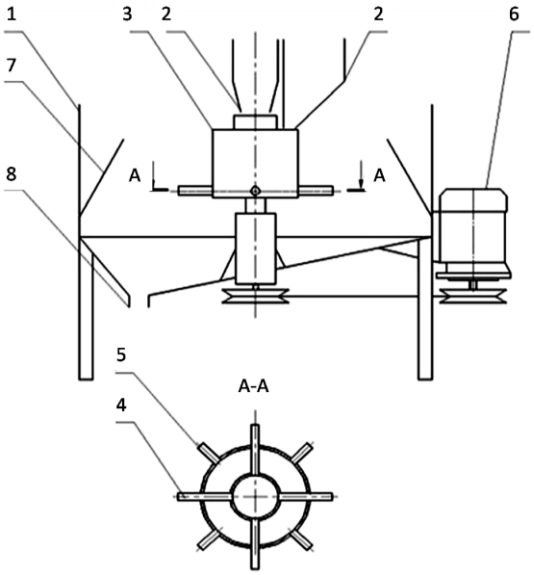


Рис 1. Схема смесителя с чередующимися в окружном направлении насадки каналами
Fig. 1. Diagram of the mixer with alternating in circumferential direction of the nozzle channels

Принцип действия таких смесителей основан на наложении и взаимодействии предварительно полученных разреженных потоков частиц смешиваемых компонентов с близким соотношением концентраций частиц в зонах смешения. Смеситель (рис. 1) содержит корпус 1, устройства загрузки 2 и выгрузки 8. Внутри корпуса размещен отбойник 7 и распылительная насадка 3, состоящая из 2-х камер, с каналами 4 и 5 для раздельной подачи материалов. Привод насадки осуществляется от электродвигателя 6.

Ввиду малой изученности процессов, происходящих в таких смесителях, были проведены теоретические и опытные исследования. Математическое описание формирования потока, выполнено с использованием вероятностного подхода. Расчетная схема показана на рис. 2.

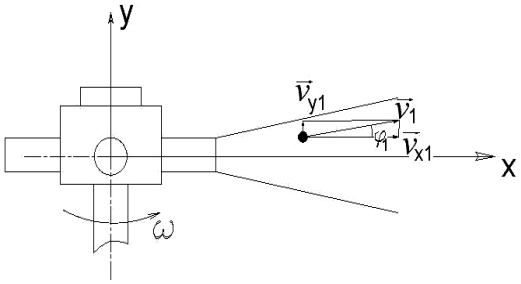


Рис. 2. Расчетная схема
Fig. 2. The scheme of calculation

Распределение числа частиц dN_1 дисперсного потока в элементе фазового объема $d\Gamma_1=v_{x1}(\cos^2(\varphi_1))^{(-1)}\times$ $\times\, dv_{x1}d\varphi_1 dD_1$ экспоненциально убывает в зависимости от стохастической энергии частицы E_1 :

$$dN_1 = A_1\exp\left(-E_1/E_{01}\right)d\Gamma_1 \qquad (1)$$

Стохастическая энергия представляет собой сумму кинетической и энергии, вызванной расширением потока :

$$E_1 = mv_{1x}^2/2 + m\left(v_{1x}tg\varphi_1\right)^2/2 = \\ = mv_{1x}^2\left(1+tg^2\left(\varphi_1\right)\right)/2 \qquad (2)$$

где φ_1 – угол рассеивания, m – масса, v_{x1} – гори-

зонтальная составляющая скорости. Для перехода к безразмерным величинам введем обозначения:

$$W_1^2 = v_{1x}^2 / v_0^2, Д^3 = D^3 / D_0^3, \quad (3)$$

где v_0, D_0 – постоянные величины. Тогда, с учетом (3), получим:

$$E_1 = \rho\pi Д^3 D_0^3 W_1^2 v_0^2 \left(1 + tg^2(\varphi_1)\right)/12 \quad (4)$$

Здесь ρ – плотность частицы.

Запишем нормировочное соотношение для определения константы A_1:

$$N_1 = \int_Г dN_1 \quad (5)$$

Уравнение энергетического баланса для определения параметра E_{01}, составленного для момента образования потока, имеет вид:

$$E_u = E_{p1} \quad (6)$$

В этом выражении E_u – энергия потока частиц, движущихся в канале:

$$E_u = \sum_{v=1}^{N_1} \frac{m_v v_v^2}{2} \quad (7)$$

E_{p1} – энергия образованного потока частиц :

$$E_{p1} = \int_{Г_1} E_1 dN_1 \quad (8)$$

Тогда :

$$f_1(\ _1) = \frac{A_1(b_1 - b_2)\kappa_3}{-N_1\kappa_1} \quad (9)$$

$$b_1 = \sqrt{2} erf\left(\kappa_2\kappa_1 W_{1min}\right)$$

$$b_2 = \sqrt{2} erf\left(\kappa_2\kappa_1 W_{1max}\right)$$

$$\kappa_1 = \sqrt{\rho D_0 \left(1 + tg^2(\varphi_1)\right)/E_{01}}, \quad (10)$$

$$\kappa_2 = \sqrt{2\pi} D_0 v_{0,}$$

$$\kappa_3 = Д_{max} - Д_{min}$$

В этих выражениях *erf* – функция ошибок. Полученные выражения (9)-(10) позволяют описать структуру потока, что необходимо при изучении процесса смешения. Далее приводятся сравнения результатов расчета и опытных данных (рис. 3). Точками показаны опытные данные, сплошными линиями расчетные кривые.

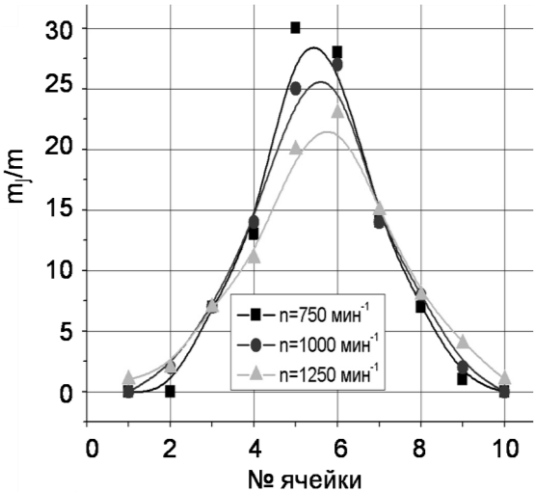


Рис. 3. Сравнение опытных и расчетных данных
Fig. 3. Comparison of experimental and calculated data

Незначительное расхождение теории с экспериментом объясняется тем, что опытные данные получены на некотором удалении от распылителя, а выражения (9)-(10) – в момент образования потока.

Кафедра теоретической механики

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лебедев А.Е., Зайцев А.И., Капранова А.Б., Петров А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 119-121;
Lebedev A.E., Zaytsev A.I., Kapranova A.B., Petrov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 11. P. 119-121 (in Russian).
2. **Капранова А.Б.,. Лебедев А.Е, Зайцев А.И., Кузьмин И.О.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 111-113;
Kapranova A.B., Lebedev A.E., Zaytsev A.I., Kuzmin I.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 111-113 (in Russian).

УДК 621.867.4-492.2

М.Н. Бакин, А.Б. Капранова, А.И. Зайцев

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СМЕШИВАНИЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В АППАРАТЕ С ПОДВИЖНОЙ ЛЕНТОЙ И ГИБКИМИ РАБОЧИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: bmn-town@yandex.ru, kap@yars.free.net, zaicevai@ystu.ru

На опытном стенде с подвижной лентой и гибкими рабочими элементами проведены исследования по установлению влияния режимных и конструктивных параметров аппарата на коэффициент неоднородности смеси при порционном (постепенном) внесении в смесь одного из компонентов.

Ключевые слова: смеситель, сыпучий материал, подвижная лента, гибкие рабочие элементы, коэффициент неоднородности смеси, деформация, гибкие билы

Принцип действия опытной установки для смешения сыпучих материалов с использованием подвижной ленты и эластичных рабочих элементов основан на порционном (постепенном) внесении одной зернистой среды, содержание которой значительно больше (1:10 и более), в другую. Такой способ позволяет равномерно распределить частицы меньшего компонента в объеме смеси, а также эффективно смешивать склонные к слипанию материалы, в том числе влажные и склонные к сегрегации [1]. Как показали ранее проведенные исследования при порционном (постепенном) внесении второго компонента в смесь становится возможным улучшить коэффициент неоднородности смеси от 14,6 до 8,7 % в зависимости от частоты вращения смесителей.

Рабочие элементы в виде гибких бил расположены по спирали с шагом h_S = 16 мм на поверхностях барабанов. С помощью указанных бил смешиваемые компоненты переходят в разреженное состояние и отбрасываются по ходу движения ленты с образованием факела. Хаотичное движение частиц сыпучих компонентов характеризуется различными скоростями составляющих элементов, как по модулю, так и по направлению, и приводит к перемешиванию сыпучих материалов в их разреженных потоках в форме факелов, а также на поверхности транспортерной ленты. Частицы компонентов приобретают сложное движение, которое можно качественно описать взаимным перемещением макроскопических объемов смешиваемых компонентов и хаотическим движением отдельных частиц. Кроме того, смесительный эффект усиливается за счет соударений частиц, как взаимных между собой, так и с элементами устройства в его рабочем объеме.

Вследствие того, что навивка эластичных элементов смесительных устройств выполнена по спирали, перемешивание сыпучих компонентов на ленте транспортера происходит сразу в двух направлениях (в продольном и поперечном), что повышает степень однородности смеси. При этом навивка эластичных элементов на цилиндрическую поверхность второго смесительного устройства имеет направление спирали противоположное первому, что также способствует повышению качества получаемой смеси благодаря тому, что ее компоненты отбрасываются в противоположные стороны после ударного взаимодействия с билами в поперечном направлении по отношению к осям вращения барабанов.

Схема опытной установки для изучения указанного процесса смешивания сыпучих материалов представлена на рис. 1.

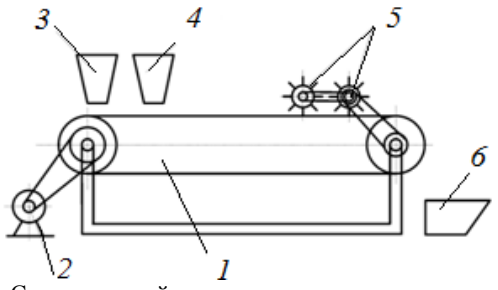


Рис. 1. Схема опытной установки для изучения смешивания сыпучих материалов: *1* – подвижная лента; *2* – электропривод; *3, 4* – бункеры с дозаторами; *5* – смесители с гибкими элементами; *6* – устройство выгрузки

Fig. 1. Scheme of the experimental device for investigation of mixing the bulk materials: *1* - moving tape; *2* - electric drive; *3, 4* - silos with dispensers; *5* - mixers with flexible elements; *6* - discharging device

Процесс смешивания в опытной установке является периодическим и осуществляется следующим образом. Вся порция первого компонента смеси загружается в бункер *3*, а порция второго компонента, приблизительно равная объему первого компонента, загружается в бункер *4*. Первый компонент из бункера *3* после открытия его заслонки поступает на движущуюся ленту транс-

портера и распределяется по ее поверхности тонким равномерным слоем. При подходе этого слоя к рабочей зоне бункера *4* открывают его заслонку, и второй компонент смеси наносится поверх первого равномерным слоем. Далее компоненты на ленте подаются в зону смесительного устройства *5* и после смешивания лентой транспортера подаются в приемное устройство *6*. Из приемного устройства смесь вновь загружается в бункер *3*, а новая порция второго компонента загружается в бункер *4*, после чего процесс смешивания повторяется необходимое количество раз до полного расхода второго компонента при его постепенном добавлении и до получения смеси с требуемым соотношением компонентов. Устройство выгрузки *6* в данном случае представляет собой ловушку, разделенную на несколько ячеек, в которые попадает смесь. Из каждой ячейки после завершения смешивания берутся пробы для определения коэффициента неоднородности.

Применяемый в исследовании способ оценки однородности смеси основан на анализе изображений проб смесей трудноразделимых материалов, частицы которых отличаются по цвету [2]. Сначала исходные смешиваемые материалы и отобранные пробы смеси распределяют равномерным слоем на гладкой поверхности и фотографируют. После этого производится компьютерная обработка полученных изображений при помощи программы mixan с получением распределения пикселей изображения по оттенкам серого в отношении к их общему количеству и аппроксимация распределения степенным многочленом.

На лабораторной установке определялось влияние режимных и конструктивных параметров на коэффициент неоднородности смеси. В ходе эксперимента определены зависимости коэффициента неоднородности смеси V_C от частоты вращения смесителей n и величины деформации бил f_0-h. В качестве исходных компонентов смеси применялись манная крупа (ГОСТ 7022-97) и речной песок (ГОСТ 8736-93) после его просева через сито с номинальным размером отверстий 0,67 мм. Опыты проводились при расходе сыпучих материалов $Q = 8\cdot10^{-3}$ м^3/ч. Объемное соотношение компонентов (манная крупа и речной песок) в опытах составляло 1:10.

Зависимость V_C(n) показана на рис. 2. С увеличением частоты вращения смесителей от $1{,}0\cdot10^2$ до $5{,}0\cdot10^2$ мин$^{-1}$ наблюдается существенное снижение коэффициента неоднородности от 14,3 % до 3,7 %, что, предположительно, объясняется тем, что при увеличении скорости движения частиц в потоке растет и хаотичность их движения. При дальнейшем увеличении частоты не наблюдается снижение V_C, но возрастает энергопотребление на привод смесителей. Зависимость $V_C(f_0\text{-h})$ показана на рис. 3.

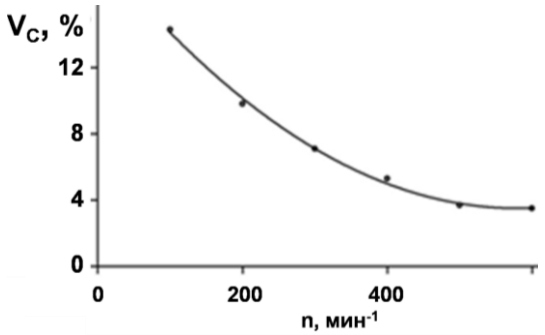


Рис. 2. Зависимость коэффициента неоднородности смеси от частоты вращения смесителей при f_0-h = $1{,}5\cdot10^{-2}$ м; точки – экспериментальные данные, линия – регрессионная кривая 2-го порядка

Fig. 2. The dependence of the heterogeneity coefficient of mixture on the rotary speed of mixers at f_0-h = $1.5\cdot10^{-2}$ m; points - experimental data, line – regression curve of the second order

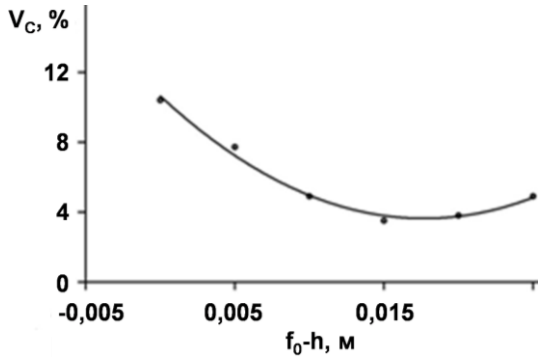


Рис. 3. Зависимость коэффициента неоднородности смеси от величины деформации бил при n =$5{,}0\cdot10^2$ мин$^{-1}$; точки – экспериментальные данные, линия – регрессионная кривая 2-го порядка

Fig. 3. The dependence of the heterogeneity coefficient of mixture on the strain beats at n =$5.0\cdot10^2$ min^{-1}; points - experimental data, line – regression curve of the second order

С увеличением величины деформации бил от 0 до 0,015 м наблюдается снижение коэффициента неоднородности от 10,4 % до 3,5 % вследствие повышения хаотичности движения порций сыпучих материалов из-за повышения скорости потоков. Также возникает эффект «дробления» объемов материалов на более мелкие объемы, которые движутся совместно. Дальнейшее увеличение деформации от $1{,}5\cdot10^{-2}$ до $2{,}5\cdot10^{-2}$ м не ведет к снижению коэффициента неоднородности смеси V_C, даже наблюдается его некоторое увеличение, предположительно за счет возрастания трения бил друг о друга и о поверхность транспортерной ленты.

Таким образом, экспериментально подтверждена эффективность предлагаемого устройства с подвижной лентой и гибкими смесительными элементами, позволяющего получать смесь компонентов надлежащего качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Капранова А.Б., Бакин М Н., Лебедев А.Е., Зайцев А.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 83-86;
Kapranova A.B., Bakin M.N., Lebedev A.E., Zaitsev A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 83-86 (in Russian).

2. **Петров А.А., Лебедев А.Е., Зайцев А.И., Капранова А.Б.**// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 88-90;
Petrov A.A., Lebedev A.E., Zaitsev A.I., Kapranova A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 88-90 (in Russian).

Кафедра теоретической механики

УДК 66.074.2

М.А. Юровская, Д.Е. Смирнов, А.В. Сугак, В.К. Леонтьев

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ-КЛАССИФИКАТОРА

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: barashevama@ystu.ru, sugakav@ystu.ru

Экспериментально исследована работа нового пылеуловителя-классификатора. Установлено влияние геометрических параметров аппарата и условий эксплуатации на эффективность пылеулавливания.

Ключевые слова: пылеуловитель-классификатор, эффективность пылеулавливания, медианный размер улавливаемых частиц

На предприятиях химической, металлургической, строительной, деревообрабатывающей и пищевой промышленности при проведении технологических операций в отходящих газовых потоках образуется значительное количество мелкодисперсной пыли, непосредственный выброс которой пагубно влияет на окружающую среду. Кроме этого, часто возникает ситуация, когда выбрасываемая пыль является ценным продуктом производства (например в процессах производства пигментов, цемента, керамзита, катализатора, доломита, топливных пеллет и др.).

Существующие системы пылеулавливания не всегда справляются с поставленной задачей эффективной очистки пылегазового потока, а уловленная пыль не разделяется по фракциям и нуждается в дальнейшей классификации на специальном оборудовании [1, 2].

Авторами предложена конструкция пылеуловителя-классификатора, позволяющая осуществить высокоэффективную очистку пылегазового потока и одновременно классифицировать уловленную пыль по фракциям. Конструкция аппарата представлена на рис. 1.

В корпусе *1* с диаметром цилиндрической части D=0,35м размещены три ступени выделения твердых частиц из газового потока (I, II, III). Газ, содержащий взвешенные частицы, через спиральный входной патрубок *2* поступает на первую ступень, где происходит отделение крупных частиц за счет сил, возникающих во вращающемся потоке. Крупная фракция пыли выводится из аппарата через патрубок *3*. Поток газа со средней и мелкой фракцией поступает на вторую ступень очистки, расположенную в пространстве между приемным цилиндром *6* и экраном *7*. На второй ступени очистки за счет изменения направления движения потока происходит отделение частиц средней фракции, которые выводятся через патрубок *5*. Поток газа с мелкой фракцией огибает наружную поверхность приемного цилиндра *8* и поступает на третью ступень очистки, на которой за счет неподвижных лопастей *9* происходит закрутка вращения пылегазового потока, повышается действие центробежной силы, в результате чего происходит отделение мелкодисперсных частиц от газового потока. Очищенный газовый поток выводится из аппарата через выходной патрубок

10, а мелкодисперсные частицы пыли удаляются через патрубок *12*.

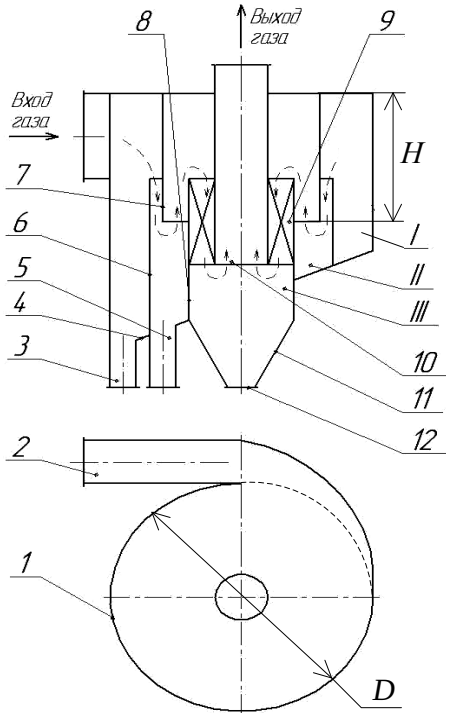


Рис. 1. Принципиальная схема пылеуловителя-классификатора. *1* – корпус аппарата; *2* – входной патрубок; *3* – патрубок отвода крупной фракции пыли; *4* – наклонное днище; *5* – патрубок отвода средней фракции пыли; *6* – приемный цилиндр второй ступени; *7* – экран цилиндрической формы; *8* – приемный цилиндр третьей ступени; *9* – неподвижные лопасти; *10* – выходной патрубок; *11* – наклонное днище; *12* – патрубок отвода мелкой фракции

Fig. 1. Schematic diagram of the dust collector classifier. *1* - unit body; *2* - inlet, *3* - drain pipe for output the large fraction of dust; *4* - sloped bottom *5* – nipple for output of mean dust fraction, *6* - cylinder receiving the second step; *7* - screen of cylindrical shape; *8* – reception cylinder of the third step; *9* - fixed blades; *10* – outlet; *11* - sloped bottom, *12* - nipple for output of small fraction

Исследования проводились на пылях, имеющих следующие характеристики: пыль №1 металлургического производства (медианный размер частиц d_{50} = 130 мкм; дисперсия σ = 2,4; плотность ρ = 3170 кг/м^3); пыль №2 производства катализатора (медианный размер частиц d_{50} = 80 мкм; дисперсия σ = 2,5; плотность ρ=2450 кг/м^3); пыль №3 производства красящих пигментов (медианный размер частиц d_{50}=8 мкм; дисперсия σ = =2,1; плотность ρ=4900 кг/м^3). Скорость воздушного потока во входном патрубке изменяли в диапазоне W = 5,6…20,0 м/с, высоту экрана – H = =(0,4…0,71)D.

В ходе проведенных экспериментов опытного образца пылеуловителя-классификатора было изучено влияние геометрических параметров конструкции аппарата и условий эксплуатации на эффективность пылеулавливания и классификацию уловленных частиц. Исследования проводились по методикам, представленным в литературе [3].

Результаты экспериментальных исследований при улавливании пыли №1 приведены в таблице. График полученной зависимости представлен на рис. 2.

Таблица

Влияние высоты экрана аппарата на эффективность пылеулавливания при различных скоростях потока

***Table.* The effect of the height of the apparatus screen on dust collection efficiency at various air flow rates**

Скорость воздушного потока W, м/с	Высота экрана H				
	0,4D	0,49D	0,53D	0,57D	0,71D
	Эффективность пылеулавливания η, %				
5,6	78	78,5	78,7	79	80
9,2	85	87	87,1	88	89
12,5	89	92	93	94	95
17	93	96,3	97	97,9	98,3
20	93	96,3	97	98	98,3

Исследование влияния высоты экрана H на эффективность пылеулавливания при различных значениях W показало, что максимальное значение η=98 % достигается при высоте экрана H=0,57D, и дальнейшее увеличение высоты экрана не приводит к значительному росту величины η.

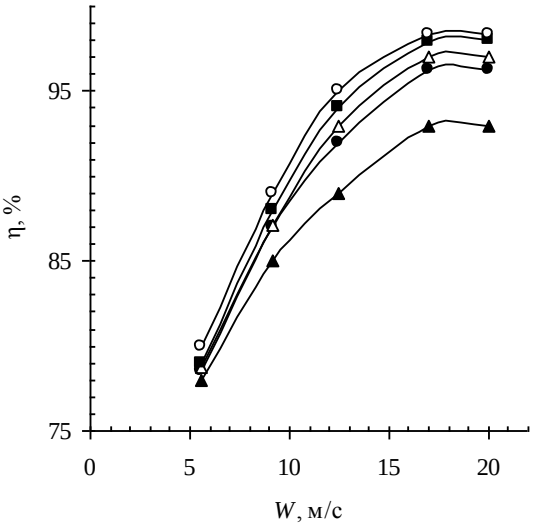


Рис. 2. Зависимость эффективности пылеулавливания от скорости воздушного потока для различной высоты экрана аппарата (пыль №1). ▲ - H=0,4D; ● - H=0,49D; Δ - H=0,53D; ■ - H=0,57D; ○ - H=0,71D

Fig. 2. The dependence of the efficiency of dust collection on the air flow rate for varying the height of the screen of unit (dust №1). ▲ - H=0,4D; ● - H=0,49D; Δ - H=0,53D; ■ - H=0,57D; ○ - H=0,71D

Анализ рис. 2 показал, что оптимальным значением скорости во входном патрубке является W=17 м/с, при котором достигается максимальное

значение эффективности пылеулавливания η. Следует отметить, что при скорости воздуха W=17 м/с гидравлическое сопротивление исследуемой конструкции пылеуловителя-классификатора составляет 2000 Па. Дальнейшее увеличение скорости потока может привести к вторичному уносу мелкой фракции улавливаемой пыли.

Результаты экспериментальных исследований эффективности пылеулавливания от скорости газового потока для различных видов пыли представлены на рис. 3 (исследования проводились при высоте экрана H=0,57D).

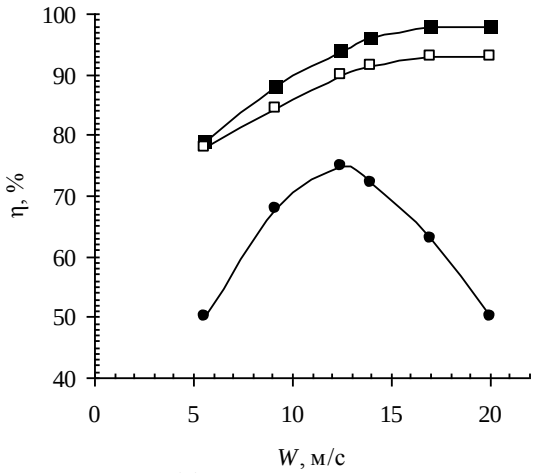


Рис. 3. Зависимость эффективности пылеулавливания от скорости воздушного потока для сыпучих материалов различного дисперсного состава: ■ – пыль №1; □ – пыль №2; ● – пыль №3
Fig. 3. The dependence of the efficiency of dust collection on the air flow rate for bulk materials of different dispersive composition: ■ – dust №1; □ – dust №2; ● – dust №3

Анализ полученной зависимости показывает, что уменьшение медианного размера сыпучего материала приводит к снижению эффективности пылеулавливания.

В ходе исследований авторами был проведен дисперсный анализ уловленной пыли на каждой ступени. Было установлено:

- для первой ступени изменение скорости потока W позволяет перераспределить пыль между ступенями. Например, для пыли №1 при W=9,2 м/с медианный размер частиц, отделенных на первой ступени, d_{50}=140 мкм, при W=12,5м/с d_{50}=150 мкм, при W=17 м/с d_{50}=180 мкм.

- для третьей ступени дисперсный состав уловленной пыли не зависит от скорости воздушного потока и для пыли №1 d_{50}=40 мкм.

Таким образом, экспериментально установлено, что предложенная конструкция пылеуловителя-классификатора позволяет осуществить высокоэффективную очистку воздуха от мелкодисперсной пыли промышленных производств, а также разделить уловленную пыль на фракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чекалов Л.В.** Экотехника. Защита атмосферного воздуха от выбросов пыли, аэрозолей и туманов. Ярославль: Русь. 2004. 424 с.;
Chekalov L.V. Ecotechnics. Protection of atmospheric air from emissions of dust, aerosols and mists. Yaroslavl.: Russ. 2004. 424 p. (in Russian).
2. **Володин Н.И., Смирнов Д.Е., Сугак А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 105-107;
Volodin N.I., Smirnov D.E., Sugak A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 12. P. 105 - 107 (in Russian).
3. **Карпухович Д.Т.** // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2002. Вып. 12. С. 30;
Karpukhovich D.T. // Khim. I Neftegaz. Mashinostroenie. 2002. N 12. P. 30 (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

УДК 621.359.4

М.Э. Костичев, А.В. Сугак, Д.Е. Смирнов, Л.В. Чекалов

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ФИЛЬТРА

(Ярославский государственный технический университет)
email: maxmm12@mail.ru, sugakav@ystu.ru

Предложена конструкция электростатического фильтра для высокоэффективной очистки газов от взвешенных тонкодисперсных частиц. Проведены экспериментальные испытания аппарата при различных эксплуатационных и геометрических параметрах, которые оказывают наибольшее влияние на эффективность очистки газа.

Ключевые слова: электростатический фильтр, тонкодисперсные частицы, экспериментальный стенд, эффективность очистки газов

В настоящее время интенсивное развитие предприятий химической, нефтехимической, строительной, металлургической, машиностроительной и других отраслей промышленности привело к значительному повышению уровня содержания вредных веществ в отходящих газовых потоках [1-3].

Авторами предложена конструкция электростатического фильтра, позволяющего осуществлять высокоэффективную очистку газов от взвешенных тонкодисперсных частиц. По сравнению с применяемыми на сегодняшний день электрофильтрами, разработанный аппарат обладает значительно меньшей металлоемкостью. Применение в конструкции полимерных материалов позволяет снизить себестоимость. Следует отметить, что в существующих промышленных электрофильтрах напряженность поля между коронирующим и осадительным электродами не превышает 7 кВ/см [4]. В разработанной конструкции данное значение достигает 10 кВ/см, ввиду использования токонепроводящей осадительной поверхности между коронирующим и осадительным электродами.

На рис. 1 представлена принципиальная схема экспериментального стенда для исследования характеристик электростатического фильтра.

Аппарат работает следующим образом. С помощью источника питания 4 создается напряжение. Воздух между коронирующим электродом 5 и осадительным 6 ионизируется. Задымленный газ подается в межэлектродное пространство. Взвешенные частицы, сталкиваясь с ионами, приобретают определенный заряд и движутся к противоположно заряженным электродам, осаждаясь на токоизолирующей осадительной поверхности 7, а очищенный газ покидает конструкцию.

Экспериментальный стенд работает следующим образом. Газовый поток, с помощью воздуходувки 1 подается в узел измерения 2, где определяется скорость движения газового потока. Далее газ поступает в узел задымления 3, где в газовый поток подаются тонкодисперсные частицы. В электростатическом фильтре задымленный газовый поток очищается от взвешенных тонкодисперсных частиц и покидает конструкцию. С помощью весов 6 определяется масса осажденных тонкодисперсных частиц.

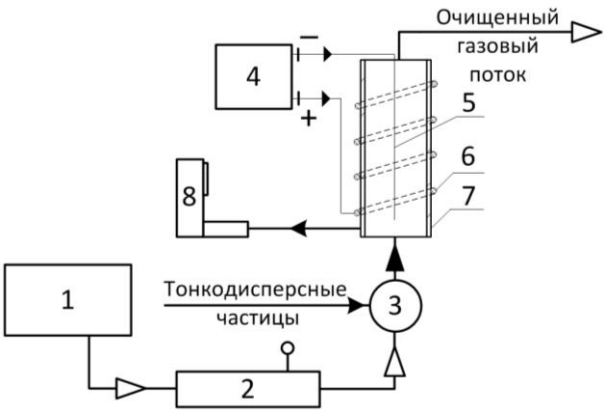


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда для исследования характеристик электростатического фильтра. 1 – воздуходувка; 2 – измерительный узел; 3 – узел задымления; 4 – источник питания; 5 – коронирующий электрод; 6 – осадительный электрод; 7 – осадительная поверхность; 8 – весы

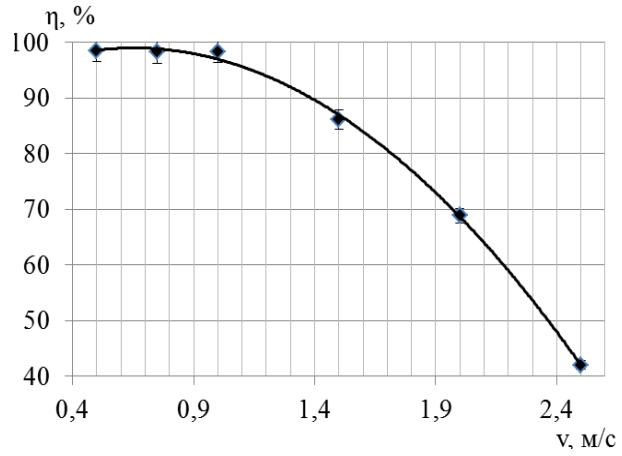
Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up for investigating the characteristics of an electrostatic filter. 1 – blower; 2 – measuring unit; 3 – node smoke; 4 – power supply; 5 – corona electrode; 6 – precipitation electrode; 7 – precipitation surface; 8 – balance

В ходе проведения экспериментальных исследований оценивалось влияние следующих параметров на эффективность очистки газа:

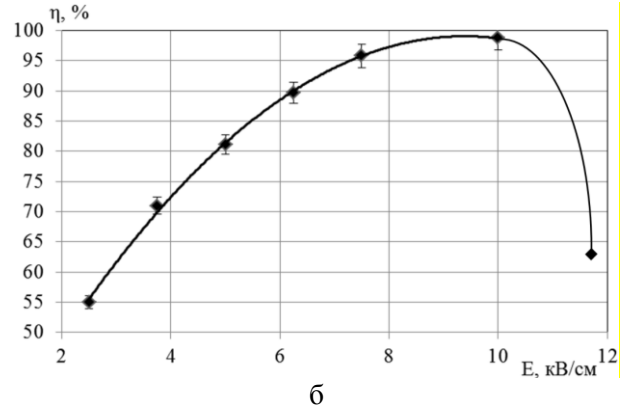
- скорости движения газового потока;
- напряженности поля между коронирующим и осадительным электродами;
- относительной длины осадительного электрода ($L = lo / l\kappa$, где lo – длина осадительного

электрода, м; *lк* – длина коронирующего электрода, м).

На рис. 2а представлен график зависимости эффективности очистки газа от скорости движения газового потока, который свидетельствует о том, что максимальная эффективность очистки достигается при скорости газа менее 1 м/с.



а



б

Рис. 2. а) Влияние скорости газового потока на эффективность очистки газа; б) Влияние напряжённости поля на эффективность очистки газа

Fig. 2. a) Gas flow rate effect on the efficiency of gas purification; б) Effect of the electric field strength on the efficiency of gas purification

На рис. 2б представлен график зависимости эффективности очистки газа от напряженности поля между коронирующим и осадительным электродами, который свидетельствует о том, что максимальная эффективность очистки достигается при напряженности поля до E=10 кВ/см. Ограничение значения напряженности поля связано с возникновением пробоя, и как следствие резкого снижения эффективности очистки газа.

Кафедра технологических машин и оборудования

На рис. 3 представлен график зависимости эффективности очистки газа от относительной длины осадительного электрода, который свидетельствует о том, что максимальная эффективность очистки достигается при относительной длине осадительного электрода $L \geq 4$.

Рис. 3. Влияние относительной длины осадительного электрода на эффективность очистки газа

Fig. 3. Effect of the relative length of the precipitation electrode on the efficiency of gas purification

В ходе проведения экспериментальных исследований разработанной конструкции электростатического фильтра установлены основные эксплуатационные характеристики аппарата. Полученные данные позволяют перейти к разработке промышленного образца электростатического фильтра.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Володин Н.И., Смирнов Д.Е., Сугак А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 105-107; **Volodin N.I., Smirnov D.E., Sugak A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 12. P. 105 - 107 (in Russian).
2. **Коузов П.А., Мальгин А.Д., Скрябин Г.М.** Очистка от пыли газов и воздуха в химической промышленности. Л.: Химия. 1982. 256 с.; **Kouzov P.A., Malgin A.D., Skraybin G.M.** Purification of gas and air from dust in a chemical industry. L.: Khimiya. 1982. 256 p. (in Russian).
3. **Чекалов Л.В.** Экотехника. Защита атмосферного воздуха от выбросов пыли, аэрозолей и туманов. Ярославль: Русь. 2004. 424 с.; **Chekalov L.V.** Ecotechniks. Protection of atmospheric air from emissions of dust, aerosols and mists. Yaroslavl: Russ. 2004. 424 p. (in Russian).
4. **Ужов В.Н.** Очистка промышленных газов электрофильтрами. М.: Химия. 1962. 284 с.; **Uzhov V.N.** Purification of industrial gases with electro filters. M.: Khimiya. 1962. 284 p. (in Russian).

УДК 621.382:537.525

Е.С. Бобкова

РАЗРЯД АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ КАК ИСТОЧНИК АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ

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

На основе ранее предложенной кинетической модели разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе с водным катодом приведены расчеты скоростей поступления основных активных частиц в жидкую фазу. Сравнение этих скоростей со скоростями разложения растворенных поллютантов позволяет анализировать механизмы процессов, протекающих в жидкой фазе. Результаты расчетов объясняют некоторые экспериментальные данные по процессам образования пероксида водорода и нитрофенолов в воде при действии на нее разряда.

Ключевые слова: плазма, газовый разряд, очистка воды, органические загрязнения, механизмы процессов

ВВЕДЕНИЕ

Ухудшение качества природной воды и ужесточение норм в отношении показателей питьевой воды обусловливают необходимость в разработке новых инновационных методов ее очистки. Среди этих методов, получивших в зарубежной литературе название “Advanced oxidation processes, AOPs” (продвинутые окислительные процессы), процессы, использующие газовые разряды либо прямо в растворе, либо над его поверхностью, представляют особый интерес [1,2]. Их использование не требует химических реактивов, а неравновесная плазменная система является источником химически-активных частиц, способных приводить к разложению любых органических веществ. Эмиссионная спектроскопия показывает, что в плазме воздуха присутствуют линии и полосы излучения, связанные с образованием возбужденных состояний молекул NO, OH, N_2, а также атомов O и H [3,4]. В воде образуется пероксид водорода [5], а косвенные методы с использованием ловушек радикалов показывают образование радикалов OH [6]. Действие любых типов разрядов приводит к разложению органических поллютантов [1,2]. Оптимальная организация таких процессов и расчет соответствующих реакторов требует понимания механизмов процессов и, в первую очередь, того, каким путем образуются активные частицы. Возможны два варианта. Первый вариант – образование идет в газовой фазе и, далее, частицы диффундируют в раствор. Второй вариант обусловлен неравновесной диссоциацией молекул воды на границе раздела плазма-раствор под действием ионов, ускоренных в катодном падении потенциала. В любом случае надо иметь данные для обоих вариантов. Сравнение скоростей поступления частиц из плазмы со скоростями процессов разложения в растворе позволит сделать заключение о том, может ли данная частица участвовать в целевой реакции и, в конечном итоге, установить взаимосвязи процессов в плазме и жидкости, то есть описать всю систему разряд-раствор в целом. Необходимые данные такого рода в известной нам литературе отсутствуют. Оценкам возможностей разряда и посвящена данная работа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основой данной работы явилась кинетическая модель, подробно описанная нами в работе [7]. Модель основана на совместном решении уравнения Больцмана, уравнений колебательной кинетики для основных состояний молекул N_2, O_2, NO, H_2O и уравнений химической кинетики, которые включали 34 компонента: $O_2(X)$, $O_2(a^1\Delta)$, $O_2(b^1\Sigma)$, $O_2(A^3\Sigma)$, O_2^+, O_2^-, O^-, $O(^3P)$, $O(^1D)$, $O(^1S)$, O_3, $O(3p^3P)$, $O(3s^3S)$, H_2O, H, OH, H_2O_2, HO_2, H_2, H_2O^+, $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(a'^1\Sigma^+)$, N_2O, NO, NO_2, NO_3, HNO, HNO_2, HNO_3, $N(^2P)$, $N(^2D)$ и $N(^4S)$.

Расчеты по модели показали, что в диапазоне токов разряда 20-50 мА в плазме такого разряда образуется значительное количество оксидов азота с различными степенями его окисления. Из них основными были NO ($\sim10^{16}$ см$^{-3}$), NO_2, N_2O ($\sim10^{14}$ см$^{-3}$). Наряду с молекулами оксидов азота образуются также молекулы азотной HNO_3 ($\sim10^{15}$ см$^{-3}$), азотистой HNO_2 ($\sim10^{13}$ см$^{-3}$) кислот и молекулы нитроксила HNO($\sim10^{15}$ см$^{-3}$). По этой причине можно ожидать образования в растворе азотной кислоты, снижения pH раствора, а также образо-

вания нитропроизводных обрабатываемых органических молекул. Основными кислород-водород содержащими частицами были радикалы $^{\bullet}OH$ (~10^{15} см$^{-3}$), и пероксид водорода H_2O_2(~10^{14} см$^{-3}$). Действительно, в работе [8] при деструкции фенола в его водном растворе было обнаружено снижение pH, образование нитрат-ионов, также как и образование нитрофенолов.

Полученные данные по концентрациям позволяют оценить максимальные скорости, которые могут обеспечить частицы, образующиеся в газовой фазе, при попадании их в раствор. Плотность потока частиц на поверхность

$$J = N \cdot V_T / 4,$$

где N – концентрация частиц, V_T – тепловая скорость частиц:

$$V_T = \sqrt{\frac{8 \cdot k_Б \cdot T}{\pi \cdot m}},$$

где T – температура, m – масса частицы, $k_Б$ – константа Больцмана.

Если все частицы, попадающие на поверхность раствора, вступают в реакции, то средняя по объему раствора (V_P) скорость реагирования ($\overline{W}$) может быть определена как $\overline{W} = J \cdot S_C / V_P$, где S_C – площадь катодного пятна разряда. Для сравнения при расчете использовался объем раствора 80 мл, то есть такой же, как в работах [5,8]. Реальная скорость должна быть меньше, так как не все частицы, попадающие на границу раздела разряд-раствор, проникают внутрь. Для учета этого необходимо полученное выражение для скорости умножить на вероятность взаимодействия, которая, к сожалению, неизвестна. Результаты расчетов для основных частиц приведены на рис. 1-3.

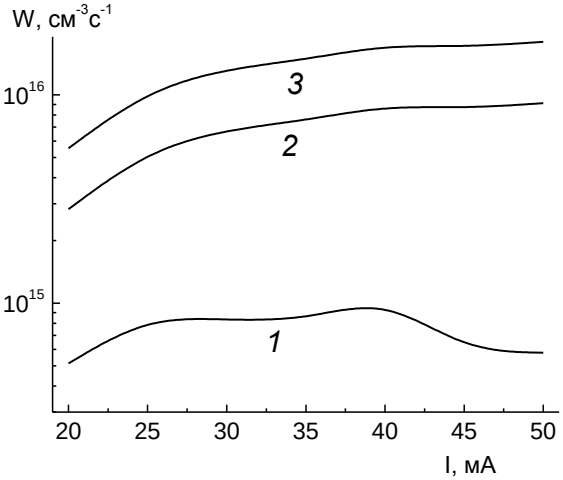


Рис. 1. Зависимость предельных скоростей поступления молекул HNO_2 (1), NO_2 (*2*) и HNO_3 (*3*) из газовой фазы в жидкую от тока разряда

Fig. 1. The dependence of limit rates of entering the HNO_2 (1), NO_2 (*2*) and HNO_3 (*3*) molecules from gas phase to liquid one on the discharge current

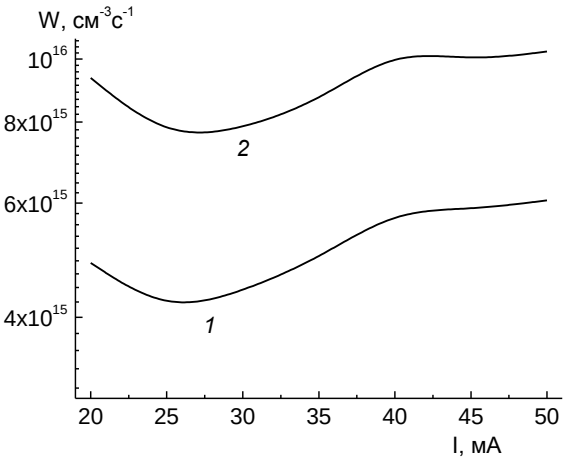


Рис. 2. Зависимость предельных скоростей поступления молекул H_2O_2 (*1*) и OH (*2*) из газовой фазы в жидкую от тока разряда

Fig. 2. The dependence of limit rates of entering the H_2O_2 (*1*) and OH (*2*) molecules from gas phase to liquid one on the discharge current

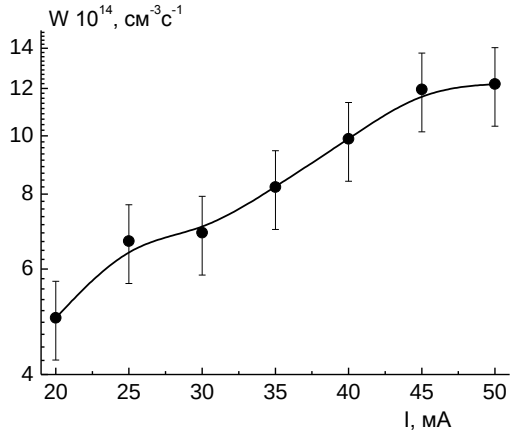


Рис. 3. Скорость поступления положительных ионов из газовой фазы в раствор в зависимости от тока разряда

Fig. 3. Entering rate of positive ions from gas phase to liquid one vs the discharge current

Полученные данные позволяют сделать некоторые заключения о механизмах процессов инициирования в жидкой фазе. В работе [5] была исследована кинетика образования пероксида водорода в воде при условиях наших расчетов. В этой же работе было осуществлено моделирование кинетики образования и гибели H_2O_2. Оказалось, что скорость образования пероксида водорода должна составлять ~10^{17} см$^{-3}\cdot$с$^{-1}$. Сравнение этой величины с данными, приведенными на рис. 2, показывает, что скорость поступления как H_2O_2, так и OH-радикалов, которые могут быть источником H_2O_2 , из газовой фазы недостаточна для объяснения наблюдаемой скорости образования. Более того, качественно, характер изменения концентрации H_2O_2 с ростом тока разряда также другой. В эксперименте при фиксированном времени действия разряда концентрация пероксида водорода монотонно росла с ростом тока разряда. То-

гда как расчет показывает наличие минимума. Катодное падение потенциала при данных условиях составляет ~(600-800) В [4]. При энергии диссоциации молекул воды на Н и ОН радикалы ~5 эВ каждый положительный ион может привести к диссоциации ~120 молекул. Данные рис. 3 показывают, что бомбардировка поверхности воды положительными ионами может обеспечить нужную скорость и поток ионов монотонно растет с ростом тока разряда.

Скорость образования нитрофенолов при обработке водных растворов фенола, определенная в работе [8], составила ~$1.5 \cdot 10^{14}$ $см^{-3} \cdot с^{-1}$. Как видно из рис. 1, поток молекул азотной кислоты из газовой фазы достаточен для обеспечения такой скорости.

ВЫВОДЫ

Таким образом, полученные результаты показывают, что радикалы ОН и Н, инициирующие процессы окислительной деградации органических поллютантов, образуются при неравновесной диссоциации молекул воды преимущественно под действием бомбардировки границы раздела фаз раствор-разряд положительными ионами, ускоренными в катодном падении потенциала. В тоже время, действие разряда приводит к образованию азотной кислоты в газовой фазе, растворение которой сопровождается снижением pH раствора и образованием нитросоединений.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-02-01113 А).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 9. С. 43;
Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., RybkinV.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 9. P. 43 (in Russian).
2. **Jiang B., Zheng J., Qui S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q.** // Chem. Ing. J. 2014. V. 236. P. 348.
3. **Bruggeman P., Leys C.** // J. Phys. D: Appl Phys. 2009. V. 42. N 5. P. 053001.
4. **Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I., Choi H.-S.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2005. V. 25. N 5. P. 502.
5. **Бобкова Е.С., Шикова Т.Г., Гриневич В.И., Рыбкин В.В.** // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 1. С. 60;
Bobkova E.S., Shikova T.G., Grinevich V.I., Rybkin V.V. // High Energy Chemistry. 2012. V. 46. N 1. P. 56.
6. **Sahni M., Locke B.R.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. N 17. P. 5819.
7. **Bobkova E.S., Smirnov S.A., Zalipaeva Ya.V., Rybkin V.V.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. N 4. P. 721.
8. **Бобкова Е.С., Сунгурова А.В., Рыбкин В.В.** // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 4. С. 319;
Bobkova E.S., Sungurova A.V. Rybkin V.V. // High Energy Chemistry. 2013. V. 47. N 4. P. 198.

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра промышленной экологии

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

УДК 628.344:546.821

Ю.А. Дмитренко, О.В. Старосвитский, А.В. Мамченко

ПОЛУЧЕНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ ПОЛНОЦЕННОЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ САПОНИТА

(Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины)
e-mail: inutero88@mail.ru

Установлено, что при обработке воды сапонитом можно не только эффективно удалять фторид-ионы, но и обеспечивать кондиционирование води в отношении ионов жесткости.

Ключевые слова: сапонит, фторид-ионы, ионы жесткости

Во многих регионах стран СНГ наблюдаются сверхнормативные содержание фторид-ионов в подземных водах. Как правило, такие воды характеризуются малой жесткостью, причем содержание компонентов последней (Ca^{+2} и Mg^{+2}) не соответствует регламентируемым показателям для качества физиологически полноценной питьевой воды (СанПиН 2.1.4.1074-01).

Комплексное решение проблемы может быть достигнуто с применением для кондиционирования минерального состава воды природной руды – сапонита, запасы которого только на Украине превышают 100 млн. т. [1].

В состав сапонита входят такие полезные для организма человека катионы как Na^+, K^+, Ca^{+2} и Mg^{+2}, а также анионообменные OH^--группы, которые способны селективно сорбировать фторид-ионы из воды [2]. Поэтому целью работы являлось установить возможность использования природного сапонита для сорбции фторид-ионов и улучшения состава воды, предназначенной для питьевых нужд.

Сорбция фторид-ионов сапонитом возрастает на несколько порядков с понижением pH равновесного раствора (рис. 1). С этой точки зрения оптимальной областью pH для обесфторивания является кислая область pH. Исходя из данных представленных на рис. 1, для повышения сорбции фторид-ионов сапонитом проведена его модификация соляной кислотой.

Величины E_F найдены по методике, описанной в [3]. Из рисунка следует, что сорбция фторид-ионов зависит от способа модифицирования сапонита и резко возрастает при понижении pH.

На рис. 2 представлены зависимости концентраций ионов жесткости равновесных растворов от значений pH.

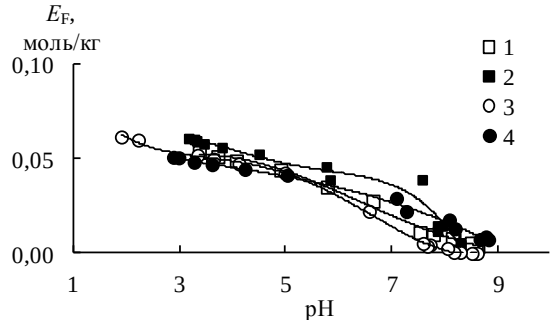


Рис. 1. Сопоставление зависимостей удельной сорбции фторид-ионов E_F исходным (1, 3) и модифицированным соляной кислотой (2, 4) сапонитами от значений pH равновесного раствора. Сапонит Варваровского (1, 2) и Ташковского (3, 4) месторождения

Fig. 1. Comparison of dependences of specific sorption of fluoride ions with original (1, 3) and modified by hydrochloric acid (2, 4) saponites on the pH value of equilibrium solution. The saponite of Varvarovskiy (1, 2) and Tashkovsk (3, 4) deposits

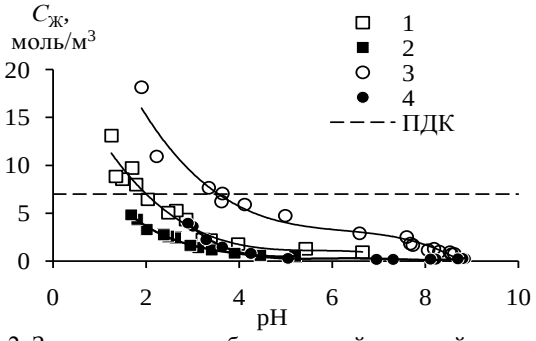


Рис. 2. Зависимости десорбции соляной кислотой ионов жесткости от pH из сапонита Варваровского (1, 2) и Ташковского (3, 4) месторождений при солевом фоне хлорида натрия 10 моль/м^3. Исходный (1, 3) и модифицированный соляной кислотой (2, 4) сапонит. Пунктирной линией отмечена предельно допустимая концентрация общей жесткости (4)

Fig. 2. The dependences of hardness ions desorption from saponites of Varvarovskiy (1, 2) and Tashkovsk (3, 4) deposits by hydrochloric acid at the salt background of sodium chloride of 10 mol/m^3 on the pH value. Original (1, 3) and modified with hydrochloric acid (2, 4) saponites. The dotted line indicates the maximum permissible concentration of total hardness (4)

Концентрации ионов жесткости ($C_ж$) в равновесных растворах определены по методике [2]. Как следует из рис. 2, сверхнормативное загрязнение воды в отношении каждого из ионов жесткости достигается в области pH ≈ 3,5. Поэтому подкисление воды до значений pH 3,5 – 4, обеспечивает ее эффективное обесфторивание сапонитом и не приводит к ее сверхнормативному загрязнению катионами жесткости. Очевидно, что такое подкисление следует осуществлять обратимо удаляемым из воды реагентом – CO_2. Приведение pH обработанной воды к нормам, установленным для питьевой воды, легко осуществляется с помощью проведения дегазации путем вакуумирования или за счет барботажа воздухом. Это подтверждено результатами лабораторных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Грицык В. Е.** Осадочные породы и руды. К.: Наук. думка. 1984. С. 162-167;
   Gritsyk V. E. // Sediment rock and ores. Kiev.: Nauk. dumka. 1984. P. 162-167 (in Russian).
2. **Дмитренко Ю. А., Мамченко А.В.** // Химия и технология воды. 2013. Т. 35. № 1. С. 29-42;
   Dmitrenko Yu.A., Mamchenko A.V. // J. Water Chem. and Technol. 2013. V. 35. N 1. P. 15-22.
3. **Дмитренко Ю.А., Мамченко А.В.** // Химия и технология воды. 2012. Т. 34. № 6. С. 477-487;
   Dmitrenko Yu.A., Mamchenko A.V. // J. Water Chem. and Technol. 2012. V. 34. N 6. P. 271-276.

УДК: 544.77.051.1

Е.П. Рожкова, Е.А. Венедиктов

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В СРЕДЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: eav@isc-ras.ru

Синтезированы наночастицы Ag действием глицидилового эфира олигооксипропилентриола марки Лапроксид 603 на твердый $AgNO_3$.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, наночастицы, синтез

Алифатические эпоксидные олигомеры используют как активные разбавители, наполнители и солюбилизаторы в химии полимеров [1]. Возможности их практического применения могут быть расширены за счет включения в состав олигомеров частиц металлов, например, наночастиц Ag, с целью придания полимерным материалам биоцидных свойств [2].

В литературе описаны различные методы введения металлов в эпоксидные олигомеры [3-5]. В настоящее время заложен фундамент для металлизации наночастицами Ag диановых эпоксидных олигомеров простым действием их на соль $AgNO_3$ [6,7]. Работы [6,7] пока не дают окончательного ответа на вопрос о механизме процесса, но позволяют распространить обозначенный подход на металлизацию эпоксидных олигомеров другой природы. В настоящей работе представлены результаты исследования свойств наночастиц Ag, полученных действием глицидилового эфира олигооксипропилентриола марки Лапроксид 603 (Л603) на $AgNO_3$.

Для этого на дно реактора помещали тонко измельченные кристаллы $AgNO_3$ и медленно приливали Л603 без перемешивания. Затем систему нагревали на водяной бане. Навеску $AgNO_3$ варьировали от 0,3 до 5,0 мг при объеме олигомера около 3 мл, а температуру – от 25 до 95 °С. Образование коллоидного Ag в Л603 контролировали спектрофотометрическим методом на двухлучевом спектрофотометре Specord – M40 по изменению поглощения раствора в области поверхностного плазмонного резонанса (ППР) частиц металла. Измерения спектров поглощения проводили в квадратных стеклянных кюветах толщиной 1 см. Исследования динамического рассеяния света (ДРС) растворов были выполнены на приборе Zetasizer Nano ZS Malvern instrument (длина волны возбуждения 633 нм, угол измерения 173 °).

Как и в случае ЭД-20 [6,7], металлизация Л603 начинается с постепенного потемнения кристаллов соли с последующим выходом частиц Ag в раствор и окрашиванием изначально бесцветного Л603 в желто-коричневый цвет. При комнатной

температуре этот процесс протекает медленно. Однако с увеличением как температуры, так и навески соли, скорость процесса существенно возрастает.

Окрашивание Л603 обусловлено наличием в спектре поглощения раствора одиночной широкой полосы с максимумом ($\lambda_{макс}$) при 415 ± 1 нм и полушириной ($\lambda_{1/2}$) 129 нм (рис. 1), типичной для оптических свойств наночастиц Ag [2,4,8]. Эти свойства обусловлены поверхностным плазмонным резонансом частиц металла вследствие коллективных колебаний его электронов проводимости в электромагнитном поле световой волны.

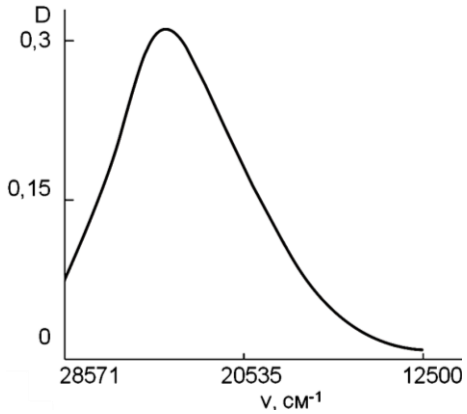


Рис. 1. Электронный спектр поглощения частиц Ag в эпоксидном олигомере Л603
Fig. 1. The electron absorption spectrum of Ag particles in L603 epoxy resin

При хранении в естественных условиях металлизированной смолы на стенках стеклянного реактора происходит образование зеркальной пленки. Это указывает на частичное выделение Ag из раствора. Вместе с тем раствор коллоидного Ag в Л603 устойчив в течение недели. Затем имеет место постепенная седиментация частиц металла.

Частота ППР ($\nu_{ППР}$) частиц металла зависит от их диаметра (d) [2,8,9], поэтому величина $\lambda_{макс}=1/\nu_{ППР}$ была использована для оценки величины d синтезированных частиц Ag. Для водного раствора такая зависимость может быть описана уравнением вида $\lambda_{макс}=357+1{,}5\cdot d$ [2,9]. Согласно этому выражению, для синтезированных частиц Ag d=39 нм. Известно [10], что величина $\lambda_{макс}$ зависит также от показателя преломления среды (n) и изменяется линейно с изменением $(2n)^{1/2}$. Поскольку величина n в воде (1.333 [11]) меньше, чем в Л603 (1,46 [12,13]), можно заключить, что в действительности величина d меньше найденной.

Полученные данные о размерности частиц Ag в Л603 были подтверждены результатами измерения их гидродинамического диаметра (d_h) методом ДРС. Эти измерения показали, что в Л603, содержащем до ~ $2\cdot10^{-3}$ моль/л частиц металла, наблюдается бимодальное распределение частиц (рис. 2), имеющее при температуре 26 °С средние значения d_h, равные 30 ± 2 и 275 ± 20 нм. Как видно, первое значение находится в хорошем согласии с найденной выше величиной d. Ввиду морфологической неоднородности эпоксидных смол [14], вторую моду можно объяснить распределением по размерам ассоциатов эпоксидной смолы с включеными в них частицами Ag.

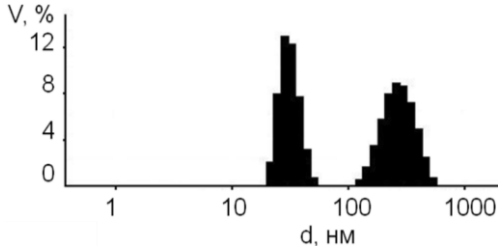


Рис. 2. Распределение частиц Ag в Л603 по размерам
Fig. 2. The size distribution of Ag particles in L603

Таким образом, проведенные исследования показывают, что металлизация алифатического олигомера Л603 наночастицами Ag может быть осуществлена прямым действием его на твердый $AgNO_3$.

Авторы выражают благодарность ООО НПП «Макромер» за предоставленный для исследований Лапроксид 603. Измерения динамического рассеяния света и вязкости были выполнены на приборах Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мошинский Л.** Эпоксидные смолы и отвердители. Структура, свойства, химия и топология отверждения. Телль-Авив: Аркадия пресс Лтд. 1995. 370 с.;
Moshinskyi L. Epoxy Resins and Hardeners. Structure, Properties, Chemistry and Topology of Curing. Tel-Aviv: Arcadia press Ltd. 1995. 370 p.
2. **Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.** // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242 – 269;
Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. N 3. P. 233 – 257
3. **Yagci Y., Sangermano M., Rizza G.** // Polymer. 2008. V. 49. N 24. P. 5195 – 5198.
4. **Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н., Нуждин В.И., Файзрахманов И.А.** // Журн. техн. физ. 2009. Т. 79. Вып. 7. С. 70 – 75;
Stepanov A.L., Valeev V.F., Osin Yu.N., Nuzhdin V.I., Faiyzrakhmanov I.A. // Techn. Phys. 2009. V. 54. N 7. P 997 – 1001 .
5. **Gao H., Liu L., Luo Y-f., Jia D-m.** // Mat. Lett. 2011. V. 65. N 23 – 24. P. 3529 – 3532.
6. **Венедиктов Е.А., Рожкова Е.П., Койфман О.И.** // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 3. С. 506 – 507;
Venediktov E.A., Rozhkova E.P., Koifman O.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 3. P. 477 – 478.

7. **Венедиктов Е.А., Рожкова Е.П.** // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 6. С. 987 – 991;
Venediktov E.A., Rozhkova E.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 6. P. 987 – 991 (in Russian).
8. **Bohren C.F., Huffman D.R.** Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York: Wiley. 1983.
9. **Evanoff D.D., Chumanov G.** // ChemPhysChem. 2005. V. 6. N 7. P. 1221 – 1231.
10. **Jain P.K., Qian W., El-Sayed M.A.** // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. N 7. P. 2426 – 2433.
11. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.;
Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. New York: Wiley. 1972.
12. **Жаворонок Е.С., Сотникова Е.Ф., Чалых А.Е., Бабаевский П.Г.** // ВМС, серия А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1620 – 1629;
Zhavoronok E.S., Sotnikova E.F., Chalykh A.E., Babaevskiy P.G. // Polym. Sci. Ser. A. 2008. V. 50. N 9. P. 948 – 955.
13. **Жаворонок Е.С., Сотникова Е.Ф., Чалых А.Е., Бабаевский П.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 51. Вып. 1. С. 88 – 94;
Zhavoronok E.S., Sotnikova E.F., Chalykh A.E., Babaevskiy P.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 51. N 1. P. 88 – 94 (in Russian).
14. **Киселев М.Р., Бардышев И.И.** // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 2. С. 265 – 271;
Kiselev M.R., Bardyshev I.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. V. 81. N 2. P. 210 – 215.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

С О Д Е Р Ж А Н И Е

REVIEWS

Кочетова Л.Б., Клюев М.В.
Восстановительное ацилирование нитроаренов 3

ХИМИЯ
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Гиричева Н.И., Ищенко А.А., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н., Гиричев Г.В.
Электронное строение метановых гидратов 13
Данилова Е.А., Бутина Ю.В., Кудаярова Т.В., Исляйкин М.К.
Синтез макрогетероциклического соединения на основе диамина Р 20
Виноградов А.Н., Козьминых В.О., Козьминых Е.Н.
Получение и таутомерные превращения эфиров 5,5-диметил-2-карбамоилгидразоно-4-оксогексановой кислоты 23
Шахмаев Р.Н., Кашипова А.У., Емышаева Н.В., Юдина А.В., Зорин В.В.
Синтез 2-метиленаллобетулона 26
Романенко Ю.Е., Меркин А.А., Лефедова О.В.
Моделирование гидрогенизации азоксибензола в водных растворах 2-пропанола на скелетном никеле 29
Кочергина Л.А., Баделин В.Г., Крутова О.Н., Черников В.В., Дамрина К.В.
Стандартные энтальпии образования *DL*-α-аланил-*DL*-норлейцина и продуктов его диссоциации в водном растворе 31
Савенкова М.А., Вассель Н.П., Мардиросова И.В., Королева А.И., Воляник С.А.
Диаграмма состояния системы $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$ 35
Бычкова С.А., Чернявская Н.В., Корнилова М.С.
Комплексообразование l-аспарагиновой кислоты с Hg(II) в водном растворе 39
Борисов И.М., Газизова З.Ш., Шаяхметова Г.Р., Файзрахманов И.С.
Кинетика перекисного окисления нефтяных сульфидов в присутствии молибденовой и вольфрамовой кислот 41
Коваль И.С., Волков А.В., Кудаярова Т.В.
Стандартные энтальпии сгорания и образования 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола и 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола в кристаллическом состоянии 43
Шабанов О.М., Гаджиев С.М., Магомедова А.О.
Высоковольтные явления в расплавленных и твердых электролитах. 1. Эффект Вина в расплавленных солях 47
Шабанов О.М., Сулейманов С.И., Казиева Л.А., Магомедова А.О.
Высоковольтные явления в расплавленных и твердых электролитах. 2. Активация хлоридных расплавов 52
Опенько В.В., Коншина Дж.Н., Темердашев З.А., Коншин В.В.
Изучение сорбции Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на силикагеле с ковалентно-иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом 57
Корниенко Т.С., Бондарева Л.П., Загорулько Е.А., Гапеев А.А., Гайворонская Н.Н.
Определение коэффициентов диффузии ионов металлов и аминокислот в фазе макропористого комплексообразующего ионообменника 62

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Ильин А.А., Жуков А.Б., Румянцев Р.Н., Бабичев И.В.
Синтез и реологические свойства массы железомолибденового катализатора 66
Солодов А.С., Солодов М.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.
Исследование влияния соотношения компонентов ионной жидкости на электроосаждение хрома 69
Курганова Е.А., Фролов А.С., Данилова А.С.
Совместный синтез 3,4-ксиленола и ацетона жидкофазным окислением изопропил-*о*-ксилола 72
Вершинина И.А., Горнухина О.В., Голубчиков О.А.
Целлюлозные материалы с поверхностными антимикробными свойствами 74
Овчинников Л.Н., Овчинников Н.Л.
Расчетно-экспериментальное исследование второго периода конвективной сушки гранул сорбента на основе торфа и глины 77
Лебедев А.Е., Зайцев А.И.
Исследование процесса формирования дисперсного потока в центробежном смесителе 80
Бакин М.Н., Капранова А.Б., Зайцев А.И.
Изучение процессов смешивания сыпучих материалов в аппарате с подвижной лентой и гибкими рабочими элементами 82
Юровская М.А., Смирнов Д.Е., Сугак А.В., Леонтьев В.К.
Экспериментальные исследования пылеуловителя-классификатора 84
Костичев М.Э., Сугак А.В., Смирнов Д.Е., Чекалов Л.В.
Разработка и исследование характеристик высокоэффективного электростатического фильтра 87
Бобкова Е.С.
Разряд атмосферного давления как источник активных частиц для очистки воды от органических поллютантов 89

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Дмитренко Ю.А., Старосвитский О.В., Мамченко А.В.
Получение физиологически полноценной питьевой воды с помощью сапонита 92
Рожкова Е.П., Венедиктов Е.А.
Формирование наночастиц серебра в среде алифатических эпоксидных олигомеров 93

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (10) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

C O N T E N T S

R E V I E W S

Kochetova L.B., Klyuev M.V.
Reductive acylation of nitroarenes 3

C H E M I S T R Y
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Girichеva N.I., Ishchenko A.A., Yusupov V.I., Bagratashvili V.N., Girichev G.V.
Electronic structure of methane hydrates 13
Danilova E.A., Butina Yu.V., Kudayarova T.V., Islyaikin M.K.
Syntesis of macroheterocyclic compound based on diamine P 20
Vinogradov A.N., Kozminykh V.O., Kozminykh E.N.
Synthesis and tautomeric transformation of 2-[(aminocarbonyl)hydrazono]-5,5-dimethyl-4-oxo-hexanoates 23
Shakhmaev R.N., Kashipova A.U., Emyshaeva N.V., Yudina A.V., Zorin V.V.
Synthesis of 2-methylene allobetulone 26
Romanenko Yu.E., Merkin A.A., Lefedova O.V.
Modeling azoxybenzene hydrogenation in aqueous 2-propanol media on raney nickel 29
Kochergina L.A., Badelin V.G., Krutova O.N., Chernikov V.V., Damrina K.V.
Standard enthalpies of formation of DL- α -alanyl - DL-norleucin and his dissociation products in aqueous solution 31
Savenkova M.A., Vassel N.P., Mardirosova I.V., Korolyova A.I., Volyanik S.A.
State diagram of $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$ system 35
Bychkova S.A., Chernyavskaya N.B., Kornilova M.S.
Complex formation of l-aspartic acid Hg(II) in aqueous solution 39
Borisov I.M., Gazizova Z.Sh., Shayakhmetova G.R., Faiyzrakhmanov I.S.
Kinetics of peroxide oxidation of oil sulfides in precense of molybdenum and tungsten acids 41
Koval I.S., Volkov A.V., Kudayarova T.V.
Standard enthalpies of combustion and formation of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazole in crystalline state 43
Shabanov O.M., Gadhziev S.M., Magomedova A.O.
High-voltage phenomena in molten and solid electolytes. 1. Vien effect in molten salts 47
Shabanov O.M., Suleiymanov S.I,, Kazieva L.A., Magomedova A.O.
High-voltage phenomena in molten and solid electrolites. 2. Activation of chloride melts 52
Openko V.V., N. Konshina D.Zh., Temerdashev Z.A., Konshin V.V.
Sorption study of Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) on silica gel with chemicaly immobilized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol 57
Kornienko T.S., Bondareva L.P., Zagorulko E.A., Gapeev A.A., Gaiyvoronskaya N.N.
Diffusion coefficients determination of metal ions and amino acids in phase of macro porous complexing ion exchanger 62

CHEMICAL TECHNOLOGY
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Ilyin A.A., Zhukov A.B., Rumyantsev R.N., Babichev I.V.
Synthesis and rheological properties of iron-molybdenum catalysts mass 66
Solodov A.S., Solodov M.S., Soboleva E.S., Koshel S.G.
Investigation of influence of ratio of ionic liquid components on chromium electrodeposition 69
Kurganova E.A., Frolov A.S., Danilova A.S.
Joint synthesis of 3,4-xylenol and acetone by liquid phase oxidation of isopropyl-*o*-xylene 72
Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Golubchikov O.A.
Cellulose materials with surface antimicrobial properties 74
Ovchinnikov L.N., Ovchinnikov N.L.
Numerical and experimental investigation of second period of convective drying of sorbent granules based on peat and clay 77
Lebedev A.E., Zaytsev A.I.
Study of formation process of dispersed flow in centrifugal mixer 80
Bakin M.N., Kapranova A.B., Zaitsev A.I.
Investigation of mixing bulk materials in device with mobile tape and flexible working elements 82
Yurovskaya M.A., Smirnov D.E., Sugak A.V., Leontiev V.K.
Experimental studies of collector-classifier of dust 84
Kostichev M.E., Sugak A.V., Smirnov D.E., Chekalov L.V.
Development and investigation of characteristics of high-efficient electrostatic filter 87
Bobkova E.S.
Atmospheric pressure discharge as source of active species for water purification from organic pollutants 89

SHORT COMMUNICATIONS

Dmitrenko Yu.A., Starosvitskiy O.V., Mamchenko A.V.
Obtaining drinking water of full value physiologically with help of saponite 92
Rozhkova E.P., Venediktov E.A.
Formation of silver nanoparticles in aliphatic epoxy resins 93

A B S T R A C T S

L.B. KOCHETOVA, M.V. KLYUEV

REDUCTIVE ACYLATION OF NITROARENES

The literature data on effect of conditions of nitro compounds reductive acylation on the yield of target products and kinetic investigations of the reductive acylation on palladium catalysts were considered. Results of quantum chemical simulation of reaction mechanism of reaction of lidokaine synthesis and solvation of molecules participating in reaction were discussed.

Key words: reductive acylation, nitro compounds, catalysis

N.I. GIRICHEVA, A.A. ISHCHENKO, V.I. YUSUPOV, V.N. BAGRATASHVILI, G.V. GIRICHEV

ELECTRONIC STRUCTURE OF METHANE HYDRATES

Based on the NBO-analysis of electron density distribution (LC-wPBE/6-311 + G (d, p)), the specificity of the geometric and electronic structure of $CH_4 \cdot H_2O$ [5^{12}] and $CH_4 \cdot H_2O$ [$6^2 5^{12}$] clathrates, as well as their hydration shells, H_2O [5^{12}] and H_2O [$6^2 5^{12}$] was shown. The energies of the intermolecular hydrogen bonds in the four types of clusters that are ~ 6.5 kcal / mol, and are practically independent on the size and shape of the hydration shells, and the presence or absence of the guest molecule, CH_4 in a cluster were evaluated. In $CH_4 \bullet H_2O$ [5^{12}] clathrate succeeded in isolating the weak interaction between the donor orbital of one atom of oxygen LP (O) of the hydration shell and acceptor antibonding orbital σ * (C-H) of the CH_4 guest molecule. The analysis of the composition and energy of the frontier orbitals of clusters, which allows estimating the ionization energy and comparing their redox properties was accomplished. The analysis of the "host-guest" interaction suggests that changes in the properties of gas hydrates at different depths of the bottom of their occurrence, are mostly determined by changes in the geometric dimensions of $CH_4 \cdot H_2O$[5^{12}] than $CH_4 \cdot H_2O$[$6^2 5^{12}$ fragments.

Key words: clathrates, methane hydrates, electronic structure, hydrogen bonding, donor-acceptor interaction, quantum-chemical calculations, NBO-analysis

E.A. DANILOVA, Yu.V. BUTINA, T.V. KUDAYAROVA, M.K. ISLYAIKIN

SYNTESIS OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUND BASED ON DIAMINE P

Macroheterocyclic compound consisting of 8 small cycles were synthesized by the interaction of the dimer or trimeric products derived from diamine P and phthalonitrile. The compounds were characterized by mass-spectrometry, ^{1}H NMR, UV-vis, IR spectroscopy and elemental analysis.

Key words: diamine P, macroheterocyclic compounds, synthesis, properties

A.N. VINOGRADOV, V.O. KOZMINYKH, E.N. KOZMINYKH

SYNTHESIS AND TAUTOMERIC TRANSFORMATION OF 2-[(AMINOCARBONYL)-HYDRAZONO]-5,5-DIMETHYL-4-OXOHEXANOATES

The «one pot» three-components condensation of pinacolone with dialkyl oxalates and hydrochloric hydrazinecarboxamide, which leads to 2-[(aminocarbonyl)hydrazono]-5,5-dimethyl-4-oxohexanoates was studied. The ring-chain tautomerism of synthesized compounds is discussed on the basis of IR and NMR ^{1}H spectroscopy.

Key words: ring-chain tautomerism, 2-[(aminocarbonyl)hydrazono]-5,5-dimethyl-4-oxohexanoates, pinacolone, hydrochloric hydrazinecarboxamide

R.N. SHAKHMAEV, A.U. KASHIPOVA, N.V. EMYSHAEVA, A.V. YUDINA, V.V. ZORIN

SYNTHESIS OF 2-METHYLENE ALLOBETULONE

The synthesis of 2-methylene allobetulone was carried out by condensation of allobetulone with paraformaldehyde. The starting allobetulone was obtained by isomerization of betulin in the presence of Amberlyst 15 and subsequent oxidation of allobetulin by sodium hypochlorite.

Key words: betulin, allobetulin, allobetulone, 2-methylene allobetulone, triterpenoids

Yu.E. ROMANENKO, A.A. MERKIN, O.V. LEFEDOVA

MODELING AZOXYBENZENE HYDROGENATION IN AQUEOUS 2-PROPANOL MEDIA ON RANEY NICKEL

Hydrogenation of azoxybenzene as a nitrobenzene liquid-phase reduction intermediate was modeled. Process constants were computed and compared with the complex modeling results.

Key words: Raney nickel, 2-propanol, sodium hydroxide, acetic acid, kinetic modeling

L.A. KOCHERGINA, V.G. BADELIN, O.N. KRUTOVA, V.V. CHERNIKOV, K.V. DAMRINA

STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION OF DL- A -ALANYL - DL-NORLEUCIN AND HIS DISSOCIATION PRODUCTS IN AQUEOUS SOLUTION

The heat effects of dissolutions of crystalline DL- α -alanyl - DL-norleucin in aqueous solutions of potassium hydroxide at 298.15K were determined by direct calorimetry. The standard enthalpies of formation of DL- α - alanyl - DL-norleucin and its products dissociation in aqueous solution were calculated.

Key words: thermodynamics, amino acid, solutions, calorimeter, enthalpy

M.A. SAVENKOVA, N.P. VASSEL, I.V. MARDIROSOVA, A.I. KOROLYOVA, S.A. VOLYANIK

STATE DIAGRAM OF $Mg(PO_3)_2$–$Pb(PO_3)_2$ SYSTEM

The interaction in $Mg(PO_3)_2 – Pb(PO_3)_2$ system was studied both on the interface and in a solid phase with the methods of physical-chemical analysis. The formation of compound of 1:1 composition was revealed. The type of anion of double phosphate of $MgPb(PO_3)_4$ was identified. Some physical-chemical properties of new phase in crystal and glassy states were established.

Key words: system state diagram , metaphosphates, anion ring structure, crystals, glass

S.A. BYCHKOVA, N.B. CHERNYAVSKAYA, M.S. KORNILOVA

COMPLEX FORMATION OF L-ASPARTIC ACID H_G(II) IN AQUEOUS SOLUTION

By the method of potentiometric titration the complex formation of L-aspartic acid and Hg^{2+} ionswas studied in a wide range of concentration ratios at t = 298 K and I=0.1моль/l (KNO_3).

Key words: L-aspartic acid, stability constant

I.M. BORISOV, Z.Sh. GAZIZOVA, G.R. SHAYAKHMETOVA, I.S. FAIYZRAKHMANOV

KINETICS OF PEROXIDE OXIDATION OF OIL SULFIDES IN PRECENSE OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN ACIDS

Kinetics of reaction of peroxide oxidation of oil sulfides to sulfoxides in the presence of catalytic system “molybdenum acid+tungsten acid” was studied. The reactions scheme was proposed.

Key words: oil sulfides, oxidation, hydrogen peroxide, molybdenum acid, tungsten acid, kinetics

I.S. KOVAL, A.V. VOLKOV, T.V. KUDAYAROVA

STANDARD ENTHALPIES OF COMBUSTION AND FORMATION OF 2,5-DIMERCAPTO-1,3,4-THIADIAZOLE AND 2,5-DIAMINO-1,3,4-THIADIAZOLE IN CRYSTALLINE STATE

Energies of combustion of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazole were determined using oxygen bomb calorimetric method. The standard enthalpies of combustion and formation were calculated for 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole: Δ_cH° = –1930.1 ± 3.3 kJ/mole, Δ_fH° = 32.6 ± 3.3 kJ/mole and for 2,5-diamino-1,3,4-thiadiazole: Δ_cH° = –1956.5 ± 3.6 kJ/mole, Δ_fH° = 301.2 ± 3.6 kJ/mole, respectively. The values are given for the studied substances in a crystalline state at the temperature of 298.15 K.

Key words: thiadiazoles, burning calorimetry, standard burning enthalpy, standard formation enthalpy

O.M. SHABANOV, S.M. GADHZIEV, A.O. MAGOMEDOVA

HIGH-VOLTAGE PHENOMENA IN MOLTEN AND SOLID ELECTOLYTES. 1.VIEN EFFECT IN MOLTEN SALTS

The electrical conductivities of molten electrolytes are increased with the increasing the electrical field strength and reach the limiting values. The limiting high-voltage electrical conductivities of molten salts obey the Nernst-Einstein and Stocks-Einstein relations, and additivity rule.

Key words: conductivity, melt, electrolyte

O.M. SHABANOV, S.I, SULEIYMANOV, L.A. KAZIEVA, A.O. MAGOMEDOVA

HIGH-VOLTAGE PHENOMENA IN MOLTEN AND SOLID ELECTROLITES. 2. ACTIVATION OF CHLORIDE MELTS

Under the influence of high voltage micro second pulses the molten electrolytes pass into a non-equilibrium state with the intensification of the electrochemical properties and elimination of light scattering peaks. The pro-

longed relaxation of non-equilibrium melts with the reduction of their characteristic electrochemical properties and Raman spectra is observed.

Key words: molten electrolytes, high-voltage pulses, activation, relaxation

V.V. OPENKO, D.Zh. N. KONSHINA, Z.A. TEMERDASHEV, V.V. KONSHIN

SORPTION STUDY OF Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) AND Zn(II) ON SILICA GEL WITH CHEMICALY IMMOBILIZED 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL

The sorption material based on silica gel with a covalently immobilized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol was obtained. Dependences of the equilibrium sorption capacity on the equilibrium concentration of Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) in a solution were determined. The values of maximum sorption capacity of mono molecular layer and the equilibrium constant for all metals were calculated. The possibility of using the obtained sorbent for the concentration of zinc (II) from solutions followed by X-ray fluorescence determination in the concentrate was estimated.

Key words: silica gel, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, sorption, concentration, X-ray fluorescence determination

T.S. KORNIENKO, L.P. BONDAREVA, E.A. ZAGORULKO, A.A. GAPEEV, N.N. GAIYVORONSKAYA

DIFFUSION COEFFICIENTS DETERMINATION OF METAL IONS AND AMINO ACIDS IN PHASE OF MACRO POROUS COMPLEXING ION EXCHANGER

The method for determining the effective diffusion coefficients (Dsol) of organic and inorganic ions in the grains of macroporous ion exchange sorbents based on the analysis of the process kinetics and the use of a one-dimensional model of capillary flow was proposed. The values of the diffusion coefficients of copper (II), nickel (II), glycine and alanine ions in protonated and deprotonated forms of aminophosphonic exchanger Purolite S950 were obtained. It was found that Dsol of copper ions (II) in the deprotonated form of the ion exchanger is much higher than in the protonated, some difference of Dsol of bipolar ions of amino acids is explained with the influence of their size.

Key words: diffusion coefficient, ion exchange, one-dimensional model of capillary flow

A.A. ILYIN, A.B. ZHUKOV, R.N. RUMYANTSEV, I.V. BABICHEV

SYNTHESIS AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF IRON-MOLYBDENUM CATALYSTS MASS

The process of joint mechanical activation of α-Fe_2O_3 and MoO_3 oxides to produce iron molybdate $Fe_2(MoO_4)_3$ was studied by means of X-ray, simultaneous thermal analysis and Mössbauer spectroscopy. The data on the structural and mechanical properties of the catalyst masses with different atomic ratio of Mo: Fe were obtained by the rheometer with parallel-moving plate.

Key words: mechanical activation, iron molybdate, structural and mechanical properties, extrusion molding

A.S. SOLODOV, M.S. SOLODOV, E.S. SOBOLEVA, S.G. KOSHEL

INVESTIGATION OF INFLUENCE OF RATIO OF IONIC LIQUID COMPONENTS ON CHROMIUM ELECTRODEPOSITION

The chromium electro deposition was conducted from the ionic liquid based on choline chloride and chromium chloride hexahydrate at different molar ratios of components. The influence of the ionic liquid on its conductivity was studied. Using voltammetry the process of electro deposition of chromium ionic liquids of different compositions was studied.

Key words: choline chloride, molar ratio, conductivity, ionic liquid, electro deposition

E.A. KURGANOVA, A.S. FROLOV, A.S. DANILOVA

JOINT SYNTHESIS OF 3,4-XYLENOL AND ACETONE BY LIQUID PHASE OXIDATION OF ISOPROPYL-O-XYLENE

The regularities of oxidative method of 3,4-xylenol obtaining based on o-xylene were studied. Method includes the steps of synthesis of individual isopropyl-o-xylene, its liquid phase oxidation to hydro peroxide followed by acid decomposition of last to 3,4-xylenol along with acetone.

Key words: oxidation, 2,5-xylenol, hydroperoxydes

I.A. VERSHININA, O.V. GORNUKHINA, O.A. GOLUBCHIKOV

CELLULOSE MATERIALS WITH SURFACE ANTIMICROBIAL PROPERTIES

The experimental results of surface modification of cellulose materials with medicinal preparations of cefazolin and dioxydinum are presented. Modified materials were shown to have clearly defined antimicrobial and anti-inflammatory activity. They can be recommended for the creation of new suture material for veterinary science.

Key words: cellulosic materials, surface modification, immobilization, antimicrobial properties, drugs

L.N. OVCHINNIKOV, N.L. OVCHINNIKOV
NUMERICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF SECOND PERIOD OF CONVECTIVE DRYING OF SORBENT GRANULES BASED ON PEAT AND CLAY

The calculation method of the second period of drying of granulated sorbents based on peat and clay was proposed. The experimental equation for determination of material moisture content as a function of its temperature as well as the criterion equation of heat exchange including mass exchange was obtained.

Key words: peat, clay, sorbents, granules, drying, heat and mass transfer

A.E. LEBEDEV, A.I. ZAYTSEV
STUDY OF FORMATION PROCESS OF DISPERSED FLOW IN CENTRIFUGAL MIXER

Using a probabilistic approach the mathematical description of the process of formation of rarefied flows of bulk materials in a new centrifugal mixer of channel type was developed. The expression was obtained for the differential distribution function of the particles number on the scattering angles. The comparative experimental and theoretical studies were carried out.

Key words: process, mixing, flow, scattering angle, mixture, probability, particle

M.N. BAKIN, A.B. KAPRANOVA, A.I. ZAITSEV
INVESTIGATION OF MIXING BULK MATERIALS IN DEVICE WITH MOBILE TAPE AND FLEXIBLE WORKING ELEMENTS

The studies on influence of operational and design parameters of device on the coefficient of mixture heterogeneity at step by step introduction into mixture one of the component were carried out on the pilot set-up with movable tape and flexible working elements.

Key words: mixer, bulk material, mobile tape, flexible working elements, heterogeneity coefficient, deformation, flexible beats

M.A. YUROVSKAYA, D.E. SMIRNOV, A.V. SUGAK, V.K. LEONTIEV
EXPERIMENTAL STUDIES OF COLLECTOR-CLASSIFIER OF DUST

A operation of the new dust collector-classifier was studied experimentally. The influence of geometric parameters of the apparatus and operating conditions on the dust collection efficiency was established.

Key words: dust collector-classifier, dust collection efficiency, median size of trapped particles

M.E. KOSTICHEV, A.V. SUGAK, D.E. SMIRNOV, L.V. CHEKALOV
DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF CHARACTERISTICS OF HIGH-EFFICIENT ELECTROSTATIC FILTER

The design of an electrostatic filter for high-efficient purification of gases from suspended fine particles was proposed. Experimental tests of apparatus under various operational and geometrical characteristics which influence the most strongly on gas purification efficiency were carried out.

Key words: electrostatic filter, fine particles, experimental set-up, efficiency gas cleaning

E.S. BOBKOVA
ATMOSPHERIC PRESSURE DISCHARGE AS SOURCE OF ACTIVE SPECIES FOR WATER PURIFICATION FROM ORGANIC POLLUTANTS

On the base of kinetic model of atmospheric pressure DC discharge in air with water cathode proposed before the calculations of entering rates of main active species into liquid phase were carried out. The comparison of these rates with the decomposition rates of dissolved pollutants allows analyzing the processes mechanisms proceeding in a liquid phase. The calculation results explain some experimental data on the formation processes of hydrogen peroxide and nitrophenols in water under the discharge action on it.

Key words: plasma, gas discharge, water purification, organic pollutants, processes mechanisms

Yu.A. DMITRENKO, O.V. STAROSVITSKIY, A.V. MAMCHENKO
OBTAINING DRINKING WATER OF FULL VALUE PHYSIOLOGICALLY WITH HELP OF SAPONITE

It was found that at water treatment with saponite it can be possible not only effectively to remove fluoride ions, but also to provide water conditioning with respect to ions of hardness

Key words: saponite, fluoride ions, hardness ions

E.P. ROZHKOVA, E.A. VENEDIKTOV
FORMATION OF SILVER NANOPARTICLES IN ALIPHATIC EPOXY RESINS

The Ag nanoparticles were obtained by means oligooxypropylenetriol glycidyl ether (Laproksid 603) and $AgNO_3$.

Key words: epoxy-oligomer, nano particles, synthesis

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1.Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5.** Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы **(не более 4, ширина - 8,4 см)** и рисунки **(ширина – 8 см)**, число которых - не более 4**,** включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае нечначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ.
ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ
В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).
(см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.
  Например: **Мартынов М.М. //** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
  Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. … д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см,** при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту** MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин (**а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**