

УДК 665.7.038.5:539.194

О.Ю. Полетаева, Г.Ю. Колчина, А.Ю. Александрова, Э.М. Мовсум-заде, И.З. Мухаметзянов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
МОЛЕКУЛ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ИХ ДЕЙСТВИЯ В ТОПЛИВЕ**

(Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета)
e-mail: ol612@mail.ru, kolchina.GYu@mail.ru)

В неэмпирическом приближении RHF/6-31G(p) в газовой фазе, а также с использованием квантово-химических расчетов высокого уровня методом B3LYP/6-31+G(d,p) в растворителе изучено геометрическое, электронное строение и стандартные энтальпии образования антиокислительных присадок. На основании вышеперечисленных данных проведена оценка их реакционной способности (зарядов атомов, коэффициентов Фукуи), определены атомы, как наиболее вероятные центры электрофильной и нуклеофильной атаки, жесткость молекул, что определяет поведение исследуемых соединений в топливе.

Ключевые слова: антиокислительные присадки, реакционная способность, длина связи, валентные и диэдральные углы, стандартная энтальпия образования, дипольный момент

Для исследования влияния геометрического и электронного строения были выбраны соединения, эффективность действия которых известна [1,2], что позволяет сопоставить данные лабораторных исследований и результаты квантово-химических расчетов. Возможно, методы квантово-химических исследований позволят прогнозировать или определять эффективности действия соединений существующих и создаваемых в топливе.

Так как высокую эффективность показали пространственно-затрудненные фенолы, содержащие *трет*-бутильные радикалы, и ароматические амины с высокой активностью его в реакции с пероксидными радикалами, то для исследований были выбраны ионол, НГ 22-46, ОМИ, С-789. Известно, что исследуемые соединения по антиокислительной способности расположены в следующем ряду: ионол < НГ 22-46 < основание Манниха < С-789 [1,2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования. В неэмпирическом приближении RHF/6-31G(p) было изучено геометрическое, электронное строение и стандартные энтальпии образования данных соединений в газовой фазе [3,4]. Геометрия молекул антиокисли-

тельных присадок полностью оптимизирована в рамках теории B3LYP/6-31+G(d,p). Выбор именно этого метода и валентно-расщепленного базисного набора обусловлен хорошей сходимостью между результатами рентгеноструктурных исследований 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола [5] и выполненного нами квантово-химического расчета данного соединения. Частоты нормальных колебаний рассчитаны в гармоническом приближении этим же методом. Во всех случаях достижение минимума на поверхности потенциальной энергии молекул контролировали с помощью собственных значений Гессиаана, которые были положительны.

Функции Фукуи [3-5] рассчитывали по формулам (1-2):

$$f^{(+)} = \rho(N_0 + 1) - \rho(N_0), \quad (1)$$

$$f^{(-)} = \rho(N_0) - \rho(N_0 - 1). \quad (2)$$

Все расчеты выполнены с использованием программы GAMESS [4].

Объекты исследования. Антиокислительные присадки: 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (**a**), 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (**b**), 4-(N,N-диметиламинометил)-2,6-ди-*трет*-бутил-фенол (**c**), N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамина (**d**) (рис. 1).

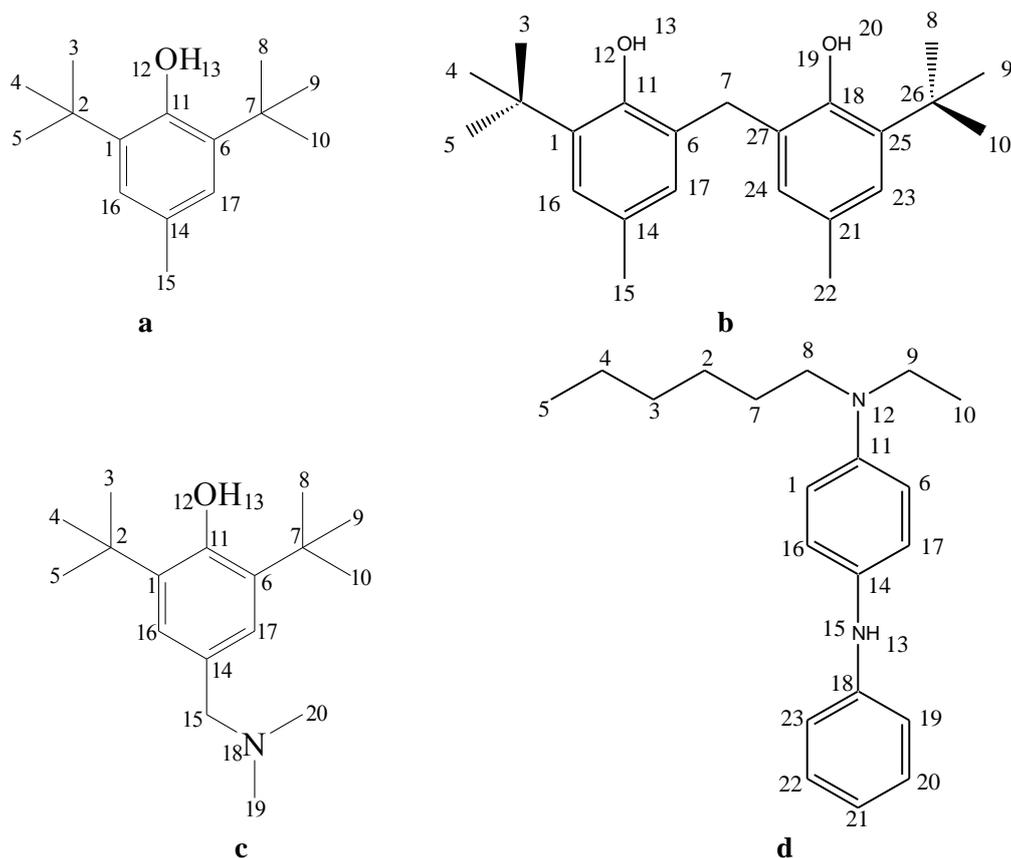


Рис. 1. Антиокислительные присадки для реактивных топлив: **a** – ионол; **b** – НГ-22-46; **c** – ОМИ; **d** – С-789
 Fig. 1. The antioxidant additives for jet engine fuels: **a** - ionol; **b** - NG-22-46; **c** - OMI; **d** - C-789

При исследовании геометрического строения молекул в газовой фазе было выявлено, что структура ди-*трет*-бутил-4-метилфенольного фрагмента в соединениях **a-b** практически равнозначна, и влияние фенольных колец на структурные характеристики соединения **b** минимально (фенольные кольца расположены по отношению друг к другу под углом 81°), но структурные параметры указанного фрагмента в соединении **c** отличаются, что объясняется присутствием $-\text{NH}_2$ группы. В соединениях **a-c** две CH_3 группы *трет*-бутильного фрагмента расположены по обе стороны OH -фенильного кольца под углом $60\text{--}62^\circ$. Для соединения **d** обнаружилось, что длины связи $\text{N}_{15}\text{--C}_{14}$, $\text{N}_{12}\text{--C}_9$, $\text{N}_{12}\text{--C}_8$ сильно увеличены, что, видимо, обусловлено влиянием алкильной цепи.

В результате изучения электронного строения было выявлено, что в соединении **b** атомы O перетягивают на себя электронную плотность атомов C как фенильного кольца, так и *трет*-бутилового фрагмента. Однако наибольшее изменение распределения электронной плотности вызывает присутствие аминотетильной группы, что связано с электроотрицательностью атома N . Расчет дипольных моментов для данных соединений свидетельствует о их реакционной способности, так для соединения **a** дипольный момент равен

1.657 Д, для **b** – 1.995 Д, для **c** – 2.029 Д, для **d** – 3.129 Д.

Кроме вышеописанных исследований в газовой фазе были проведены исследования молекул в растворителе. Расчет геометрических характеристик оптимизированных молекул показал те же тенденции, что и расчет молекул в газовой фазе.

В соответствии с теорией валентных связей углы между связями должны составлять примерно $111\text{--}113^\circ$. Раскрытие $\angle\text{CCC}$ является следствием несвязанного отталкивающего взаимодействия между водородными атомами. В данных соединениях значения валентных углов значительно выше, поэтому большие деформации $\angle\text{CCC}$ приводят к возникновению сильного напряжения и повышенной реакционной способности [6]. Во всех указанных соединениях две CH_3 группы *трет*-бутильного фрагмента расположены по обе стороны OH -фенильного кольца под углом $116.23\text{--}125.14^\circ$. Обнаружилось, что длины связи в **d** сильно увеличены, что, видимо, обусловлено влиянием алкильной цепи. Локализация же электронной плотности на атомах C_{11} , C_{14} , N_{12} , N_{15} их связи $\text{C}\text{--}\text{N}$ укорачивает.

Табл. 1 содержит рассчитанные значения зарядов атомов по Малликену и коэффициентов Фукуи в рамках вышеуказанного метода. Исполь-

зование заряда, как возможного дескриптора селективности атаки электрофильных и нуклеофильных частиц, позволяет сделать следующие выводы.

Таблица 1

Значения зарядов (q) атомов по Малликену в молекулах антиокислительных присадок и значения коэффициентов Фукуи (f) в молекуле ионола

Table 1. Values of atom charges (q) on Mulliken in the molecules of the antioxidant additives and values of the Fukui coefficients (f) in the ionol molecule

Атомы	Значения зарядов (q) атомов в молекулах для соединений				Коэффициент Фукуи для ионола	
	a	b	c	d	f ⁽⁺⁾	f ⁽⁻⁾
C ₁	0.1549	0.1518	0.1533	-0.1478	0.201	0.067
C ₁₁	0.1805	0.2189	0.1832	0.3582	0.220	0.098
C ₆	0.1474	0.0735	0.1440	-0.1426	0.200	0.063
C ₁₇	-0.1930	-0.1807	-0.1823	-0.1501	0.202	0.194
C ₁₄	-0.1388	0.1410	0.1107	0.3158	0.003	0.091
C ₁₆	-0.1885	-0.1927	-0.1983	-0.1273	0.205	0.186
C ₂	-0.0496	-0.0386	-0.1983	—	0.225	0.235
C ₃	-0.3156	-0.4107	-0.3166	—	0.222	0.102
O ₁₂ (N ₁₂)	-0.5792	-0.5737	-0.5776	-0.5176	0.220	0.100
C ₁₅ (N ₁₅)	-0.4177	-0.4180	-0.1079	-0.7158	0.225	0.106
N ₁₈ (C ₁₈)	—	—	-0.4011	-0.1356	—	—

Положение реакционных центров в жестких реагентах приближенно определяется зарядами на атомах. Электрофильной атаке в первую очередь подвергаются атомы азота. В соединении **b** атомы кислорода перетягивают на себя электронную плотность атомов углерода как фенильного кольца, так и третбутилового фрагмента. Однако, наибольшее изменение распределения электронной плотности вызывает присутствие аминотетильной группы, что связано с электроотрицательностью атома азота. Максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атоме N₁₅ = -0.9912. Таким образом, атом азота – наиболее вероятный центр электрофильной атаки. Все рассмотренные методы показывают, что реакционная способность атомов азота уменьшается в ряду N₁₅ > N₁₂ > N₁₈.

Как следует из данных табл. 1, на атомах углерода сосредоточен положительный заряд, что указывает на высокую степень электронодефицитности гетероцикла, что, в свою очередь, не позволяет реализовать механизм электрофильной атаки по атомам углерода, и только введение заместителей электронодонорного характера дает возможным данное превращение. С другой стороны, электронодефицитность атома углерода делает их центром нуклеофильной атаки. Анализируя распределение зарядов и значений коэффициентов Фукуи f⁽⁻⁾, можно предположить следующую по-

следовательность селективности атаки нуклеофильными реагентами атомов углерода: C₂ > C₁₇ > C₁₆.

Проанализируем свойства антиокислительных присадок по методу индексов реакционной способности. Как правило, при окислении электрон переходит с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), а при восстановлении захватывается низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО). ВЗМО и НСМО – редокс-орбитали, определяющие «химическое лицо» молекулы. Энергия НСМО всех четырех антиокислительных присадок отрицательна (табл. 2). Следовательно, исследуемые соединения – электрофилы. Уровень ВЗМО расположен низко, поэтому молекулы трудно окисляются. Этим и определяется поведение исследуемых соединений при столкновении с другими молекулами в топливе.

Таблица 2

Индексы реакционной способности антиокислительных присадок методом B3LYP/6-311+G(d, p)

Table 2. Indexes of the reactivity of antioxidant additives by B3LYP/6-311+G(d, p) method

№ соединения	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	η , эВ = $(\epsilon_{НСМО} - \epsilon_{ВЗМО})/2$	S , эВ ⁻¹ = $1/(2\eta)$	$\mu(D)$, Debye
a	-5.6028	-0.1361	2.7334	0.1829	1.9609
b	-5.4722	-0.1361	2.6681	0.1874	1.2428
c	-5.6382	-0.1497	2.7443	0.1822	1.7517
d	-4.4872	-0.1007	2.1933	0.2280	2.6315

ВЗМО исследуемых присадок дважды вырождены, следовательно, это жесткие реагенты. Реагент считается жестким, если энергетическая щель между ВЗМО и НВМО превышает 1 эВ.

Как правило, чем больше дипольный момент, тем выше реакционная способность молекул. Антиокислительные присадки обладают незначительной полярностью, поэтому при их введении диэлектрические свойства топлива не ухудшаются.

Если f⁽⁻⁾ ≤ 1, то, как правило, ингибиторы обрывают одну цепь окисления. Поскольку в молекуле 4-(N,N-диметиламинометил)-2,6-ди-*т*-бутилфенол содержатся две функциональные группы – амино- и гидроксильная, значение f несколько больше единицы (f⁽⁻⁾ ≥ 1). В случае соединений, в которых атом азота связан с ароматическим ядром через метиленовый мостик, f = 2. Следовательно, ингибирующая активность аминосодержащих производных алкилфенолов зависит от характера связи атомов азота с ароматическим кольцом, а также от количества атомов азота в соединении [7].

Так, при рассмотрении значений изменения энтальпии и энергии Гиббса реакций взаимодействия антиокислительных присадок с алкенами и циклоалканами в рамках метода B3LYP/6-

311+G(d, p), соединение **d** является самым стабильным [8], энтальпия его образования больше энтальпий образования других антиокислительных присадок.

Результаты расчета стандартных энтальпий образования указанных соединений с учетом термической поправки по реакциям (3-6) приведены в табл. 3.

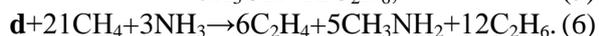
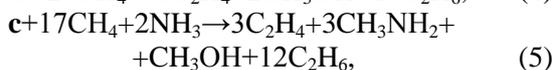


Таблица 3

Сравнение значений стандартных энтальпий образования и энергий Гиббса антиокислительных присадок, рассчитанных методом B3LYP/6-311+G(d, p)
Table 3. Comparison of the values of standard formation enthalpies and Gibbs energies of antioxidant additives calculated by B3LYP/6-311+G(d, p) methods

№ соединения	$\Delta H_f^\circ(298.15\text{K}),$ кДж/моль	$\Delta G(298.15\text{K}),$ кДж/моль
a	-297.3	-296.4
b	-532.3	-532.1
c	-234.8	-223.2
d	-618.9	-615.5

Судя по представленным данным, образование соединений **a-d** является термодинамически выгодным процессом. При этом наиболее устойчивым является соединение **d** (-618.9 кДж/моль), а наименее стабильным **c** и **a** (-234.8 и -297.3 кДж/моль соответственно). Повышение устойчивости по отношению к соединению **a** наблюдается так же в соединении **c**, разница стандартных энтальпий образования составляет ~-63 кДж/моль, что возможно связано с влиянием атома N аминогруппы.

Сравнивая стандартные энтальпии образования соединений **c** и **a**, можно с уверенностью отметить, что аминогруппа в данном случае повышает устойчивость соединения. Присутствие второго фенильного кольца двоекратно повышает термодинамическую устойчивость молекулы **b** (-532.3 кДж/моль) в сравнении с соединением **a**. Расчеты показали, что из-за присутствия в структуре атомов азота и 2-го фенильного кольца наиболее термодинамически устойчивое соединение – С-789 ($\Delta H_f^\circ 298 = -618.9$ кДж/моль (с учетом термодинамической поправки)).

ВЫВОДЫ

Способность антиокислительных присадок эффективно тормозить окисление фракции (а также глубоководных топлив) объясняется тем,

что данные соединения почти полностью деактивируют образующиеся с малой скоростью радикалы и тем самым весьма активно обрывают окислительные цепи в начале зарождения их, поэтому намного продлевают индукционный период окисления фракции. По результатам исследований наиболее эффективен ингибитор С-789, что обусловлено высокой активностью его в реакции с пероксидными радикалами (максимальное значение параметра эффективности ингибитора с пероксидными радикалами, равное 212), отсутствием для образующегося радикала реакций продолжения цепей окисления (низкие значения предельной длины цепи окисления, которой можно достичь с использованием ингибитора и способности радикала ингибитора участвовать в продолжении цепи окисления при взаимодействии с гидропероксидами, равны 0,6 и 1,0 соответственно), ингибирующим характером продуктов его превращения (влияние продуктов превращения ингибитора на процесс окисления, равным >1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Гутникова Л.П., Скрипко Л.А., Тростянецкая В.Л. // Химия и технология топлив и масел. 1989. № 2. С.21-22;
Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Gutnikova L.P., Skripko L.A., Trostyanskaya V.L. // Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel. 1989. N 2. P. 21-22 (in Russian).
2. Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Попова Т.В., Попандуполо И.В., Терехин С.Н., Харитонов В.В. // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 7. С.28-30;
Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Popova T.V., Popandopulo I.V., Terekhin S.N., Kharitonov V.V. // Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel 1990. N 7. P. 28-30 (in Russian).
3. Granovsky A.A. // <http://classic.chem.msu.su/gran/fire-fly/index.html>.
4. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // Comput.Chem. Eng. 1993. N 14. P. 1347-1363.
5. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука. 1988. 247 с.;
Roginskiy V.A. Phenolic antioxidants. Reactivity and efficiency. M.: Nauka. 1988. 247 p. (in Russian).
6. Полетаева О.Ю., Квятковская М.В., Мовсумзаде Э.М. // Нефтепереработка, нефтехимия. 2012. № 3. С. 44-47;
Poletaeva O.Yu., Kvyatkovskaya M.V., Movsumzade E.M. // Neftepererabotka, Neftekhimiya. 2012. N.3. P.44-47 (in Russian).
7. Полетаева О.Ю. // Нефтепереработка, нефтехимия. 2014. № 4. С. 41-45;
Poletaeva O.Yu. // Neftepererabotka, Neftekhimiya. 2014. N 4. P. 41-45 (in Russian).
8. Movsumzade E.M., Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu. Mechanism of action of antioxidant additives for hydrocarbons / Selective Oxidation and Functionallization: Classical and Alternative Routes and Sources. DGMK Conference. 2014. P. 189-195.

Кафедра общей и аналитической химии

И.А. Кузьмина*, Т.Р. Усачева*, К.И. Кузьмина*, М.А. Волкова*, В.А. Шарнин***

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ $[Ag18K6]^+$ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТАНОЛ-АЦЕТОНИТРИЛ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

** Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

e-mail: oxt@isuct.ru

Изучено влияние состава растворителей метанол-ацетонитрил на устойчивость комплекса Ag^+ с 18-краун-6. Установлено, что замена MeOH на ацетонитрил приводит к снижению устойчивости $[Ag18K6]^+$. Проанализировано соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования $[Ag18K6]^+$ при смене состава растворителя. Выявлена определяющая роль сольватационного вклада иона Ag^+ в изменение $\Delta_r G$ при переходе от MeOH к его смесям с AN. Подтверждена применимость предложенного нами ранее уравнения, позволяющего по изменению $\Delta_r G(Ag^+)$ прогнозировать изменение устойчивости $[Ag18K6]^+$ при замене одного растворителя на другой.

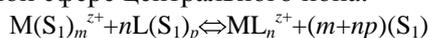
Ключевые слова: термодинамика, комплексообразование, сольватация, энергия Гиббса, ионы серебра (I), эфир 18-краун-6, смешанные растворители метанол-ацетонитрил

Понимание сложных процессов, протекающих в растворах, невозможно без изучения влияния растворителя на сольватацию реагирующих и образующихся частиц. Разработке этих вопросов способствует накопление экспериментальных данных и установление на их базе общих закономерностей влияния растворителя на химические процессы. Это позволит количественно трактовать роль растворителя в химических системах как эффективного фактора управления различными химическими и физико-химическими процессами в растворах. В сочетании с традиционными методами управления данный фактор представляет для химии и химической технологии практический интерес.

В настоящей работе изучено влияние состава бинарного растворителя метанол-ацетонитрил (MeOH–AN) переменного состава ($\chi_{AN}=0.0-1.0$ мол. д.) на изменение устойчивости координационного соединения серебра (I) с эфиром 18-краун-6 (18К6), а также проанализирована динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования $[Ag18K6]^+$ ($\Delta_r G$) при смене состава растворителя MeOH \rightarrow (MeOH–AN).

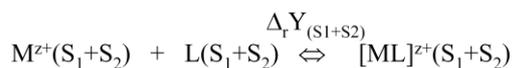
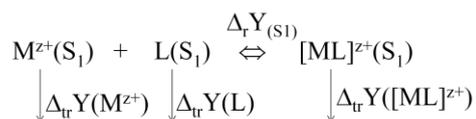
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что ионы металлов (M^{z+}) находятся в растворах в виде сольватоккомплексов ($M(S_1)_m^{z+}$), поэтому при комплексообразовании в растворах происходит замещение молекул растворителя (S_1) на лиганд (L) во внутренней координационной сфере центрального иона:



Концентрация растворителя в смеси во много раз превышает концентрацию лиганда, что может в значительной степени нивелировать разницу в донорной способности лиганда и растворителя. Поэтому растворитель является и средой, и непосредственным участником химического процесса. На этом основана концепция о двойственной роли растворителя в реакциях комплексообразования [1-4]. Отличительной особенностью сольватоккомплексов, образующихся в смешанных растворителях, является то, что соотношение молекул разных растворителей в первой сольватной оболочке и в массе раствора не одинаково.

В соответствии с сольватационно-термодинамическим подходом [5] к описанию роли растворителя в реакциях комплексообразования, перенос реакции из индивидуального растворителя в бинарный можно представить схемой:



где $\Delta_r Y$ – термодинамические функции переноса ($\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $T\Delta_r S$) реакции из одного растворителя в другой; $\Delta_r Y([ML]^{z+})$, $\Delta_r Y(M^{z+})$ и $\Delta_r Y(L)$ – термодинамические функции переноса соответствующего реагента.

Из этой схемы видно, что изменение термодинамической характеристики реакции комплексообразования в растворителе (S_1) по сравнению с другим растворителем (S_2) $\Delta_r Y$ можно

представить через изменения термодинамических параметров сольватации участников химического равновесия:

$$\Delta_{tr}Y_r = \Delta_{tr}Y([ML]^{z+}) - \Delta_{tr}Y(M^{z+}) - \Delta_{tr}Y(L) \quad (1)$$

При образовании коронатов металлов краун-лиганд в значительной степени экранирует центральный ион от взаимодействия с растворителем (при образовании $[Ag18K6]^+$ эффект десольватации центрального иона лигандом усиливается за счет практически полного соответствия между размером полости краун-кольца (2,6-3,2 Å [6]) и диаметром катиона (2,52 Å [6])), на основании чего можно полагать, что сольватное состояние комплексного иона в растворе в основном будет определяться сольватным состоянием лиганда. В этом случае сольватационно-термодинамический эффект растворителя (1) логичнее представлять в виде суммы двух вкладов: различий в сольватации комплексного иона и лиганда $[(\Delta_{tr}Y([ML]^{z+}) - \Delta_{tr}Y(L))]$ и сольватационного эффекта металла $[\Delta_{tr}Y(M^{z+})]$ [7].

В работе [8] определены энергии Гиббса переноса комплексного иона $[Ag18K6]^+$ из метанола в смешанные растворители метанол-ацетонитрил ($\chi_{AN}=0.0-1.0$ мол.д.) при 303 К. Значение $\Delta_{tr}G^0([Ag18K6]^+)_{MeOH \rightarrow AN}$, в частности, составило -22.72 кДж/моль [8]. В работах [7] и [9] определены энергии Гиббса реакции образования $[Ag18K6]^+$ в метаноле ($\Delta G^0_r = -24.65 \pm 0.6$ кДж/моль [7]) и ацетонитриле ($\Delta G^0_r = -5.68 \pm 0.5$ кДж/моль [9]) при 298 К. Эти данные позволили рассчитать изменение энергии Гиббса реакции образования $[Ag18K6]^+$ при смене состава растворителя $MeOH \rightarrow AN$ ($\Delta_{tr}G^0_{r_{MeOH \rightarrow AN}} = 18.97 \pm 0.8$ кДж/моль; $T=298$ К). С использованием полученного значения $\Delta_{tr}G^0_{r_{MeOH \rightarrow AN}}$, а также значений $\Delta_{tr}G^0(Ag^+)_{MeOH \rightarrow AN} = -28.41 \pm 0.2$ кДж/моль ($T=298$ К) [10,11] и $\Delta_{tr}G^0(18K6)_{MeOH \rightarrow AN} = -10.74 \pm 0.91$ кДж/моль ($T=298$ К) [12] рассчитана энергия Гиббса переноса комплексного иона из метанола в ацетонитрил при температуре 298 К, которая составила -20.18 ± 1.23 кДж/моль. Сопоставление значений $\Delta_{tr}G^0([Ag18K6]^+)_{MeOH \rightarrow AN}$, полученных при 303 К и 298 К, показывает отсутствие зависимости данных величин, в пределах погрешности их определения, от температуры в рассматриваемом температурном интервале, что позволило использовать значения $\Delta_{tr}G^0([Ag18K6]^+)_{MeOH \rightarrow (MeOH-AN)}$ [8] для оценочного расчета энергий Гиббса переноса реакции образования $[Ag18K6]^+$ в растворителях $MeOH-AN$ переменного состава совместно с данными по $\Delta_{tr}G^0(Ag^+)_{MeOH \rightarrow AN}$ и $\Delta_{tr}G^0(18K6)_{MeOH \rightarrow AN}$, полученными при 298 К. Зависимости $\Delta_{tr}G$ реакции и сольватации реагентов от состава смешан-

ного метанол-ацетонитрильного растворителя представлены на рис.1.

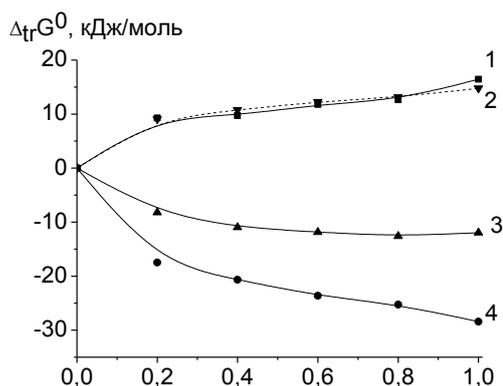


Рис. 1. Соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования $[Ag18K6]^+$ в растворителе метанол-ацетонитрил переменного состава: 1- $\Delta_{tr}G^0_{r(calc.)}$; 2- $\Delta_{tr}G^0_{r(exp.)}$; 3- $[\Delta_{tr}G^0([Ag18K6]^+) - \Delta_{tr}G^0(18K6)]$ [8, 12]; 4- $\Delta_{tr}G^0(Ag^+)$ [10, 11]

Fig. 1. Ratio of the reagents solvation contributions into the Gibbs energy changes for the reaction of $[Ag18K6]^+$ complex formation in methanol-acetonitrile solvent of variable compositions:

1- $\Delta_{tr}G^0_{r(calc.)}$; 2- $\Delta_{tr}G^0_{r(exp.)}$; 3- $[\Delta_{tr}G^0([Ag18K6]^+) - \Delta_{tr}G^0(18K6)]$ [8, 12]; 4- $\Delta_{tr}G^0(Ag^+)$ [10, 11]

Как следует из рис. 1, замена метанола на ацетонитрил приводит к снижению устойчивости $[Ag18K6]^+$, при этом определяющая роль в изменении устойчивости координационного соединения принадлежит сольватационному вкладу центрального иона. Различия в сольватации коронатного комплекса серебра(I) и краун-эфира в значительной степени нивелируют сольватационный эффект иона комплексообразователя, но не превышают изменения в $\Delta_{tr}G^0(Ag^+)$. Причем, значения $[\Delta_{tr}G^0([Ag18K6]^+) - \Delta_{tr}G^0(18K6)]$ по абсолютной величине увеличиваются пропорционально изменению сольватного состояния иона Ag^+ и составляют от него определенную часть:

$$\Delta_{tr}G^0([Ag18K6]^+) - \Delta_{tr}G^0(18K6) = f(\Delta_{tr}G^0(Ag^+)) = k \cdot \Delta_{tr}G^0(Ag^+), \quad (2)$$

где k – коэффициент пропорциональности, величина которого мало изменяется с составом растворителя и составляет 0.48 ± 0.08 .

Аналогичные соотношения сольватационных вкладов реагентов в $\Delta_{tr}G^0_r$ наблюдались в случае образования $[Ag18K6]^+$ в смешанных растворителях метанол-диметилформамид ($MeOH-DMF$) (рис. 2) [7]. В данном случае численное значение коэффициента пропорциональности составило 0.42 ± 0.18 . В работе [7] с учетом (2) сольватотермодинамический эффект растворителя (1) был представлен как функция двух переменных: коэффициента пропорциональности и изменения энергии Гиббса переноса центрального иона:

$$\Delta_{tr}G^0_r = k \cdot \Delta_{tr}G^0(Ag^+) - \Delta_{tr}G^0(Ag^+) = (k-1) \cdot \Delta_{tr}G^0(Ag^+) \quad (3)$$

Используя соотношение (3), рассчитаны величины изменения энергий Гиббса реакций комплексообразования Ag^+ с 18-краун-6 при смене состава растворителя $\text{MeOH} \rightarrow (\text{MeOH}-\text{AN})$ и $\text{MeOH} \rightarrow (\text{MeOH}-\text{DMF})$. Как следует из рис. 1, 2 результаты расчета дали удовлетворительное описание экспериментальных данных.

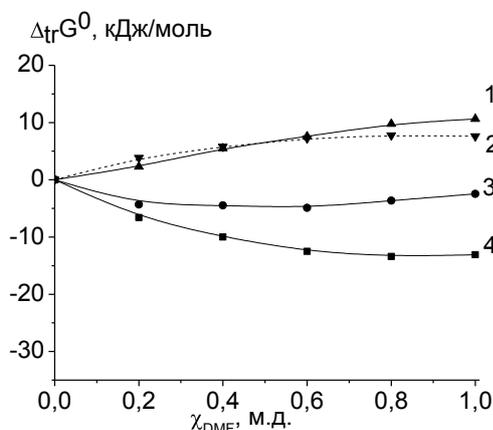


Рис. 2. Соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$ в растворителе метанол–диметилформамид переменного состава: {1– $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r(эксп.)}}$, 2– $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r(расч.)}}$;

3– $[\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}([\text{Ag}18\text{K}6]^+) - \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(18\text{K}6)]$; 4– $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(\text{Ag}^+)$ } [7]

Fig. 2. Ratio of the reagents solvation contributions into the Gibbs energy changes for the reaction of $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$ complex formation in methanol–dimethylformamide solvent of variable compositions: {1– $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r(эксп.)}}$, 2– $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r(расч.)}}$; 3– $[\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}([\text{Ag}18\text{K}6]^+) - \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(18\text{K}6)]$; 4– $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(\text{Ag}^+)$ } [7]

Предсказательные возможности предложенного в [7] уравнения (3) были подтверждены нами в работе [13], где по нему был выполнен расчет величин изменения энергий Гиббса реакций образования $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$ при замене ацетонитрила на диметилсульфоксид, диметилформамид, этанол, припиленкарбонат, ацетон и 2,2,2-трифторэтанол (в расчет закладывалось значение коэффициента пропорциональности, равное 0.42) и проведено сравнение найденных величин с $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r}(\text{AN} \rightarrow \text{органический растворитель})}$, полученных экспериментально. В большинстве случаев наблюдалась хорошая корреляция между $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r(расч.)}$ и $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r(эксп.)}$.

Следовательно, соотношение (3) имеет предсказательный характер и позволяет по изменению энергии Гиббса сольватации центрального иона прогнозировать изменение устойчивости координационных соединений ионов Ag^+ с 18К6 при

замене одного неводного растворителя на другой.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия. 1986. 102 с.; Krestov G.A., Berezin B.D. Basic concepts of modern chemistry. L.: Khimiya. 1986. 102 p. (in Russian).
2. Mui K.K., McBryde W.A.E., Nieboer E. // Canad. S. Chem. 1974. V. 52. N 10. P. 1821-1833.
3. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир. 1989. 413 с.; Beck M., Nadyal I. Research of complex formation with latest methods. M.: Mir. 1989. 413 p. (in Russian).
4. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 237 с.; Fialkov Yu.A. Solvent as a method for control of chemical process. L.: Khimiya. 1990. 237 p. (in Russian).
5. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. 272 с.; Krestov G.A. Thermodynamics of ionic processes in solutions. L.: Khimiya. 1984. 272 p. (in Russian).
6. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир. 1986. 363 с.; Hiraoka M. Crown-compounds. M.: Mir. 1986. 363 p. (in Russian).
7. Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. Вып. 12. С. 1965-1968; Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Golikov A.N. // Zhurn. Obsh. Khim. 2009. V. 79. N 12. P. 1965-1968 (in Russian).
8. Kalidas C., Raghunath R. // J. of Incl. Phenom. and Molec. Recogn. in Chem. 1994. V. 17. P. 345-349.
9. Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // Журн. физич. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1055-1058; Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Golikov A.N. // Zhurn. Fizich. Khim. 2010. V. 84. N 6. P. 1055-1058 (in Russian).
10. Subramanian S., Kalidas C. // J. Thermochim. Acta. 1984. V. 29. N 6. P. 753-756.
11. Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Кузьмина К.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 39-40; Kuz'mina I.A., Sharnin V.A., Kuz'mina K.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 10. P. 39-40 (in Russian).
12. Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Кузьмина К.И., Волкова М.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 1. С. 73-75; Kuz'mina I.A., Usacheva T.R., Kuz'mina K.I., Volkova M.A., Sharnin V.A. // Zhurn. Fizich. Khim. 2015. T. 89. N 1. P. 73-75 (in Russian).
13. Шарнин В.А., Кузьмина И.А. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 375-378; Sharnin V.A., Kuz'mina I.A. // Zhurn. Obsh. Khim. 2013. V. 83. N 3. P. 375-378 (in Russian).

С.М. Медведева, Г.М. Манухелохе, Х.С. Шихалиев

СИНТЕЗ 8-R-5'-R'-4,4,6-ТРИМЕТИЛ-3'-АРИЛ-4Н,4'Н-СПИРО[ПИРРОЛО[3,2,1-ij]ХИНОЛИН-1,2'-[1,3]ТИАЗОЛИДИН]-2,4'-ДИОНОВ

(Воронежский государственный университет)
e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Синтезированы 8-R-5'-R'-4,4,6-триметил-3'-арил-4Н,4'Н-спиро[пирроло[3,2,1-ij]-хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дионы взаимодействием 8-R-4,4,6-триметил-4Н-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионов с ариламинами и 2-меркаптоуксусной (2-меркаптопропиоловой) кислотой в одну и две (с выделением промежуточных 8-R-4,4,6-триметил-1-(арилимино)-4Н-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-2(1Н)-онов) стадии.

Ключевые слова: гидрохинолин, спирогетероцикл, тиазолидин-4-он, 2-меркаптоуксусная (пропиоловая) кислота, трехкомпонентная циклоконденсация, спиро-пирролохинолинтиазолидин

Фрагмент гидрохинолина является структурным звеном различных хинолиновых алкалоидов [1,2], развитие химии хинолинов за последние годы вызвано всё большим применением их в качестве лекарственных препаратов, обладающих антиаллергенной, противовоспалительной, противогрибковой и многими другими видами активности [3-5]. С другой стороны, одним из важных фармакофорных сегментов многих антибактериальных, противовирусных, пестицидных и др. биологически активных препаратов является тиазолидиноновый фрагмент [6-8]. Тиазолидин-4-он используется в фармацевтической химии в качестве молекулярного каркаса («скаффолда») для создания разнообразных биологически активных молекул. Высокую биологическую активность тиазолидинонов многие авторы связывают с конформационными особенностями их молекулы, с наличием и характером заместителей в 2 и 3 положениях тиазолидинового ядра. Присутствие объемных заместителей у 2-арил-1,3-тиазолидин-4она ограничивает вращение фенильного кольца и позволяет молекуле принять удобную конформацию «бабочки» [9,10]. В то же время жесткая пространственная структура спирогетероциклов повышает потенциальную возможность их связывания с биомолекулами (ферментами, рецепторами, ионными каналами), поэтому они широко распространены не только среди природных веществ, но и среди лекарственных препаратов [11-14]. Это в полной мере относится к многочисленным оксидольным алкалоидам и их производным, содержащим спиросочлененные фрагменты [15], поэтому работы по синтезу спирогетероциклических соединений, в структуре которых сочленены фрагменты тиазолидинона и индолинона актуальны. В связи с этим целью данной работы является

разработка эффективного способа синтеза 1,3-тиазолидин-4онов спиросочлененных с системой 4Н-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-диона, в структуре которого можно выделить хинолиновый и индол-2,3-дионовый (изатиновый) фрагменты.

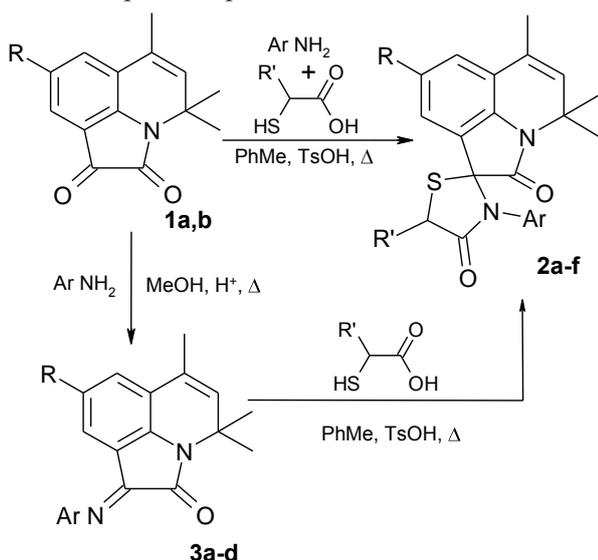
Известно, что основной синтетический способ получения спиро-1,3-тиазолидин-4онов на основе изатина включает три основных компонента – изатин, амин и меркаптоуксусную кислоту, и осуществляется в одну или две стадии. На первой стадии реакции в результате взаимодействия амина с изатином образуется основание Шиффа, которое далее подвергается нуклеофильной атаке атомом серы, что приводит к получению соответствующих спиро[3Н индоло-3,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дионов [16,17].

Ранее нами сообщалось, что реакционная способность изатинового фрагмента пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионов сохраняется, и они легко вступают в конденсацию с различными нуклеофилами [18] и циклоконденсацию – с динуклеофилами [19,20], при этом β-карбонильная (по отношению к атому азота) группа проявляет избирательную активность.

В данной работе было установлено, что взаимодействие 8-R-4,4,6-триметил-4Н-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2-дионов **1a,b** с ариламинами и 2-меркаптоуксусной кислотой протекает достаточно легко в кипящем толуоле в присутствии толуолсульфокислоты в качестве катализатора и приводит к 8-R-4,4,6-триметил-3'-арил-4Н,4'Н-спиро[пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дионам **2a-d**. Последние также были получены из соответствующих 8-R-4,4,6-триметил-1-(арилимино)-4Н-пирроло[3,2,1-ij]хинолин-2(1Н)-онов **3a-d** [18] при кратковременном кипячении с 2-меркаптоуксусной кислотой в толуоле в присут-

ствии каталитического количества толуолсульфокислоты. Несмотря на высокие выходы в двухкомпонентной реакции, суммарный выход спиропирролохинолинтиазолидинов **2a-d** получается небольшим из-за низкого выхода промежуточных соединений **3a-d** [18]. В связи с этим, трехкомпонентный вариант циклоконденсации является более оптимальным.

Следует отметить, что трехкомпонентное взаимодействие 4,4,6-триметил-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов **1a,b** с ариламинами и менее реакционно-способной 2-меркаптопропионовой кислотой в тех же условиях требует значительно большего времени, а 8-*R*-4,4,5',6-тетраметил-3'-арил-4*H*,4'*H*-спиро[пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2'-[1,3]-тиазолидин]-2,4'-дионы **2e-f** выделяются с меньшими выходами из-за осмоления реакционной массы. Сокращения времени реакции и увеличения выхода соединений **2e-f** удалось достичь в двухкомпонентной реакции 8-*R*-4,4,6-триметил-1-(арилимино)-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-2(1*H*)-онов **3a,b** с 2-меркаптопропионовой кислотой.



2 R = H (**a, c, e**), Me (**b, d, f**); R' = H (**a-d**), Me (**e, f**); Ar = Ph (**a, b, e, f**), 4-CH₃O-C₆H₄ (**c, d**); **3** R = H (**a, c**), Me (**b, d**); Ar = Ph (**a, b**), 4-CH₃O-C₆H₄ (**c, d**)

Структура полученных спиро соединений **2a-f** доказана совокупностью данных спектроскопии и спектрометрии. По сравнению со спектрами ЯМР-¹H 1-(арилимино)-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолинов **3a-d** [18], в спектрах соединений **2a-d** появляются сигналы двух метиленовых протонов в виде двух дублетов в области 3.92-3.97 м.д. и 4.13-4.20 м.д., а в спектрах соединений **2e,f** – сигнал одного метинового протона в виде мультиплета в области 4.40-4.52 м.д. и сигнал одной метильной группы в области 1.68-1.69 м.д. В масс-спектрах соединений **2a-f** присутствуют пики молекуляр-

ных ионов средней интенсивности. В ИК спектрах этих соединений, так же как у исходных **1a,b**, полоса валентных колебаний двойной связи дигидрохинолинового цикла наблюдается в области 1625-1630 см⁻¹ [21], в области 1736-1718 см⁻¹ проявляются интенсивные полосы поглощения карбонильных групп (карбонильных групп оксидольного и тиазолидинового фрагментов).

Таким образом, для синтеза потенциально биологически активных 8-*R*-5-*R*'-4,4,6-триметил-3'-арил-4*H*,4'*H*-спиро[пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дионов циклоконденсацию 8-*R*-4,4,6-триметил-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов с ариламинами и 2-меркаптоуксусной кислотой более эффективно проводить в одну стадию без выделения 8-*R*-4,4,6-триметил-1-(арилимино)-4*H*-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-2(1*H*)-онов, выделять последние необходимо при циклоконденсации с 2-меркаптопропионовой кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за индивидуальностью реагентов и полученных веществ, а также за ходом протекания реакции, осуществлялся методом тонкослойной хроматографии (далее ТСХ) на пластинках Silufol UV-254. В качестве элюента использовался этилацетат; проявление хроматограмм осуществлялось в УФ-свете и парах йода. Спектры ЯМР ¹H были сняты на приборе Bruker AC-300 (рабочая частота 300 МГц) в импульсном Фурье-режиме в ДМСО-d₆, положение сигналов исследуемых веществ определялось по δ-шкале. Отнесение сигналов проведено относительно остаточных сигналов протона дейтерорастворителя. Масс-спектры записывали на спектрометре MX-1321 с прямым вводом образца в источник ионов при 100-150 °С и ускоряющем напряжении 70 эВ. ИК спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 в области 4000-400 см⁻¹ в КВг. Элементный анализ проводился на приборе Perkin Elmer 2400. Температуру плавления определяли на приборе ПТП-М. В синтезе использованы коммерчески доступные реагенты фирмы Lancaster. Исходные соединения **1a,b** и **3a-d** синтезированы по ранее приведенным методикам [21] и [18], соответственно.

Общая методика получения 8-*R*-5'-*R*'-4,4,6-триметил-3'-арил-4*H*,4'*H*-спиро[пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дионов **2 a-f.**

а) В толуоле (20 мл) растворяли при нагревании соответствующий пирролохинолиндион **1a,b** (0,005 мол) добавляли 2-меркаптоуксусную (или 2-меркаптопропионовую) кислоту (0,0055 мол), ароматический амин (анилин или *n*-анизидин) (0,0055 мол) и 1-2 кристаллика толуолсуль-

фокислоты. Реакционную смесь кипятили 0,5-1 ч (12-15 ч для 2-меркаптопропиоловой кислоты) (ТСХ контроль). Избыток растворителя удаляли в вакууме водоструйного насоса, выпавший осадок отфильтровывали, промывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход соединений **2a-d** и **2e,f** составляет соответственно 79-85% и 49-51%.

б) Смесь соответствующего арилиминопирролохинолинона **3a-d** (0,005 мол) и 2-меркаптоуксусной (или 2-меркаптопропиоловой) кислоты (0,005 мол) в толуоле (20 мл) в присутствии каталитических количеств толуолсульфокислоты кипятили 5-10 мин. (0,5-1 ч для 2-меркаптопропиоловой кислоты), затем избыток растворителя удаляли в вакууме водоструйного насоса. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход соединений **2a-d** и **2e,f** составляет соответственно 87-94% и 76-81%.

4,4,6-Триметил-3'-фенил-4Н,4'Н-спиро[пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дион (2a). Выход 79% (a), 87% (b). $T_{пл}$ 101-102 °С, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1625 (C=C), 1718 (C=O), 1730 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , мд: 1.63 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.97 (с, 3H, CH₃); 3.93 (д., $J=15.1$, 2H, CH₂); 4.13 (д., $J=15.1$, 2H, CH₂); 5.25 (с, 1H, C=CH); 6.89-7.44 (м, 8H, H_{аром}). Найдено, % C 70,21; H 5,29; N 7,57; S 8,59. C₂₂H₂₀N₂O₂S. Вычислено, % C 70,19; H 5,35; N 7,44; S 8,52. *M* 376.

4,4,6,8-Тетраметил-3'-фенил-4Н,4'Н-спиро[пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дион (8b). Выход 85% (a), 90% (b). $T_{пл}$ 124-125 °С, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1628 (C=C), 1720 (C=O), 1728 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , мд: 1.68 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.00 (с, 3H, CH₃); 2.36 (с, 3H, 8-CH₃); 3.97 (д., $J=14.8$, 2H, CH₂); 4.16 (д., $J=14.8$, 2H, CH₂); 5.28 (с, 1H, C=CH); 6.74 - 7.58 (м, 7H, H_{аром}). Найдено, % C 70,88; H 5,73; N 7,25; S 8,37. C₂₃H₂₂N₂O₂S. Вычислено, % C 70,74; H 5,68; N 7,17; S 8,21. *M* 390.

3'-(4-Метоксифенил)-4,4,6-триметил-4Н,4'Н-спиро[пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дион (8c). Выход 82% (a), 92% (b). $T_{пл}$ 131-132 °С, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1626 (C=C), 1719 (C=O), 1730 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , мд: 1.62 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.95 (с, 3H, CH₃); 3.65 (с, 3H, OCH₃); 3.97 (д., $J=15.0$, 2H, CH₂); 4.15 (д., $J=15.0$, 2H, CH₂); 5.19 (с, 1H, C=CH); 6.93-7.32 (м, 7H, H_{аром}). Найдено, % C 67,91; H 5,39; N 6,75; S 7,97. C₂₃H₂₂N₂O₃S. Вычислено, % C 67,96; H 5,46; N 6,89; S 7,89. *M* 406.

3'-(4-Метоксифенил)-4,4,6,8-тетраметил-4Н,4'Н-спиро[пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дион (8d). Выход 85% (a), 94%

(b). $T_{пл}$ 227-228 °С, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 (C=C), 1719 (C=O), 1729 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , мд: 1.64 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.02 (с, 3H, CH₃); 2.32 (с, 3H, 8-CH₃); 3.72 (с, 3H, OCH₃); 3.92 (д., $J=14.4$, 2H, CH₂); 4.20 (д., $J=14.4$, 2H, CH₂); 5.24 (с, 1H, C=CH); 6.98 - 7.36 (м, 6H, H_{аром}). Найдено, % C 60,68; H 6,70; N 6,72; S 7,57. C₂₄H₂₄N₂O₃S. Вычислено, % C 68,55; H 6,75; N 6,66; S 7,63. *M* 420.

4,4,5',6-Тетраметил-3'-фенил-4Н,4'Н-спиро[пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дион (8e). Выход 49% (a), 76% (b). $T_{пл}$ 163-164 °С, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1627 (C=C), 1722 (C=O), 1736 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , мд: 1.61 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.68 (с, 3H, CH₃-CH); 2.04 (с, 3H, CH₃); 4.46-4.52 (м, 1H, CH₃-CH); 5.28 (с, 1H, C=CH); 6.92 - 7.40 (м, 8H, H_{аром}). Найдено, % C 70,88; H 5,73; N 7,25; S 8,37. C₂₃H₂₂N₂O₂S. Вычислено, % C 70,74; H 5,68; N 7,17; S 8,21. *M* 390.

4,4,5',6,8-Пентаметил-3'-фенил-4Н,4'Н-спиро[пирроло[3,2,1-ij]хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дион (8f). Выход 51% (a), 81% (b). $T_{пл}$ 188-189 °С, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1629 (C=C), 1722 (C=O), 1734 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , мд: 1.60 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.69 (с, 3H, CH₃-CH); 1.98 (с, 3H, CH₃); 2.42 (с, 3H, 8-CH₃); 4.40-4.48 (м, 1H, CH₃-CH); 5.25 (с, 1H, C=CH); 6.96 - 7.36 (м, 7H, H_{аром}). Найдено, % C 76,35; H 6,02; N 6,88; S 7,87. C₂₄H₂₄N₂O₂S. Вычислено, % C 71,26; H 5,98; N 6,93; S 7,93. *M* 404.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Katritzky A.R., Rachwal S., Rachwal B. // Tetrahedron. 1996. V. 52. P. 15031-15070.
2. Sridharan V., Suryavanshi P.A., Menendez J.C. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 7157-7259.
3. Hall C.M., Johnson H.G., Wright J.B. // J. Med. Chem. 1974. V. 11. P. 685-690.
4. Omura S., Nakagava A., Aoyama H. // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 3643-3646.
5. Fotie J., Kaiser M., Delfin D.A., Manley J., Reid C.S., Paris J.M., Wenzler T., Maes L., Mahasanen K.V., Li C., Werbovets K.A. // J. Med. Chem. 2010. V. 53. P. 966-982.
6. Singh S.P., Parmar S.D., Raman K. // Chem. Rev. 1981. V. 81. P. 175-203.
7. Vicini P., Geronikaki A., Kitka A., Incerti M., Zani F. // Bioorg. Med. Chem. 2006. V. 14. P. 3859-3864.
8. Kato T., Ozaki T., Tamura K., Suzuki Y., Akima M., Ohi N. // J. Med. Chem. 1999. V. 42. P. 31-34.
9. Rao A., Balzarini J., Carbone A., Chimirri A., Clercq E.D., Monforte A.M., Monforte P., Pannecouque C., Zappalà M. // Bioorg. Med. Chem. Letters. 2001. V. 11. P. 1793-1796.
10. Rao A., Balzarini J., Carbone A., Chimirri A., De Clercq E., Monforte A. M., Monforte P., Pannecouque C., Zappalà M. // IL Farmaco. 2004. V. 59. P. 33-39.

11. **Chris V., Scheidt A.** // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 8748-8758.
12. **Christiane M., Carreira M.** // *Eur. J. Org. Chem.* 2003. V. 46. P. 2209-2219.
13. **Williams R.M., Cox R.J.** // *Acc. Chem. Res.* 2003. V. 36. N 2. P. 127-139.
14. **Alper P.B., Meyers C., Lerchner A., Siegel D.R., Carreira E.M.** // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 38. P. 3186-3189.
15. **Teng D., Zhang H., Mendonca A.** // *Molecules.* 2006. V. 11. P. 700-706.
16. **Жунгиету Г.И., Рехтер М.А.** Изатин и его производные. Кишинев: Штиинца. 1977. 228 с.;
Zhungietu G.I., Rehter M.A. Isatin and its derivatives. Kishinev: Shtiintsa. 1977. 228 p. (in Russian).
17. **Joshi K. C., Jane R., Chand P.** // *Heterocycles.* 1985. V. 23. N 4. P. 958-996.
18. **Лещёва Е.В., Шихалиев Х.С., Шаталов Г.В., Ермолова Г.И.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 105-108;
- Leshcheva E.V., Shikhaliev Kh.S., Shatalov G.V., Ermolova G.I.** // *Izv. Uyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2003. V. 46. N 5. P. 105-108. (in Russian).
19. **Медведева С.М., Шихалиев Х.С., Лещёва Е.В., Соловьёв А.С.** // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация.* 2005. Т. 2. С. 54-59;
Medvedeva S.M., Shikhaliev Kh.S., Leshcheva E.V., Solov'ev A.S. // *Vestn. Voronezh. gos. un-ta. Ser. Khimiya. Biologiya. Farmatsiya.* 2005. V. 2. P. 54-59. (in Russian).
20. **Медведева С.М., Шихалиев Х.С., Санина Г.С., Соловьёв А.С.** // *Бутлеров. сообщ.* 2006. Т. 7 (1). С. 37-40;
Medvedeva S.M., Shikhaliev Kh.S., Sanina G.S., Solov'ev A.S. // *Butlerovskie soobshcheniya.* 2006. V. 7 (1). P. 37-40 (in Russian).
21. **Лещева Е.В., Медведева С.М., Шихалиев Х.С.** // *Журнал органічної та фармацевтичної хімії.* 2014. Т. 12. С. 15-20;
Leshcheva E.V., Medvedeva S.M., Shikhaliev Kh.S. // *Zhurn. organichnoy ta farmatsevtichnoy khimii.* 2014. V. 12. P. 15-20.

Кафедра органической химии

УДК 661.7:543.51:543.422.3-74

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

СИНТЕЗ 3,4-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ БИФЕНИЛА

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

В работе сообщается о новых методах синтеза 3,4-дикарбонновой кислоты бифенила, позволяющих увеличить выход целевого продукта до 47%.

Ключевые слова: 3,4-дикарбонная кислота бифенила, бромбензол, 4-бромфталевая кислота, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия

Функциональные производные бифенила, содержащие гидроксильные и карбоксильные группы (или те и другие одновременно), являясь ценными продуктами органического и нефтехимического синтеза, широко применяются в производстве разнообразных материалов. Они служат надежным источником для синтеза мономеров в производстве жидкокристаллических термотропных полимеров (ЖКТП) [1-5], отличительной особенностью которых являются исключительно высокая прочность и теплостойкость, что обеспечивает их широкое применение в оптоэлектронике, приборостроении, аэрокосмической технике. Бифенилкарбонные кислоты и их производные являются ценными полупродуктами в синтезе красителей, пигментов, сенсibilизаторов [6,7].

Анализ литературных данных показал, что методы их получения не всегда эффективны, поэтому поиск новых методов синтеза бифенилкарбонных кислот является актуальным и целесообразным. В связи с этим, целью настоящей работы является разработка новых методов синтеза 3,4-дикарбонной кислоты бифенила с высоким выходом целевого продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer.

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

Температура плавления определена с помощью малогабаритного нагревательного стола типа «Voetinus» с наблюдательным устройством РНМК 05.

Хромато-масс-спектры зафиксированы на хромато-масс-спектрометре Varian Saturn 2000R.

Масс-спектрометрические измерения выполнены на приборе TOF.SIMS 5-100.

Синтез смеси 2,3- и 3,4-диметилбифенилов (1).

Общая методика:

1. Приготовление CuOH.

В фарфоровом стакане растворяли 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (сернокислой меди) и 9.6 г поваренной соли NaCl в 142 мл воды, и слегка нагревали с 7.04 г бисульфита натрия NaHSO_3 . Жидкость декантировали, а получившийся осадок однохлористой меди загружали в стакан с 60 мл 8 н. раствора едкого натра. При энергичном встряхивании выделялся темно-оранжевый осадок гидрата закиси меди, который промывали водой.

2а. Диазотирование анилина в среде соляной кислоты.

В стакан наливали 9.8 мл анилина, 10.95 мл соляной кислоты и медленно при $0 \div 5^\circ\text{C}$ диазотировали раствором 7.4 г нитрита натрия в 29 мл воды.

Контроль реакции вели по йодкрахмальной бумаге и по бумаге Конго, кроме того использовали пробу на вытек с Р-солью.

2б. Диазотирование анилина в среде ледяной уксусной кислоты.

В стакан наливали 9.8 мл анилина, 20.60 мл ледяной уксусной кислоты и медленно при $0 \div 5^\circ\text{C}$ диазотировали раствором 7.4 г нитрита натрия в 29 мл воды.

Контроль реакции вели так же.

3. Синтез смеси 2,3- и 3,4-диметилбифенилов (1).

В стакан помещали гидрат закиси меди, 26.5 мл аммиака и 25 мл воды. Вносили на кончике шпателя немного ацетата меди. Добавляли 22.8 мл *o*-ксилола и медленно, при охлаждении в бане со льдом приливали по каплям раствор диазосоединения. При этом жидкость хорошо встряхивали. Затем массу нагревали до кипения и осторожно подкисляли ее соляной кислотой по индикатору Конго. Раствор охлаждали в бане со льдом, а выпавшие кристаллы диметилбифенилов отфильтровывали и промывали разбавленной соляной кислотой, насыщенной хлористым аммонием, до полного удаления солей меди.

Для очистки к продукту добавляли 5 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл горячей воды. Полученный темный раствор кипятили не более 10 мин. с щепоткой цинковой пыли для разрушения восстанавливающихся примесей и фильтрова-

ли на воронке Бюхнера. Фильтрат охлаждали в бане со льдом. Выпавшие бежевые кристаллы диметилбифенилов отфильтровывали и промывали несколько раз хлороформом.

Смесь 2,3- и 3,4-диметилбифенилов (1). Выход 13.2 г (50.75%). Порошок бежевого цвета, хорошо растворим в ацетоне, ДМФА, ДМСО и бензоле. $T_{\text{пл}} 26^\circ\text{C}$. ИК спектр в KBr, ν , cm^{-1} : 1402 (ν CH_3), 1639 и 1450 (ν $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$). Масс-спектр (TOF-SIMS), m/z : 182 $[M]^+$. Найдено, %: С 91.8; Н 8.2. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$. Вычислено, %: С 92.3; Н 7.7.

Синтез 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила (2) (метод 1).

В колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником, загружали 7.11 г смеси диметилбифенилов, 25 г перманганата калия, 350 мл воды и 2.5 мл 40 %-ного раствора едкого кали. Смесь нагревали до кипения и кипятили в течение 2-2,5 ч. Признаком окончания реакции служит исчезновение окраски перманганата и отсутствие диметилбифенилов в реакционной массе (по полноте растворения).

Смесь охлаждали, подкисляли 10 %-ной H_2SO_4 до кислой реакции на БК и добавляли небольшими порциями твердый сульфит натрия до полного обесцвечивания и растворения осадка.

Раствор дикарбоновых кислот бифенила упаривали наполовину и медленно охлаждали, отфильтровывали выпавший осадок и сушили.

Разделение смеси 2,3- и 3,4-дикарбоновых кислот бифенила производили следующим образом: 10 г осадка растворяли в растворе 21 г едкого натра в 140 мл воды и постепенно прибавляли 26 %-ную H_2SO_4 до pH 5. Раствор охлаждали в бане со льдом, при этом выпадала выкристаллизовавшаяся Na-соль 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством ледяной воды, растворяли в разбавленном едком натре и подкисляли соляной кислотой. При охлаждении выделялась свободная 3,4-дикарбоновая кислота бифенила, которую затем отфильтровывали и сушили. Выход по стадии окисления 70%.

3,4-дикарбоновая кислота бифенила (2) (метод 1). Выход 6.6 г (47%). Порошок белого цвета, хорошо растворим в водно-щелочных растворах, ацетоне, ДМФА, ДМСО. $T_{\text{пл}} 200^\circ\text{C}$. ИК спектр в KBr, ν , cm^{-1} : 1700-1710 (ν COOH), 1639 и 1450 (ν $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$). Масс-спектр (TOF-SIMS), m/z : 242 $[M]^+$. Найдено, %: С 69.3; Н 4.19; О 26.51. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 69.4; Н 4.16; О 26.44.

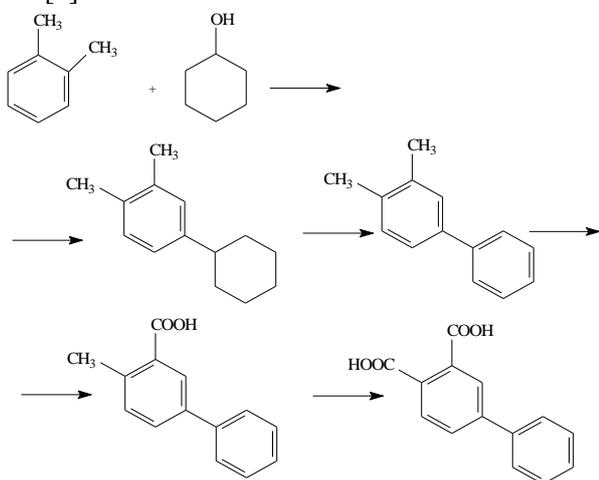
Синтез 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила (2) (метод 2). В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 0.1 моль магния, приливали 75

мл абсолютного эфира, затем прибавляли 0.1 моль хлорной меди и по 0.05 моля бромбензола и 4-бромфталевой кислоты. Содержимое колбы энергично перемешивали. Если реакция шла слишком бурно, то колбу погружали на короткое время в холодную воду. По прекращении кипения эфира колбу нагревали на водяной бане и поддерживали реакционную смесь в состоянии кипения 2 ч. (~40 °С). После охлаждения в колбу приливали ~50 мл ледяной воды и отфильтровывали от хлорной меди. При подкислении реакционной смеси 10 %-ной соляной кислотой выпадали белые кристаллы 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила, которые отфильтровывали и сушили при комнатной температуре [8].

3,4-дикарбоновая кислота бифенила (2) (метод 2). Выход 2.1 г (44%). Порошок белого цвета, хорошо растворим в водно-щелочных растворах, ДМФА, ДМСО. $T_{пл}$ 200 °С. ИК спектр в КВг, ν , $см^{-1}$: 1700-1710 (ν COOH), 1639 и 1450 (ν $C_{ар}-C_{ар}$). Масс-спектр (TOF-SIMS), m/z : 242 $[M]^+$. Найдено, %: С 69.68; Н 3.96; О 26.36. $C_{14}H_{10}O_4$. Вычислено, %: С 69.45; Н 4.13; О 26.42.

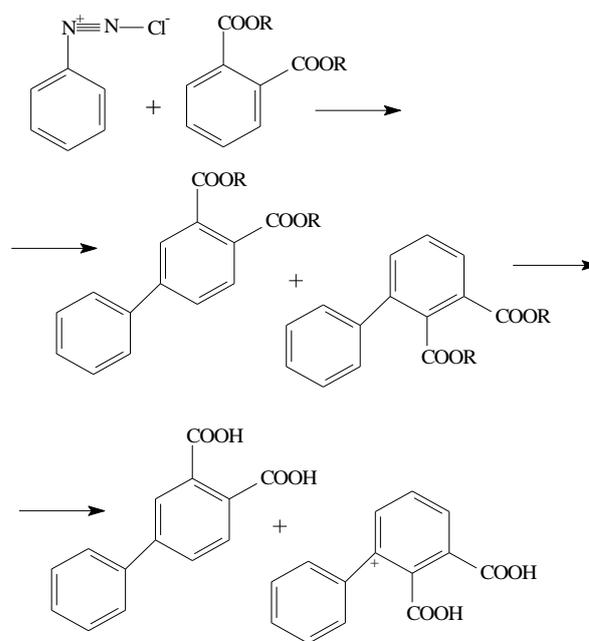
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известен способ получения 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила окислением 3,4-диметилбифенила, получаемого алкилированием *o*-ксилола циклогексанолом и последующим дегидрированием образующегося диметилциклогексилбензола [9]:



Окисление 3,4-диметилбифенила проводят кислородом воздуха при атмосферном давлении в среде уксусной кислоты в присутствии кобальт-бромидного катализатора. Общий выход продукта не превышает 27%.

В работе [10] описан метод получения 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила арилированием эфиров фталевой кислоты хлористым фенилдиазонием:



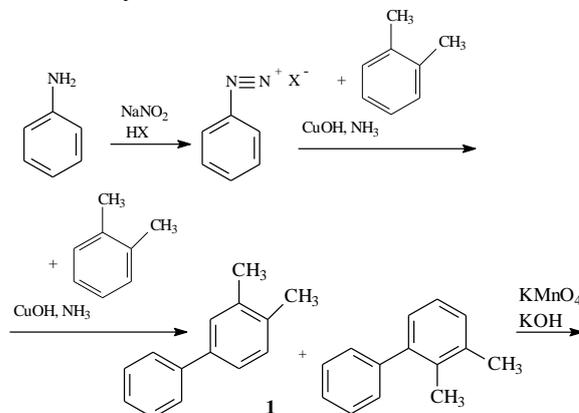
Арилированием диметилфталата хлористым фенилдиазонием в водной щелочи получается смесь метиловых эфиров с выходом 36.2%. Омыление этих эфиров дает смесь кислот, которая разделяется в виде натриевых солей [10,11].

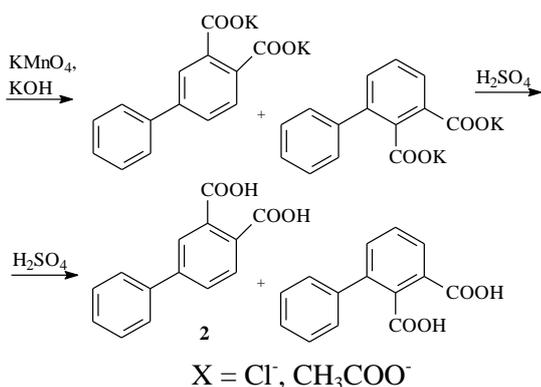
Следует отметить, что при использовании данного метода выход собственно 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила составляет не более 18%.

Основным недостатком выше описанных методов, на наш взгляд, является недостаточно высокий выход целевого продукта.

Исходя из вышеизложенного, нами разработан метод получения 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила (2) диазотированием анилина [12] с последующей заменой диазогруппы на остаток *o*-ксилола и дальнейшим окислением образующегося 3,4-диметилбифенила (1) перманганатом калия.

Из литературных данных известно [12], что замена в реакции арилирования хлоридов на ацетаты диазосоединений приводит к значительному повышению выхода. Поэтому мы применяли в реакции ацетат фенилдиазония:





Как и в известных методах [9,10], нами получалась смесь 2,3- и 3,4-диметилбифенилов (1), разделить которую нам не удалось.

Окисление полученной смеси диметилбифенилов (1) вели перманганатом калия в водно-щелочной среде.

Разделение смеси полученных кислот вели по известной методике [9], при этом выход 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила (2) составил 47%.

В ИК спектрах 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила (рис. 1) отмечена характеристическая полоса симметричных деформационных колебаний карбоксильных групп при $1700-1710\text{ см}^{-1}$. Кроме того, отмечен ряд полос, характерных для бифенила, в частности валентные колебания связи $C_{sp}-C_{sp}$ при 1639 и 1450 см^{-1} .

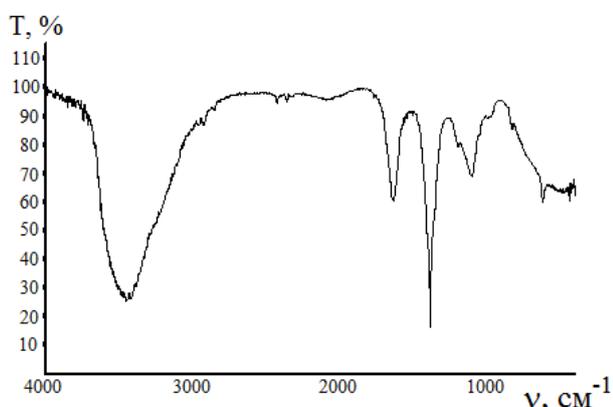
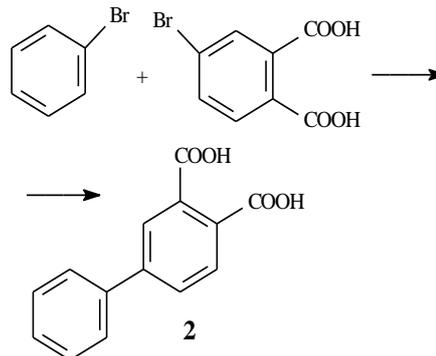


Рис. 1. ИК спектр 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила (2)
Fig. 1. The IR spectrum of 3,4-dicarboxylic acid of biphenyl (2)

Характеристики полученной бифенил-3,4-дикарбоновой кислоты (2) полностью соответствуют литературным данным [9,10].

Нами предложен и другой метод получения 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила, заключающийся в следующем: смесь, состоящую из 4-бромфталевой кислоты, бромбензола, диэтилового эфира и хлорной меди, энергично перемешивали, нагревали на водяной бане и кипятили в течение 2 ч. Далее реакционную смесь разбавляли ледяной водой, отфильтровывали от хлорной меди и под-

кисляли охлажденной 10 %-ной соляной кислотой. При подкислении выпадали кристаллы 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила:



Выход 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила составил 44%.

Строение полученного соединения подтвердили данными элементного анализа, масс-спектрометрии и колебательной спектроскопии.

ИК спектр 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила, полученной по данному методу, идентичен ИК спектру этого же вещества (рис. 1), полученного по первому методу.

В масс-спектре 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила (рис. 2) имеется сигнал при $m/z=242$, соответствующий основному молекулярному иону дикарбоксибифенила, а также несколько сигналов продуктов его фрагментации (осколков ионов):

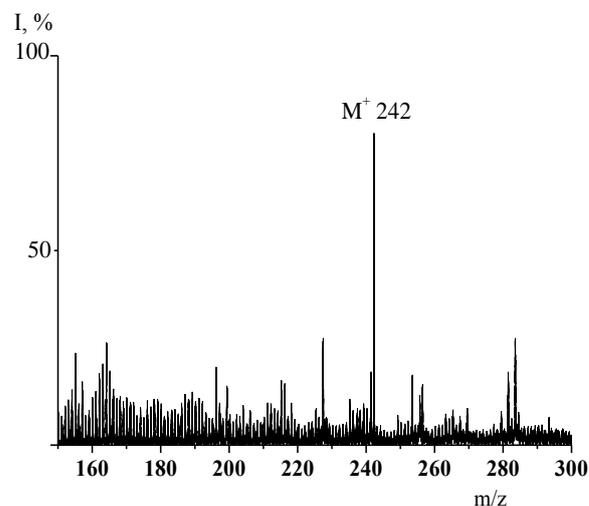


Рис. 2. Масс-спектр 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила (2)
Fig. 2. Mass-spectrum of 3,4-dicarboxylic acid of biphenyl (2)

Характеристики полученной бифенил-3,4-дикарбоновой кислоты полностью соответствуют литературным данным [9,10].

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами разработаны 2 метода синтеза бифенил-3,4-дикарбоновой кислоты. В первом методе нам удалось увеличить выход до 47%, используя легко доступные анилин и *o*-ксилол.

Второй метод синтеза 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила позволяет повысить выход целевого продукта до 44%, а также сократить число и трудоемкость стадий, используя доступные бромбензол и 4-бромфталевую кислоту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волохина А.В., Годовский Ю.К., Кудрявцева Г.И., Куличихин В.Г. Жидкокристаллические полимеры. М.: Химия. 1988. 416 с.;
Volokhina A.V., Godovskiy Yu.K., Kudryavtseva G.I., Kulichikhin V.G. Liquid-crystal polymers. M.: Khimiya. 1988. 416 p. (in Russian).
2. Прайд И., Коуен Дж., Кан П. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир. 1976. 622 с.;
Praiyd I., Kouen Dzh., Kan P. Monomers for polycondensations. M.: Mir. 1976. 622 p. (in Russian).
3. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия. 1989. 288 с.;
Grebentkin M.F., Ivashchenko A.V. Liquid-crystal materials. M.: Khimiya. 1989. 288 p. (in Russian).
4. Magagnini P.L. Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends. Chapt. 1. F. P. La Mantia Ed. Lancaster: Technomics Publishing Co. 1993. 183 p.
5. Koshel G.N., Koshel S.G., Rudkovsky E.K., Poli G., Vito-lo S., Magagnini P. // La Chimica e l'Industria Science and Technology. 1998. V. 80. N 7. P. 183-189.
6. Луценко О.Г., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 3. С. 107-113;
Lutsenko O.G., Kulinich V.P., Shaposhnikov G.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 3. P. 107-113 (in Russian).
7. Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Org. Chem. 2006. V. 42. N 4. С. 603-606.
8. Приишников Н.Д. Практикум по органической химии. 4-е издание. М.: Госхимиздат. 1956. 244 с.;
Pryanishnikov N.D. Practical works on organic chemistry. M.: Goskhimizdat. 1956. 244 p. (in Russian).
9. Кошель Г.Н., Крестинина Т.В., Шапиро Ю.Н. // ЖОрХ. 1988. Т. 24. Вып. 7. С. 1499-1504;
Koshel G.N., Krestinina T.V., Shapiro Yu.N. // Zhurn. Org. Khim. 1988. V. 24. N 7. P. 1499-1504 (in Russian).
10. Михаленко С.А. // ЖОХ. 1962. Т. 32. Вып. 5. С. 1610-1613;
Mikhalenko S.A. // Zhurn. Org. Khim. 1962. V. 32. N 5. P. 1610-1613 (in Russian).
11. Butterworth E.C., Heilbron J.M., Hey H.D., Wilkinson R. // J. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 1386.
12. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1988. Т. 1. 623 с.;
Knunyants. I.L. Chemical encyclopedia. M.: Sovetskaya entsiklopediya. 1988. V. 1. 623 p. (in Russian).

НИИ макрогетероциклических соединений,
кафедра технологии тонкого органического синтеза

УДК 546.719:54-386

А.А. Роман, А.А. Голиченко, А.В. Штеменко

КЛАСТЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ(III) С ТРИПТОФАНОМ

(Украинский государственный химико-технологический университет)
e-mail: Angelina1111@mail.ru, golichenko_alex@i.ua, shtemenko@ukr.net

Разработаны методики синтеза комплексных соединений дирения(III) с триптофаном. Состав и строение полученных комплексов определены с помощью элементного анализа, ЭСП- и ИК-спектроскопии, измерения молярной электропроводности.

Ключевые слова: рений, кластеры, триптофан, четверная связь

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития координационной химии характеризуется повышенным интересом к комплексным соединениям металлов, проявляющих биологическую активность [1-2]. Кластерные соединения дирения(III) являются важным объектом исследования в координационной химии, так как рений в низших степенях окисления способен образовывать мультиплетную

связь метал-метал [2-4]. К тому же такие соединения обладают антиканцерогенными, антигемолитическими, антирадикальными и другими видами биологической активности [5-7].

Изучение комплексных соединений металлов с биологически активными лигандами имеет большое научное и практическое значение. Используемые нами лиганды являются аминокислотами, которые как основные составные части белков участвуют во всех жизненных процессах

наряду с нуклеиновыми кислотами, углеводами и липидами. Аминокислоты используются в биосинтезе полипептидов и белков, а также в синтезе фосфатидов, порфиринов и нуклеотидов [8].

Один из наиболее важных представителей ионогенных аминокислот, является триптофан – незаменимая аминокислота, основной "строительный материал" для синтеза белков и других физиологически активных соединений [8]. Триптофан и его производные используются в медицине для нормализации работы нервной системы и пищеварения.

Кроме того, комплексы многих металлов с аминокислотами нашли широкое применение в медицине для приготовления различных лекарственных препаратов [8-9], поэтому синтез комплексного соединения дирения(III) с триптофаном является актуальной задачей современной биокоординационной химии

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексного соединения дирения(III) с триптофаном в качестве исходных веществ использовали $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$, полученный по методике [10] и L-триптофан (рис. 1) квалификации «ч.д.а.». Для синтеза целевого продукта использовали ацетонитрил, ацетон, гексан «ч.д.а.», $\text{HCl}_{\text{конц.}}$, которые применяли без дополнительной очистки.

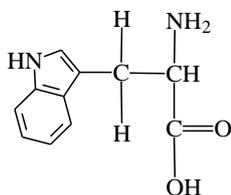


Рис. 1. Структура триптофана
Fig. 1. The structure of tryptophan

С целью идентификации полученного соединения использовали элементный анализ, ИК- и электронную спектроскопию, измерения молярной электропроводности.

Электронные спектры поглощения в диапазоне $56000\text{-}10000\text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрофотометре Specord M-40.

ИК спектры снимали в диапазоне $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ФСМ 1201.

Элементный анализ на рений и хлор проводили гравиметрическим методом по стандартным методикам [11,12].

Исследования электропроводности проводили компенсационным методом с использованием переменного тока высокой частоты и ячейки для измерения электропроводности, которая включала

в себя два параллельно расположенных платиновых электрода, константа ячейки была определена с использованием стандартного раствора $0,02\text{ N KCl}$ [13].

В данной работе было изучено взаимодействие октахлородирената(III) тетра-*n*-бутиламмония $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ с триптофаном и разработана методика синтеза цис- $[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$: $0,1860\text{ г}$ ($0,877\text{ ммоль}$) триптофана (Trp , $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$) помещали в коническую плоскодонную колбу на 50 мл и растворяли в смеси растворителей ацетон (20 мл) и ацетонитрила (5 мл) с добавлением 3 капель $\text{HCl}_{\text{конц.}}$, затем вносили $0,1\text{ г}$ $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ ($0,0877\text{ ммоль}$) и нагревали полученный реакционный раствор в течении 10 ч при $t=30\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании в инертной атмосфере. В процессе синтеза окраска раствора менялась с синей на голубую. Полученное после удаления растворителей вещество перекристаллизовывали из ацетона для удаления непрореагировавшей аминокислоты и промывали гексаном.

Полученный с выходом 74% целевой продукт цис- $[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ имеет голубую окраску, растворим в полярных органических растворителях и воде.

Описанные превращения можно представить следующим уравнением реакции (схема 1):

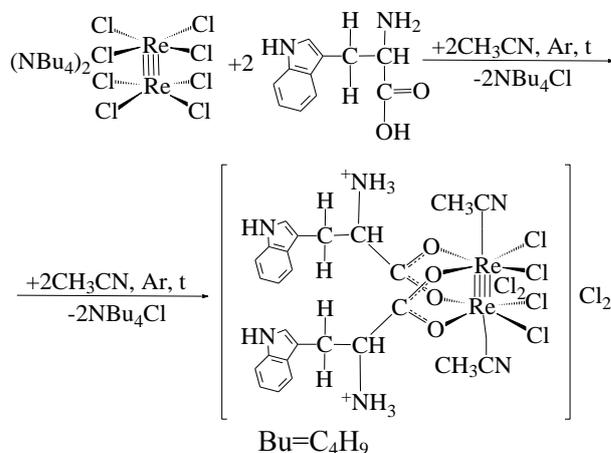


Схема 1. Взаимодействие $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ с триптофаном
Scheme 1. The interaction of $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ with tryptophan

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие четверной связи рений–рений, а также координацию галогенидных и карбоксилатных лигандов можно установить с помощью электронной спектроскопии, поскольку для каждого структурного типа галогенокарбоксилатов дирения(III) в видимой области присутствуют характерные максимумы поглощения, которые соответствуют $\delta \rightarrow \delta^*$ – электронному переходу [2, 4, 14]. В видимой области ЭСП цис- $[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ в аце-

тоне (рис. 2) наблюдается полоса поглощения при 15625 см^{-1} , которая, согласно нашим данным, соответствует $\delta \rightarrow \delta^*$ – электронному переходу четверной связи рений–рений для цис-тетрахлорид- μ -карбоксилатов дирения(III) с мостиковой координацией двух карбоксильных групп экваториальных молекул триптофана.

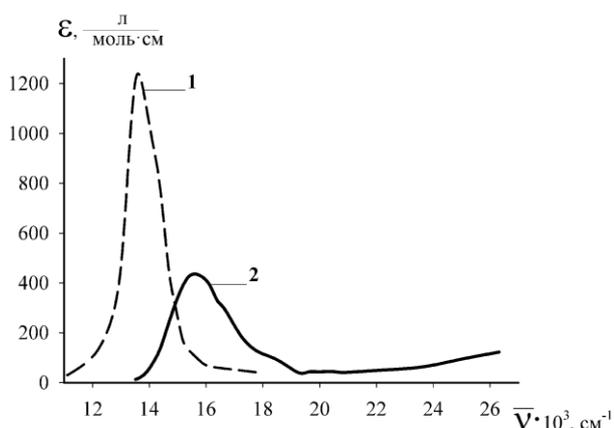


Рис. 2. ЭСП исходного $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ (1) и полученного $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ (2) в ацетоне
Fig. 2. EAS of initial $(\text{NBu}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ (1) and obtained $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ (2) in acetone solutions

Состав полученного соединения также подтвержден с помощью элементного анализа: Найдено, %: Re – 33,8; Cl – 18,9. Для $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ вычислено, %: Re – 34,7; Cl – 19,8.

Для подтверждения характера координации лиганда к кластерному фрагменту Re_2^{6+} были проанализированы данные ИК спектра полученного соединения, где отсутствует полоса поглощения, характерная для некоординированной CO-группы в триптофане при 1692 см^{-1} и присутствует экстремум при 1458 см^{-1} , который указывает на мостиковую координацию карбоксильной группы к кластеру Re_2^{6+} [15].

Также в диапазоне $3400\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания протонированной $^+\text{NH}_3$ -группы, свободной NH-группы, входящие в состав триптофана [16].

При добавлении к раствору $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]\text{Cl}_2$ ДМСО (молярное соотношение 1:2) в видимой области ЭСП даже без нагревания наблюдается увеличение интенсивности максимума поглощения при 15625 см^{-1} с 0,203 до 0,220 (рис. 3) соответственно без изменения его расположения. Полученный результат указывает на замену ацетонитрила как аксиального лиганда на более электронодонорный по шкале Гутмана ДМСО [15,17], так как, согласно [18], происходит более прочное, чем у ацетонитрила, связывание

молекулы ДМСО с кластером Re_2^{6+} . Изменение спектральной картины наблюдалось в течение 48 ч, после чего дальнейшее повышение максимума поглощения не происходило.

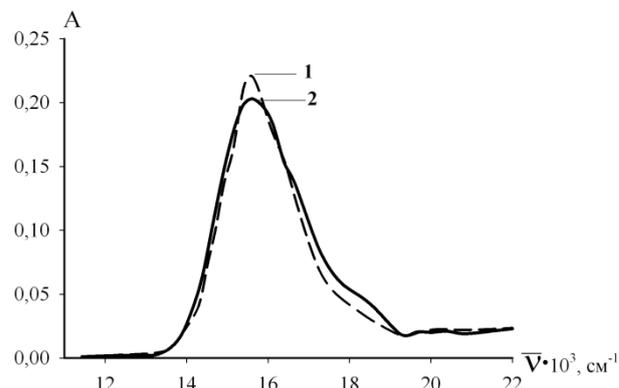


Рис. 3. ЭСП раствора $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{L}]\text{Cl}_2$ в ацетонитриле ($\text{Cm}^0 = 4,68 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 – L – ДМСО; 2 – L – CH_3CN
Fig. 3. EAS of solution of $\text{cis-}[\text{Re}_2(\text{Trp})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{L}]\text{Cl}_2$ ($\text{Cm}^0 = 4,68 \cdot 10^{-4}$ mol/l): 1 – L – DMSO; 2 – L – CH_3CN ; (acetonitrile solutions)

Описанное превращение можно представить схемой 2:

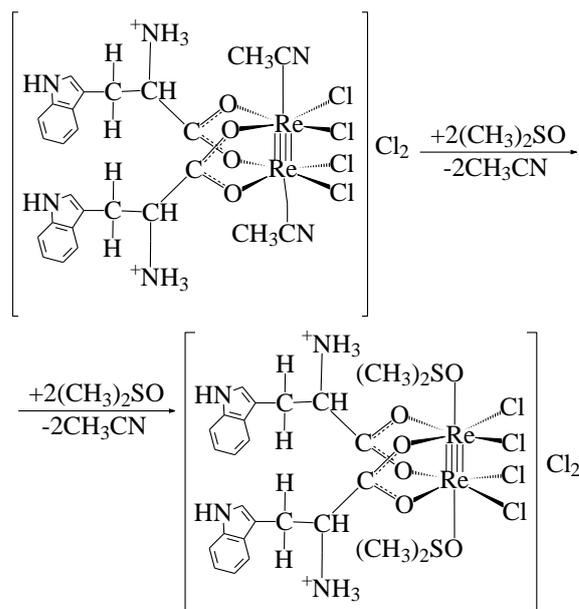
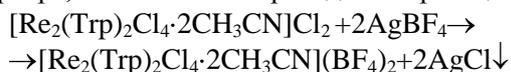


Схема 2. Замещение аксиальных лигандов
Scheme 2. Substitution of axial ligands

Как следует из структуры комплекса, представленной на схеме 2, четыре атома Cl находятся во внутренней координационной сфере комплексного соединения, а два – во внешней. Этот вывод подтверждается исследованием молярной электропроводности водного раствора комплексного соединения. Так как полученные результаты попадают в диапазон $230\text{--}260\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, то согласно данным [13], полученное вещество относится к электролиту типа 1:2.

На внешнесферное положение двух ионов хлора указывает также осаждение их в виде AgCl при взаимодействии подкисленного тетрафторборной кислотой водного раствора *цис*-[Re₂(Trp)₂Cl₄·2CH₃CN]Cl₂ с раствором тетрафторбората серебра, согласно нижеприведенной реакции:



Анализ полученного осадка позволяет определить количество внешнесферного Cl для целевого продукта *цис*-[Re₂(Trp)₂Cl₄·2CH₃CN]Cl₂ вычислено, %: Cl – 6,6. Найдено, %: Cl – 5,9.

Таким образом, в результате исследования взаимодействия (NBu₄)₂Re₂Cl₈ с триптофаном была разработана методика и получены комплексные соединения дирения(III) с триптофаном, определены состав и строение с помощью элементного анализа, ЭСП и ИК-спектроскопии, измерения молярной электропроводности. Показано, что происходит мостиковая координация двух молекул триптофана в *цис*-положении к кластеру Re₂⁶⁺.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Mjos K.D., Orvig Ch.** // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 4540-4563.
2. **Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A.** Multiple Bonds between Metal Atoms. New York: Springer Science. 2005. 818 p.
3. **Shtemenko A.V., Bovykin B.A.** Chemistry of Binuclear Rhenium Clusters. In: Rhenium and Rhenium Alloys. Pensilvania: TMS publicatio. 1997. P. 189-197.
4. **Shtemenko N.I., Berzenina O.V., Yegorova D.E., Shtemenko A.V.** // Chemistry and Biodiversity. 2008. V. 5. P. 1660-1667.
5. **Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A.** // Anticancer Research. 2007. V. 27. P. 2487-2492.
6. **Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A.** // Dalton Trans. 2009. V. 26. P. 5132-5136.
7. **Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S., Shtemenko N., Randarevich M.V.** // Metal ions in biology and medicine. 2008. V. 10. P. 229-234.
8. **Болотин С.Н., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т., Волынкин В.А.** Координационная химия природных аминокислот. М.: ЛКИ. 2008. 240 с;
Bolotin S.N., Bukov N.N., Panyushkin V.T., Volynkin V.A. Coordination chemistry of natural aminoacids. M.: LKI. 2008. 240 p. (in Russian).
9. **Raman N., Selvaganapathy M., Senthilkumar R.** // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 39. P. 99-105.
10. **Штеменко О.В., Бовикин Б.О., Кожура О.В.** // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. Вып. 11. С. 35-38;
Shtemenko O.V., Bovikin B.O., Kozhura O.V. // Ukr. khim. zhurn. 1997. V. 63. N 11. P. 35-38. (in Ukrainian).
11. **Борисова Л.В., Ермаков А.Н.** Аналитическая химия рения. М.: Наука. 1974. 319 с;
Borisova L.V., Ermakov A.N. Analytical chemistry of rhenium. M.: Nauka. 1974. 319 p. (in Russian).
12. **Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И.** Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия. 1966. 1111 с.;
Gillebrand V.F., Lendel G.E., Brait G.A., Gofman D.I. Practical guide on the analysis of inorganic. M.: Khimiya. 1966. 1111 p. (in Russian).
13. **Кукушкин Ю.Н.** Химия координационных соединений. М.: Высш. шк. 1985. 455 с.;
Kukushkin Yu.N. Chemistry of coordination compounds. M.: Vyssh. shk. 1985. 455 p. (in Russian).
14. **Роман А.А., Голиченко А.А., Штеменко А.В.** // Вопр. химии и хим. технологии. 2013. № 6. С. 97-99;
Roman A.A., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. // Vopr. khimii i khim. tekhnologii. 2013. N 6. P. 97-99 (in Russian).
15. **Мисайлова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф.** // Журн. неорг. химии. 1981. Т. 26. Вып. 3. С. 634-642;
Misailova T.V., Kotel'nikova A.S., Golovaneva I.F. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1981. V. 26. N 3. P. 634-642. (in Russian).
16. **Nakamoto K.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B. Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. 6 ed. John Wiley & Sons. 2009. 408 p.
17. **Gutmann V.** // Coord. Chem. 1976. V. 18. P. 225-255.
18. **Козьмин П.А., Суражская М.Д.** // Коорд. хим. 1980. Т. 6. Вып. 5. С. 643-694;
Koz'min P.A., Surazhskaya M.D. // Koord. Khim. 1980. V. 6. N 5. P. 643-694. (in Russian).

Кафедра неорганической химии

Ю.Л. Супоницкий

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОСОЛЕЙ РЗЭ И ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)
e-mail: yury_chemist@rambler.ru

Систематизированы термические свойства оксосолей РЗЭ, содержащих анионы кислот, образованных элементами VI группы Периодической системы и азотом. Установлена аномалия в характере термической диссоциации в парах сульфит – сульфат и селенит – селенат. Соединения церия являются наименее термически стабильными в рядах изоанионных солей РЗЭ. Особенностью термической диссоциации оксосолей, анион которых образован неметаллом, является образование промежуточного стабильного в определенном интервале температур соединения типа $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, LnON_3 , содержащего кристаллохимический ион LnO^+ . Аналогичные оксосоединения образуются при термической диссоциации галогенидов и халькогенидов РЗЭ в воздушной среде.

Ключевые слова: термический анализ, оксосоли РЗЭ, сульфаты, селенаты, хроматы, молибдаты, вольфраматы, карбонаты, оксосоли церия

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени достаточно полно изучены термические свойства многих солей РЗЭ, образованных оксокислотами элементов VI группы Периодической системы Д. И. Менделеева, а также карбоновыми кислотами. Нами впервые или повторно исследованы термические свойства сульфатов, селенитов, селенатов, хроматов, вольфраматов, сульфидов, оксосульфидов и оксобромидов многих редкоземельных элементов, а также Sc и Y методами термического анализа [1-5]. Для некоторых искомым солей синтезированы и охарактеризованы промежуточные продукты их диссоциации [1,3]. Полученная информация с использованием сведений из [6-8] о термических свойствах оксосоединений РЗЭ, содержащих элементы VI группы Периодической системы элементов им. Д. И. Менделеева, а также частично азота и брома, систематизирована и явилась методом анализа в данной работе.

Систематизация и анализ.

Термическая диссоциация в воздушной среде солей РЗЭ, анионы которых образованы неметаллом, протекает через образование промежуточных соединений стехиометрического и нестехиометрического составов и заканчивается образованием в твердой фазе оксидов РЗЭ составов Ln_2O_3 , CeO_2 или смешанных оксидов типа Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 . Особенностью диссоциации этих оксосолей является образование промежуточных, но устойчивых в определенном интервале температур оксосоединений составов LnONO_3 , $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и др. При этом оксосоли дру-

гого состава, например, $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$, не образуются или настолько неустойчивы, что достоверных данных об их образовании нет. Образование устойчивых оксосолей указанных составов (ильных соединений в соответствии с номенклатурой неорганических соединений) можно объяснить исходя из кристаллохимических представлений, предложенных в работе Каро [9]. Автор установил, что в структуре оксидов РЗЭ состава Ln_2O_3 существует кристаллохимический катион состава LnO^+ , поэтому Ln_2O_3 можно представить в виде $(\text{LnO})_2\text{O}$. Соответственно кристаллохимическая единица иного состава, например Ln_2O^{4+} , и соответствующая ей оксо соль состава $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$, оказываются неустойчивыми, а термически стабильными являются оксосоли типа $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [например, $(\text{LaO})_2\text{CO}_3$ – карбонат дилантанила].

В качестве примера, подтверждающего стабильность оксосолей с кристаллохимическим катионом LnO^+ , нами синтезированы оксонитраты лантана и иттрия составов LaONO_3 и YONO_3 . Синтез осуществлен путем последовательной ступенчатой термической обработки кристаллогидратов нитрата лантана при 380, 430, 490, 670 К и нитрата иттрия при 315, 570, 590, 610, 620 К. Максимальная температура синтеза (прокаливания) выбрана на основании анализа динамики уменьшения массы в процессе прокаливания и по результатам термического анализа исходных кристаллогидратов нитратов лантана и иттрия с учетом влияния скорости нагревания на температуру диссоциации в области кажущейся стабильности фазы оксонитрата. По результатам химического и

весового анализом синтезированные соединения содержали 95% LaONO_3 и 98% YONO_3 . Результаты рентгенофазового анализа синтезированных оксонитратов, согласующиеся с данными [8], приведены в табл. 1.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния ($d, \text{Å}$) и относительные интенсивности линий ($J, \%$) оксонитратов лантана и иттрия

Table 1. Interplanar spacings ($d, \text{Å}$) and relative lines intensities ($J, \%$) of lanthanum and yttrium oxonitrates

LaONO_3		YONO_3	
$d, \text{Å}$	$J, \%$	$d, \text{Å}$	$J, \%$
5,405	11,2	4,928	100
4,529	100	4,114	14,3
1,585	22,6	1,561	54,3
-	-	1,419	11,2

На дериватограммах оксонитратов, полученных с помощью дериватографа OD-102 (рисунок), фиксируются эндоэффекты, аналогичные процессу разложения кристаллогидратов нитратов в соответствующей стадии их разложения.

Аналогичные соображения об образовании промежуточных оксосоединений применимы и для бескислородных соединений, галогенидов и халькогенидов РЗЭ. Галогениды в результате термической диссоциации в воздушной среде образуют оксогалогениды типа LnOCl , LnOBr или $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$, а халькогениды окисляются до оксохалькогенидов, например, La_2S_3 до оксосульфида $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ [$(\text{LaO})_2\text{S}$ – сульфид дилантанила]. И лишь при длительном прокаливании при температурах $>1300 \text{ K}$ оксосульфиды окисляются до соответствующих оксидов РЗЭ.

При термической диссоциации солей карбоновых кислот также фиксируется температурная область промежуточной стабильности стехиометрических соединений (оксосолей), как правило, оксокарбонатов состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

Термическая диссоциация в воздушной среде солей РЗЭ, анионы которых образованы металлом, протекает иначе. Конечными продуктами диссоциации являются либо двойные оксиды, например, хроматы состава $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$ разлагаются до $\text{LnCrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, либо происходит плавление исходной соли, например молибдата или вольфрамата с частичным образованием нестехиометрических соединений. В восстановительной среде (H_2 или CO) из расплава соли может образовываться соответствующий сплав металлов.

При рассмотрении термических свойств семейства оксосолей РЗЭ, образованных элементами главной подгруппы VI группы (S, Se, Te, кроме Po) Периодической системы Д.И. Менделеева ус-

тановлена инверсия в термическом поведении солей серы и селена. В областях температурной нестабильности сульфит – сульфат и селенит – селенат сульфиты при нагревании окисляются до более устойчивых сульфатов, а селенаты легко восстанавливаются до более устойчивых селенитов. При этом теллулаты сохраняют свой состав до температур плавления и близки по своим термическим свойствам к солям, образованным элементами побочной подгруппы, молибдатам и вольфраматам.

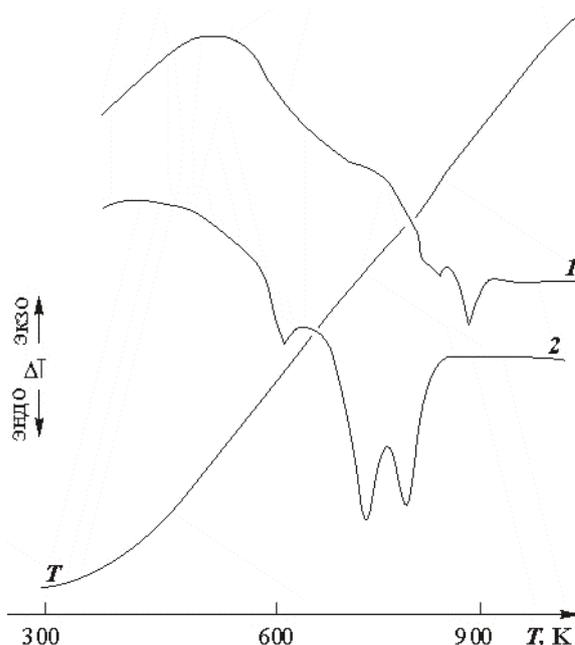
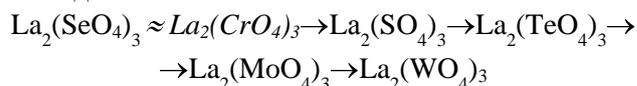


Рис. Кривые ДТА оксонитратов лантана (1) и иттрия (2)
Fig. DTA curves of lanthanum oxonitrate (1) and yttrium oxonitrate (2)

В побочной подгруппе VI группы среди хроматов, молибдатов, вольфрамов ($\text{Cr}^{+6} - \text{Mo}^{+6} - \text{W}^{+6}$) наименее термически стабильны хроматы – они восстанавливаются до хроматов (III) состава LnCrO_3 , а молибдаты и вольфраматы, как правило, устойчивы до температур плавления. Хроматы оказываются менее термически стабильны, чем соответствующие сульфаты, что не типично при сопоставлении солей, анионы которых образованы металлами и неметаллами. В этом случае сказывается влияние окислительных свойств хромат-иона. В итоге термическая стабильность солей РЗЭ (на примере соединений La), образованных элементами VI группы, возрастает в следующей последовательности:



В большинстве публикаций [6-8] приведены термические свойства преимущественно для соединений первой половины семейства РЗЭ и в

меньшей степени для остальных и соединений иттрия и скандия. Для получения общей картины изменения термических свойств соединений по всему ряду РЗЭ целесообразно использовать аналогию изменения термодинамических свойств кислородсодержащих соединений РЗЭ. При рассмотрении термодинамических свойств оксидов и других оксосоединений в ряду РЗЭ, свойства соединений иттрия располагаются обычно после свойств соединений гольмия, а для скандия после лютеция. Эта аналогия позволяет судить и о динамике термических свойств соединений по ряду РЗЭ (табл. 2).

Таблица 2

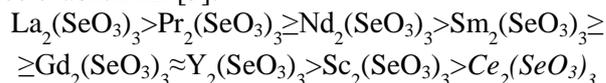
Сопоставление термической стабильности оксосоединений La, Ce, Y и Sc
Table 2. Comparison of thermal stability of oxocompounds of La, Ce, Y and Sc

Соединение	Диссоциация (подстрочник для окисления или плавления), °С			
	La	Y	Sc	Ce
Ln ₂ (SO ₄) ₃	1000-1060	1010-1040	760-980	870-900
Ln ₂ (SeO ₄) ₃	600-625	650-670	645-710	-
Ln ₂ (CrO ₄) ₃	590-600	>545[6]	>540[6]	-
Ln ₂ (MoO ₄) ₃	1010-1020 _{пл}	1310- 1325 _{пл}	>1000	1100 _{пл}
Ln ₂ (WO ₄) ₃ [7]	1065-1097 _{пл}	1470 _{пл}	(1650± 50) _{пл}	>700
Ln ₂ O ₂ SO ₄	1310	>850	850	>460
Ln ₂ (SO ₃) ₃	540	570	530-700	-
Ln ₂ (SeO ₃) ₃	>750	>650	>530	430-590
Ln ₂ (S ₂ O ₃) ₃ [6]	540	570	300-400	-
LnH(SeO ₃) ₂ [6]	750	750	-	>300
Ln ₂ O ₂ S	500-510 _{окисл}	595- 750 _{окисл}	-	-
LnOBr	>1000	>600	-	-
LnCrO ₃ [6]	2510 _{пл}	2340 _{пл}	2130 _{пл}	2300
Ln(NO ₃) ₃ nH ₂ O	60-80 _{инконгр. пл}	75-80 инконгр. пл	40-45 инконгр. пл	30-40 инконгр. пл.

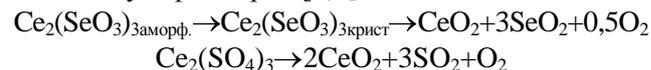
Для удобства восприятия и из-за ограниченности информации в табл. 2 представлены значения для соединений ключевых РЗЭ – лантана, как наиболее активного элемента, церия, как наиболее нестабильного, а также соединений иттрия и скандия.

Из массива соединений, термические свойства которых приведены в табл. 2, можно заключить, что термическая стабильность в рядах изоанионных соединений РЗЭ, Y и Sc как правило убывает с уменьшением ионного радиуса Ln (за исключением соединений Ce) или ослаблением основности РЗЭ. Уменьшение температуры начала диссоциации безводных кристаллических селенитов, как и других рядов соединений РЗЭ иллюстрирует, что соединения Y располагаются после соединений Gd, как правило, между соединения-

ми Dy и Ho, а соединения скандия и церия наименее стабильны [5]:



Наиболее существенно отличаются термические свойства соединений церия. Термическая диссоциация соединений Ce⁺³ протекает при наиболее низких температурах с минимумом промежуточных стадий и сопровождается окислением Ce⁺³ до термически устойчивого и огнеупорного CeO₂, при этом многие безводные соли церия разлагаются до оксида в одну стадию, например селенит и сульфат церия [5,6]:



Наиболее однозначно это свойство солей церия проявляется в соединениях с термически неустойчивыми анионами, образованными неметаллами, или анионами-окислителями, – нитратами, селенатами, селенитами, карбонатами, хроматами.

При сравнении термических свойств изоанионных соединений лантана с соответствующими солями более активных щелочных металлов, например, натрия (металлы III и I групп Периодической системы), содержащих анион ЭО₄²⁻ обнаруживается меньшая устойчивость соединений РЗЭ (табл. 3).

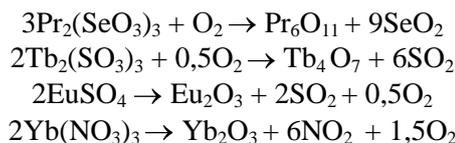
Таблица 3

Сравнение температур превращений (°С) изоанионных соединений La и Na
Table 3. Comparison of phase transition temperatures of iso-anion compounds of lanthanum and sodium

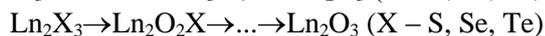
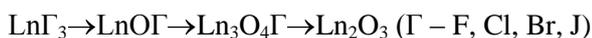
	SO ₄ ²⁻	SeO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
t _{плав.} , Na ₂ ЭО ₄	884	730	794
t _{разл.} , La ₂ (ЭО ₄) ₃	1000-1060	600-625	590-600

В отличие от аналогичных солей щелочных и щелочноземельных металлов, соли Ce⁺³, Pr⁺³, Tb⁺³, Eu⁺² и Yb⁺² проявляют восстановительные свойства, образуя соответственно соединения Ce⁺⁴, Pr⁺⁴, Tb⁺⁴, Eu⁺³ и Yb⁺³.

Принципиальные схемы термических превращений некоторых солей РЗЭ [5,6], сопровождающиеся реакциями окисления-восстановления, таковы:



В рядах оксосоединений, галогенидах и халькогенидах термическая стабильность, как и следовало ожидать, возрастает с увеличением доли кислорода в соединении, например, [2, 3, 5, 6]:



При рассмотрении термических свойств сульфатов или хроматов РЗЭ, а также их двойных солей со щелочным металлом, термическая стабильность возрастает с увеличением доли щелочного металла. При этом соли стабильны до достижения температур плавления. Так в ряду хроматов (табл. 4) с увеличением содержания щелочного металла возрастает термическая стабильность соединений.

Таблица 4

Зависимость термической стабильности хроматов лантана от содержания щелочного металла

Table 4. The dependence of thermal stability of lanthanum chromates on alkaline metal content

$\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$	$\text{RbLa}(\text{CrO}_4)_2$	$\text{Rb}_5\text{La}(\text{CrO}_4)_4$	Rb_2CrO_4
900 К (разл.)	990 К (разл.)	980 К (плавл.)	1267 К (плавл.)

Если $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3$ и $\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2$ разлагаются не достигая температуры плавления, то у $\text{Rb}_5\text{Ln}(\text{CrO}_4)_4$ проявляется полиморфизм и реализуется эффект плавления, т.е. свойства, характерные для соединений той же подгруппы – молибдатов и вольфраматов (табл. 2).

Полученные схемы и особенности термических свойств соединений РЗЭ могут быть использованы при анализе и реализации различных процессов, например, при гидротермальном синтезе, парофазном гидролизе, в технологии редкоземельных люминофоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Майер А.И., Супоницкий Ю.Л., Карапетьянц М.Х.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Т. 14. Вып. 1. С. 3-7;
2. **Супоницкий Ю.Л., Лаптев В.И., Воробьев А.Ф.** // Ж. неорг. хим. 1989. Т. 34. № 10. С. 2690-2693;
3. **Супоницкий Ю.Л., Денисова Н.Ю.** // Тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Химия и хим. технология неорганических веществ. Москва. 1996. Вып. 171. С. 144-146;
4. **Дюнин А.Г., Супоницкий Ю.Л.** // Ж. неорг. хим. 1985. Т. 30. № 12. С. 3075-3077;
5. **Супоницкий Ю.Л.** Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI группы. Автореф. дис. ... д.х.н. Москва. РХТУ. 2002. 40 с.;
6. **Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М.** Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы. М.: Наука. 1986. 366 с.;
7. **Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К.** Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты и вольфраматы. М.: Наука. 1991. 267 с.;
8. **Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я.** Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука. 1986. 235 с.;
9. **Caro P.C.** // Compt. rend. Acad. Sci. 1966. V. 262. P. 992-995.

Кафедра общей и неорганической химии

Е.В. Ефремов, Д.В. Филиппов, А.В. Барбов, А.А. Меркин

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ПРИРОДОЙ НОСИТЕЛЯ И СОДЕРЖАНИЕМ АКТИВНОГО МЕТАЛЛА(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: physchem@isuct.ru

Методами термического анализа – термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и температурно-программируемого восстановления катализаторов проведены исследования процессов, протекающих при нагревании образцов нанесенных палладиевых катализаторов. Показано, что фазовые изменения в катализаторах непосредственно связаны с процессами адсорбции-десорбции водорода. Установлено, что количество десорбированного водорода зависит от концентрации каталитически активного металла и от природы носителя.

Ключевые слова: палладиевые катализаторы, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, температурно-программируемое восстановление катализаторов, термодесорбция водорода

Палладиевые катализаторы широко применяются для проведения многих гетерогенных процессов в жидкой и газовой фазах [1-3]. С помощью палладиевых катализаторов на различных носителях получают этилен, ацетилен, фармацевтические препараты и другие ценные продукты тонкого органического синтеза. Данные катализаторы особенно необходимы тогда, когда их использование обусловлено высокой селективностью и активностью в процессах гидрирования, в частности, в реакциях жидкофазной гидрогенизации нитробензола и его производных [4,5].

Кинетические параметры процессов гидрогенизации зависят от физико-химических свойств каталитически активного металла и носителя, а также общего количества и состояния адсорбированного водорода [3,6,7]. В условиях подготовки – процесса активации, а также в условиях гидрогенизации катализатор может существенно изменять свою структуру и, соответственно, влиять на состояния адсорбированного водорода. Поэтому нами была поставлена задача комплексного изучения каталитических систем на основе палладия, нанесенного на различные носители. В работе [8] проанализированы закономерности адсорбции водорода в рассматриваемых системах.

Традиционно термический анализ образцов катализаторов связывают с изучением фазовых изменений в ходе химической реакции. Однако известно, что при нагревании каталитически активных металлов возможна обратимая и необратимая десорбция водорода. Следовательно, методами термического анализа возможно изучение не только самого катализатора, но и физико-химических свойств сорбированных газов.

Целью настоящей работы является исследование процессов адсорбции и десорбции, протекающих на палладиевых катализаторах, методами термического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы катализаторов – палладий на носителях, с содержанием металла от 1 до 10% (масс). Катализаторы готовили путем адсорбционного осаждения переходного металла из растворов хлористого палладия на поверхность носителей с последующим химическим восстановлением ионов металла формиатом натрия. В качестве носителей использовали диспергированный активный уголь на основе AP-B с удельной поверхностью $600 \div 800 \text{ м}^2/\text{г}$ и глинозем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью $110 \text{ м}^2/\text{г}$ с преднанесенным углеродом. По окончании восстановления катализатор отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Полученные таким образом катализаторы активны в реакциях жидкофазной гидрогенизации нитробензола, нитротолуола, малеата натрия [9-10].

Термический анализ катализаторов проводили методами термогравиметрии ТГА и ДТГ, дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК и температурно-программируемого восстановления катализаторов ТПВ в основном режиме программируемого линейного нагревания со скоростью 10 К/мин от 30 до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и от -50 до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в случае использования ТПВ. В отдельных опытах варьировались навески катализатора и режимы температурных остановок. Для устранения возможных процессов окисления образцов кислородом воздуха исследования проведены в потоке

водородно-аргоновой смеси с содержанием водорода 10% (об). Расход газовой смеси составлял $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. Следует отметить, что используемый режим измерений соответствовал предварительной активации палладиевых катализаторов для осуществления реакций восстановления водородом [11].

В ходе термогравиметрических измерений на весах NETZSCH TG 209F1 Iris определяли температуру, массу и скорость изменения массы образцов. Точность измерения массы образца составляла $\pm 10^{-7} \text{ г}$, а температуры $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Калориметрическим методом на приборе NETZSCH DSC 204F1 Phoenix определяли величины тепловых потоков с точностью $\pm 10^{-5} \text{ Вт}$. Температурно-программируемое восстановление проводилось с использованием системы AutoChem 2950 HP в прочном кварцевом реакторе с непрерывным контролем концентрации водорода в потоке.

На рис. 1-3 представлены примеры полученных результатов методами ТГА, ДТГ, ДСК и ТПВ.

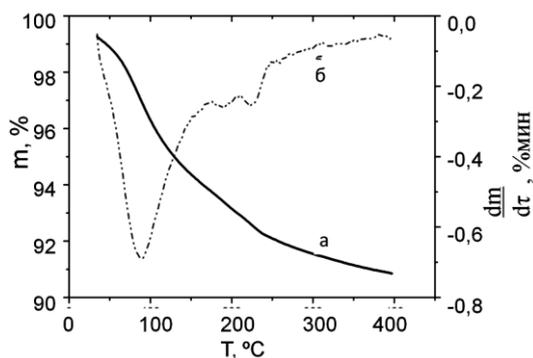


Рис. 1. Синхронно-термический анализ катализатора 10% Pd/C: а – интегральная зависимость, б – дифференциальная зависимость

Fig. 1. Synchronous-thermal analysis of 10% Pd/C catalyst: а – integral dependence, б – the differential dependence

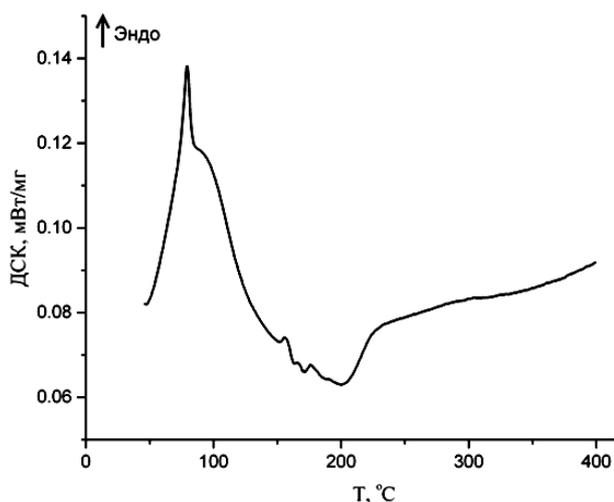


Рис. 2. Результаты ДСК образца катализатора 10% Pd/C
Fig. 2. DSC results of the 10% Pd/C catalyst sample

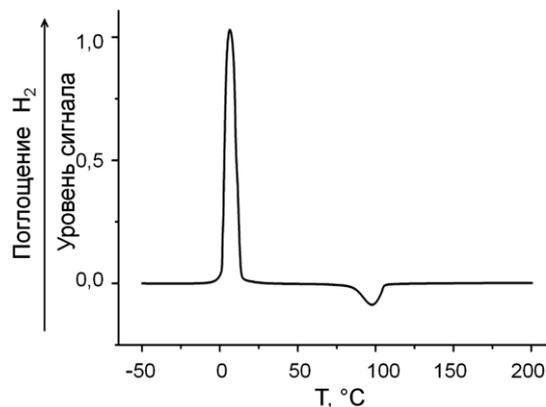


Рис. 3. Результаты ТПВ образца катализатора 5% Pd/C
Fig. 3. TPR results of the 10% Pd / C catalyst sample

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены результаты исследования образцов носителей – активированного угля С и глинозема с преднанесенным углем 2% C/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также нанесенных палладиевых катализаторов – палладия на угле Pd/C, палладия на глиноземе с преднанесенным углем Pd/2% C/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием активного металла, где: Q – тепловой эффект процесса; $T_1\text{-}T_2$ – температурный интервал; T_{max} – температура максимума пика в данном интервале температур; Δm – абсолютная (мг) и относительная (% масс.) убыль массы образца; $V(\text{H}_2)$ – абсолютный (см^3) и отнесенный к массе катализатора ($\text{см}^3/\text{г}$) объем термодесорбированного водорода; ΣV – общий объем термодесорбированного водорода (см^3). Объем водорода определен в предположении изменения массы в рассматриваемом температурном интервале только за счет термодесорбции водорода из образцов. Кроме того, по данным ТГА рассчитана суммарная потеря массы Σm и разность этой величины с аналогичными данными по ДТГ.

Результаты термического анализа свидетельствуют, что при линейном нагревании катализаторов от 30 до 400 $^\circ\text{C}$ изменение массы и тепловые эффекты процессов для всех образцов протекали поэтапно в диапазоне температур 50÷250 $^\circ\text{C}$. Установлено, что для всех катализаторов существуют три характерные области температур I, II, III, соответствующие потере массы катализаторов и тепловым эффектам, подтвержденным методами ДТГ и ДСК.

В области I с $T_{\text{max}}=75\div 100 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдаются самые большие потери массы и сильные эндотермические эффекты, которые связаны прежде всего с процессами, протекающими на носителях. Особенно интенсивно данные процессы осуществляются на катализаторах, нанесенных на уголь. Поэтому пики на термограммах соответствуют процессам десорбции компонентов воздуха, таких

Таблица
Результаты термического анализа ТГА, ДТГ, ДСК
палладиевых катализаторов¹
Table. Results of thermal analyze of palladium cata-
lysts¹

№	Обра- зец	Q ² , Дж/г	T ₁ -T ₂ , °C уровень сигнала	T _{max} °C	Δm		V (H ₂)	
					мг	%	см ³	$\frac{\text{см}^3}{\text{г}}$
1	С	-	I 50-150 ³ , сильный	100	0.37	1.82	-	-
					Σm = 0.63 (0.27)		-	
2	Pd/C 2.5% (масс)	Эндо- 8.75	I 50-150, сильный	100	0.35	1.72	-	-
		Эндо- Экзо-	II 160-180 ⁴ , слабый	-	0.03	0.14	0.32	16
		Эндо-	III 200-250 ³ , средний	225	0.10	0.5	1.13	56
					Σm = 0.75 (0.27)		ΣV = 8.34 (3.00)	
3	Pd/C 5% (масс)	Эндо- 5.47	I 50-150, сильный	75	0.52	2.92	-	-
		Эндо- Экзо-	II 160-180 ⁴ , слабый	-	0.05	0.26	0.52	29
					Σm = 0.94 (0.36)		ΣV = 10.5 (4.14)	
4	Pd/C 7.5% (масс)	Эндо- 14.21	I 50-150, сильный	75	0.96	4.82	-	-
		Эндо- Экзо-	II 160-180, слабый	-	0.11	0.56	1.25	63
		Эндо-	III 200-250, средний	230	0.31	1.54	3.44	173
					Σm = 1.97 (0.58)		ΣV = 22.11 (6.65)	
5	Pd/C 10% (масс)	Эндо- 12.4	I 50-150, сильный	75	0.79	4.51	-	-
		Эндо- Экзо-	II 160-180, слабый	-	0.09	0.49	0.96	54.88
		Экзо-	III 200-250, слабый	225	0.19	1.06	2.07	118.7 2
					Σm = 1.47 (0.3)		ΣV = 16.45 (4.61)	
6	2% C γ- Al ₂ O ₃	Эндо-	I 50-150, слабый	75	0.13	0.27	-	-
		Эндо- Экзо-	III 150-275 слабый	195	0.22	0.45	-	-
					Σm = 0.42 (0.07)		-	
7	Pd/2% C/γ- Al ₂ O ₃ 5% (масс)	Эндо-	I 50-148, сильный	95	0.14	0.3	-	-
		Экзо-	II 151-188, слабый	-	0.03 8	0.08	0.43	8.96
		Эндо-	III 188-254, сильный	225	0.11	0.23	1.23	25.76
		Эндо-	IV 254-315, сильный	285	0.09	0.19	1.02	21.28
					Σ = 0.45 (0.07)		Σ = 5.03 (0.75)	

8	Pd/2% C/γ- Al ₂ O ₃ 7.5% (масс)	Эндо-	I 50-130, сильный	67	0.29	0.48	-	-
		Эндо-	II 142-192, слабый	165	0.07	0.11	0.74	12.32
		Эндо-	III 205-264, сильный	235	0.12	0.2	1.34	22.4
					Σm = 0.67 (0.21)		ΣV = 7.51 (2.21)	

Примечания: ¹ Данные получены на оборудовании «Центра коллективного пользования ТвГТУ», ² Результаты оценки, ³ Определен по ДТГ, ⁴ Определен по ДСК
 Notes: ¹ Data were obtained in the center of collective using of Tver State Technical University, ² results of estimation, ³ determine by TGA, ⁴ determine by DSC

как диоксид углерода или легколетучих органических веществ, образующихся при приготовлении катализаторов. Характерное для данной области удаление физически адсорбированной воды в данном случае не наблюдается, так как для катализаторов, нанесенных на глинозем, эффекты десорбции существенно менее выражены.

Исследования ТПВ показали, что при нагревании катализаторов при температурах 30÷40 °C возможна адсорбция растворенного в объеме палладия водорода. Выделение растворенного в металле водорода протекает при температурах ниже 30 °C, что согласуется с данными литературы [12]. Известно, что на нанесенных мелкодисперсных катализаторах в объеме металла практически отсутствует растворенный водород [13]. Поэтому десорбция водорода на ДТГ и ДСК зависимостях в области I отсутствует.

В области II в интервале температур от 150 до 180 °C наблюдаются сильно «размытые» мало интенсивные пики с последовательными эндо- и экзоэффектами на зависимостях ДСК. Данные эффекты свидетельствуют о происходящих сложных изменениях в образцах катализатора. По нашему мнению в этом случае наблюдаются процессы рекристаллизации палладия с высвобождением и последующей десорбцией водорода. Известно, что при комнатных температурах в насыщенном водородом палладии, существуют две формы гидридов α и β [14]. По мере насыщения или удаления водорода из катализатора кристаллическая структура палладия изменяется в результате взаимного перехода форм гидридов, что сопровождается экзотермическим эффектом. Одновременно изменение структуры катализатора приведет к десорбции водорода, что сопровождается эндотермическим эффектом. Данные ТПВ свидетельствуют, что в этой области водород может десорбироваться, т.е. протекает равновесный процесс адсорбции-десорбции. Рассчитанные величины десорбции водорода и температурные интервалы

согласуются с данными авторов [13] по исследованию термодесорбции водорода на палладиевой черни. Результаты исследований показали, что вторая область наиболее характерна для образцов с содержанием палладия 5 и 7.5% (масс.). Для данных образцов согласно рентгеноструктурному анализу [8] существуют сигналы, соответствующие граням *111*, *200*, *220* металлического палладия со значительными микродеформациями решетки. Установлено, что с ростом концентрации палладия в катализаторе увеличивался объем термодесорбированного водорода. Количество десорбированного водорода зависело от природы носителя. Так для всех палладиевых катализаторов, нанесенных на уголь и глинозем с преднанесенным углеродом, количество десорбированного водорода составило соответственно 700 ± 100 и 150 ± 50 $\text{см}^3/\text{г Pd}$. Полученные величины по термодесорбции водорода сопоставимы с результатами работ [12,13,15].

На рис. 4 представлены зависимости объема термодесорбированного водорода $V(\text{H}_2)$ и количества адсорбированного водорода – предельные величины адсорбции, от содержания палладия в катализаторах.

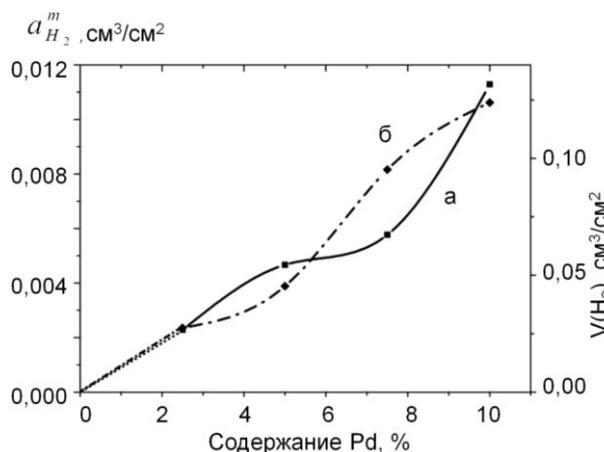


Рис. 4. Зависимости предельной адсорбции водорода (а) и объема термодесорбированного водорода (б) от содержания палладия в катализаторах

Fig. 4. Maximum adsorption (a) and volume of thermal desorbed hydrogen (b) as a function of the concentration of palladium in catalysts

Близкий к линейному рост объема адсорбированного водорода и предельных величин адсорбции свидетельствуют, что палладий равномерно распределялся по поверхности носителя. Независимо от природы носителя и содержания палладия в катализаторах адсорбция водорода протекает по единому механизму, а отклонение от линейной зависимости связано с сильным взаимодействием носителя с нанесенным палладием.

Интервал температур от 200 до 250 °С с $T_{\text{max}}=225 \div 235$ °С отвечает области III. Изменение массы и тепловые эффекты в данной области обусловлены свойствами как самого каталитически активного металла, так и свойствами носителей. По данным [12,13] – это область десорбции атомарно адсорбированного водорода, что может приводить к эндотермическим эффектам. Одновременно возможны процессы укрупнения кристаллитов и кристаллизация рентгеноаморфных образцов, а также изменения связей между палладием и носителями, уменьшение количества микродефектов в кристаллической структуре. Закономерно, что процесс укрупнения кристаллитов металла будет наиболее сильно протекать в образцах, содержащих 10% (масс.), а взаимодействие носителя и каталитически активного металла в максимальной степени проявляется для катализаторов, нанесенных на глинозем с преднанесенным углем. Поэтому при переходе от образцов катализатора, содержащего 7.5% (масс.) к образцам, содержащим 10% (масс.) тепловой эффект изменялся с эндо- на экзоэффект. Таким образом, не все протекающие процессы связаны с десорбцией водорода в этой области. Рассчитанные величины объема термодесорбированного водорода являются завышенными.

Результаты термического анализа палладиевых катализаторов, отличающихся природой носителя и содержанием активного металла, показали, что существует значительная разница между суммарной потерей массы Σm по данным ТГА и убылью массы, рассчитанной по ДТГ. Величины разбаланса по массе и объему термодесорбированного водорода с размерностью мг и см^3 соответственно указаны в скобках в таблице. Следовательно, при линейном нагревании образцов от 30 до 400 °С кроме рассмотренных процессов возможны другие процессы деструкции катализаторов.

Авторы статьи выражают благодарность директору ЦКП Тверского государственного технического университета, зав. каф. БТиХ, проф. Сульман Э.М. и сотруднику ЦКП, доц. каф. БТиХ Долуде В.Ю. за помощь в проведении исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Навалихин М.Д., Крылов О.В.** // Усп. химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 656-687;
Navalikhin M.D., Krylov O.V. // Usp. khimii. 1998. V. 67. N 7. P. 656-687 (in Russian).
2. **Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л.** // Усп. химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 231-247;
Nikolaev S.A., Zhanaveskin L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zhanaveskin K.L. // Usp. khimii. 2009. V. 78. N 3. P. 231-247 (in Russian).

3. **Сокольский Д.В.** Гидрирование в растворах. Алма-Ата: АН КазССР. 1962. 488 с.;
Sokol'skiy D.V. Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: AN KazSSR. 1962. 488 p. (in Russian).
4. **Möbus K., Grünwald E., Wieland S.D., Parker S.F., Albers P.W.** // *J. Catal.* 2014. V.311. P.153–160.
5. **Figueras F., Coqb B.** // *J.Molec. Catal. A: Chemical* 2001. V.173. P. 223–230.
6. **Улитин М.В., Барбов А.В., Лефедова О.В., Гостикин В.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 62-72;
Ulitin M.V., Barbov A.V., Lefedova O.V., Gostikin V.P. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 7. P. 62-72 (in Russian).
7. **Лефедова О.В., Улитин М.В., Барбов А.В.** // *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева)*. 2006. Т. 50. № 3. С. 123-131;
Lefedova O.V., Ulitin M.V., Barbov A.V. // *Russ. Khim. Zhurn. (ZhRKhO im. D.I. Mendeleeva)*. 2006. V. 50. N 3. P. 123-131 (in Russian).
8. **Барбов А.В., Филиппов Д.В., Меркин А.А., Прозоров Д.А.** // *Журн. физ. хим.* 2014. Т. 88. № 6. С. 1026–1031;
Barbov A.V., Filippov D.V., Merkin A.A., Prozorov D.A. // *Zhurn. fiz. khim.* 2014. V. 88. N 6. P. 1026–1031 (in Russian).
9. **Ефремов Е.В., Филиппов Д.В., Шаронов Н.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 42-46;
Efremov E.V., Filippov D.V., Sharonov N.Yu. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. Т. 57. N 4. P. 42-46 (in Russian).
10. **Захаров О.В., Лефедова О.В., Филиппов Д.В., Краснов А.И., Меркин А.А.** // *Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер.: Химия*. 2013. № 15. С. 201-208;
Zakharov O.V., Lefedova O.V., Filippov D.V., Krasnov A.I., Merkin A.A. // *Vestn. Tver. gos. un-ta. Ser.: Khimiya*. 2013. N 15. P. 201-208 (in Russian).
11. **Turakulova A.O., Golubina E.V., Lokteva E.S., Korotkov A.V., Lunin V.V.** // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 85. N 3. С. 402-407.
12. **Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А.** Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука. 1979. 280 с.;
Porova N.M., Babenkova L.V., Savel'eva G.A. Simple gases adsorption and interaction with VIII group metals. Alma-Ata: Nauka. 1979. 280 p. (in Russian).
13. **Попова Н.М.** Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов. Алма-Ата: Наука КазССР. 1980. 132 с.;
Porova N.M. The influence of support and the metals structure on the gas adsorption. Alma-Ata: Nauka KazSSR. 1980. 132 p. (in Russian).
14. **Рогинская Ю. Е., Лубнин Е. Н., Сафонова Т. Я., Чувиллин А.Л., Политова Е.Д., Цирлина Г.А.** // *Электрохимия*. 2003. Т 39. № 3. С. 283-293;
Roginskaya Yu.E., Lubnin E.N., Safonova T.Ya., Chuvilin A.L., Politova E.D., Tsirlina G.A. // *Electrokhimiya*. 2003. V 39. N 3. P. 283-293 (in Russian).
15. **Барбов А.В., Прозоров Д.А., Меркин А.А., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 49-53;
Barbov A.V., Prozorov D.A., Merkin A.A., Ulitin M.V. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 2. P. 49-53 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра физической и коллоидной химии

А.Г. Титова*, М.А. Крестьянинов**, А.М. Зайчиков*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИ- И АМИНО- ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНОВ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

e-mail: zam@fromru.com; titova@isuct.ru

Рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов дизамещенных этанов, которые позволили выявить закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода – органический растворитель с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов. Структурно-термодинамические характеристики водных растворов этилендиамина оказались наиболее подобны соответствующим зависимостям в смесях воды с апротонными амидами.

Ключевые слова: внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, термодинамические и структурные характеристики водных растворов неэлектролитов, вода, дизамещенные этаны

Дизамещенные этаны $X-CH_2-CH_2-Y$ ($X, Y=OH, NH_2$) интенсивно исследуются на протяжении последних десятилетий различными экспериментальными и теоретическими методами и находят широкое применение в органической химии и промышленности [1]. Однако физико-химическая изученность их водных смесей остается достаточно низкой, а выявление и использование термодинамических характеристик, которые эффективно отражают параметры межмолекулярных взаимодействий и структурные изменения в таких растворах, до сих пор представляет важную задачу химии растворов. Данный набор дизамещенных этанов позволяет изучить влияние типа полярной группы на структуру, термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в их водных растворах, в которых образуются сетки водородных связей. В этой связи представляется актуальным на основе внутреннего давления рассчитать термодинамические свойства исследуемых смесей во всей области их составов для выявления особенностей их структурной организации.

Внутреннее давление (p_{int}) редко используется для анализа структурных свойств растворов. Величина p_{int} характеризует изменение внутренней энергии раствора в процессе небольшого изотермического расширения [2,3] и может быть рассчитана из соотношения:

$$p_{int} = -(\partial U / \partial V)_T = p - T \cdot (\partial p / \partial T)_V \approx -T \cdot \alpha / \beta_T, \quad (1)$$

где V – мольный объем, α и β_T – коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия, соответственно. Пренебрежение

величиной p (атмосферное давление) в соотношении (1) представляется допустимым, поскольку дает погрешность в расчет p_{int} менее 0,1% [4]. Коэффициенты термического расширения и изотермической сжимаемости при наличии данных по физико-химическим свойствам растворов можно вычислить из уравнений:

$$\alpha = 1/V \cdot (\partial V / \partial T)_p, \quad (2)$$

$$\beta_T = 1/(u^2 \cdot \rho) + \alpha^2 \cdot V \cdot T / C_p, \quad (3)$$

где u – скорость ультразвука, ρ – плотность и C_p – теплоемкость бинарных систем. В исследуемых системах эти величины были рассчитаны и представлены в нашей работе [5].

В [6] показано, что внутреннее давление p_{int} и его температурный коэффициент оказались весьма чувствительными к структурной организации водных растворов. Однако, отмечено, что хотя температурный коэффициент внутреннего давления позволяет различать жидкости с разной молекулярной ассоциацией (с участием Н-связей и без их участия), его использование для изучения надмолекулярной организации жидких систем затруднено из-за неоднозначной связи этого параметра со структурой жидкости и ее состоянием. Наряду с этим, проведенный в работе [7] подробный анализ модели [3] указывает на правомерность ее применения для получения достоверной информации о природе межмолекулярных взаимодействий и структурных изменениях в растворителях различного химического строения.

Полученные нами концентрационные зависимости внутреннего давления водных растворов этиленгликоля и моноэтаноламина имеют од-

нотипный характер, а в водных растворах этилендиамин экстремумы функций $p_{\text{int}}(X)$ смещаются в сторону чистой воды (рис. 1). Аналогичным образом с ростом концентрации дизамещенных этанов изменяется энтропия растворов в процессе изотермического расширения [4], которая рассчитывалась из соотношения:

$$(\partial S/\partial V)_T = \alpha/\beta_T \quad (4)$$

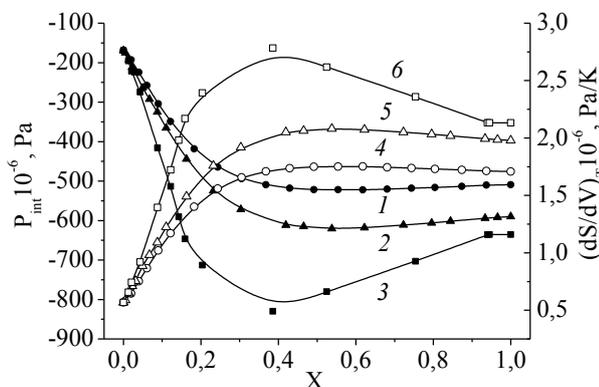


Рис. 1. Зависимость внутреннего давления (темные символы) и производной энтропии по объему (светлые символы) от состава водных растворов линейных диолов при 298,15 К: 1,4 – этиленгликоль; 2,5 – моноэтаноламин; 3,6 – этилендиамин (X – здесь и далее мольная доля неводного компонента)
Fig. 1. Dependence of the internal pressure (filled symbols) and the derivative of the entropy by volume (open symbols) on the composition of aqueous solutions of disubstituted ethanes at 298.15 K: 1,4 - ethylene glycol; 2,5 - monoethanolamine; 3,6 - ethylenediamine (X - hereinafter the mole fraction of the non-aqueous component)

В водных растворах дизамещенных этанов эти энтропийные характеристики имеют экстремумы, соответствующие минимуму свободного объема или максимально плотной упаковке растворов, на которую указывают экстремумы функций $p_{\text{int}}(X)$. Говоря иначе, эти составы отражают концентрации растворов, при которых энтропия и, следовательно, упорядоченность водных систем наиболее чувствительна к изотермическому расширению. С другой стороны, установлено, что добавление органических растворителей к воде приводит к разрушению ее сетки водородных связей [8]. В этой связи представляет интерес выявить и другие термодинамические характеристики, которые указывали бы на структурные изменения в исследуемых смесях.

Очевидно, что более корректно для анализа свойств растворов, также как и в случае индивидуальных растворителей, использовать не внутреннее давление, являющееся удельной величиной, а его мольное значение, отражающее изменение неспецифических взаимодействий с ростом концентрации одного из компонентов. Разделение полной энергии межмолекулярного взаимодейст-

вия на специфический и неспецифический вклады выполнено в работе [3]. В рамках модели [3] неспецифическая составляющая U_{nsp} полной энергии межмолекулярного взаимодействия U_{tot} в одном моле раствора оценивается из (5):

$$U_{\text{nsp}} = p_{\text{int}} V_m, \quad (5)$$

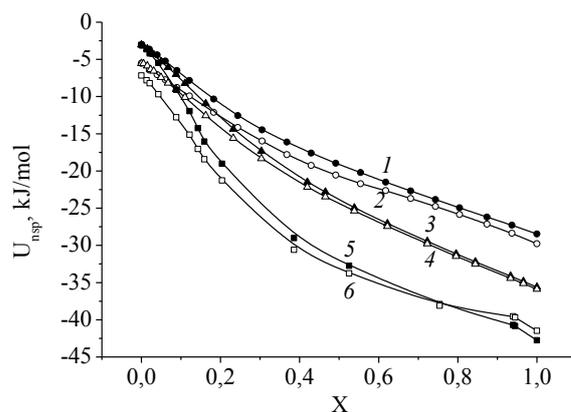
а соответствующая специфическая составляющая рассчитывается из (6):

$$U_{\text{sp}} = U_{\text{tot}} - U_{\text{nsp}} = -\Delta_v H + RT + TV_m \alpha/\beta_T \quad (6)$$

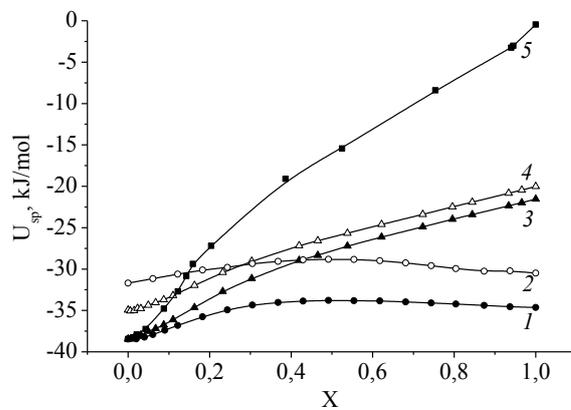
Энтальпия испарения растворов вычисляется из соотношения (7):

$$\Delta H_v = [(1-X) \Delta_v H^1 + X \Delta_v H^2] - H^E, \quad (7)$$

где $\Delta_v H^1$ и $\Delta_v H^2$ – энтальпии испарения компонентов растворов, а H^E их энтальпии смешения.



а



б

Рис. 2. Вклады U_{nsp} (а) и U_{sp} (б) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий в водных растворах дизамещенных этанов при разных температурах: 1,2 – этиленгликоль; 3,4 – моноэтаноламин; 5,6 – этилендиамин: а - 1,3,5 – 298,15 К, 2,4 – 318,15 К, 6 – 333,15 К; б - 1,3,5 – 298,15 К, 2 – 338,15 К, 4 – 318,15 К

Fig. 2. Contributions of U_{nsp} (a) and U_{sp} (b) to the total energy of the intermolecular interactions in aqueous solutions of disubstituted ethanes at different temperatures: 1,2 - ethylene glycol; 3,4 - monoethanolamine; 5,6 - ethylenediamine: a - 1,3,5 – 298,15 K, 2,4 – 318,15 K, 6 – 333,15 K; b - 1,3,5 – 298,15 K, 2 – 338,15 K, 4 – 318,15 K

В водных растворах дизамещенных этанов при повышении концентрации каждого компонента абсолютная величина специфической состав-

ляющей существенно уменьшается, поскольку добавки компонентов бинарных систем друг к другу руют их сеточные образования (рис. 2а). Неспецифические составляющие в изучаемых смесях (рис. 2б) представляют функции, которые вогнуты вниз. Это указывает на то, что с добавлением дизамещенных этанов к воде неспецифические взаимодействия в растворах усиливаются, в противоположность специфическим взаимодействиям, которые ослабляются. Во всех представленных водных растворах дизамещенных этанов с ростом температуры вклад $|U_{nsp}|$ увеличивается вследствие разрыва части водородных связей, что характерно для чистой воды, этиленгликоля и моноэтаноламина. Это является дополнительным подтверждением пространственной ассоциированности растворов во всей области составов смесей. На создание совместной сетки водородных связей в водных растворах линейных диолов, например, указывают данные компьютерного моделирования и дифракционных методов исследования [9,10]. То же наблюдается на большей части концентрационного диапазона системы вода – этилендиамин.

В работах [11,12] показано, что при наличии данных по внутреннему давлению соответствующие количественные вклады в H^E , обусловленные неспецифическими взаимодействиями, могут быть рассчитаны из соотношения:

$$H_{nsp}^E = U_{nsp} - (1-X) U_{nsp}^1 - X U_{nsp}^2, \quad (8)$$

после вычисления неспецифических составляющих межмолекулярного взаимодействия в смесях и индивидуальных компонентах по уравнению (5). Вклады неспецифических взаимодействий в энтальпии смешения могут быть вычислены при наличии экспериментальных данных по энтальпиям смешения или расчетных величин специфических составляющих в смесях и индивидуальных растворителях из соотношения:

$$H_{sp}^E = H^E - H_{nsp}^E = U_{sp} - (1-X) U_{sp}^1 - X U_{sp}^2 \quad (9)$$

Нами из данных по $U_{nsp}(X)$ и $U_{sp}(X)$ определены соответствующие количественные вклады в H^E , обусловленные неспецифическими взаимодействиями в исследуемых системах (рис. 3). Причиной экзотермичности смешения воды со всеми из рассмотренных дизамещенных этанов, также как, например, в водно-амидных смесях, являются неспецифические взаимодействия, вопреки гидрофильному характеру дизамещенных этанов из-за наличия двух полярных групп. Образование совместной сетки водородных связей в водных растворах дизамещенных этанов не может быть причиной отрицательных энтальпий смешения вследствие эквивалентности энергий Н-связей в индивидуальных растворителях и гетерокомпо-

нентных ассоциатах. На рис. 3 видно, что при переходе от этиленгликоля к этилендиамину усиливается экзотермичность вкладов H_{nsp}^E . Поскольку во всех водных смесях отрицательные величины энтальпий смешения обусловлены неспецифическими взаимодействиями, то представляется важным провести сравнение данных по вкладам H_{nsp}^E в смесях, представленных выше, с избыточными коэффициентами упаковки (y^E), предложенными в работе [13] в качестве характеристики структурных изменений в растворах, не связанных с образованием гетерокомпонентных ассоциатов за счет водородной связи.

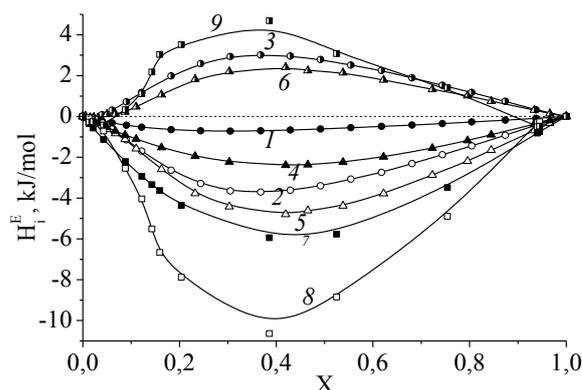


Рис. 3. Вклады H_{sp}^E (3,6,9) и H_{nsp}^E (2,5,8) в энтальпии смешения (1,4,7) воды с этиленгликолем (1-3), моноэтаноламином (4-6); этилендиамином (7-9) при 298,15 К

Fig. 3. Contributions of H_{sp}^E (3,6,9) and H_{nsp}^E (2,5,8) to the enthalpy of mixing (1,4,7) of water with ethylene glycol (1-3), monoethanolamine (4-6); ethylenediamine (7-9) at 298.15 K

В соответствии с определением, коэффициент упаковки y рассчитывается из соотношения физического объема одного моля молекул растворителя (V_0) к его мольному объему (V_m):

$$y = V_0 / V_m = \pi N_A \sigma^3 / 6 V_m, \quad (10)$$

здесь σ – диаметр молекулы растворителя, а N_A – число Авогадро. Известно несколько методов расчета коэффициента y . Например, для апротонных диполярных растворителей он рассчитывался в рамках теории масштабных частиц из данных по коэффициентам изотермической сжимаемости. Идеальный коэффициент упаковки в бинарной системе в работе [13] предложено рассчитывать из объемных долей (ϕ) и коэффициентов упаковки компонентов смесей:

$$y^{id} = \phi_1 y_1 + \phi_2 y_2, \quad (11)$$

а отклонение коэффициента y от вычисленного из аддитивной зависимости можно рассчитать из данных по избыточным объемным свойствам смесей:

$$y^E = y - y^{id} = -y^{id} V_m^E / V_m \quad (12)$$

Как видно из этого соотношения, полученного в работе [13], объемные свойства смесей определяются геометрическим упаковочным эффектом.

На рис. 4 представлены относительные избыточные коэффициенты упаковки в водных растворах дизамещенных этанов. Эти данные указывают на то, что максимально плотная упаковка растворов находится в диапазоне составов $X \sim 0,3-0,4$. Это коррелирует с рис. 3, из которого видно, что экзотермический минимум H_{nsp}^E в смесях воды с дизамещенными этанами, также находится в этой области растворов. На то же указывают изменения энтропии растворов в процессе изотермического расширения (рис. 1). Более плотной упаковке в смесях воды с дизамещенными этанами препятствует общая сетка Н-связей, а также сетки Н-связей, образуемые этиленгликолем и моноэтаноламином.

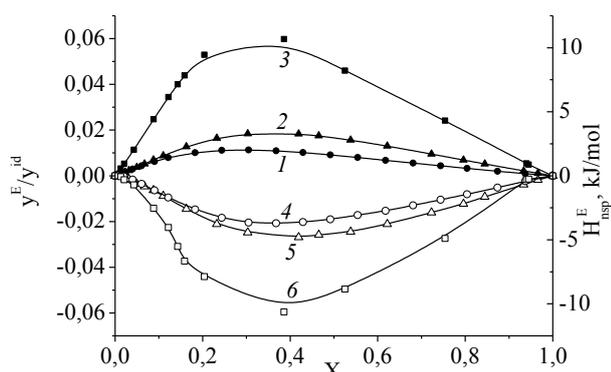


Рис. 4. Зависимость от состава относительных избыточных коэффициентов упаковки y^E/y^{id} (1-3) и вкладов H_{nsp}^E (4-6) в энтальпии смешения воды с этиленгликолем (1,4), моноэтаноламином (2,5) и этилендиамином (3,6) при 298,15 К
Fig. 4. Composition dependence of relative excess packing coefficients y^E/y^{id} (1-3) and H_{nsp}^E (4-6) contributions to the enthalpy of mixing of water with ethylene glycol (1,4), monoethanolamine (2,5) and ethylenediamine (3,6) at 298.15 K

Корреляция этих параметров во всей области составов указывает на то, что избыточный коэффициент упаковки является доминирующим фактором, который определяет величину вкладов H_{nsp}^E . Можно предполагать, что величины избыточных коэффициентов упаковки, также как и абсолютные значения вкладов H_{nsp}^E , возрастают от чистой воды до концентрации диолов, при которой разрушается сетка Н-связей воды [11]. Разрушение единой сетки Н-связей в водных растворах дизамещенных этанов при $X \sim 0,3-0,4$ подтверждено дифракционными методами [9]. Одним из последствий разрушения сетки является увеличение компактности системы (рост y^E/y^{id}), что определяется малыми размерами молекулы воды. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода – дизамещенный этан с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов дизамещенных этанов.

Таким образом, в представленной работе рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов дизамещенных этанов, полученных путем замещения гидроксильных групп на аминогруппы. Это позволило выявить закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. Структурно-термодинамические характеристики водных растворов этилендиамина оказались наиболее подобны соответствующим зависимостям в смесях воды с апротонными амидами [14]. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода – дизамещенный этан с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства исследуемых водных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – грант № 13-03-00251а.

ЛИТЕРАТУРА

- Harris Ed. J.M., Zalipsky S. Poly(Ethylene Glycol): Chemistry and Biological Applications. Washington DC: ACS. 1997. 489 p.
- Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1016-1018; Kartsev V.N., Rodnikova M.N., Bartel I., Shtykov S.N. // Rus. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. N 6. P. 903-905.
- Dack M.R.J. // Chem. Soc. Rev. 1975. V. 4. N 1. P. 211-229.
- Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия. 1989. 312 с; Kessler Yu.M., Zaitsev A.L. Solvophobic effects. L.: Khimiya. 1989. 312 p.
- Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А., Левочкина Г.Н. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 6. С. 1154 – 1163; Zaichikov A.M., Krestyaninov M.A., Levochkina G.N. // Zhurn. Struct. Khim. 2007. V. 48. N 6. P. 1154 – 1163 (in Russian).
- Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45, № 1. С. 99 – 102. Kartsev V.N., Rodnikova M.N., Shtykov S.N. // J. Struct. Chem. 2004. V. 45. N 1. P. 91-95.
- Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 5. С. 887 – 893; Ivanov E.V., Abrosimov V.K. // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. N 5. P. 856-861.
- Бушуев Ю.Г., Королев В.П. Концентрированные и насыщенные растворы / Ред. А.М. Кутепов. М.: Наука. 2003. С. 255 – 313; Bushuev Yu.G., Korolev V.P. Concentrated and saturated solutions / Ed. A.M. Kutepov. M.: Nauka. 2003. P. 255 – 313 (in Russian).
- Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. N 35. P. 7151-7164.
- Takamuku T., Tsutsumi Y., Matsugami M., Yamaguchi T. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. N 42. P. 13300 – 13309.
- Bagley E.B., Nelson T.P., Scigliano J.M. // J. Phys. Chem. 1973. V.77. N 23. P. 2794-2798.
- Costas M., Bhattacharyya S.N., Patterson D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1985. V. 81. N 1. P. 375 - 385.

13. Balankina E.S., Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liq. 2003. V. 103-104. N 1. P. 211 - 220.
14. Кундй О.С., Зайчиков А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 24-28.

Kundi O.S., Zaichikov A.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 24-28 (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических реакций,
кафедра неорганической химии

УДК 541.64:547.952

Л.Я. Царик, А.В. Рохин, С.В. Казак, А.Ю. Федорин

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ С *n*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ¹³C

(Иркутский государственный университет)
e-mail: tsarik@chem.isu.ru, irkrav66@gmail.com

*С целью предотвращения реакций сшивания при радикальной сополимеризации *n*-дивинилбензола и диэтилового эфира fumarовой кислоты реакцию смесь бромировали. При этом двойные связи непрореагировавших мономеров и двойные связи в звеньях дивинилбензола сополимеров легко реагировали с бромом. Реакционную смесь после бромирования и сополимеры, выделенные после бромирования, изучали методом спектроскопии ЯМР ¹³C. Доказано присутствие в сополимерах чередующихся звеньев обоих мономеров, а также блоков из звеньев дивинилбензола. Микрогели сополимеров образуются за счет внутримолекулярного сшивания двойных связей звеньев дивинилбензола в растворимых сополимерах.*

Ключевые слова: дивинилбензол, диэтиловый эфир fumarовой кислоты, сополимеризация, бромирование, спектроскопия ЯМР, микрогели

Обобщены результаты исследования радикальной сополимеризации дивиниловых мономеров с моновиниловыми. Предложены дивиниловые мономеры для получения сшитых сополимеров, не содержащих в цепях блоков из звеньев дивинилового мономера. Изучены особенности гелеобразования и кинетика процесса трехмерной сополимеризации дивиниловых мономеров, необходимые для характеристики сшитых сополимеров как матриц для получения сорбентов [1,2].

В [2] рассчитан состав растворимых сополимеров (РС) *n*-дивинилбензола (*n*-ДВБ) с диэтиловыми эфирами maleиновой и fumarовой кислот (ДЭФ), полученных на ранней стадии реакции (менее 0,5 ч реакции). Независимо от состава мономерной смеси, содержащей fumarаты с различным строением алкильного радикала, состав РС остается постоянным. Расчет констант сополимеризации показал, что произведение $\gamma_1 \cdot \gamma_2$ стремится к нулю.

Цель данной работы – радикальная сополимеризация *n*-ДВБ и ДЭФ, бромирование двой-

ных связей мономеров и подвешенных двойных связей звеньев *n*-ДВБ в реакционной смеси и изучение методом спектроскопии ЯМР ¹³C микроструктуры сополимеров *n*-ДВБ и ДЭФ, выделенных после бромирования по ходу процесса сополимеризации разных соотношений мономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры очищали как в [2]. Проводили радиальную сополимеризацию в среде диоксана при концентрации мономеров 1 моль/л, инициатора (ДАК) 0,04 моль/л, передатчика цепи – четыреххлористого углерода – 1 моль/л. В каждой из трех серий синтезов варьировали содержание *n*-ДВБ от 10,0 до 66,66% мол.

Реакции проводили в ампулах при температуре 333 К, затем реакцию радикальной сополимеризации прерывали охлаждением сначала водой, потом жидким азотом.

После этого ампулы нагревали до плавления реакционной массы, разбавляли в 1-5 раз диоксаном и бромировали при интенсивном пере-

шивании и охлаждении для предотвращения сшивания. Через сутки, в течение которых желтая окраска смеси сохранялась, полимер осаждали в этанол, отделяли осадок центрифугированием и декантацией. Полимеры сушили в вакууме при 1 мм. рт. ст. до постоянной массы.

Спектры ЯМР ^{13}C полимеров и реакционной смеси регистрировали с шумовой развязкой от протонов после 5000 проходов на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian" (рабочая частота 125,6 МГц) с релаксационной задержкой 3,5 с, импульс 90° в растворе CCl_4 и диоксана. Ширина развертки – 40000 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно проведена гомополимеризация диэтилового эфира fumarовой кислоты при 60°C с 1 масс.% ДАК. Получен низкомолекулярный гомополимер ДЭФ (характеристическая вязкость $[\eta]=0,031$ определена вискозиметрическим методом) с выходом 10%. Растворимые сополимеры *n*-ДВБ и ДЭФ имеют $[\eta]=0,24-0,26$, что говорит о более высокой молекулярной массе по сравнению с олигомером ДЭФ. Изучение микроструктуры этого полимера методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C показало, что полимер состоит из звеньев в *транс*- ($-\text{CH}_2 - 29,2$ м.д.; $-\text{COO} - 171,1$ м.д.) и *цис*- ($-\text{CH}_2 - 30,6$ м.д.; $-\text{COO} - 171,9$ м.д.) конформаций. Соотношение *цис*- и *транс*-форм равно 50:50. Молекулярная модель гомополимера, содержащего 6 и 12 звеньев ДЭФ, подтвердила наличие двух группировок в *цис*- и *транс*-положениях сложноэфирных групп.

В рамках полуэмпирического метода АМ1 были рассмотрены следующие молекулы: 1,4-дивинилбензол (I), 1-винил-4-изопропилбензол (II), 1,4-диизопропилбензол (III). Для соединения I были рассмотрены *цис*- и *транс*-изомеры. По данным расчета АМ1 *цис*-изомер энергетически более выгоден, чем *транс*-изомер всего лишь на 0,01 ккал/моль. Выполнено зарядовое распределение на атомах в исследуемых структурах по схеме МОРАС.

Метод спектроскопии ЯМР ^{13}C был применен и при исследовании радикальной сополимеризации диэтилового эфира fumarовой кислоты и *n*-ДВБ. Реакция сшивания была остановлена бромированием винильных групп в мономерах и «подвешенных» двойных связей» (ПДВС) звеньев *n*-ДВБ в сополимере. Полимеризат и выделенные сополимеры исследовали методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . Получена информация обо всех компонентах полимеризата (табл. 1, 2).

В спектре ЯМР ^{13}C реакционной смеси до синтеза присутствовали группы сигналов: диэтил-

фумарата: $-\text{CH}_3$ (15,73 м.д.), $-\text{CH}_2$ (62,33 м.д.), $-\text{CO}$ (166 м.д.), $-\text{CH}=\text{CH}-$, *транс*- CH_3 (11,9 м.д.); *n*-дивинилбензола: $-\text{CH}_{\text{ар}}$ (138,66 м.д.), $-\text{C}$ (127,99 м.д.), $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (115,02 м.д.). После бромирования двойных связей мономеров и ПДВС звеньев *n*-ДВБ в спектрах ЯМР ^{13}C реакционной смеси (табл.1) обнаружены следующие сигналы: $-\text{CH}_3$ (14,14 м.д.), $-\text{CH}_2$ (50,95 м.д.), $-\text{C}=\text{O}$ (166,76 м.д.), $-\text{CH}_2\text{Br}$ (35,15 м.д.), $-\text{CHBr}$ (42,54 м.д.), $-\text{CH}$ (62,93 м.д.), $-\text{CPh}$ 1,4 (140,44 м.д.), CPh 2, 3, 5, 6 (128,82 м.д.).

Таблица 1

Фрагментарный состав реакционной смеси после полимеризации и бромирования по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C

Table 1. The fragment composition of the reaction mixture after polymerization and bromination according to ^{13}C NMR spectroscopy

№	t, ч	Фрагментарный состав по спектрам ЯМР ^{13}C , доли							
		COO	CH ₃	CH ₂ Br-	CHBr-	CH-	CH ₂ O	Ph	C=C ДЭФ
Мономеры ДВБ:ДЭФ 10:90, мол.%									
1	0,5	0,074	0,197	0,042	0,041	0,169	0,248	0,130	0,099
2	1,0	0,088	0,244	0,023	0,023	0,186	0,240	0,136	0,063
3	2,0	0,101	0,240	0,035	0,032	0,156	0,254	0,183	-
4	3,0	0,087	0,244	0,035	0,032	0,243	0,259	0,100	-
5	4,0	0,081	0,232	0,030	0,026	0,248	0,260	0,102	-
Мономеры ДВБ:ДЭФ 20:80, мол.%									
6	0,5	0,076	0,204	0,094	0,072	0,162	0,159	0,235	-
7	1,0	0,080	0,238	0,022	0,023	0,237	0,2299	0,172	-
8	2,0	0,090	0,192	0,053	0,541	0,227	0,222	0,166	-
9	3,0	0,085	0,205	0,056	0,061	0,136	0,236	0,162	0,060
10	4,0	0,034	0,219	0,062	0,061	0,051	0,346	0,123	0,100
Мономеры ДВБ:ДЭФ 33,3:66,6, мол.%									
11	0,5	0,043	0,102	0,143	0,135	0,140	0,090	0,348	-
12	1,0	0,055	0,116	0,127	0,131	0,124	0,112	0,336	-
13	2,0	0,045	0,098	0,111	0,146	0,104	0,103	0,393	-
14	3,0	0,009	0,016	0,131	0,052	0,009	0,131	0,053	-
15	4,0	0,038	0,091	0,151	0,166	0,074	0,083	0,394	-

Фрагментарный состав реакционной смеси после бромирования двойных связей мономеров и ПДВС звеньев *n*-ДВБ и спектры ЯМР ^{13}C (табл. 1, рис. 1) свидетельствует о том, что в смеси практически отсутствуют остаточные сигналы мономеров ДЭФ и *n*-ДВБ. Мономер *n*-ДВБ имел сигналы двойных связей при 133 и 136 м.д. После реакции появились звенья с подвешенной бромированной двойной связью *n*-ДВБ 34,9 м.д (CH_2Br) и 50,8 м.д. (CHBr).

В сополимерах присутствуют звенья обоих мономеров, о чем свидетельствует фрагментарный состав выделенных сополимеров (табл. 2). Для них характерны следующие сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 2): $-\text{CH}_3$ (14-18,2 м.д.), $-\text{CH}_2$ (58,6-57,6 м.д.), $-\text{C}=\text{O}$ (166,5 м.д.), $-\text{CH}_2\text{Br}$ (35,1 м.д.), $-\text{CHBr}$ (51,1 м.д.), $-\text{CH}$ (64,5 м.д.), $-\text{CPh}$ 1,4 (140,7

м.д.), CPh 2, 3, 5, 6 (128,9 м.д.), CH₃ (14,2 м.д., транс-конформация). В некоторых опытах (оп. 3-6) имеется цис-конформация звеньев ДЭФ. В сополимере присутствие сигналов двойной связи *n*-ДВБ не обнаружено, что свидетельствует о том, что прошла реакция полимеризации и бромирования всех двойных связей мономеров и ПДВС звеньев *n*-ДВБ. В процессе сополимеризации и бромирования реакционной смеси после сополимеризации исчезают сигналы двойных связей ДЭФ, что свидетельствует об отсутствии этого мономера. При избытке ДЭФ после бромирования обнаружена двойная связь ДЭФ в некоторых образцах (табл. 1), которые в дальнейшем в расчетах не были использованы.

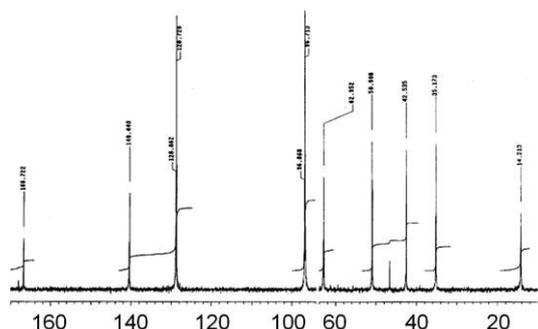


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹³C реакционной смеси ДВБ:ДЭФ=1:2 после полимеризации и бромирования

Fig. 1. ¹³C NMR spectrum of the reaction mixture of DVB:DEF=1:2 after polymerization and bromination

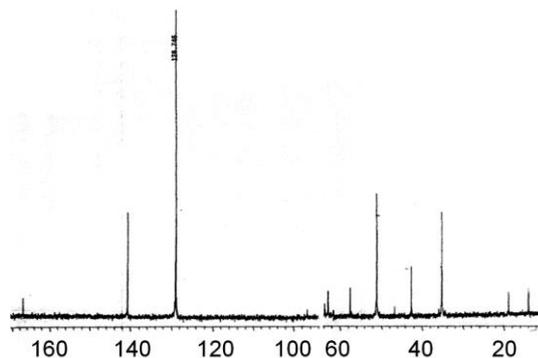


Рис. 2. Спектр ЯМР ¹³C сополимера с чередующимися звеньями ДВБ-ДЭФ (ДВБ:ДЭФ=1:2)

Fig. 2. ¹³C NMR spectrum of the alternating DVB-DEF copolymer (DVB:DEF=1:2)

После бромирования в спектрах ЯМР ¹³C реакционной смеси (табл.1, рис. 1) и выделенных сополимерах (табл. 2) обнаружены следующие сигналы звеньев ДЭФ: -CH₃ (14-18,2 м.д.), -CH₂ (58,6-57,6 м.д.); -C=O (166,5 м.д.), и звеньев *n*-ДВБ: -CH₂Br (35,1 м.д.); -CHBr (51,1 м.д.), -CH (64,5 м.д.); -CPh 1,4 (140,7 м.д.), CPh 2, 3, 5, 6 (128,9 м.д.), что доказывает образование сополимеров *n*-ДВБ-ДЭФ, в которых подвешенные двойные связи звеньев ДВБ пробромированы.

Из спектра сополимеров (рис. 2) можно

сделать вывод, что сополимеризация идет по двойной связи СН-группы *n*-ДВБ (сигнал в области 42,8 м.д.). Если бы реакция прошла по двойной СН₂-группе *n*-ДВБ, то появились бы сигналы в области 36 и 38 м.д. Если к СН-группе *n*-ДВБ присоединяются звенья ДЭФ, то в сополимере появляются сигналы в области 58-42 м.д., характерные для СН-групп ДЭФ и *n*-ДВБ, что отражает чередование звеньев в сополимерах. ПДВС *n*-ДВБ подверглись бромированию и превратились в СНBr- и СН₂Br-группы, сигналы которых находятся в области 51 и 35 м.д.

Вместе с тем обнаружено, что в зависимости от состава мономерной смеси и продолжительности реакции сополимеризации в сополимерах присутствуют блоки из звеньев *n*-ДВБ – ДВБ (рис. 3), сигналы СН-групп которых находятся в области 58 м.д., сигналов ДЭФ при этом не наблюдается. В табл. 2 показано содержание *n*-ДВБ (мол. доли) в сополимерах.

Таблица 2

Фрагментарный состав выделенных после бромирования сополимеров по данным спектроскопии ЯМР ¹³C

Table 2. The fragment composition of the copolymers isolated after bromination according to ¹³C NMR spectroscopy

№	Фрагментарный состав по спектрам ЯМР ¹³ C, доли							ПДВС, масс. %	ДВБ мол. доли
	COO	CH ₃	CH ₂ Br	CHBr	CH ₂ O	CH	Ph		
Мономеры ДВБ:ДЭФ 10:90, мол. %									
1	0,008	0,097	0,129	0,145	0,040	0,081	0,444	89,4	0,56
2	0,069	0,130	0,101	0,122	0,028	0,154	0,340	81,0	0,34
3	0,059	0,168	0,084	0,113	0,038	0,126	0,303	75,8	0,28
4	0,034	0,086	0,111	0,145	0,077	0,086	0,462	63,1	0,52
5	0,039	0,064	0,147	0,173	0,058	0,071	0,449	60,2	0,75
Мономеры ДВБ:ДЭФ 20:80, мол. %									
6	0,010	0,041	0,092	0,122	0,123	0,051	0,561	100	0,83
7	-	0,041	0,136	0,150	0,054	0,027	0,612	83,3	0,75
8	-	-	0,118	0,147	0,165	-	0,571	59,4	0,91
9	0,048	0,086	0,108	0,140	0,081	0,097	0,398	80,7	0,49
10	0,065	0,136	0,109	0,141	0,065	0,054	0,435	75,0	0,39
Мономеры ДВБ:ДЭФ 33,3:66,6, мол. %									
11	0,022	0,059	0,131	0,153	0,036	0,062	0,534	100	0,34
12	0,089	0,116	0,102	0,111	0,004	-	0,440	100	0,44
13	0,018	0,071	0,124	0,159	0,062	-	0,522	100	0,43
14	-	0,032	0,128	0,151	0,059	-	0,603	87,8	0,50
15	-	0,077	0,113	0,129	0,112	-	0,569	89,1	0,56

По соотношению долей фрагментов -CHBr- и -CH₂Br- (табл. 2) групп установлено содержание двойных связей на каждое звено *n*-ДВБ. На одно звено *n*-ДВБ приходится менее одной подвешенной двойной связи, и только при очень низкой конверсии каждое звено ДВБ имеет двойную связь.

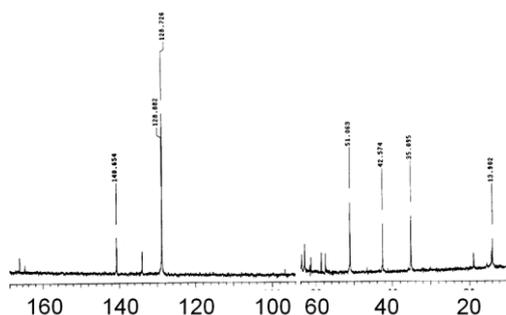


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера с блоками из звеньев ДВБ (ДВБ:ДЭФ=1:9)

Fig. 3. ^{13}C NMR spectrum of the copolymer with blocks of DVB units (DVB:DEF=1:9)

Условия проведения всех опытов приведены в экспериментальной части и табл. 1, 2. Мономерная смесь, мол. %: 10-90, ДВБ – ДЭФ (табл. 2). В реакционной смеси повышено содержание неактивного в радикальной полимеризации мономера ДЭФ. Содержание ПДВС (оп. 1-4) уменьшается по мере протекания реакции, что свидетельствует об их расходовании в реакции сшивания. Состав сополимера находится в интервале от 1:1 до 1:2. Опыт 5 приводит к появлению блоков из звеньев *n*-ДВБ.

Мономерная смесь, мол. %: 20-80, ДВБ – ДЭФ. В реакционной смеси избыток ДЭФ, мономера неспособного к гомополимеризации по радикальному механизму. В этой ситуации очень активный *n*-ДВБ начинает полимеризоваться и затем вовлекает в сополимеризацию ДЭФ, но так как звеньев типа -ДЭФ-ДЭФ- не обнаружено, то идет чередующаяся сополимеризация. В опыте 6 содержание ПДВС составляют 100%, но по мере возрастания продолжительности реакции (оп. 7, 8) содержание ПДВС уменьшается, что указывает на расходование ПДВС при внутрицепном сшивании, когда образуются микрогели. Опыты 9-10 приводят к чередующейся сополимеризации, с составом сополимеров от 1:2 до 1:1. Сополимеры хорошо растворимы.

Мономерная смесь, мол. %: 33-66, ДВБ – ДЭФ (табл. 2). С начала реакции (опыт 11-13) обнаружено 100% ПДВС в звеньях *n*-ДВБ. Образуются фрагменты цепи -ДЭФ-ДВБ-ДЭФ-. Состав сополимеров ДВБ:ДЭФ равен 1:2 и 1:1. В опыте 14 снижается содержание ПДВС, что может указывать на процесс внутрицепного сшивания по звеньям *n*-ДВБ, а далее, опыт 15, продолжает вовлекаться ДЭФ в реакцию и появляются в микроструктуре звенья ДВБ-ДЭФ.

Степень превращения при сополимеризации изученных соотношений мономеров составляет 10-20 масс. %.

Кафедра органической химии

Таким образом, ранние исследования [1,2], по результатам которых рассчитаны константы сополимеризации γ_1 и γ_2 , дают лишь общую картину сополимеризации, указывая на тенденцию мономерных звеньев к чередованию. В данной работе подробно раскрывается микроструктура сополимеров. Показана роль ДВБ как очень активного мономера, способного к образованию блоков из звеньев ДВБ. Выявлены условия образования чередующихся фрагментов в микроструктуре сополимеров.

Использование метода бромирования двойных связей мономеров и подвешенных двойных связей *n*-ДВБ в сочетании с ЯМР ^{13}C контролем полученных сополимеров является эффективным методом исследования реакции радикальной сополимеризации *n*-ДВБ с диэтилфумаратом.

ВЫВОДЫ

1. Наиболее благоприятный состав мономерной смеси для образования чередующихся сополимеров ДЭФ и ДВБ равен 66,6-33,3 мол. % при содержании ПДВС 100%. Затем содержание ПДВС уменьшается и идет внутримолекулярное сшивание, приводящее к образованию микрогелей.

2. Уменьшение содержания *n*-ДВБ (до 20 мол. %) в мономерной смеси, т.е. появление избытка неактивного мономера ДЭФ приводит к уменьшению количества ПДВС, что может быть связано с расходом их на внутримолекулярное сшивание. Образуются блоки из звеньев ДВБ, по мере возрастания продолжительности реакции вовлекается ДЭФ в реакцию с образованием в микроструктуре сополимеров фрагментов -ДЭФ-ДВБ-ДЭФ-.

3. Возрастание ДЭФ в мономерной смеси (ДВБ=10 мол. %) дает наиболее низкое количество ПДВС, что указывает на усиление процессов внутрицепного сшивания и образовании растворимых микрогелей.

4. Количество ПДВС позволило указать на ведущую роль внутримолекулярного сшивания в сополимеризации ДВБ и ДЭФ при степени превращения 10-20 масс. %.

5. При приближении к гель-точке и конверсии более 50% образуются нерастворимые сополимеры, т.е. происходит макрогелеобразование за счет объединения микрогелей в сетчатую структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsarik L.Ya., Novikov O. N., Magdinets V.V. // J. Polym. Sci.: Part A. 1998. V. 36. P. 371-378.
2. Царик Л.Я., Скобеева Н.И., Новиков О.Н., Эдельштейн О.А. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1525-1537; Tsarik L.Ya., Skobeeva N.I., Novikov O.N., Edel'shtein O.A. // J. Polym. Sci.: Part B. 2009. V. 51. N 7-8. P. 264-275.

В.Ю. Воскресенский

НЕИЗВЕСТНАЯ ОСОБЕННОСТЬ СЛОЖНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского)
e-mail: voskres32@mail.ru

По опытным данным обнаружено нарушение баланса в объединенном уравнении I и II начал термодинамики, указывающее на нарушение голономности пфаффово́й формы δQ сложной термодинамической системы с поливариантными уравнениями состояния (никель). Установлено, что в структуру поливариантных слагаемых пфаффово́й формы δQ включаются бивариантные нетермические слагаемые, приводящие к термической неоднородности δQ . С их устранением из δQ достигается голономность δQ . Необходимость в ссы́лках на II начало в равновесной термодинамике устранена.

Ключевые слова: би- и поли-вариантность, голономность, магнитострикция, нетермическая подсистема, начала термодинамики, пфаффово́й форма, теплоприток, равновесность, термодинамическая система, термическая подсистема, феноменология, флуктуации, энтропия

Рассматриваются равновесные термически однородные гомогенные, без фазовых изменений и химических превращений термодинамические системы. Большинство таких систем описываются термическими уравнениями состояния с двумя независимыми переменными, одна из которых температура T . Работа таких систем выражена суммой бивариантных слагаемых $X_i(x_i, T)dx_i$ или $X_i dx_i(X_i, T)$ и включается в пфаффово́й формы δQ первого начала термодинамики. Такие δQ голономны согласно теоремам математического анализа и определяют существование энтропии. Аксиоматикой Каратеодори [1] также рассматривается и обосновывается, но с привлечением второго начала термодинамики, голономность δQ в системах с поливариантными уравнениями состояния и поливариантными слагаемыми $X_i(x_i, x_j, T)dx_i$ или $X_j dx_j(x_i, x_j, T)$ в составе пфаффово́й формы δQ .

К сложным системам с поливариантными слагаемыми в δQ относят некоторые магнетики и диэлектрики. Так, по опытным данным ферромагнетик никель описывается двумя поливариантными термическими уравнениями состояния, каждое с тремя независимыми переменными,

$$p=p(V, H, T), M=M(V, H, T), \quad (1)$$

определяющими давление и магнитный момент в зависимости от трех переменных (объем, напряженность магнитного поля, температура). Работу таких систем, соответственно слагаемые теплопритока δQ выражают поливариантными структурами $p(V, H, T)dV$ и $-HdM(V, H, T)$. Аксиоматика Каратеодори включает эти слагаемые в объединенное уравнение первого и второго законов равновесной термодинамики

$$\delta Q = TdS(V, H, T) = dU(V, H, T) + p(V, H, T)dV - HdM(V, H, T). \quad (2)$$

Выполнение объединенного уравнения рассматривают как необходимое и достаточное условие голономности пфаффово́й формы δQ и, соответственно, существования энтропии.

Из сопоставления (2) с изобарно-изотермическим потенциалом

$$\Phi = U(V, H, T) + p(V, H, T)V - HM(V, H, T) - TS(V, H, T)$$

непосредственно следует

$$d\Phi = Vdp(V, H, T) - M(V, H, T)dH - S(V, H, T)dT,$$

откуда Р.Беккером [2] для никеля получено тождественное равенство

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{p, T} = - \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_{H, T}, \quad (3)$$

которое является термодинамическим аналогом объединенного уравнения (2), но не содержит в своей структуре энтропии, позволяя непосредственно по опытным данным р-в-Т-Н-М регистрировать голономность пфаффово́й формы δQ .

Экспериментальные данные, полученные независимыми исследованиями [3] и [4], показывают, что тождественное равенство (3) и, следовательно, объединенное уравнение (2) нарушаются по крайней мере в случае ферромагнетика никель с его двумя поливариантными уравнениями состояния (1). Так, автор [4], исходя из представленных Сычевым В.В. [5] экспериментальных данных по магнитострикционному эффекту никеля, установил, что, например, при внешнем давлении $p=800$ кг/см², напряженности магнитного поля $H=80$ Эрстед и комнатных температурах левая и правая части тождества (3) отличаются в полтора раза: $-0,17 \cdot 10^{-9}$ м/А и $0,25 \cdot 10^{-9}$ м/А. Результат указывает на обращение объединенного уравнения термодинамики (1) в неравенство $\delta Q \neq TdS$, свидетельствующее о неголономности его пфаффово́й формы δQ . У. Браун [3] такие обнаруживает на-

рушение этого баланса, но рассматривает его как жущимся, связанным с явлением гистерезиса, с природой вещества или иными причинами, даже с формой образца. Однако эти причины сами по себе не могли бы нарушать первое начало, соответственно, исказить результаты опыта, если и поскольку нет оснований для нарушения равновесности в опытах.

Нарушение голономности объяснимо только по одной из двух версий: либо нарушением термической однородности слагаемых δQ (необходимое условие голономности пфаффово́й формы δQ), когда не все слагаемые являются функциями температуры, либо неправомерным выводом аксиоматики Каратеодори о существовании и голономности термодинамических систем с поливариантными слагаемыми в пфаффово́й форме δQ .

Согласно первой версии каждое поливариантное термическое уравнение состояния (1) выражает суммарную работу, представленную двумя бивариантными слагаемыми, термическим и нетермическим:

$$X_i(x_i, x_j, T)dx_i = X_i'(x_i, T)dx_i + X_i''(x_i, x_j)dx_j.$$

В каждое слагаемое включена соответствующая пара обобщенных переменных (давление-объем), но слагаемые отличаются третьей переменной (температура-объем). Перенос в состав δQ такой поливариантной структуры $X_i(x_i, x_j, T)dx_i$ сопровождается одновременным включением в δQ нетермического слагаемого $X_i''(x_i, x_j)dx_j$, что нарушает голономность δQ . Именно таким поливариантным термически неоднородным (поэтому заведомо нарушающим голономность δQ) составом слагаемых может быть представлена по ошибке элементарная работа системы никель как сложной системы с двумя поливариантными уравнениями состояния (1). Версия исходит из известной способности измерительной техники (манометры, магнитометры, поляриметры) регистрировать только суммарное значение измеряемых величин в подсистемах при двух условиях: а) обе подсистемы совмещены в едином объеме системы, б) подсистемы должны отличаться – иметь хотя бы одну разноименную переменную. Из первого условия следует, что манометр и магнитометр, измеряющие внешнее давление и суммарный магнитный момент, регистрируют только сумму измеряемых ими величин (по аналогии с законом парциальных давлений Дальтона) – суммарное давление двух подсистем с разноименными переменными и суммарный магнитный момент двух подсистем с разноименными переменными:

$$\begin{aligned} p_{\Sigma}(V, H, T)dV &= p(V, T) + p^*(V, H), \\ M_{\Sigma}(V, H, T) &= M(H, T) + M^*(V, H). \end{aligned} \quad (4)$$

Одна из двух деформационных и одна из двух магнитных подсистем зависят от температуры, две остальные не зависят от температуры – нетермичны. В итоге система никель состоит из бивариантных подсистем, совмещенных в едином объеме – термодинамической подсистемы $p=p(V, T)$, термомагнитной $M=M(H, T)$ и нетермических $p^*=p^*(V, H)$ и $M^*=M^*(V, H)$. Обе нетермические подсистемы имеют одинаковые независимые переменные V, H и могут быть объединены в одну нетермическую с двумя независимыми переменными p^* и M^* . Измеряемое внешнее давление системы $p_{\Sigma}=p+p^*$, ее измеряемый суммарный магнитный момент $M_{\Sigma}=M+M^*$.

Нетермическая подсистема лишена температуры, внутренней энергии, энтропии, не вступает в теплообмен с другими подсистемами и внешней средой. Работа нетермической подсистемы,

$$\delta L^* = p^*(V, H)dV - HdM^*(V, H), \quad (5)$$

по определению игнорируется первым началом термодинамики, поэтому не может и не должна включаться в состав слагаемых пфаффово́й формы. Именно это категорическое требование нарушается (что приводит к фантазиям о вечном двигателе II рода) при формировании объединенного уравнения (2) аксиоматической термодинамики для никеля. В результате нарушается пфаффово́й форма δQ первого начала и ее голономность, соответственно нарушаются балансы (2) и (3). Нарушение неголономности δQ устранимо, в частности, исключением работы (5) нетермической подсистемы:

$$\delta Q = TdS = dU(V, H, T) + p_{\Sigma}(V, H, T)dV - HdM_{\Sigma}(V, H, T) - \delta L^* \quad (6)$$

Вторая версия (некорректность аксиоматики Каратеодори) не обсуждается за отсутствием сведений, которые бы опытом подтверждали существование систем с действительно поливариантными, а не квази-поливариантными термически однородными слагаемыми в составе δQ первого начала термодинамики. Отсутствием таких сведений в феноменологической термодинамике подтверждается вывод автора [6]: «необходимость во втором начале ограничивается исключительно рамками неравновесной термодинамики». Этот вывод обеспечивает совпадение макро- и микроскопических аспектов термодинамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Каратеодори К.** Развитие современной физики. М.: Наука. 1964. С. 188;
Caratheodory C. Untersuchung über die Grundlagen der Thermodynamik. Math. Annal. 1909. LXVII. N 3. P. 355.
2. **Becker R.** // Zs. für Phys. 1934. P. 87.
3. **Braun W.F., Jr.** // Rev. Mod. Phys. 1953. 25. P. 131.

4. **Воскресенский В.Ю.** Особенность структуры сложных термодинамических систем. / Междунар. науч.-техн. конф. «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» 25-27 ноября 2009 г. С-Пб. С. 177-179; **Voskresensky V.Yu.** The peculiarity of structure of complex thermodynamic systems. / IV International scientific and technical conference 25-27.11.2009 year. S-Pb. P.177-179 (in Russian).
5. **Сычев В.В.** Сложные термодинамические системы. М.: Изд. дом МЭИ. 2009. 295 с.; **Sychev V.V.** Complex Thermodynamic Systems. M.: Izd. dom MEI. 2009. 295 p. (in Russian).
6. **Воскресенский В.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 4. С. 27-31; **Voskresensky V.Yu.** // *Isv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol.* 1998. V. 41. N 4. P. 27-31 (in Russian).

Кафедра кондиционирования и вентиляции

УДК 532.135

А.А. Редозубов, А.С. Краев, А.В. Агафонов

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА И НА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

e-mail: ava@isc-ras.ru, ask@isc-ras.ru

Приведены новые экспериментальные данные о влиянии условий золь-гель синтеза на физико-химические свойства нанопорошков диоксида титана и изложена интерпретация авторов об особенностях влияния структуры и гидратации наночастиц диоксида титана, полученного золь-гель методом в качестве наполнителя электрореологических жидкостей, на величину электрореологического эффекта.

Ключевые слова: золь-гель синтез, влияние pH, электрореология, диоксид титана

ВВЕДЕНИЕ

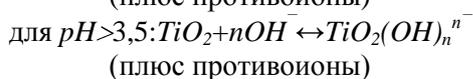
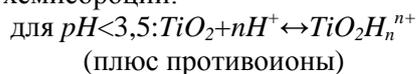
Электрореологический эффект – быстрое и обратимое изменение вязкопластических свойств суспензий поляризуемых частиц в диэлектрических жидкостях при наложении внешних электрических полей представляет значительный интерес, как в теоретическом, так и в практическом плане. С одной стороны изучение электрореологического эффекта дает возможность выявить закономерности влияния электрических полей на взаимодействия в коллоидных системах, с другой – на данной основе возможно создание перспективных электроуправляемых устройств-демпферов, муфт сцепления, силовых дисплеев и др., в которых момент силы передается через твердеющую в электрических полях жидкость.

Наноразмерные порошки диоксида титана являются одними из наиболее перспективных наполнителей электрореологических жидкостей, благодаря высокой степени поляризации в электрических полях и формирования прочных структур, препятствующих процессам течения. Вместе

с тем, диоксид титана, лишенный гидратных слоев, теряет свойства электрореологического отклика. Модификация поверхности полярными молекулами позволяет реанимировать электрореологические свойства диоксида титана. Это свидетельствует об особой роли состояния поверхности частиц наполнителя в формировании электрореологического эффекта. Молекулы воды являются естественными модификаторами поверхности диоксида титана, получаемого гидролитическим золь-гель методом. При этом золь-гель метод дает прекрасные возможности формирования наночастиц диоксида титана, гидратная структура которых организована различным образом, что отражается на электрореологических характеристиках.

Влияние соотношения концентраций вода/алкоголята, типа алкоксидного заместителя в алкоголяте титана, pH среды на степень превращение алкоголята в диоксид титана было изучено в работе. Было показано, что, в зависимости от условий синтеза, эквивалентное содержание оксида в продукте гидролиза $Ti(OC_2H_5)_4$ может варь-

роваться от 70 до 96%. В работах [1,2] было показано, что изменяя условия гидролиза (кислотность среды, тип растворителя, ультразвуковые воздействия), можно изменять тип и соотношение полиморфных модификаций в составе продуктов гидролиза, а также степень кристалличности, размер кристаллитов и наночастиц получаемого диоксида титана. В работе [3] с помощью теории функционала плотности (DFT/B3LYP) были оптимизированы четыре модели структуры гидроксокомплексов титана для имитации мономеров, формирующих наночастицы при различных pH растворов. Оптимизированные структурные модели для различных pH растворов были следующими: $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (pH 2), $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (pH 4), $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ (pH 7) и $[\text{Ti}(\text{OH})_7]^{3-}$ (pH 9). Результаты моделирования свидетельствуют о том, что при различных значениях pH изменяется состав, структура, координационное число и зарядовое состояние мономерных гидроксокомплексов титана. Это во многом определяет фазовый состав, структуру, форму и размер образующихся наночастиц диоксида титана. Так, например, в работе [4] было предположено, что заряд поверхности наночастиц диоксида титана при различных pH может быть обусловлен процессами хемисорбции:



Таким образом, при золь-гель синтезе диоксида титана, влияние pH оказывается существенным фактором, определяющим структурные и зарядовые характеристики наночастиц.

Целью данной работы являлось изучение влияния pH водного раствора на физико-химические свойства наноразмерного диоксида титана, используемого как компонент электрореологической жидкости, получаемого золь-гель методом в водном растворе при соблюдении равными прочих условий, таких как состав среды, температура реакции, степень молекулярной сепарации при разбавлении реагентов, отношение вода/алкоголят.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты синтеза: изопропоксид титана (IV) 97% фирмы Aldrich, изопропиловый спирт марки «х.ч.», азотная кислота марки «х.ч.», уксусная кислота марки «х.ч.», аммиак марки «х.ч.», дистиллированная вода.

Синтез диоксида титана с различной степенью кристалличности проводили следующим образом. Изопропоксид титана массой 10 г смешивали со 100 мл изопропилового спирта с помощью магнитной мешалки в течение 3 ч при

комнатной температуре. Водные растворы с различными pH создавали добавками азотной кислоты для pH 2, уксусной кислоты для pH 4 и гидроксида аммония для раствора с pH 11. В данные водные растворы объемом 500 мл медленно приливали 110 мл смеси изопропилового спирта и изопропоксида титана и выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке (скорость перемешивания 700 об/мин) в течение 6 ч. Соотношение вода/ изопропилат титана во всех случаях составляло $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})=673$. Полученные в процессе синтеза золи были отделены центрифугированием, промыты водой и высушены в сушильном шкафу при температуре 110 °С.

Измерение физико-химических свойств полученных порошков.

Часть исследований была проведена в центре коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований»

Для изучения основных характеристик полученных по золь-гель синтезу порошков применяли методы термического анализа (DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH), рентгенофазовый анализ полученных порошков проводили на рентгеновском спектрометре ДРОН-2, анализ удельной поверхности и размера пор (NOVA Series 1200e). Методика электрореологических измерений была описана в работе [5].

Приготовление электрореологических суспензий.

Полученные порошки диоксида титана были использованы в качестве дисперсной фазы для приготовления суспензий, дисперсионной средой был выбран полидиметилсилоксан (ПМС-20). Жидкости готовились весовым методом, массовая доля дисперсной фазы составляла 45%. Необходимые количества твердой фазы и ПМС-20 вносились в агатовую ступку и тщательно растирались в течение 2 ч до получения однородной устойчивой суспензии. Измерение электрореологического отклика системы проводилось на свежеприготовленной суспензии.

Диэлектрические измерения диэлектрических параметров суспензий на основе полученных образцов.

Диэлектрические спектры суспензий измеряли в цилиндрической ячейке конденсаторного типа при $T=293\text{K}$ с помощью измерителя иммитанса E7-20 в соответствии с методикой, описанной в работе [6]. Точность измерений составляла 1%. Были проведены измерения диэлектрической проницаемости полидиметилсилоксана (ПМС-20) в диапазоне частот $1 \cdot 10^3 \div 5 \cdot 10^4$ Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены рентгенограммы образцов TiO_2 , синтезированных в растворах с различными значениями pH. Как следует из данных РФА, структура всех образцов представляет собой кристаллиты, которые в значительной степени аморфизированы, вероятно в результате присутствия значительного количества гидроксоформ. Как следует из данных, все образцы имеют рефлексы, соответствующие фазе анатаза, при этом РФА материалов, полученных при pH 2 и pH 7 содержит также рефлексы от фазы брукита. Наличие фазы брукита подтверждается присутствием

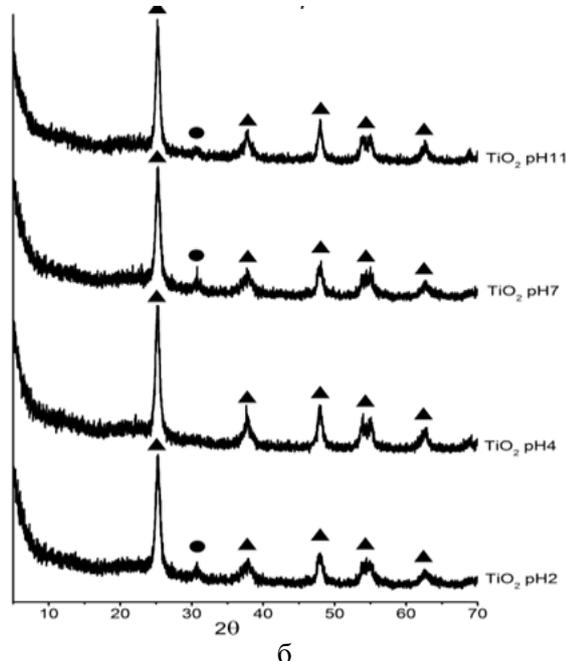
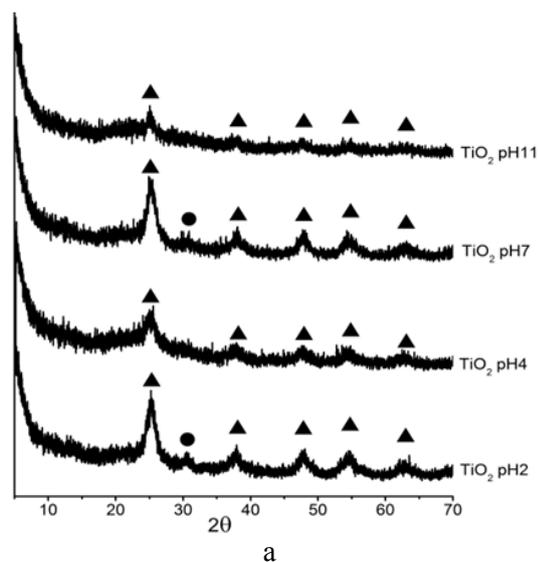


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов гидролиза изопропоксида титана в водных растворах с различным pH: а - необоженные образцы, б - обоженные при 500 °С образцы
Fig. 1. X-ray patterns of the hydrolysis products of titanium isopropoxide in aqueous solutions with different pH: а - no burned, б - burned (500 °С)

ем данного рефлекса и на рентгенограммах прокаленных образцов, что исключает присутствие титановой кислоты. После прокаливания при 500 °С, на воздухе степень кристалличности всех образцов увеличивается, при этом рефлекс от фазы брукита возникает и для образца, полученного при pH 11. Для образца, полученного при pH 4, после прокаливания РФА выявляет только структуру анатаза. Степень кристалличности полученных образцов различна и зависит от значения pH раствора, в котором проводился синтез. В табл. 1 представлены результаты расчета среднего размера кристаллитов по методу Дебая-Шеррера. Полученные результаты свидетельствуют о том, что различные значения pH определяют фазовый состав, структуру, кристалличность, размер образующихся кристаллитов и наночастиц диоксида титана.

Таблица 1

Расчет среднего размера кристаллитов по методу Дебая-Шеррера
Table 1. Calculation of the average crystallite size by Debye-Scherrer method

pH	Средний размер кристаллитов, анатаза, нм	
	Не обоженные образцы	Обоженные (500°С) образцы
2	6,05	13,01
4	5	13,09
7	6,55	12,52
11	10,04	13,91

Результаты количественной оценки термического анализа синтезированного материала приведены в табл.2.

Таблица 2

Результаты количественной оценки термического анализа синтезированного материала. Значения площади удельной поверхности и среднего размера диаметра пор

Table 2. Results of the quantitative evaluation of the thermal analysis of the synthesized material. The values of specific surface area and average pore diameter

pH	Физически связанная H_2O		Химически связанная H_2O		$S_{уд}$ (БЕТ), $\text{м}^2/\text{г}$	Ср. d пор, нм
	Убыль массы, %	$T, ^\circ\text{C}$	Убыль массы, %	$T, ^\circ\text{C}$		
2	10	80,5	2,4	177	125,1	4.1
4	1,8	102,7	4,6	167	152	4.6
7	6,1	84,1	10,5	125	315.4	3.2
11			29,8	101,3	340.4	4

По данным термогравиметрического анализа с помощью метода Gaussian было рассчитано количество физически и химически связанной воды (табл. 2). Из полученных значений видно, что

количество химически связанной воды увеличивается с ростом pH раствора, в котором проводился синтез. Разная температура удаления химически связанной воды говорит о том, что вода по-разному связана с поверхностью частиц диоксида титана, это говорит о различной структуре полученных материалов. Также в табл. 2 приведены значения площади удельной поверхности и среднего размера диаметра пор, рассчитанные по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Площадь удельной поверхности (табл. 2) увеличивается в зависимости от pH раствора, в котором проводился синтез.

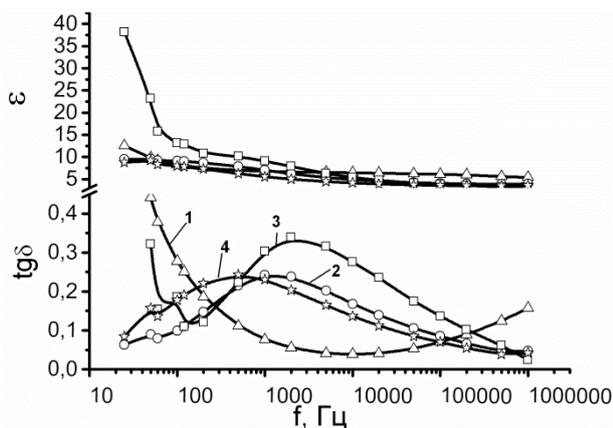


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты для 45 % суспензий синтезированных материалов (1-TiO₂ pH 2, 2-TiO₂ pH 4, 3-TiO₂ pH 7, 4-TiO₂ pH 11) в ПМС 20

Fig. 2. The dependence of the dielectric constant and dielectric loss tangent on the frequency for 45% suspensions of the synthesized materials (1-TiO₂ pH 2, 2-TiO₂ pH 4, 3-TiO₂ pH 7, 4-TiO₂ pH 11) in PMS 20

На рис. 2 приведены зависимости диэлектрической проницаемости и тангенсов углов диэлектрических потерь суспензий на основе синтезированных порошков от частоты электрического поля. Экстремальный характер зависимостей tgδ для суспензий всех полученных материалов в области частот 1÷50 кГц свидетельствует о том, что для суспензий порошков исследуемых материалов характерна дипольная релаксация, кроме образца, приготовленного в растворе при pH 2, т.к. в области исследуемых частот релаксационный пик не идентифицируется. Положение релаксационного максимума зависит от значения pH водного раствора во время синтеза. Смещение релаксационных максимумов суспензий на основе полученных материалов подобно смещению релаксационных максимумов замороженной воды, это говорит о том, что состояние воды в межчастичном пространстве схоже со структурой льда при различных температурах (рис. 3).

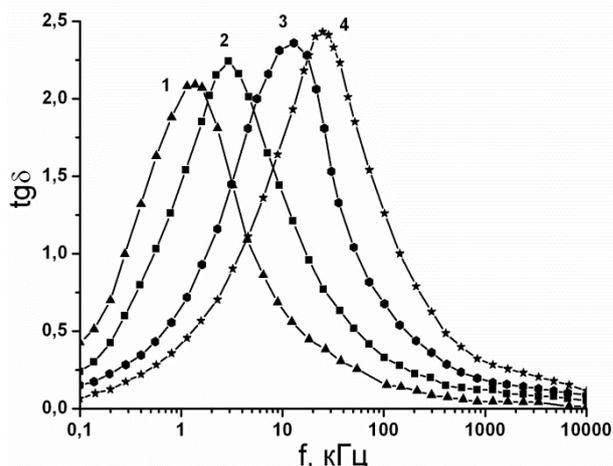


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты для замороженной воды (1 – -50 °С, 2 – -30 °С, 3 – -10 °С, 4 – -3 °С)
Fig. 3. The dependence of the dielectric constant and dielectric loss tangent on the frequency for frozen water (1 – -50 °С, 2 – -30 °С, 3 – -10 °С, 4 – -3 °С)

Положения релаксационных максимумов (рис. 2) коррелируют со значениями предела текучести ЭРЖ на основе синтезированных материалов в условиях наложения электрического поля, так системы с наиболее медленной релаксацией обладают наибольшими значениями предела текучести (рис. 4).

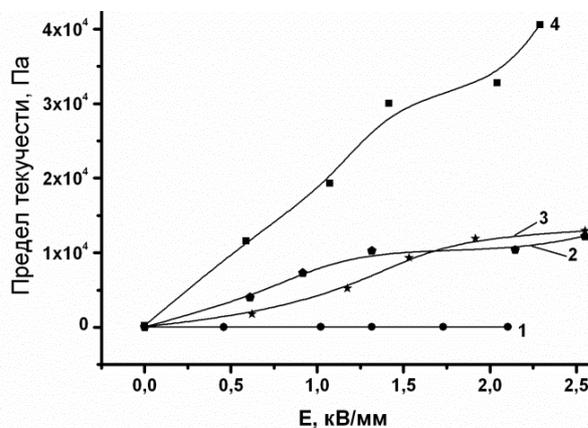


Рис. 4. Зависимости предела текучести ЭРЖ на основе полученных порошков (1-TiO₂ pH 2, 2-TiO₂ pH 4, 3-TiO₂ pH 7, 4-TiO₂ pH 11) от напряженности электрического поля

Fig. 4. The yield stress of ERF based on powders obtained (1-TiO₂ pH 2, 2-TiO₂ pH 4, 3-TiO₂ pH 7, 4-TiO₂ pH 11) vs the electric field strenght

ЛИТЕРАТУРА

1. Agafonov A.V., Vinogradov A.V. // J. Sol-Gel Science and Technology. 2009. V. 49. N 2. P. 180-185.
2. Tian, B.; Chen, F.; Zhang, J.; Anpo, M. // J. Colloid and Interface Science. 2006. 303. P. 142-148.
3. Weiwei Zhang, Shougang Chen, Shuaiqin Yu, Yansheng Yin // J. Crystal Growth. 2007. 308. P. 122-129.
4. Bachneman D., Henglein A., Spanchel L. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1984. 78. P. 151-163.

5. Краев А.С., Агафонов А.В., Нефедова Т.А., Давыдова О.И., Трусова Т.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 35-38;
Kraev A.S., Agafonov A.V., Nefedova T.A., Davydova O.I., Trusova T.A. // Isv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2007. V. 50. N 6. P. 35-38 (in Russian).
6. Эме Ф. Диэлектрические измерения. М.: Химия. 1967. 223 с.;
Еме Ф. Dielectric measurements. М.: Khimiya. 1967. 223 p. (in Russian).

УДК 546.824-36

М.А. Лучинина, А.В. Агафонов

СИНТЕЗ НАНОСТЕРЖНЕВЫХ СТРУКТУР ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА, И ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

(Ивановский государственный химико-технологический университет,
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: lychinina.m@gmail.com , ava@isc-ras.ru

Предложен метод получения наностержневых структур диоксида титана, модифицированных наночастицами золота и серебра, основанный на полиольном синтезе наностержней гликолята титана в присутствии поливинилпирролидона, прекурсоров наночастиц золота и серебра, а также осуществлен процесс восстановления наночастиц золота на поверхности наностержней гликолята титана. Проведено сопоставление фотокаталитической активности нанокмозитов диоксида титана стержнеобразного строения, и модифицированных наночастицами золота и серебра с немодифицированными наностержневыми структурами TiO_2 .

Ключевые слова: диоксид титана, гликолят титана, наностержни, поливинилпирролидон, наночастицы, золото, серебро, нанокмозит

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изотропные наночастицы диоксида титана представляют большой интерес для ученых, поскольку являются фотокаталитическими материалами большей эффективности в сравнении с анизотропными [1-3]. TiO_2 применяется в качестве фотокатализатора в системах водоснабжения и воздухоочистки. Диоксид титана сравнительно недорог, доступен и нетоксичен. Фотокаталитическая активность диоксида титана может быть ограничена из-за быстрой рекомбинации электронно-дырочных пар. Также недостатком диоксида титана является то, что поглощение света, т.е. фотохимическая активность TiO_2 , лежит в УФ-области спектра (ширина запрещенной зоны диоксида титана равна 3,2 эВ). Это ограничивает использование фотокатализатора в тех случаях, когда излучение в этой области мало. Поэтому актуальной задачей является улучшение фотокаталитических свойств диоксида титана.

Исследование фотокаталитической активности наностержней диоксида титана показало их

большую эффективность при фотодеструкции красителя метилового оранжевого по сравнению с порошком диоксида титана Nombicat [4]. Создание нанокмозитов на основе сопряжения частиц таких металлов, как Au, Pt и Ag с диоксидом титана приводит к сенсбилизации фотокатализатора к видимому свету и увеличивает «эффект разделения зарядов», т.е. наночастицы благородных металлов действуют как акцепторы электронов и могут эффективно подавлять электронно-дырочную рекомбинацию [6]. Спектральная область фотокаталитической активности наностержней диоксида титана может быть существенно увеличена до видимой области путем создания на их основе нанокмозитов с привитыми наночастицами золота, обладающими эффектом поверхностного плазмонного резонанса и дополнительно поляризующими фотовозбужденные состояния диоксида титана [5-8]. Разработка методов массового получения таких наногетероструктур, делающих их доступными для широкого применения в экологическом катализе и при получении водорода, является актуальной задачей.

Ранее нами был разработан подход для синтеза наностержней диоксида титана с использованием процесса самосборки гликолятов в одномерные структуры. В этой работе представлен следующий этап исследования, заключающийся в модификации наностержней диоксида титана наноразмерными частицами золота и серебра.

Целью данной работы являлась разработка нового подхода для синтеза наностержней диоксида титана, модифицированных наночастицами золота и серебра. Особенностью предлагаемого метода синтеза являлось сочетание процесса самоорганизации гликолятов титана в стержнеобразные структуры и полиольного восстановления ионов золота и серебра при получении нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наностержней диоксида титана проводили в нагревательном элементе для круглодонных колб, дающем равномерный нагрев по всему объему колбы. В качестве реакционной среды был использован раствор поливинилпирролидона в этиленгликоле, в котором ПВП выполнял функцию дополнительного темплата, что позволило управлять размерами наностержней. В данный раствор был добавлен тетраизобутилат титана при соотношении ЭГ/ПВП/ТИБТ 100:1:1, и систему нагревали до 170 °С. В горячий гомогенный раствор для получения нанокompозитов добавляли растворы HAuCl_4 или AgNO_3 . Препараты допандов смешивали с этиленгликолем в соотношении 3-5 мас.%, HAuCl_4 растворяли в 3 мл этиленгликоля до образования коллоидного раствора, а AgNO_3 растворяли в 3 мл этиленгликоля в темной комнате, и весь синтез также проводился в затемненной комнате. По нашей теории время добавления допанда должно было оказывать влияние на внедрение наночастиц добавки. Так, введение допанда до внесения в реакционную смесь тетраизобутилата титана предполагало внедрение наночастиц золота или серебра в структуру наностержней (синтез 1), а введение допанда после образования наностержней гликолята титана, являющегося предшественником наностержней диоксида титана, предполагало адсорбцию наночастиц золота или серебра на поверхности наностержней (синтез 2). Итогами обеих ветвей синтеза были стержневидные наночастицы с размещенными на их поверхности квантовыми точками золота или серебра, т.е. теория о различном внедрении наночастиц допандов не подтвердилась. Часть полученных порошков наностержней была отожжена при температуре 500 °С в течение 2 ч.

Для проведения физико-химического анализа полученных материалов в работе использовали оборудование Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований: анализатор размера частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano, автоматический анализатор удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200e, многофункциональный рентгеновский дифрактометр D8 Advance, а так же Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40 (ИОНХ РАН г. Москва).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во время полиольного синтеза происходило образование стержневидных частиц (рис.1) в процессе самосборки [9] гликолятов титана. В данном случае этиленгликоль играл роль и среды, и реагента, поэтому был взят в большом избытке. Согласно литературным данным [10-11], избыток этиленгликоля способствует самосборке однонаправленных наночастиц. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, обработанным по уравнению BET (табл.1), площадь поверхности образца наностержневого диоксида титана, не модифицированного золотом и серебром, равна 11,8 м²/г, у модифицированного серебром образца – 3,7 м²/г, а у модифицированных золотом образцов площадь поверхности значительно выше. При близких размерах наночастиц материалов, это различие может быть вызвано различным объемом пор в образцах. Действительно, по данным табл. 1 объем пор в материале изменяется пропорционально площади поверхности. Очевидно, что введение наночастиц золота в наностержни диоксида титана способствует развитию пористой системы, в то время как наночастицы серебра ее блокируют.

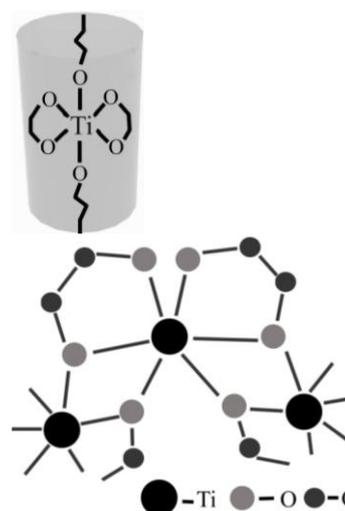


Рис. 1. Схематичная структура стержнеподобного гликолята титана

Fig. 1. Schematic structure of rod-like titanium glycolate

Таблица 1

Сравнительные данные по адсорбции/десорбции азота на полученных образцах
Table 1. Comparative data on the adsorption/desorption of nitrogen on the obtained samples

Образец	Площадь поверхности образца, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
наностержни TiO ₂ +Au (синтез 1)	31,3	5,4·10 ⁻²	6
наностержни TiO ₂ +Au (синтез 2)	22,8	3,6·10 ⁻²	6
наностержни TiO ₂ +Ag (синтез 2)	3,7	1,4·10 ⁻²	15
наностержни TiO ₂ с ПВП	11,8	2,9·10 ⁻²	4

Были измерены дзета-потенциалы в водных суспензиях наностержней диоксида титана, и образцов, модифицированных золотом и серебром. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Дзета потенциалы наностержней диоксида титана, допированных золотом или серебром и недопированных

Table 2. The zeta potentials of titanium dioxide nanorods doped with gold or silver and undoped

Образец	ζ-потенциал, мВ
наностержни TiO ₂ +Au (синтез 1)	35,35
наностержни TiO ₂ +Au (синтез 2)	19,59
наностержни TiO ₂ +Ag (синтез 2)	4,24
наностержни TiO ₂ синтез с ПВП	2,91

На снимках (рис. 2), полученных сканирующей электронной микроскопией, видно, что полученные наночастицы имеют стержневидную форму. На их поверхности привиты наночастицы золота и серебра. Форма частиц вытянутая, с нечеткими гранями, на поверхности стержнеподобных частиц адсорбированы наночастицы золота или серебра.

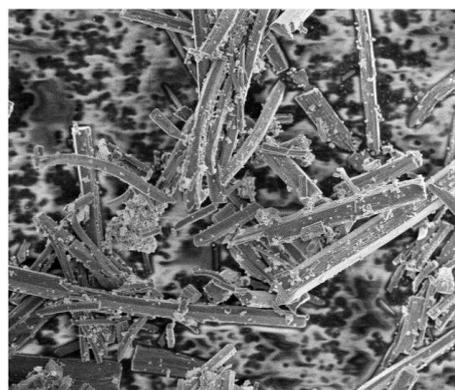
По данным электронной микроскопии: длина наностержней 20-15 мкм, толщина 0,5-1 мкм, размер наночастиц золота и серебра 80-100 нм.

По данным РФА (рис. 3) все образцы представляют собой фазу анатаза с незначительным включением брукита.

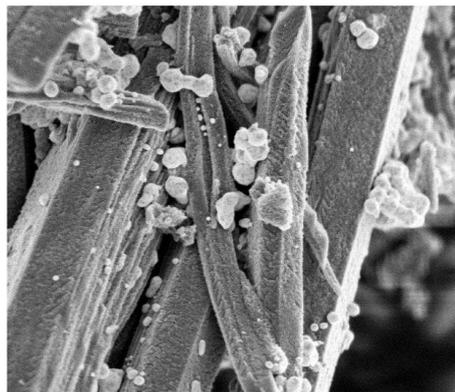
Используя уравнение Шеррера (1) и данные РФА, были рассчитаны размеры кристаллитов полученных наноструктур. По этим данным можно сказать, что время введения и тип допантов не влияет на размер кристаллитов:

$$\langle \text{размер} \rangle = K \cdot \lambda / (V \cdot \cos \theta), \quad (1)$$

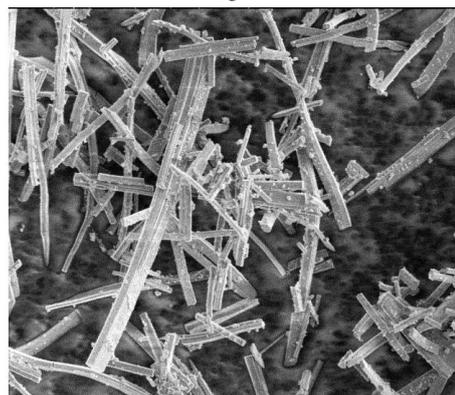
где λ – длина волны; θ – угол Брегга; K – константа Шеррера (обычно ~0,9); V – «интегральная ширина».



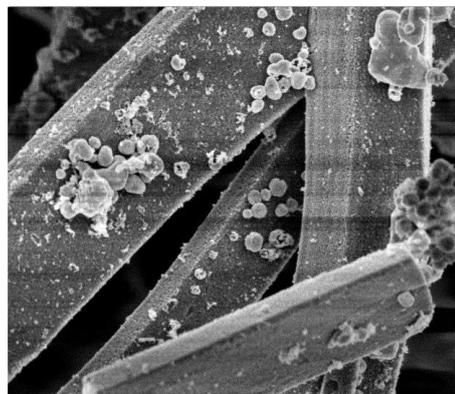
а



б



в



г

Рис. 2. а, б - SEM наностержней TiO₂+Au (введение до Ti), обжиг 500 °С, в, г - SEM наностержней TiO₂+Ag(введение после Ti) обжиг 500 °С

Fig. 2. а, б - SEM of TiO₂ + Au (introduction before Ti) nanorods annealed at 500 °С, в, г - SEM nanorods of TiO₂ + Ag (introduction after Ti) annealed at 500 °С

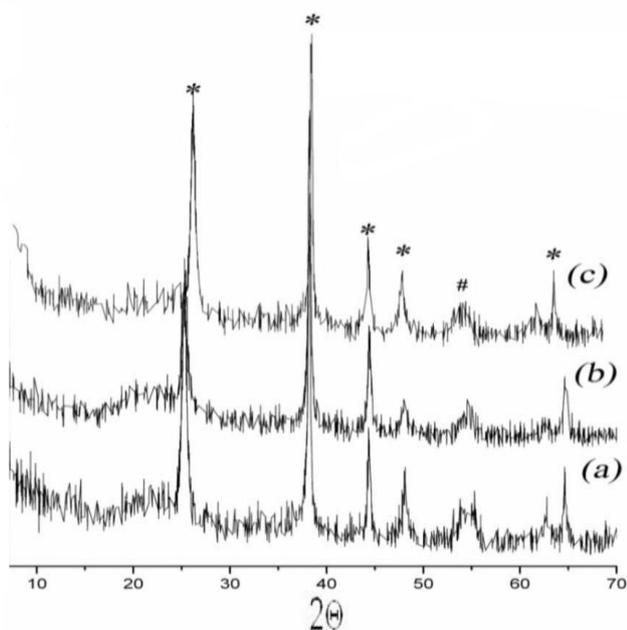


Рис. 3. РФА образцов, после термической обработки при 500 °С: а - наностержни TiO_2+Ag (синтез 2), б - наностержни TiO_2+Au (синтез 2), с - наностержни TiO_2+Au (синтез 1). Обозначения: * - фаза анатаза, # - фаза брукита
 Fig. 3. XRD of the samples after heat treatment at 500 °C: а - nanorods of $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (synthesis 2), б - nanorods of $\text{TiO}_2 + \text{Au}$ (synthesis 2), с - nanorods of $\text{TiO}_2 + \text{Au}$ (synthesis 1). Designation: * - anatase phase, # - brookite phase

Таблица 3

Размеры кристаллитов наноструктур диоксида титана, допированных золотом или серебром и недопированных

Table. 3. The crystallite sizes of nanostructures of dioxide titanium doped with gold or silver and undoped

Образец	Размер кристаллита
Наностержни TiO_2 с PVP+Au (синтез 1)	17 нм (анатаз), 33 нм (брукит)
Наностержни TiO_2 с PVP+Au (синтез 2)	17 нм (анатаз), 32 нм (брукит)
Наностержни TiO_2 с PVP+Ag (синтез 2)	17 нм (анатаз), 36 нм (брукит)
Наностержни TiO_2 синтез с ПВП	17 нм (анатаз)

Примечание: Образцы отожжены при 500 °С
 Note: samples were annealed at 500 °C

На рис. 4 приведены результаты исследования фотокаталитической активности образцов полученных материалов. В эксперименте 0,5 г порошка обожженного материала смешивалось со 1000 мл водного раствора 0,000006 М красителя метилового оранжевого. Затем раствор облучали УФ лампой с периодическим отбором проб и их спектрофотометрическим анализом. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм.

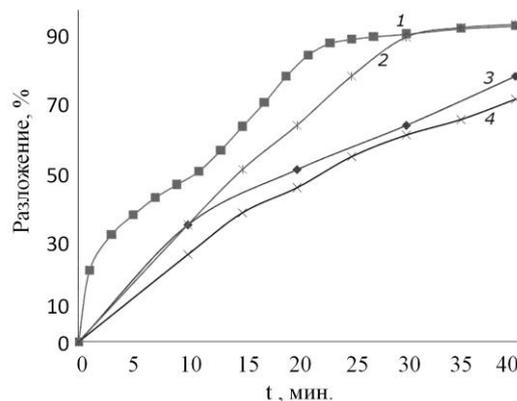


Рис. 4. Сравнительный график кинетических кривых фотокаталитического разложения метилового оранжевого под УФ-облучения с помощью фотокатализатора: наностержней диоксида титана, модифицированных наночастицами золота и серебра: 1- наностержни TiO_2+Au (синтез 1), 2- наностержни TiO_2+Au (синтез 2), 3- наностержни TiO_2+Ag (синтез 2), 4- наностержни TiO_2 (синтез 2)

Fig. 4. Comparative graph of kinetic curves of photocatalytic decomposition of methyl orange under UV irradiation using the photocatalyst: titanium dioxide nanorods modified with gold nanoparticles and silver: 1- nanorods of $\text{TiO}_2 + \text{Au}$ (synthesis 1), 2- nanorods of $\text{TiO}_2 + \text{Au}$ (synthesis 2) 3- nanorods of $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (synthesis 2), 4- nanorods of TiO_2 (synthesis 2)

Модифицированные наночастицами металлов наностержни диоксида титана представляют собой гетероструктуры, в которых на границе металл-полупроводник происходит разделение зарядов. При взаимодействии с квантами света в наночастицах золота и серебра происходит локальная модификация коллективных электронных возбуждений и возникает плазмонный резонанс, что должно приводить к дополнительному разделению зарядов и росту фотокаталитической активности [12]. Вместе с тем, как показал анализ полученных результатов, эффективность фотокатализатора, модифицированного наночастицами серебра, оказалась на уровне немодифицированных наностержней диоксида титана, или несколько хуже. При этом модификация наностержней TiO_2 наночастицами золота приводит к увеличению фотокаталитической активности материала по сравнению с немодифицированным образцом. По нашему мнению, наблюдаемое явление может быть связано с действием нескольких факторов. Во-первых, с влиянием площади поверхности на фотокаталитические свойства, поскольку процесс зависит от адсорбции молекул красителя на поверхности частиц катализатора. Здесь полученные зависимости фотокаталитической активности четко следуют за площадью поверхности фотокатализаторов. Во-вторых, заряд поверхности фотокатализатора. Заряд поверхности фотокатализатора характеризует заряд двойного электрического слоя и может косвенно быть связанным с концен-

трацией носителей заряда на поверхности частиц. В анализируемом случае заряд поверхности наностержней TiO₂, модифицированных нанокластерами золота, существенно выше, чем заряд поверхности наностержней, модифицированных наночастицами серебра и наностержней диоксида титана. По-видимому, совпадение действия этих факторов приводит к наблюдаемым эффектам в фотокатализе на наностержневых структурах диоксида титана.

ВЫВОДЫ

В работе предложен метод получения наностержневых структур диоксида титана, модифицированных наночастицами золота и серебра, основанный на полиольном синтезе наностержней гликолята титана в присутствии прекурсоров наночастиц золота и серебра, а также осуществлен процесс восстановления наночастиц золота на поверхности наностержней гликолята титана. Полученные образцы были исследованы методами электронной микроскопии, РФА, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, релеевского светорассеяния. Проведен анализ фотокаталитической активности полученных материалов, прокаленных при температуре 500 °С, в реакции фотодеструкции метилового оранжевого в водном растворе. Полученные результаты свидетельствуют о высокой фотокаталитической активности

наностержней диоксида титана, допированных наночастицами золота по сравнению с образцами, модифицированными наночастицами серебра и наностержнями диоксида титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yongkun L., Hongmei Y.** // Intern. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 13023-13030.
2. **Nagamatsu D., Nemoto T.** // Materials Transactions. 2011. V. 52. N 3. P. 280-284.
3. **Smith W., Maob S.** // Chem. Phys. Let. 2010. V. 485. P. 171-175.
4. **Лучинина М.А., Агафонов А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 87-89;
Luchinina M.A., Agafonov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 4. P. 87-89. (in Russian).
5. **Wager J.F.** // Thin Solid Films. 2008. V. 516. N 2. P. 1755-1764.
6. **Sa J., Fernandez-Garcia M., Anderson J.A.** // Catal. Commun. 2008. V. 9. N 10. P. 1991-1995.
7. **Tada H., Teranishi K., Inubushi Y.-I., Ito S.** // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3304-3309.
8. **Lin Y.-C., Lin C.-H.** // Environ. Progress. 2008. V. 27. N 4. P. 496-502.
9. **Fröschi T.** // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 5313-5360.
10. **Xuchuan Jiang, J.** // Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 695-703.
11. **Fievet F.** // MRS Bulletin. 1989. N 12. P. 29-34.
12. **Шевцова В.И., Гайдук П.И.** // Вестн. БГУ. 2012. Вып. 1. № 2. С. 15-18;
Shevtsova V.I., Gaiyduk P.I. // Vestnik BSU. 2012. V. 1. N 2. P. 15-18 (in Russian).

Д.В. Кадников, С.А. Смирнов, В.В. Рыбкин

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТОВ ТРАВЛЕНИЯ ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНА
НА ПАРАМЕТРЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ ВОЗДУХА**(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: dkadnikov@rocketmail.com

Целью данной работы является изучение влияния эффекта загрузки плазмохимического реактора на кинетику травления полиэтиленовой пленки (ПЭ) и параметров постоянного тока тлеющего разряда в воздухе. Скорость травления увеличивается с ростом тока разряда, линейной скорости потока газа и мало зависит от давления газа при неизменных прочих внешних параметрах.

Ключевые слова: плазма воздуха, эффект загрузки, скорость травления, неравновесная плазма, напряженность электрического поля

Свойства плазмы пониженного давления, граничащей с химически реагирующей поверхностью, зависят от количества обрабатываемого материала в реакторе. Учет такой зависимости необходим как для понимания механизмов плазмохимических реакций, так и для прогнозирования параметров работы промышленных реакторов. В таких реакторах плазма практически полностью ограничена обрабатываемым материалом. Потоки продуктов гетерогенных реакций в газовую фазу так велики, что нельзя не считаться с их влиянием на внутренние параметры плазмы.

Известно, что при плазмохимическом травлении и модификации полимерных материалов наблюдается уменьшение удельной скорости плазмохимической деструкции с увеличением количества полимера в реакторе, называемое эффектом загрузки. Для объяснения подобного эффекта обычно предполагают, что при постоянной скорости образования активных частиц их концентрация уменьшается из-за увеличения скорости их расходования с ростом обрабатываемой поверхности [1,2]. При этом упускается из внимания то обстоятельство, что появление в газовой фазе продуктов травления должно влиять на физические параметры плазмы и, как следствие, на скорости образования активных частиц. Насколько нам известно, данная проблема детально никем не исследовалась. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния продуктов плазмохимической деструкции пленки полиэтилена (ПЭ), на параметры тлеющего разряда в воздухе.

Образцы промышленных пленок полиэтилена высокого давления (ГОСТ 10354-82) толщиной 110 мкм размещали в виде нескольких цилиндров на термостатируемой стенке проточного, цилиндрического стеклянного реактора диаметром 3 см в области положительного столба. Темпера-

туру поверхности пленки измеряли остеклованной термопарой медь-константан. Длину общей образующей нескольких полимерных цилиндров изменяли в пределах от 1.5 до 13.5 см. При этом положение крайнего образца оставалось неизменным, а доля внутренней поверхности реактора, закрытая полимером, увеличивалась от 4.7 до 42%.

Эксперименты показали, что стационарная скорость убыли массы пленок полиэтилена и выделение продуктов плазмохимического травления в газовую фазу (CO_2 , CO , H_2O и H_2 [3]) устанавливается в течение 5 мин с начала обработки и остается неизменной до тех пор, пока не удалено, по крайней мере, 30-40% массы пленки. Затем процесс травления замедляется. Все дальнейшие данные приведены для стационарного участка травления.

Скорость травления увеличивается с ростом тока разряда, линейной скорости потока газа (вплоть до 80 см/с) и мало зависит от давления газа при неизменных прочих внешних параметрах. Пленка, расположенная на входе плазмообразующего газа в реактор, имеет большую скорость травления, а образцы, расположенные ниже по течению потока газа, травятся медленнее на 5-15%. Усредненная по всем образцам скорость травления пленки ПЭ падает с ростом степени загрузки (отношение общей площади пленки к площади реактора в зоне горения разряда L) в несколько раз (рис. 1). По температурной зависимости скорости убыли массы полиэтилена, определена эффективная энергия активации процесса плазмохимического травления ПЭ, которая составила 40 ± 3 кДж/моль.

Энергия активации не зависит от степени загрузки реактора полиэтиленом.

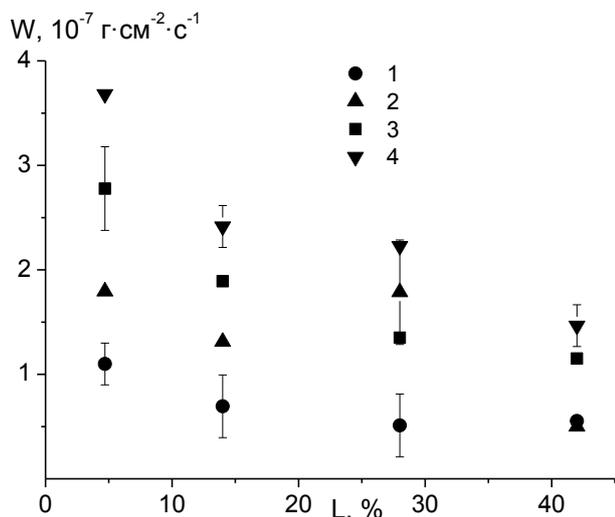


Рис. 1. Зависимость скорости травления ПЭ от степени загрузки реактора. Давление 100 Па. Ток разряда 20 (1), 50 (2), 80 (3), 110 мА (4). Температура плёнки 310±5 К
 Fig. 1. The dependence of PE etching rate on the degree of reactor loading. The pressure is 100 Pa. The discharge currents - 20 (1), 50 (2), 80 (3), 110 мА (4). The film temperature is 310±5 К

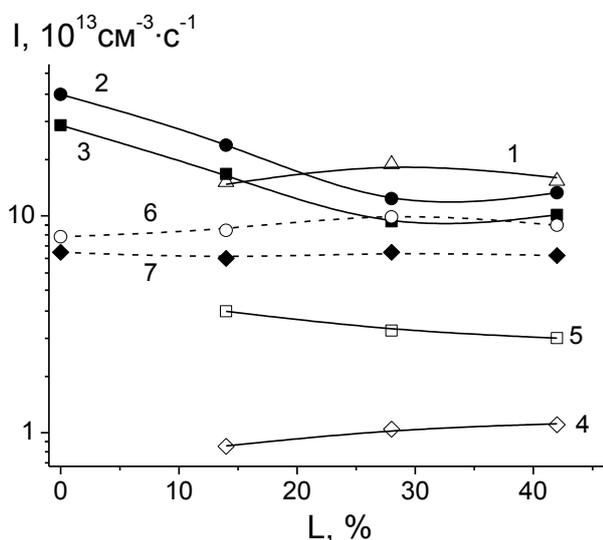


Рис. 2. Зависимость интенсивностей излучения линий Н_α (1), Н_β (4), О (3p³P→3s³S) (2) и О (3p⁵P→3s⁵S) (3) полосы СО (B¹Σ⁺, V=0 → A¹Σ, V=2) (5), полос N₂(C³Π_u, V'→B³Π_g, V'') переходы V'=0→V''=3 (6) и V'=4→V''=7 (7), от степени загрузки реактора (%). Давление 100 Па. Ток разряда 80 мА. Температура плёнки 310±5 К
 Fig. 2. The dependence of line emission intensities of Н_α (1), Н_β (4), О (3p³P→3s³S) (2) and О (3p⁵P→3s⁵S) (3), СО (B¹Σ⁺, V=0 → A¹Σ, V=2) band (5), N₂(C³Π_u, V'→B³Π_g, V'') bands for the V'=0→V''=3 (6) and V'=4→V''=7 (7) transitions on the degree of reactor loading (%). The discharge current -80 mA, the pressure is 100 Pa. The film temperature - 310±5 К

Активными частицами плазмы воздуха, вызывающими окисление поверхности полимеров и разрушение кислородсодержащих групп, приводящих к образованию основных газообразных продуктов СО₂, Н₂О, Н₂ и СО, являются: атомы кислорода О(³P), метастабильные молекулы N₂(A³Σ), O₂(a¹Δg), O₂(b¹Σ_g⁺), колебательно возбуж-

денные молекулы (КВМ) и кванты УФ-излучения [4-6].

Интенсивности излучения линий атомарного кислорода (λ=844,63 и 777,19 нм) уменьшается в 3 раза с увеличением площади обрабатываемого полимерного материала (рис.2). Это объясняется как расходом атомарного кислорода в реакциях с полимером, так и влиянием газообразных продуктов плазмоокислительной деструкции полимера на электрофизические параметры плазмы а, следовательно, на скорость образования данного активного компонента плазмы [7]. Интенсивность излучения линий атомарного водорода (λ=486,13 и 656,28 нм) увеличивается на 10% (рис. 2), в то время как интенсивность излучения полос СО в пределах погрешности измерения практически не изменяется (рис. 2). Так же незначительно изменяются интенсивности излучения полос второй положительной системы молекулярного азота. Рост степени загрузки реактора полимером приводит к изменениям колебательных и вращательных температур N₂(C³Π_u) представленных на рис. 3 (методика определения изложена в [8]).

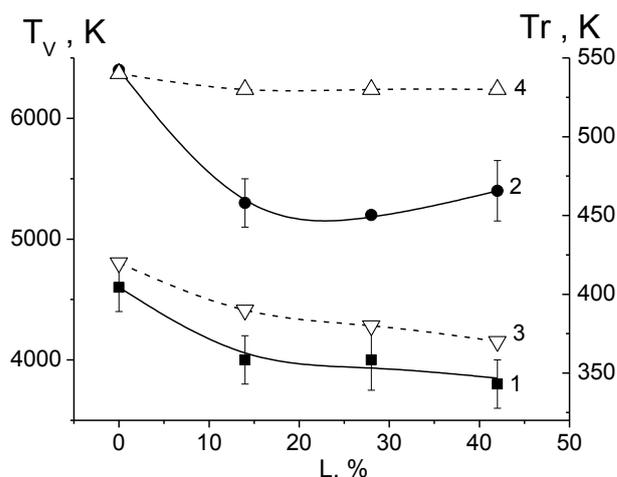


Рис. 3. Эффективная колебательная температура N₂(C³Π_u) при токах разряда 20 (1), 110 (2) мА. Вращательная температура N₂(C³Π_u) при токах разряда 20 (3), 110 (4) мА. Давление 100 Па. Ток разряда 80 мА
 Fig. 3. The effective vibrational temperature of N₂(C³Π_u) at discharge currents of 20 (1), 110 (2) mA. The rotational temperature of N₂(C³Π_u) at discharge currents of 20 (3), 110 (4) mA. The pressure is 100 Pa, the discharge current - 80 mA

Экспериментально была измерена величина напряженности продольного электрического поля в плазме воздуха методом компенсации зондового тока в цепи двух электростатических зондов. Согласно полученным экспериментальным данным, поле незначительно уменьшается при малом токе разряда, но растет при более высоком токе с ростом площади ПЭ.

На рис. 4 показана приведенная напряженность электрического поля в разряде кислорода. Приведенное поле резко уменьшается на 15-20% при появлении пленки полиэтилена в реакторе и незначительно увеличивается в дальнейшем с ростом площади полимера.

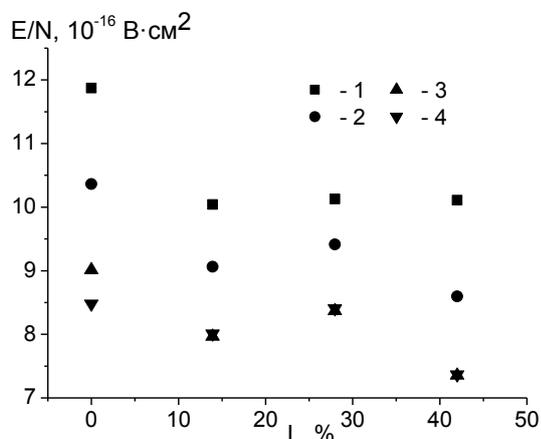


Рис. 4. Приведенная напряженность электрического поля в плазме воздуха при токе разряда 20 (1), 50 (2), 80 (3) и 110 мА (4). Давление газа 100 Па

Fig. 4. The reduced electric field strength for air plasma at the discharge currents of 20 (1), 50 (2), 80 (3) and 110 mA (4). The gas pressure is 100 Pa

На рис. 5 показан экспериментально измеренный поток положительных ионов на стенку реактора. Чисто качественно данные зависимости могут объяснить изменение напряженности поля за счет изменения частот гибели положительно заряженных частиц, без анализа изменения скоростей ионизации электронным ударом основных компонентов газовой фазы с ростом количества полимерной пленки в реакторе.

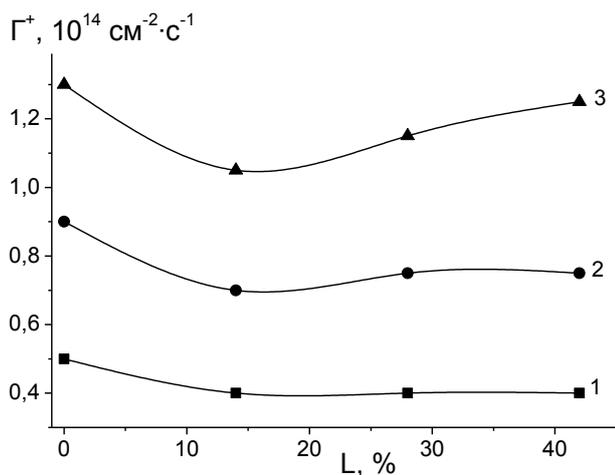


Рис. 5. Поток положительных ионов на стенку реактора в плазме воздуха, реагирующей с пленкой ПЭ. Ток разряда 20 (1), 50 (2) и 80 мА (3). Давление газа 100 Па

Fig. 4. The positive ions flux on the reactor wall for air plasma reacting with PE film. The discharge currents are 20 (1), 50 (2) and 80 mA (3). The gas pressure is 100 Pa

Результаты масс-спектрометрических исследований показали, что основными продуктами плазмо-окислительной деструкции полиэтилена в плазме воздуха являются CO_2 , CO , H_2O и H_2 . Рост площади, контактирующей с плазмой пленки, в основном вызывает уменьшения удельных скоростей выделения продуктов в газовую фазу без изменения их соотношения друг с другом. Необходимо отметить, что молярные доли продуктов плазмолиза полиэтилена в газовой фазе несмотря на это увеличиваются и достигают в сумме 12%.

Экспериментальные данные по кинетическим закономерностям травления полимера и параметрам неравновесной плазмы при различной площади пленки полиэтилена не противоречат данным работы [9] для плазмы кислорода, реагирующей с пленки полиимида. Для уточнения причин изменения скоростей травления ПЭ и потоков химически активных частиц на поверхность полимера разрабатывается математическую модель для процессов, протекающих в объеме разряда с учетом продуктов плазмолиза полиэтилена.

Таким образом, было экспериментально исследовано влияние эффекта загрузки пленкой полиэтилена тлеющего разряда в воздухе. Газообразные продукты травления полимера оказывают влияние на электрофизические параметры разряда, кинетические закономерности плазмохимического травления, и это необходимо учитывать при дальнейших исследованиях и разработке новых технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lamontagne B., Wrobel A.M., Jelbert G., Wertheimer M.R. // J. Phys. D: Appl. Phys., 1987. V. 20. N 7. P. 844.
2. Economau D., Audit E.S., Barno G. // Solid State Technology. 1991. V. 34. N 4. P. 107.
3. Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 3. С. 231 – 233; Kuvaldina E.V., Shutov D.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A. // High Energy Chemistry. 2004. V. 38. N 3. P. 200-202.
4. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 3. С. 357–364; Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. // High Temperature. 2002. V. 40. N 3. P. 323-330.
5. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 2. С. 189 – 193; Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V. // High Temperature. 2002. V. 40. N 2. P. 161-165.
6. Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 149-152; Rybkin V.V., Titov V.A., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A. // High Energy Chemistry. 1997. V. 31. N 2. P. 128-131.
7. Смирнов С.А., Титов В.А., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 12-20;

- Smirnov S.A., Titov V.A., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2012. V. 55. N 4. P. 12-20 (in Russian).
8. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.N., Choi H.-S. // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. N 6. P. 543-555.
9. Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 1. С. 60-62; Maksimov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V. // High Energy Chemistry. 1995. V. 29. N 1. P. 56.

УДК 547.547.561

Э.М. Мовсум-заде*, Г.А. Хабибуллина*, А.С. Беляева**, А.А. Никитина**

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КУБОВОГО ОСТАТКА ПРОИЗВОДСТВА 2,6-ДИТРЕТБУТИЛ-4-МЕТИЛБУТИЛФЕНОЛА

(*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
**Башкирский государственный аграрный университет)
e-mail: oosripr1@rambler.ru

Методами квантово-химического моделирования, высокоэффективной флэш-хроматографии, ЯМР-спектроскопии проведены комплексные исследования компонентного состава кубового остатка производства 2,6-дитретбутил-4-метилбутилфенола. Показано, что наиболее вероятный механизм реакции включает разрыв связи C-N в четвертичной аммониевой соли основания Манниха и приводит к синтезу 2,6-дитретбутил-4-метил-бутилфенола и 4,4'-этиленбис(2,6-дитретбутилфенола), являющегося основным стабильным побочным соединением.

Ключевые слова: 2,6-дитретбутил-4-метил-бутилфенол, кубовый остаток, 4,4'-этиленбис(2,6-дитретбутилфенол), квантово-химические расчеты

Важнейшим эксплуатационным свойством масел, определяющим продолжительность их работы, является стабильность против окисления. В качестве антиокислительной присадки к минеральным маслам широко применяют 2,6-дитретбутил-4-метилбутилфенол (ионол), производство которого сопровождается образованием побочных продуктов, концентрирующихся в кубовых остатках и не нашедших широкого применения в качестве вторичных ресурсов.

Технологическая схема производства 2,6-дитретбутил-4-метилбутилфенола, введенная в действие в 1969 г. на Стерлитамакском опытно-промышленном заводе, включает несколько стадий: 1) алкилирование фенола изобутиленом с получением 2,6-дитретбутилфенола, 2) аминоалкилирование 2,6-дитретбутилфенола с последующим восстановлением основания Манниха. После ректификации ионола образуются кубовые остатки II в количестве 30-40 кг/т готового продукта. Состав их ранее не изучался, но предполагается, что они являются смесью различных бисфенолов [1].

Несмотря на широкий спектр предлагаемых методов утилизации отходов производства ионола, образующиеся кубовые остатки I и II не нашли квалифицированного применения и подвергаются термическому обезвреживанию. С целью вовлечения их в производственный процесс нами проведены экспериментальные и расчетные работы по идентификации индивидуальных компонентов кубового остатка II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проводились в программе Orca v.2.9 [2]. Расчеты геометрических и энергетических параметров интермедиатов и продуктов реакций проводились на основе теории функционала плотности (DFT) в приближении обменно-корреляционного функционала PBE [3]. В качестве базисного набора использовался набор SVP [4], эквивалентный широко применяемому набору 6-31G*. На этапе выбора метода исследования проведена серия расчетов с использованием метода учета электронной корреляции по теории возмущений

Меллера-Плессе 2-го порядка (MP2) [5] и гибридного функционала DFT B3LYP [6] в сочетании с базисными наборами 6-31G(d,p) [7] и cc-pVDZ [8]. Для всех расчетов применялось неэмпирическое приближение PBE96/SVP [3,4]. Расчеты проводились для газовой фазы.

Разделение на индивидуальные компоненты осуществляли посредством высокоэффективной флэш-хроматографии (ВЭФХ) по стандартной методике [8,9]. Диаметр колонки – 3,5 см, высота – 35 см, давление – 0,5-1,0 атм., адсорбент (силикагель SiO₂: удельная поверхность – 500 м²/г, объем пор V_p = 0,8 мл/г, размер частиц 5-40 мкм). Фракции объединяли на основе результатов тонкослойной хроматографии (пластины производства Чехии «Silufol UV 254»), с дальнейшим анализом методом ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии на спектрометре «Bruker AVANCE-III AV-500» в CDCl₃, (внутренний стандарт ТМС). Двумерные корреляционные ЯМР спектры (COSY, HSQC, HMBC) сняты с

применением стандартных импульсных последовательностей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из анализа экспериментальных и литературных данных, был составлен набор из модельных фенольных соединений, рассматриваемых в качестве возможных компонентов смеси. Объекты исследования представлены на рис. 1: 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (ВНТ, ионол, 1), 4,4'-этиленбис(2,6-дитретбутилфенол) (2), 4,4'-метиленбис(2,6-дитретбутилфенол) (Бисалкофен БМ, 3), 3,3',5,5'-тетратретбутил-1,1'-диметил-1,1'-би(циклогекса-2,5-диен-1-ил)-4,4'-дион (4), 2,6-дитретбутил-4-[(диметиламино)метил]фенол (5), 2,6-дитретбутил-4-[(диметиламино)этил]фенол (6), 4,4'-этиленбис(2,6-дитретбутилфенол) (7), 4,4'-этан-1,2-дилиденбис(2,6-дитретбутилциклогекса-2,5-диен-1-он) (8).

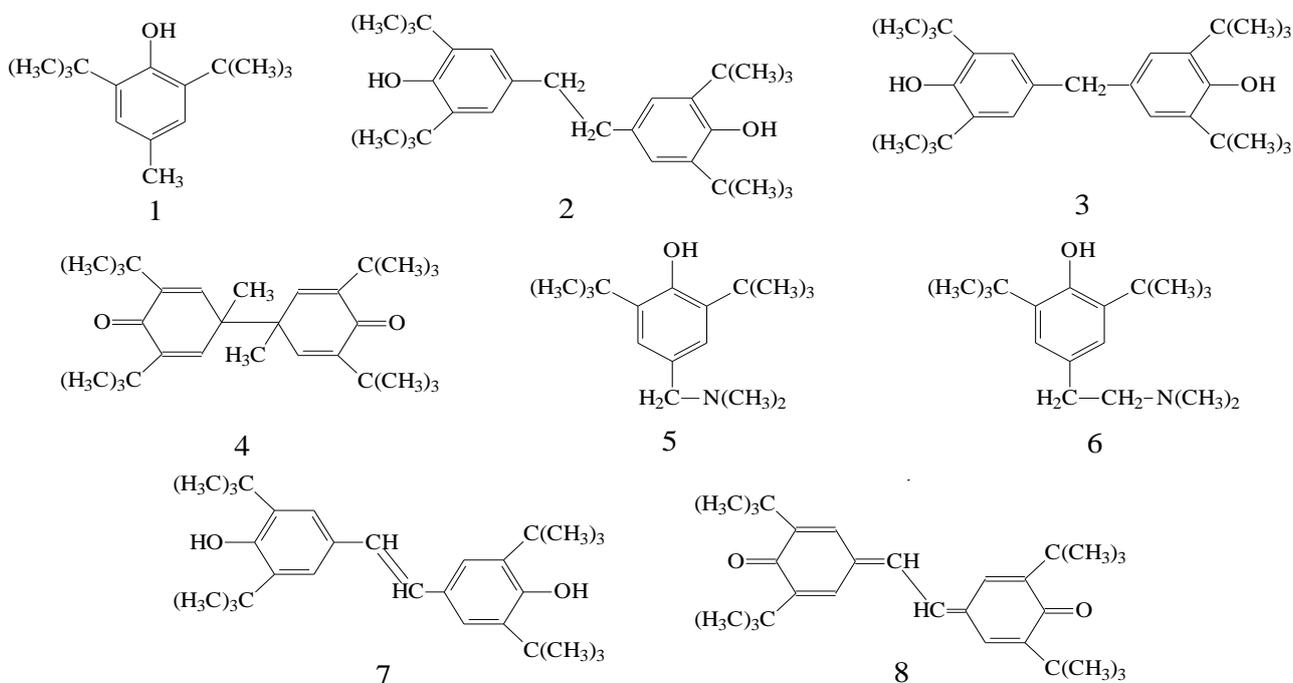


Рис. 1. Модельные соединения
Fig. 1. Model compounds

Для расчетов стандартных энтальпий образования соединений 1-8 был использован метод изодесмических реакций. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Данные согласуются с известными закономерностями в области термодимии органических соединений [10]. Из табл. 1 видно, что наименьшими значениями энтальпии образования, и, вероятно, наибольшей устойчивостью, обладают соединения 2 и 3 (энтальпии образования равны -546.0 и -536.8 кДж/моль соответственно). Димер

ионола 7, схожий по строению с соединением 2, но отличающийся от последнего наличием двойной связи между фенольными группами, имеет высокую энтальпию образования (-475,1 кДж/моль). Энтальпия образования стилибенхинона 8, который содержит ненасыщенные связи между бензольными кольцами, выше энтальпии образования стилибенхинона 4 с насыщенными связями ($\Delta_f H^\circ_{298}(8) = -356.8$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}(4) = -398.2$ кДж/моль).

Среди изученных соединений наибольшими величинами энтальпии образования обладают

2,6-дитретбутил-4-(диметиламиноалкил) фенолы 5, 6. Сравнение энтальпий образования соединений 5 и 6, где молекула вещества 6 содержит на одну метиленовую группу больше, показывает, что соединение 5 стабильнее. 2,6-N,N-диметил-3,5-дитретбутил-4-гидроксибензиламин (5), в реакциях, приводящих к соединениям 1-4, 6-8, рассматривается в качестве исходного интермедиата (табл. 2). Энтальпия образования ионола, составляет 295,7 кДж/моль, что на 23.1 кДж/моль ниже энтальпии образования соединения 5. Таким образом, наиболее стабильными соединениями являются димеры ионола 2.

Таблица 1

Расчетные значения стандартных энтальпий образования фенолов 2-8 (кДж/моль)
Table 1. Calculated values of standard enthalpies of formation of phenols 2-8 (kJ/mol)

Соединение	Изодеомическая реакция	$\Delta_f H^\circ_{298}$
2	$2(r) + 34CH_4(g) \rightarrow 25CH_3-CH_3(g) + 6CH_2=CH_2(g) + 2CH_3OH(g)$	-546.0
3	$3(r) + 33CH_4(g) \rightarrow 24CH_3-CH_3(g) + 6CH_2=CH_2(g) + 2CH_3OH(g)$	-536.8
4	$4(r) + 34CH_4(g) \rightarrow 27CH_3-CH_3(g) + 4CH_2=CH_2(g) + 2CH_2=O(g)$	-398.2
5	$5(r) + 17CH_4(g) + 2NH_3 \rightarrow 12CH_3-CH_3(g) + 3CH_2=CH_2(g) + 3CH_3NH_2(g) + CH_3OH(g)$	-270.3
6	$6(r) + 18CH_4(g) + 2NH_3 \rightarrow 13CH_3-CH_3(g) + 3CH_2=CH_2(g) + 3CH_3NH_2(g) + CH_3OH(g)$	-257.7
7	$7(r) + 34CH_4(g) \rightarrow 24CH_3-CH_3(g) + 7CH_2=CH_2(g) + 2CH_3OH(g)$	-468.9
8	$8(r) + 34CH_4(g) \rightarrow 25CH_3-CH_3(g) + 6CH_2=CH_2(g) + 2CH_2=O(g)$	-356.8

Образование ионола включает стадию разрыва связи CH_2-N основания Манниха 5. Литературные данные свидетельствуют, что гидрогенолиз оснований Манниха протекает через его аммониевые соли [11,12]. Таким образом, в качестве модельной реакции использовался процесс гетеролитического разрыва связи в четвертичной аммониевой соли основания Манниха 13 (реакция 3, табл. 2). Также возможно протекание радикальных процессов [13,14]. Так, соединения 2-4, 6-8 могут являться продуктами рекомбинации радикальных интермедиатов 16-19. В этом случае можно предложить два возможных механизма для их образования. Разрыв связи C-N, согласно реакции 4, приводит к формированию димеров ионола 2, 7 и стильбенхинонов 4, 8. Для образования со-

единений 3 и 6 необходимы радикалы, образующиеся в результате разрывов связей согласно обоим реакциям 4 и 5. Таким образом, все рассматриваемые соединения образуются в результате разрывов связей C-N или C-C соединения 5 или его производного [13].

Таблица 2

Стандартные свободные энергии Гиббса и стандартные свободные энергии активации (кДж/моль) ключевых стадий реакций образования побочных продуктов процесса синтеза ионола

Table 2. The values of standard Gibbs free energy and the standard free energy of activation (kJ/mol) of key steps of the formation reactions of side products of the ionol synthesis process

№ реакции	Реакция	ΔG	ΔG^\ddagger
3		105.2	140.4
4		223.2	
5		337.2	

Важность реакций 3-5 заключается в том, что они рассматриваются как лимитирующие стадии реакций образования изучаемых фенольных

соединений: сущность всех последующих превращений интермедиатов заключается в образовании углеродной связи – энергия активации для таких процессов, как правило, не очень высока. [15].

Расчетные значения свободных энергий активации реакций гомолитического разрыва связей 4 и 5 равны 223.2 и 337.2 кДж/моль соответственно (табл. 2). Таким образом, величина свободной энергии активации разрыва связи по механизму 4 на 114 кДж/моль ниже свободной энергии активации разрыва связи по механизму 5, что су-

Таблица 3
Стандартные энтальпии и стандартные свободные энергии Гиббса (кДж/моль) суммарных реакций образования фенольных соединений 1-4, 6-7
Table 3. The values of standard enthalpy and standard Gibbs free energy (kJ/mol) of the total reactions of formation of 1-4, 6-7 phenolic compounds

№ реакции	Реакция	ΔH	ΔG
6		-28.0	-41.5
7		-19.1	-5.3
8		-19.4	-16.8

9		84.3	88.6
10		-10.7	-28.0
11		69.4	77.0
12		189.4	130.0

щественно. В то же время, сравнение гетеролитического разрыва связи 3 с гомолитическими реакциями 4 и 5 с кинетической точки зрения показывает большую выгодность гетеролитического процесса.

Для изучения возможности образования соединений 1-4, 6-7 при синтезе ионола через гидрогенолиз соединения 5 были рассчитаны термодинамические параметры этих процессов (табл. 3).

Самые низкие значения термодинамических параметров соответствуют реакциям 1 и 6, то есть реакциям образования монофенолов. Также, относительно низкими значениями свободных энергий Гиббса характеризуются реакции рекомбинации промежуточных радикалов, приводящие к образованию димеров ионола (реакции 7 и 8).

Наиболее выгодной реакцией, с термодинамической точки зрения, является образование ионола (реакция 6) – целевого продукта синтеза. Свободная энергия Гиббса этой реакции равна -41.5 кДж/моль. Кроме нее, экзотермическими являются реакции 7, 8, и 10. Расчетная энергия Гиббса реакции 7 равна -5,3 кДж/моль, что свидетельствует о выгоде протекания реакции с термодинамической точки зрения.

Полученное значение свободной энергии Гиббса равно -16 кДж/моль, что подтверждает возможность образования соединения 2.

Реакциям образования соединений – продуктов дегидрирования димера ионола 2 (соединения 4,7-8, реакции 9, 11, 12), соответствуют положительные значения свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ_{298}(9,11,12)=77-130$ кДж/моль). Эти реакции, с термодинамической точки зрения, невыгодны и самопроизвольно протекать не могут. Таким образом, в условиях синтеза ионола через основание Манниха, стильбенхиноны не образуются.

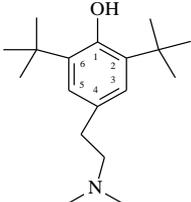
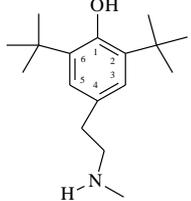
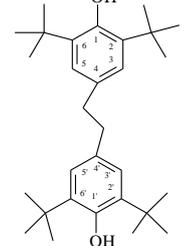
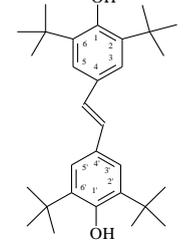
Азотсодержащие радикалы 17 и 19 являются промежуточными продуктами реакций 7-12. Мы предположили, что они могут взаимодействовать между собой с образованием тетраметилгидразина, однако полученное значение свободной энергии Гиббса в 84.4 кДж/моль показало невозможность этой реакции.

Таким образом, наиболее термодинамически выгодным процессом, протекающим во время каталитического гидрогенолиза фенола 5, является синтез ионола. Образование димеров ионола 2, 3 и 4-(диметиламиноалкил) фенола 6 также возможно, но, учитывая значения свободных энергий активации, образование фенолов 3 и 4 маловероятно. Реакции 8, 10, 11, протекающие с дегидрированием образующихся интермедиатов, эндотермические.

Показано, что наиболее вероятный механизм реакции включает разрыв связи C-N в четвертичной аммониевой соли основания Манниха и приводит к синтезу ионола. При реализации гомолитического разрыва связи C-N с образованием свободных радикалов наиболее вероятным побочным продуктом синтеза является 4,4'-этиленбис(2,6-дитретбутилфенол).

Таблица 4

Идентифицированные компоненты смолы
Table 4. Identified components of vat residue

№ п/п	Название соединения, формула	Rf	ЯМР спектры
1	2,6-дитретбутил-4-диметиламино-этилфенол 	0,21*	ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.43 с (18H, t-Bu), 2.31 с (6H, N-Me), 2.50 дд (2H, J=9.3, J=7.0, ArCH ₂), 2.69 дд (2H, J=9.3, J=7.0, N-CH ₂), 5.06 с (1H, OH), 7.0 с (2H, Ar-H ₃ , Ar-H ₅). ЯМР ^{13}C (δ м.д.): 30.31 (t-Bu), 34.27 (t-Bu), 34.47 (Ar-CH ₂), 45.52 (N-Me), 62.08 (N-CH ₂), 125.13 (Ar-C ₃ , Ar-C ₅), 130.79 (Ar-C ₄), 135.76 (Ar-C ₂ , Ar-C ₆), 151.99 (Ar-C ₁).
2	2,6-дитретбутил-4-метиламино-этилфенол 	0,36*	ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.48 с (18H, t-Bu), 2.48 с (3H, N-CH ₃), 2.75 дд (2H, J=9.3, J=7.0, Ar-CH ₂), 2.85 дд (2H, J=9.3, J=7.0, N-CH ₂), 5.18 с (1H, OH), 7.05 с (2H, Ar-H ₃ , Ar-H ₅). ЯМР ^{13}C (δ м.д.): 30.38 (t-Bu), 34.35 (t-Bu), 36.22 (Ar-CH ₂), 36.48 (N-CH ₃), 53.74 (N-CH ₂), 125.21 (Ar-C ₃ , Ar-C ₅), 130.59 (Ar-C ₄), 136.09 (Ar-C ₂ , Ar-C ₆), 152.17 (Ar-C ₁).
3	4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенол) 	0,33**	ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.51 с (36H, t-Bu), 2.93 с (4H, Ar-CH ₂), 5.12 с (2H, OH), 7.08 с (4H, Ar-H ₃ , Ar-H ₅ , Ar-H _{3'} , Ar-H _{5'}). ЯМР ^{13}C (δ м.д.): 30.31 (t-Bu), 34.38 (t-Bu), 38.18 (Ar-CH ₂), 125.01 (Ar-C ₃ , Ar-C ₅ , Ar-C _{3'} , Ar-C _{5'}), 132.83 (Ar-C ₄ , Ar-C _{4'}), 135.72 (Ar-C ₂ , Ar-C ₆ , Ar-C _{2'} , Ar-C _{6'}), 151.90 (Ar-C ₁ , Ar-C _{1'}).
4	4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенол) 	0,48**	ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.51 с (36H, t-Bu), 6.92 с (2H, Ar=CH), 5.13 с (2H, OH), 7.16 с (4H, Ar-H ₃ , Ar-H ₅ , Ar-H _{3'} , Ar-H _{5'}). ЯМР ^{13}C (δ м.д.): 30.35 (t-Bu), 34.39 (t-Bu), 125.06 (Ar-C ₃ , Ar-C ₅ , Ar-C _{3'} , Ar-C _{5'}), 129.46 (Ar-C ₄ , Ar-C _{4'}), 133.75 (Ar=CH ₂), 135.63 (Ar-C ₂ , Ar-C ₆ , Ar-C _{2'} , Ar-C _{6'}), 151.94 (Ar-C ₁ , Ar-C _{1'}).

Примечание: *ТСХ: гексан +диэтиламин = 100:1 (об.);

**ТСХ: гексан +метанол = 20:1 (об.)

Note: “TSKh; hexahe-diethylamine=100:1 (volume), “”TSKh; hexahe-diethylamine=20:1 (volume)

Рассчитанные значения свободных энергий Гиббса и свободных энергий активации реакций, протекающих в условиях промышленного синтеза ионола, показали, что с термодинамической точки зрения процессы дегидрирования образующихся интермедиатов невыгодны. С кинетической точки зрения наименее выгодными являются превращения, включающие разрыв связи Ar-CH₂.

Изучение энтальпий образования показало, что присутствие насыщенных заместителей в фенольных соединениях снижает величину энтальпии образования; наиболее стабильным изученным соединением является 4,4'-этиленбис(2,6-дитретбутилфенол).

Для подтверждения квантово-химических расчетов было проведено разделение смеси кубового остатка II на индивидуальные компоненты посредством высокоэффективной флэш-хроматографии (ВЭФХ).

Строение всех выделенных индивидуальных соединений установлены ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии (табл. 4).

ВЫВОДЫ

Показано, что наиболее вероятный механизм реакции восстановления основания Манниха включает разрыв связи C-N в четвертичной аммониевой соли и приводит к синтезу ионола, 4,4'-этиленбис(2,6-дитретбутилфенол) –превалирующего побочного продукта. Данные квантово-химического моделирования полностью согласуются с данными ЯМР - исследований по идентификации индивидуальных компонентов кубового остатка производства ионола.

На основании полученных данных нами предложен способ выделения 4,4'-этиленбис(2,6-дитретбутилфенол) [16,17] являющийся перспективным продуктом малотоннажной химии, обладающий высокими стабилизирующими свойствами.

Кафедра информатики и информационных технологий

ЛИТЕРАТУРА

1. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза. / Под ред. Черкашина М.И. М.: Химия. 1989. 240 с.
Waste and by-products of petrochemical plants - the raw material for organic synthesis. Ed. Cherkashina M.I. M.: Khimiya. 1989. 240 p. (in Russian).
2. Neese F., Becker U., Ganyushin D., Hansen A., Liakos D.G., Kollmar C., Kossmann S., Petrenko T., Reimann C., Riplinger C., Sivalingam K., Valeev E., Wezislav B., Wennmohs F. // ORCA. University of Bonn. Bonn. 2009.
3. Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3886.
4. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571-2577.
5. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 503-506.
6. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
7. Rassolov V., Pople J.A., Ratner M., Redfern P.C., Curtiss L.A. // J. Comp. Chem. 2001. V. 22. P. 976-984.
8. Васильева Л.Л., Пивницкий К.К. Высокоэффективная флэш-хроматография. М. 1986. 31 с. / Рук. депонир. в ВИНТИ 2.09.1986. № 6390 – В86.
Vasil'eva L.L., Pivnickiy K.K. High-effective flash chromatography. M. 1986. 31 p. / Ruk. deponir. v VINITI 2.09.1986. № 6390 – В86. (in Russian).
9. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений / Под ред. О.Ф. Гинзбурга. М.: Высш. шк. 1989. 318 с.;
Laboratory works on organic chemistry. Synthesis and identification of organic compounds. Ed. O.F. Ginzburg. M.: Vyssh. shkola. 1989. 318 p. (in Russian).
10. Dean J.A. Lange's handbook of chemistry. New York: McGraw-Hill Professional. 1998. P. 1291.
11. Tramontini M., Angiolini L. // New Directions in Organic and Biological Chemistry. CRC Press. Boca Raton. 1994.
12. Bartok M., Molnar A. Heterogeneous catalytic hydrogenation. In: Patai S (ed) Supplement A3: The chemistry of double-bonded functional groups. Wiley. New York. 1997. P. 843.
13. Kwiatek J., Seyler J.K. // Homogeneous catalysis. 1974. V. 70. P. 207-232.
14. Arends I.W.C.E., Ophorst W.R., Louw R., Mulder P. // Carbon. 1996. V. 34. P. 581-588.
15. Zhong G., Chan B., Radom L. // Org Lett. 2009. V. 11. P. 749-751.
16. Хабибуллина Г.Х., Беляева А.С., Мовсум-заде Э.М. Патент РФ № 2544998. 2013;
Khabibullina G.Kh., Belyaeva A.S., Movsum-zade E.M. RF Patent № 2544998. 2013. (in Russian).
17. Хабибуллина Г.Х., Беляева А.С., Мовсум-заде Э.М. // Ж. Прикл. химии. 2014. Т. 87. № 11. С. 1642;
Khabibullina G.Kh., Belyaeva A.S., Movsum-zade E.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2014. V. 87. N 11. P. 1642. (in Russian).

Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова, О.И. Одинцова, А.А. Прохорова

АДСОРБЦИЯ ГЛЮКОПОНОВ, СИНТАНОЛОВ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДНЫЙ РАСТВОР – ВОЗДУХ

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

Изучена адсорбция на границе раздела фаз раствор – воздух ряда производных оксипропан-2-ола жирных спиртов (синтанолов) и алкилгликозидов (глюкопона) и их бинарных смесей различного состава. С использованием псевдофазовой модели мицеллообразования Д. Рубина и М. Дж. Розена определены параметры взаимодействия и состав адсорбционных слоев. Установлены составы бинарных смесей, обладающие наибольшей склонностью к мицеллообразованию. Показана их эффективность в составе технических моющих композиций при промывке хлопчатобумажной ткани.

Ключевые слова: адсорбция, поверхностно-активные вещества, глюкопон, синтанол, поверхностная активность, поверхностное натяжение

Исследование адсорбционных свойств новых производных оксипропан-2-ола жирных спиртов и алкилгликозидов, относящихся к экологически безопасным неионогенным ПАВ, представляет как теоретический, так и практический интерес. В ряде работ [1-3] отмечено, что большую роль в регулировании свойств дисперсных систем и поверхностей играют смеси ПАВ различного состава. Это связано с тем, что в водных растворах между достаточно крупными молекулами могут возникать различного рода специфические взаимодействия, которые, в свою очередь, оказывают влияние на энергетику поверхностного адсорбционного слоя.

Цель настоящей работы заключалась в выявлении закономерностей и получении количественных параметров адсорбции бинарных смесей указанных ПАВ на границе раздела раствор – воздух.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали поверхностно-активные вещества, синтезированные в лаборатории ООО «ТОС» г. Долгопрудный (синтанол 45-7, синтанол 45-8) и «зеленые» алкилгликозиды импортного производства (фирма «COGNIS»), полученные ацелированием кукурузного сиропа глюкозы (глюкопон 215, глюкопон 225 и глюкопон 650) (табл. 1). Растворы готовились на дистиллированной воде. Поверхностное натяжение водных растворов различной концентрации измеряли методом максимального давления газовых пузырьков (метод Ребиндера) при температуре 22 °С.

Эффективность действия ряда смесей ПАВ исследовали путем проведения промывки хлопчатобумажной бязи артикула 262, напечатанной активными красителями. Для этого образцы белой

ткани в течение 5 мин промывали в растворах, содержащих определенное количество активного красителя и моющую композицию, в состав которой входили смесь ПАВ, трилон А, мочевины и акремона АМК-10. Степень загрязнения белого фона ткани определяли по коэффициенту отражения (K/S), полученного на регистрирующем спектрофотометре СФ-10 по известной методике [4].

Таблица 1

Используемые поверхностно-активные вещества
Table 1. Used surfactants

Наименование ПАВ	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль
синтанол 45-7	$C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_m$, где $n=10-13$, $m=7$	480
синтанол 45-8	$C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_m$, где $n=10-13$, $m=8$	524
глюкопон 215	$C_9H_{19}O(C_6H_{11}O_5)$	304
глюкопон 225	$C_{10}H_{21}O(C_6H_{11}O_5)$	320
глюкопон 650	$C_{12}H_{25}O(C_6H_{11}O_5)$	348

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы поверхностного натяжения для индивидуальных ПАВ приведены на рис. 1 в координатах $\Delta\sigma - C$, а в табл. 2 показаны адсорбционные параметры: емкость мономолекулярного слоя (a_m), адсорбционный коэффициент b и поверхностная активность G .

Для расчета адсорбционных параметров графические зависимости рис.1 аппроксимировали уравнением Шишковского в виде:

$$\Delta\sigma = a_m RT \ln(1 + bC), \quad (1)$$

где $\Delta\sigma$ – разность величин поверхностных натяжений растворов ПАВ с концентрацией C и поверхностного натяжения дистиллированной воды при температуре опыта.

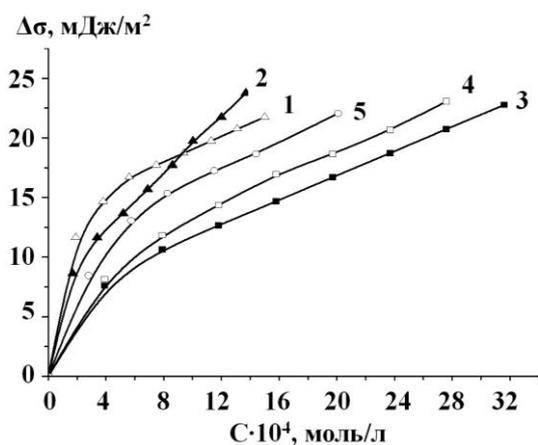


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов индивидуальных ПАВ. 1- синтанол 45-7; 2 – синтанол 45-8; 3 – глюкопон 215; 4 – глюкопон 225; 5 – глюкопон 650
 Fig. 1. Isotherms of the surface tension of surfactants aqueous solutions. 1 - ukanil 45-7; 2 - ukanil 45-8; 3 - glucopon 215; 4 - glucopon 225; 5 - glucopon 650

Процедура расчета параметров аппроксимации реализована с помощью пакета прикладных программ Origin. Значения коэффициентов корреляции R^2 и хи-квадрата Пирсона χ^2 для каждой зависимости представлены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные значения адсорбционных параметров ПАВ
 Table 2. Calculated values of the adsorption parameters of surfactants

ПАВ	$a_m \cdot 10^6$, моль/м ²	$b \cdot 10^4$, л/моль	G, мДж·м/моль	R^2	χ^2
синтанол 45-7	$2,3 \pm 0,7$	$4,8 \pm 0,6$	85 ± 38	0,9987	$6,26 \cdot 10^{-8}$
синтанол 45-8	$4,1 \pm 0,5$	$6,2 \pm 1,8$	62 ± 26	0,9862	$8,49 \cdot 10^{-7}$
глюкопон 215	$4,5 \pm 0,6$	$4,6 \pm 1,3$	50 ± 21	0,98746	$7,2 \cdot 10^{-7}$
глюкопон 225	$4,3 \pm 0,4$	$6,0 \pm 1,1$	63 ± 18	0,99475	$3,4 \cdot 10^{-7}$
глюкопон 650	$3,7 \pm 0,5$	$8,9 \pm 2,5$	80 ± 31	0,99236	$4,9 \cdot 10^{-7}$

Поверхностная активность G вычислялась как значение производной функции (1) при концентрации $C = 0$.

Данные табл. 2 показывают, что значения G для изученных ПАВ в пределах погрешностей совпадают между собой.

На основании экспериментальных данных по зависимостям поверхностного натяжения водных растворов бинарных смесей ПАВ от общей концентрации (рис. 2, 3, 4) нами проведен расчет составов смешанных адсорбционных слоев и параметров взаимодействия молекул ПАВ – β^σ . Для этого использовали уравнения, полученные на основе псевдофазовой модели мицеллообразования Рубина и Розена [5], предполагая, что термо-

динамические закономерности адсорбции ПАВ из растворов их бинарных смесей на границе раздела фаз раствор – воздух аналогичны таковым при образовании смешанных мицелл.

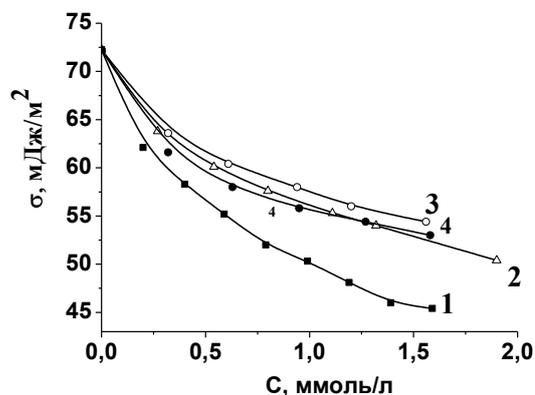


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов смесей синтанол 45-7 с глюкопоном 215. Массовое отношение синтанол: глюкопон 1 – 3:1; 2- 1:1; 3- 4:1; 4- 9:1
 Fig.2. Isotherms of the surface tension of aqueous solutions of glucopon and ukanil. The mass ratio of ukanil 45-7 : glucopon 215 1 – 3:1; 2- 1:1; 3- 4:1; 4- 9:1

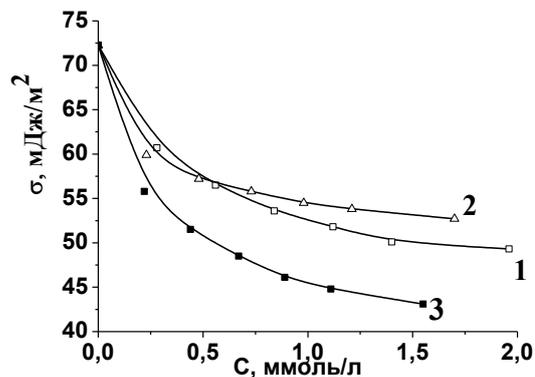


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов смесей синтанол 45-7 с глюкопоном 225. Массовое отношение синтанол: глюкопон 1 – 1:1; 2- 3:1; 3- 9:1
 Fig. 3. Isotherms of the surface tension of aqueous solutions of glucopon and ukanil. The mass ratio of ukanil 45-7 : glucopon 225 1 – 1:1; 2- 3:1; 3- 9:1

Для расчета состава адсорбционного слоя использовали следующее уравнение:

$$\frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1} = \frac{x_1 - x_1^0}{x_2 - x_2^0} \quad (2)$$

где x_1 – мольная доля (м.д.) синтанол в бинарном адсорбционном слое; σ – поверхностное натяжение раствора ПАВ с концентрацией, равной c_{12} ; α – мольная доля синтанол в смеси синтанол – глюкопон; c_1 и c_2 – молярные концентрации синтанол и глюкопона соответственно. Последние, а также общая концентрация раствора c_{12} выбирались по изотермам поверхностного натяжения для индивидуальных ПАВ и водного раствора их смесей при заданном значении поверхностного натяжения.

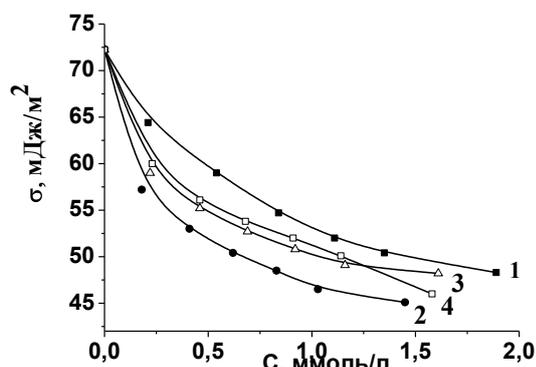


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов смесей синтанола 45-8 с глюкопоном 225 (1-3) и синтанола 45-7 с глюкопоном 650 (4). Массовое отношение синтанола: глюкопон 1 – 1:1; 2- 3:1; 3- 9:1; 4 – 3:1

Fig. 4. Isotherms of the surface tension of aqueous solutions of glucopon and ukanil. The mass ratio of ukanil 45-8 : glukopon 225 1 – 1:1; 2- 3:1; 3- 9:1. The mass ratio of ukanil 45-7 : glukopon 650 4 – 3:1

Параметры взаимодействия молекул ПАВ – β^σ вычисляли по уравнению:

$$\frac{\sigma}{c} = \beta^\sigma + \frac{\sigma_0}{c} \quad (3)$$

Расчет числовых значений x_1 проводили с помощью программы «Mathcad 14», используя процедуру нахождения корневой нелинейного уравнения.

Расчитанные величины x_1 и β^σ для различных растворов ПАВ и значений поверхностного натяжения приведены в табл. 3

Из представленных в табл. 3 результатов следует, что при концентрациях синтанола в исходной смеси синтанол – глюкопон $\alpha=0,37-0,4$ м.д. поверхностный адсорбционный слой, как правило, богаче глюкопоном по сравнению с исходной смесью. При концентрациях $\alpha=0,66$ м.д. и выше, напротив, содержание синтанола в поверхностном слое больше, чем в исходной смеси.

Сравнение значений параметров взаимодействия для различных смесей и концентраций показывает, что при небольших концентрациях синтанола в исходной смеси наблюдается слабое отталкивание между молекулами ПАВ в поверхностном слое (положительные значения параметра β^σ). При увеличении концентрации синтанола начинают преобладать силы притяжения (отрицательные значения параметра β^σ). Исключение составляет смесь синтанол 45-7 – глюкопон 215. По-видимому, наибольшей склонностью к образованию смешанных мицелл будут обладать смеси, состоящие из синтанола 45-8 и глюкопона 225 с содержанием синтанола в исходной смеси $\alpha=0,65$

м.д., а также синтанола 45-7 и глюкопона 225, имеющие наиболее отрицательные значения параметров взаимодействия.

На основании проведенных исследований были составлены лабораторные образцы новых экологически мягких моющих препаратов, включающие синтанол 45-7, синтанол 45-8 и глюкопон 225. Важным фактором, характеризующим качество промывки напечатанной ткани, является чистота белого фона, которая, согласно полученным данным (табл.4), оптимальна для образцов, обработанных препаратом на основе смеси синтанол 45-8 – глюкопон 225.

Таблица 3

Параметры взаимодействия и состав смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор-воздух

Table 3. The interaction parameters and the composition of mixed adsorption layers on the liquid-gas interfaces

Смесь	Состав раствора, м.д. синтанола	Параметры адсорбционного слоя	σ , мДж/м ²				
			55	58	60	62	65
1	2	3	4	5	6	7	8
синтанол (45-7) – глюкопон 215	$\alpha=0,39$	β^σ	1,46		1,32		0,91
		x_1	0,16		0,26		0,28
	$\alpha=0,66$	β^σ	-0,25		0,13		0,07
		x_1	0,76		0,77		0,76
	$\alpha=0,72$	β^σ	1,08		1,26		0,73
		x_1	0,54		0,60		0,64
$\alpha=0,85$	β^σ	0,65		0,73		0,62	
	x_1	0,80		0,85		0,84	
синтанол (45-8) – глюкопон 215	$\alpha=0,37$	β^σ		1,89		1,5	
		x_1		0,09		0,13	
	$\alpha=0,63$	β^σ		-0,1		-0,34	
		x_1		0,68		0,73	
	$\alpha=0,84$	β^σ		-0,7		-0,7	
		x_1		0,92		0,92	
синтанол (45-7) – глюкопон 225	$\alpha=0,40$	β^σ	0,13				0,61
		x_1	0,38				0,33
	$\alpha=0,66$	β^σ	0,46				0,06
		x_1	0,57				0,71
	$\alpha=0,86$	β^σ	-0,95				-0,33
		x_1	0,94				0,92
синтанол (45-8) – глюкопон 225	$\alpha=0,38$	β^σ	0,5				1,19
		x_1	0,26				0,15
	$\alpha=0,65$	β^σ	-1,19				-0,95
		x_1	0,84				0,81
	$\alpha=0,85$	β^σ	-0,51				-0,40
		x_1	0,89				0,89
синтанол (45-8) – глюкопон 650	$\alpha=0,69$	β^σ	-0,2				
		x_1	0,73				

Таким образом, можно констатировать, что смеси ПАВ на основе синтанолов и глюкопо-

нов, имеющие наиболее отрицательные значения параметров взаимодействия β^σ , являются эффективными компонентами технических моющих средств, что в совокупности с их экологической безопасностью позволяет рекомендовать их для практического использования.

Таблица 4

Оценка моющих свойств поверхностно-активных веществ, концентрация моющего средства в промывной ванне 2 г/л

Table 4. Evaluation of the washing properties of surfactants, washing agent concentration in a washing bath is 2 g/l

Смесь	Состав раствора, м.д. синтанола	Интенсивность закрашивания белого фона K/S, %
синтanol (45-7) – глюкопон 225	$\alpha = 0,86$	2,66
синтanol (45-8) – глюкопон 225	$\alpha = 0,65$	2,36
сульфосид 61	промышленная смесь ПАВ – производных оксиэтилированных алкилфенолов	4,36

ВЫВОДЫ

Получены экспериментальные данные по адсорбции неионогенных ПАВ – синтанолов и глюкопонов и их бинарных смесей различного состава на границе раздела фаз раствор – воздух.

Рассчитаны адсорбционные параметры индивидуальных ПАВ и их смесей различного состава.

Расчет составов смешанных адсорбционных слоев и параметров взаимодействия молекул ПАВ, выполненный на основе уравнений псевдофазовой модели Рубина-Розена, позволил выявить оптимальные составы смесей ПАВ, имеющих наибольшую склонность к мицеллообразованию. Показана их эффективность действия в составе моющих композиций.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов при Ивановском государственном химико-технологическом университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Соболева О.А., Кривобоква М.В.** // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. № 5. С. 344-349;
Soboleva O.A., Krivobokova M.V. // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2004. V. 45. N 5. P. 344-349 (in Russian).
2. **Плетнев М.Ю.** // Успехи коллоидной химии: сб. стат. Л.: Химия. 1991. С. 60-82;
Pletnev M.Yu. // The success of colloid chemistry: a collection of articles. L.: Khimiya. 1991. P. 60-82 (in Russian).
3. **Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д.** // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2226-2233;
Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D., Summ B.D. // Izv. AN. Ser. Khim. 2003. N 11. P. 2226-2233 (in Russian).
4. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. / Под ред. Г.Е.Кричевского. М.: РосЗИТЛП. 1994. С. 312-313;
Laboratory works on chemical technology of fibrous materials. Ed. by G. E. Krichevsky. M.: RosZITLP. 1994. P. 312-313 (in Russian).
5. **Rosen M.J.** Surfactants and interfacial phenomena. 3-rd ed. Published by John Wiley & Sons, Inc. Hoboken. New Jersey. 2004. P. 167-168.

Кафедры физической и коллоидной химии,
кафедра химической технологии волокнистых материалов

УДК 541.124/128

И.М. Борисов, С.Т. Рашидова, Р.С. Лукша

ВОДОПОГЛОЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СОПОЛИМЕРА ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И АКРИЛАМИДА

(Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы)
e-mail: luksha90@mail.ru

Синтезирован новый гидрогель – сополимер диаллилдиметиламмоний хлорида и акриламида. Показано, что высокая эффективность поглощения воды достигается при проведении синтеза гидрогеля при мольном соотношении сомономеров 3:1 или 5:1, высокой скорости инициирования и образовании частиц размером 107 микрон или 198 микрон.

Ключевые слова: гидрогель, диаллилдиметиламмоний хлорид, акриламид, размеры макромолекул, набухаемость

Современные гидрогели – это перспективные продукты, способные поглощать значительное количество воды. Водопоглощающая способность гидрогелей используется при осушке сильно обводненных нефтей [1,2], для удержания влаги в почвах в весенний период [3,4]. Они используются также для производства губчатых материалов, в качестве носителей лекарственных препаратов с пролонгированным действием, для производства предметов санитарно-гигиенического назначения [5,6].

Абсорбционные свойства гидрогелей зависят, прежде всего, от надмолекулярной структуры, состоящей из нанопор [7]. Актуальной остается проблема управляемого синтеза гидрогелей с заданной наноструктурой, обеспечивающей высокую эффективность поглощения воды, и выявление факторов, которые влияют на процесс формирования наноструктуры синтеза. В настоящей работе рассматривается также еще один фактор, влияющий на процесс водопоглощения – это размер макромолекул нового гидрогеля – сополимера диаллилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) и акриламида (АА).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения водопоглощающего и нерастворимого в воде гидрогеля, радикальную сополимеризацию ДАДМАХ и АА проводили в температурном интервале 30÷100 °С и переменной скорости инициирования за счет распада пересуль-

фата аммония (ПСА). Скорость инициирования принимали равной скорости распада ПСА $v_i = v_{\text{расп}} = 2ek_{\text{расп}}[\text{ПСА}]$, предполагая вероятность выхода радикалов в объем $\epsilon = 0,5$. Константы скорости распада ПСА определяли экспериментально: при $[\text{ПСА}]_0 = 0,013$ моль·л⁻¹ $k_{\text{расп}} = 7,3 \cdot 10^{-8}$ с⁻¹ (30 °С) и $k_{\text{расп}} = 7,7 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ (100 °С); при $[\text{ПСА}]_0 = 0,13$ моль·л⁻¹ $k_{\text{расп}} = 7,9 \cdot 10^{-9}$ с⁻¹ (30 °С) и $k_{\text{расп}} = 7,3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ (100 °С). Концентрацию ПСА измеряли йодометрически.

Образцы гидрогелей с различной набухаемостью (Н, г воды/ г геля) получали при варьировании мольного соотношения исходных сомономеров и скорости инициирования.

Для определения размеров частиц гидрогеля применяли дифракционный анализатор размеров частиц SALD-7101 фирмы SHIMADZU (Япония), принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны $\lambda = 375$ нм. Диапазон измерений размеров частиц составляет от 0,01 до 300 мкм. В ходе анализа навеска исследуемого образца геля помещалась в ванну смесителя с дисперсионной жидкостью (дистиллированная вода) и в течение 30 мин диспергировалась при помощи ультразвуковой установки с целью разделения агрегатов на отдельные частицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование нанопор гидрогеля – это многофакторный процесс, зависящий от природы мономера или соотношения концентраций ис-

Продолжение таблицы

№ образца геля	[ДАДМАХ]/[АА], моль/моль	Размер частиц, мкм	Доля частиц, %	Набухаемость, г H ₂ O/г геля
6	5.21	198.63	1	71
		131.51	10	
		107.01	87	
		87.07	1	
		57.65	1	
[ПСА] ₀ = 1,3 · 10 ⁻¹ моль/л; v _i = (0.0001 ÷ 9.5) 10 ⁻⁵ моль/(л·с)				
7	0.10	198.63	1	16
		161.62	1	
		131.51	2	
		107.01	3	
		87.07	3	
		70.85	7	
		57.65	83	
8	0.52	198.63	1	71
		161.62	2	
		131.51	10	
		107.01	87	
9	1.04	198.63	1	67
		161.62	2	
		131.51	7	
		107.01	90	
10	2.78	198.63	1	1000
		161.62	4	
		131.51	10	
		107.01	85	
11	3.12	198.63	3	340
		161.62	7	
		131.51	90	
12	5.21	198.63	92	1070
		161.62	6	
		131.51	2	
13	6.25	198.63	1	600
		161.62	2	
		131.51	7	
		107.01	90	

Как видно из данных таблицы, эффективно поглощают воду сополимеры, полученные при мольном соотношении [ДАДМАХ]:[АА] равном 2.78 или 5.21.

Можно предположить, что при радикальной сополимеризации ДАДМАХ и АА, очевидно, формируется объемная сетчатая структура. Требуемые нанопоры образуются из трех молекул ДАДМАХ и одной молекулы АА (рис. 1) или пяти молекул ДАДМАХ и одной молекулы АА (рис. 2) в следующих элементарных звеньях сополимеров

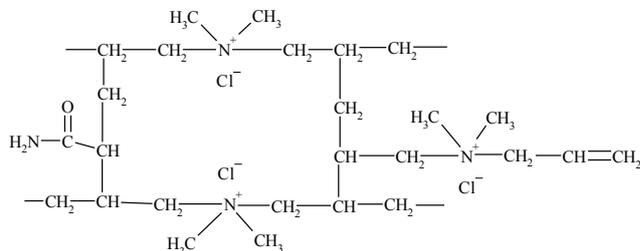


Рис. 1. Вероятная модель нанопоры гидрогеля при мольном соотношении [ДАДМАХ]:[АА] = 3:1

Fig. 1. Probabilistic model of hydrogel pore at molar ratio of [DADMAC]:[AA] = 3:1

Объемное структурирование гидрогеля происходит за счет одной неиспользованной и четырех (рис. 1) или восьми (рис. 2) раскрывшихся двойных связей ДАДМАХ.

По нашему мнению, водопоглощающая способность синтезированного гидрогеля зависит от содержания нанопор в структуре полимера. Низкая набухаемость образцов гидрогеля № 1-3, 7-9 связана, скорее всего, с малым содержанием нанопор (рис. 1, 2) и преобладанием линейных макромолекул.

При синтезе гидрогелей необходимо использовать не только оптимальное мольное соотношение исходных сомономеров, но и высокую скорость иницирования, что видно из сопоставления набухаемости образцов 1 и 7, 2 и 8, 3 и 9 (таблица). При высокой скорости иницирования радикальная сополимеризация происходит с короткими цепями и поэтому создаются благоприятные условия для объемного структурирования сополимера и формирования нанопор.

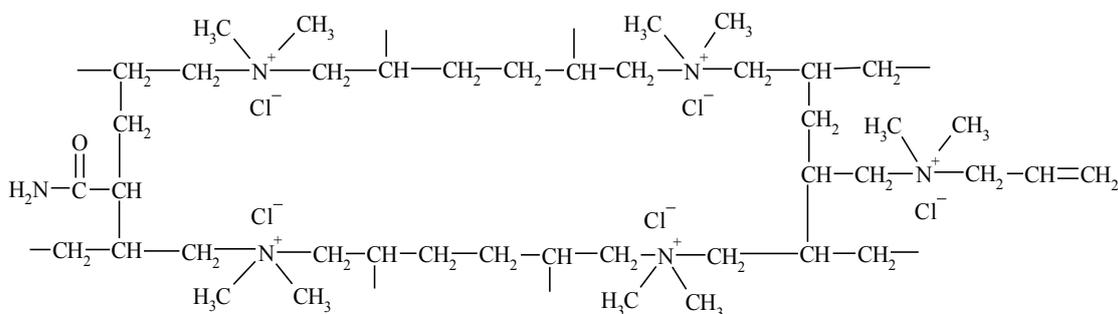


Рис. 2. Вероятная модель нанопоры гидрогеля при мольном соотношении [ДАДМАХ]:[АА] = 5:1

Fig. 1. Probabilistic model of hydrogel pore at molar ratio of [DADMAC]:[AA] = 5:1

Важным фактором, влияющим на абсорбционные свойства гидрогеля, является размер образующихся макромолекул (таблица). Сополимер ДАДМАХ и АА эффективно поглощает воду, если доминируют частицы с размером 107 микрон при образовании нанопор, изображенных на рис. 1. В случае формирования более крупных нанопор (рис. 2) оптимальный размер частиц составляет 198 микрон (образец №12). Высокая скорость иницирования радикальной сополимеризации ДАДМАХ и АА способствует повышению доли частиц с оптимальным размером, на что указывает сравнение размеров частиц и набухаемостей образцов 2 и 8, 3 и 9.

В образцах 4 и 5, а также 10 и 11, выбраны практически оптимальные мольные соотношения ДАДМАХ и АА для образования нанопор как на рис. 1, но они существенно отличаются набухаемостью. Образцы гидрогеля 4 и 10 характеризуются высокой набухаемостью и состоят преимущественно из частиц размером 107 микрон, в образцах 5 и 11 такие частицы отсутствуют.

Таким образом, при формировании нанопор сополимера диаллилдиметиламмоний хлорида и акриламида важны не только оптимальное мольное соотношение реагентов и высокая скорость иницирования, но и размеры образующихся частиц.

Авторы выражают благодарность профессору, заведующему кафедрой неорганической химии Башгосуниверситета И.А. Массалимову за предоставленную помощь в определении размеров частиц гидрогеля.

Кафедра химии

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ в области научных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппова О.Е., Зарослов Ю.Д., Митюк Д.Ю., Гушина Ю.Ф., Арапов К.А. // БХЖ. 2010. Т. 17. № 3. С. 146-150; Filippova O.E., Zagoslov Yu.D., Mityuk D.Yu., Gushhina Yu.F., Arapov K.A. // ВКХЗ. 2010. V. 17. N 3. P. 146-150 (in Russian).
2. Крুল Л.П., Шахно О.В., Гринюк Е.В., Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Господарев Д.А., Макаревич А.В. // Нефтехим. комплекс. 2012. Т. 9. № 2. С. 3-7; Krul L.P., Shakhno O.V., Grinyuk E.V., Skakovskiy E.D., Tychinskaya L.Yu., Gospodarev D.A., Makarevich A.V. // Nefteknim. kompleks. 2012. V. 9. N 2. P. 3-7 (in Russian).
3. Максимова Ю.Г., Максимов А.Ю., Демаков В.А., Будников В.И. // Вестн. Перм. ун-та. 2010. Т. 1. № 1. С. 45-49; Maksimova Yu.G., Maksimov A.Yu., Demakov V.A., Budnikov V.I. // Vestn. Perm. un-ta. 2010. V. 1. N 1. P. 45-49 (in Russian).
4. Наумов П.В., Щербакова Л.Ф., Околелова А.А. // Изв. Нижневолж. агроунивер. компл. 2011. Т. 24. № 4. С. 77-81; Naumov P.V., Shcherbakova L.F., Okolelova A.A. // Izv. Nizhnevolzh. agrouniver. kompl. 2011. V. 24. N 4. P. 77-81 (in Russian).
5. Филиппова О.Е. // Природа. 2005. № 8. С. 11-17; Filippova O.E. // Priroda. 2005. N 8. P. 11-17 (in Russian).
6. Кавалерская Н.Е., Ферাপонтов Н.Б. // Сорбц. и хроматограф. проц. 2009. Т. 9. № 3. С. 433-440; Kavalerskaya N.E., Ferapontov N.B. // Sorbtz. I khromatograf. protz. 2009. V. 9. N 3. P. 433-440 (in Russian).
7. Самченко Ю.М., Пасмурцева Н.А., Альтшулер М.А. // Катализ и нефтехимия. 2007. № 15. С. 16-20; Samchenko Yu.M., Pasmurtseva N.A., Altshuler M.A. // Kataliz i Nefteknimiya. 2007. N 15. P. 16-20 (in Russian).
8. Крамаренко Е.Ю., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. 2006. Т. 48. №7. С. 1216-1240; Kramarenko E.Yu., Filippova O.E., Khokhlov A.R. // Vysokomolek. soedineniya. 2006. V. 48. N 7. P. 1216-1240 (in Russian).

В.И. Павленко, И.В. Соколенко, А.В. Носков

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НОВОГО ТИПА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ(Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова)
e-mail: kafnx@intbel.ru, sokol_iggor@mail.ru, noskovbupk@mail.ru

В работе представлены результаты разработки нового высокоэффективного радиационно-защитного материала для комплексной защиты от гамма- и нейтронного излучения. Разработаны состав и технология композиционного материала совершенно нового типа, представляющего собой свинецборосиликатную стекломатрицу, армированную модифицированным нанотрубчатый хризотилом. Полученный композит обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с аналогами и может применяться для решения многих задач, касающихся защиты от ионизирующего излучения.

Ключевые слова: композиционный материал, комплексная радиационная защита, стекломатрица, эффективность

ВВЕДЕНИЕ

Известно большое количество материалов, используемых для защиты от различных видов ионизирующих излучений. Однако чаще всего такие материалы способны ослаблять мощность потока ионизирующего излучения только одного вида, и к тому же могут обладать рядом недостатков, ограничивающих их применение: невысокие механическая прочность, радиационная стойкость, термическая стабильность, долговечность, удобство использования, повышенная стоимость и т.д.

В некоторых случаях, к примеру, при разработке радиационной защиты для перспективных космических аппаратов, оснащенных ядерными энергетическими установками, требования к защитным материалам особенно высоки. В случае же проектирования радиационной защиты атомных подводных лодок требования снижаются, но все же следует уделять внимание максимальному снижению объема, занимаемого защитными конструкциями, и повышению температурного интервала их эксплуатации.

Таким образом, разработка нового высокоэффективного радиационно-защитного материала для эксплуатации при повышенных нагрузках перспективна и имеет техническое и экономическое обоснование.

В работе представлены результаты разработки радиационно-защитного композиционного материала, способного эффективно ослаблять мощность как нейтронного, так и гамма-излучения, а также обладающего повышенными значениями других эксплуатационных характеристик. Полученный материал может использоваться при разработке ядерных реакторов различного, в том

числе и космического, назначения, для хранения и транспортировки радиоактивных материалов и т.д.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе разработки состава композиционного материала было предложено использовать в качестве наполнителей полученные ранее нанотрубчатый хризотил, модифицированный путем введения в его структуру вольфрамата свинца $PbWO_4$ согласно [1], нанокристаллический $PbWO_4$, полученный в работе [2], дробь гидрида титана $TiH_{1,8}$, имеющую боросиликатное покрытие [3], а в качестве матрицы – стекло на основе оксидов свинца и бора. Нестандартное решение в области выбора матрицы обосновано тем, что данная матрица может выполнять в композите не только связующую функцию, но также может нести комплексную защитную нагрузку от фотонной и нейтронной радиации за счет высокого содержания свинца и бора и высокой плотности. Также подобный материал будет иметь гораздо более высокую радиационную и термическую стойкость по сравнению с полимерными композитами.

Для определения кристалличности и фазового состава исходных компонентов и полученных образцов композита использовался рентгенофазовый анализ (РФА), который выполнялся на дифрактометре Дрон-3 по стандартной методике. Для идентификации фаз использовали данные картотеки ASTM.

Определение морфологии, микроструктуры, гранулометрии материалов проводилось при помощи растровой электронной микроскопии РЭМ (MIRA3 TESCAN, $U=15$ кВ), определение локального и общего химического состава производилось при помощи энерго-дисперсионного ана-

лиза (ЭДА) с использованием приставки X-MAX к электронному микроскопу.

Плотность предварительно сваренного стекла определялась методом гидростатического взвешивания, микротвердость по методу Виккерса на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г, удельная поверхность после помола стекла на приборе Sorbi-MS.

Кроме того, для готовых образцов композита определялись: предел прочности при сжатии на гидравлическом прессе; температуростойкость путем выдержки образца в муфельной печи при заданной температуре под нагрузкой. Коэффициенты ослабления ионизирующих излучений рассчитывались с использованием данных по плотности и химическому составу образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор базового химического состава стекломатрицы основывался, кроме всего прочего, на том, чтобы температура размягчения стекла была ниже температур начала интенсивного разложения таких наполнителей, как модифицированный хризотил и гидрид титана.

Для определения исходного состава стекломатрицы была выбрана система $PbO-B_2O_3-SiO_2$. Данная система имеет точку эвтектики при составе 84,4% PbO , 11,2% B_2O_3 , 4,4% SiO_2 , температура в данной точке 484 °С [4]. Соответственно температура размягчения полученного стекла будет находиться в пределах 400-500 °С, что благоприятствует сочетанию данного стекла и с хризотилом, и с гидридом титана, которые начинают разлагаться при температурах выше 500 °С.

Выбор оптимального состава проводился экспериментально, путем наварки при 600 °С и определения температурного интервала размягчения, плотности, прочности, КТР стекол в различных точках диаграммы, относительно близких к точке эвтектики. В результате был выбран состав: 83,5% PbO , 12,5% B_2O_3 , 4% SiO_2 , плотность которого 6,58 г/см³. Однако данный состав все еще обладал невысокими механическими характеристиками. Для повышения прочности, твердости и снижения КТР часть PbO была эквивалентно заменена на ZnO . Также для повышения прочности и радиационной стойкости в состав был введен CeO_2 . После ряда экспериментов был выбран окончательный состав стекломатрицы, который приведен в табл. 1. Плотность стекла немного снизилась до 6,38 г/см³, однако микротвердость возросла более чем на 30% и составила около 400 НВ, резко снизилась хрупкость, КТР, повысилась прочность. На температуру начала размягчения данные изменения состава практически не повлияли.

Таблица 1

Состав свинеборосиликатной стекломатрицы
Table 1. Composition of the leadborosilicate glass matrix

Содержание, мас. %					
PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	PbO ₂	CeO ₂
78,5	13,2	4,2	3,1	0,4	0,6

Тем не менее, несмотря на высокую плотность, использование полученного стекла в чистом виде в качестве радиационно-защитного материала затруднено тем, что оно имеет сравнительно низкие прочность, твердость и термостойкость. Для повышения механических и термических характеристик материала необходимо его дополнительно армировать.

В качестве армирующего наполнителя было решено использовать нанотрубчатый хризотил, модифицированный путем введения в структуру нанотрубок вольфрамата свинца $PbWO_4$ в количестве до 30 мас.% [1] для повышения его радиационно-защитных характеристик. Использование хризотила обусловлено комплексом полезных физико-химических и механических свойств гидросиликатных нанотрубок [5], а также повышением механической прочности, термо-, температуро- и радиационной стойкости композита по сравнению с обычным дисперсным наполнителем.

Для повышения защитных характеристик было предложено использовать в качестве дополнительных функциональных наполнителей синтезированный нанокристаллический $PbWO_4$ со средним размером частиц ок. 50 нм [2] за счет его высокой плотности 8,4 г/см³ и высокого содержания Pb и W (гамма-защита), а также дробь гидрида титана $TiH_{1,8}$, который отличается весьма высоким содержанием атомов водорода в 1 см³ материала – $9,2 \cdot 10^{22}$ (нейтронная защита).

Чтобы изготовить стеклокомпозит, после наварки стекло дробилось и измельчалось мокрым помолом в вибромельнице в течение 15 мин. Удельная поверхность полученного стеклопорошка превышала 20000 см²/г.

Для изготовления образцов полученные стеклопорошок, хризотил и нанокристаллический $PbWO_4$ (и/или $TiH_{1,8}$) смешивались в определенной пропорции и тщательно гомогенизировались в фарфоровой ступке при добавлении изобутанола. Далее разработка технологии композита заключалась в подборе правильного температурно-временного интервала обработки полученной смеси. Для достижения наилучшего результата полученная смесь запрессовывалась в пресс-форму при давлении 80 МПа, пресс-форма ставилась в муфельную печь и выдерживалась при 430-460 °С в течение 20-40 мин, при увеличении содержания

наполнителей температура и время обработки соответственно увеличивались. После выдержки смесь быстро прессовалась при давлении 80 МПа, далее производилась выпрессовка полученного образца.

Были исследованы различные составы композита, в результате определены интервалы оптимального содержания компонентов (табл. 2). В ходе экспериментов выяснилось, что для достижения наибольшей плотности и прочности композита в его состав необходимо вводить не менее 40-50% стекла, а содержание хризотила не должно превышать 15-30%, так как при большем его содержании плотность композита резко падает.

Таблица 2

Оптимальное содержание компонентов в композите
Table 2. Optimum components content in the composite

Содержание, мас. %	
Стекло	40-80
Хризотил	10-30
PbWO ₄	0-40
TiH _{1,8}	0-50

В табл. 3 представлены характерные химический состав и плотность двух полученных образцов композитов, где в одном в качестве функционального наполнителя использовался PbWO₄, а в другом TiH_{1,8}.

Таблица 3

Характерные химический состав и плотность образцов
Table 3. Typical chemical composition and density of the composite samples

Элемент	Содержание элементов в композите, мас. %	
	1) - стекло 50%; - хризотил 15%; - PbWO ₄ 35%; ρ = 5,9 г/см ³	2) - стекло 51%; - хризотил 9%; - TiH _{1,8} 40%; ρ = 4,5 г/см ³
O	20,1	12,8
Pb	54,4	38,4
W	15,9	1,06
B	2,07	2,12
Si	2,99	2,21
Mg	2,51	1,5
Zn	1,25	1,27
Ti	0	38,6
Fe	0,3	0,18
Ce	0,24	0,25
H	0,15	1,53
Сум.	99,91	99,92

На рис. 1 представлена микрофотография стеклокомпозита на сколе. Как видно, нанотрубчатый хризотил находится в композите в недеформированном состоянии, несмотря на высокую агрессивность расплавов свинцовых стекол, что

подтверждает правильность выбранного режима термообработки.

По результатам РФА после термообработки образования новых кристаллических фаз в сколько-нибудь значительной степени не наблюдается, лишь появляются следы кристаллов Pb₂WO₅.

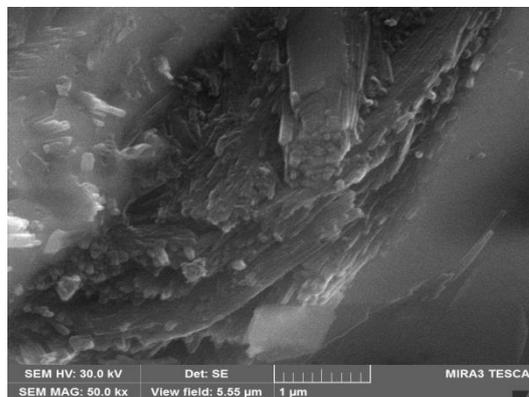


Рис. 1. Микрофотография стеклокомпозита на сколе
Fig. 1. Microphotography of the glass composite cleavage

Плотность полученных образцов композита составила 5,5-6,5 г/см³, что значительно превышает показатели большинства аналогичных материалов. Предел прочности при сжатии для образцов различного состава составил 200-300 МПа, при повышении содержания PbWO₄ прочность снижается. Также материал обладает достаточно высокой устойчивостью к истиранию. Температуростойкость материала составляет около 400 °С, определяется температурой начала размягчения стекломатрицы, при увеличении содержания наполнителей возрастает.

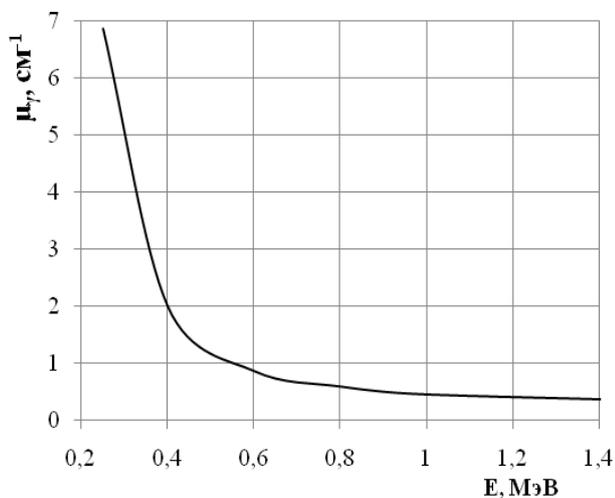
Теоретически материал обладает высокой стойкостью к различным видам ионизирующих излучений, а также в окислительных условиях.

Имеется возможность варьировать уровень защиты материала от различных видов излучения ввиду легкости изменения его химического состава, в зависимости от конкретной задачи. Также возможно придание композиту при изготовлении сложных геометрических форм.

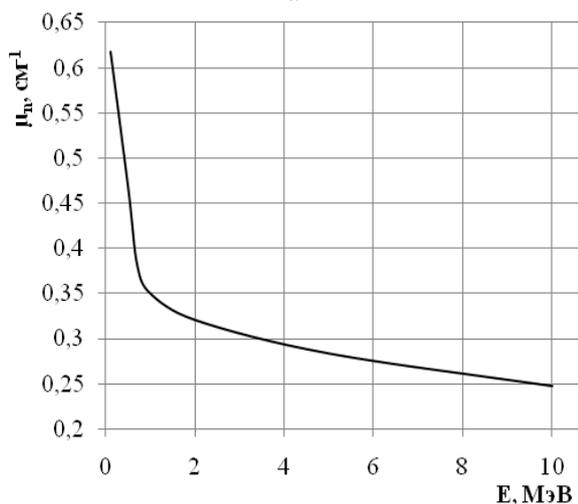
При этом разработанный композит обладает сравнительно невысокой себестоимостью 250-400 руб/кг (без использования TiH_{1,8}), что способствует расширению сферы его применения.

Радиационно-защитные свойства композита определяются как высокой плотностью, так и высоким содержанием широкого спектра тяжелых и легких элементов. На рис. 2 приведены расчетные графики зависимости линейного коэффициента ослабления ионизирующего излучения от энергии излучения на образцах, имеющих состав,

приведенный в табл. 3. Для композита, наполненного $PbWO_4$, соответственно определялся коэффициент ослабления гамма-излучения, а для наполненного $TiH_{1,8}$ – коэффициент ослабления нейтронного излучения. Расчеты производились по известным методикам [6] в программе MathCad.



а



б

Рис. 2. Линейные коэффициенты ослабления гамма- (а) и нейтронного излучения (б) соответственно для композитов состава 1 и 2 (табл. 3)

Fig. 2. Linear gamma (a) and neutron (б) radiation attenuation factors for 1 and 2 composition materials, respectively (Table 3)

Из возможных недостатков следует отметить низкую химстойкость в кислых и щелочных

средах, а также меньшую, чем у полимеров или металлов, устойчивость к динамическим нагрузкам.

ВЫВОДЫ

В ходе проведенной работы были разработаны специальный химический состав свинецборосиликатного стекла, а также состав и технология композиционного материала для защиты от гамма- и нейтронной радиации на основе разработанной стекломатрицы, армированной модифицированным нанотрубчатый хризотилом и наполненной нанокристаллическим $PbWO_4$ или дробью $TiH_{1,8}$. Изучение механических, термических, защитных и прочих свойств полученного композита показало его значительное преимущество перед аналогами по многим пунктам. При этом материал обладает сравнительно невысокой себестоимостью, а также гибкостью применения, может использоваться при разработке ядерных реакторов различного, в том числе и космического, назначения, для хранения и транспортировки радиоактивных материалов или в иных сферах, касающихся вопросов защиты от ионизирующих излучений. В частности, следует изучить применимость композита, содержащего гидрид титана, к задачам, касающимся защиты от корпускулярной космической радиации, ввиду высокого содержания водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Pavlenko V.I., Naumova L.N., Sokolenko I.V.** // World Applied Sciences Journal. 2013. V. 24. N 11. P. 1489-1495.
2. **Соколенко И.В.** // Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 4. С. 138-142;
3. **Соколенко И.В.** // Vestn. BG TU im. V.G. Shukhova. 2014. N 4. P. 138-142 (in Russian).
4. **Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Куприева О.В., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И.** // Перспективные материалы. 2014. № 6. С. 19-24;
5. **Pavlenko V.I., Bondarenko G.G., Kuprieva O.V., Yastrebinskiy R.N., Cherkashina N.I.** // Inorganic Materials: Applied Research. 2014. V. 5. P. 494-497.
6. **Geller R.F., Bunting E.N.** // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1939. V. 23. P. 275-283.
7. **Tenner R., Rao C.N.R.** // Phil. Trans. Royal Soc. London. 2004. V. A 362. P. 2099-2125.
8. **Машкович В.П., Кудрявцева А.В.** Защита от ионизирующих излучений. М.: Энергоатомиздат. 1995. 496 с.;
9. **Mashkovich V.P., Kudryavtseva A.V.** Protection against ionizing radiation. M.: Energoatomizdat. 1995. 496 p. (in Russian).

Кафедра неорганической химии

Н.А. Жук, Л.А. Кокшарова

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТА ВИСМУТА Bi_3NbO_7

(Сыктывкарский государственный университет)
e-mail: nzhuck@mail.ru

Твердые растворы $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-0}$ образуются в узком концентрационном интервале $x < 0.065$. Методами ЭПР и магнитной восприимчивости определено состояние атомов никеля в твердых растворах ниобата висмута кубической модификации. Приведены результаты измерений емкости и тангенса диэлектрических потерь образцов твердых растворов в температурном интервале от 313 К до 1053 К при частотах переменного поля 1 кГц – 100 кГц.

Ключевые слова: ниобат висмута, флюоритоподобная структура, гетеровалентное замещение, магнитная восприимчивость, диэлектрическая проницаемость, удельная электропроводность

В настоящее время проводятся интенсивные исследования твердых электролитов на основе оксида висмута, обладающих высокой кислородной проводимостью, и перспективных в качестве материалов для топливных элементов, кислородных сенсоров, кислородпроводящих мембран каталитических реакторов [1-8]. Высокотемпературная кубическая фаза оксида висмута ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) признана одним из лучших твердотельных оксидных проводников из-за высокой концентрации кислородных вакансий в кристаллической структуре [1-3,9].

Высокопроводящая δ -фаза оксида висмута стабильна в узком температурном интервале от 730 °С-825 °С, что существенно ограничивает область ее практического применения [10]. Показано, что стабилизировать $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ можно путем частичного изовалентного (Gd, Y, Er) и гетеровалентного (Nb, Ta, W) замещения атомов висмута [11-15].

Наибольший интерес представляет вариант замещения висмута атомами ниобия вследствие высокой стабильности образующейся кубической фазы при комнатной температуре. Кубическая структура образуется при содержании атомов ниобия от 6 до 25 мол.% [16], состав твердого раствора, в котором четверть атомов висмута заменена на атомы ниобия, описывается стехиометрической формулой Bi_3NbO_7 .

Ниобат висмута Bi_3NbO_7 существенно уступает $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ по величине электропроводности [4], что связано с уменьшением доли кислородных вакансий в структуре ниобата висмута: 12.5% по сравнению с 25% в структуре $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. С целью увеличения электропроводности ниобата висмута проводят гетеровалентное замещение атомов ниобия атомами циркония [5], иттрия [6], вольфрама

[7], эрбия [8]. Исследования кристаллической структуры твердых растворов методом нейтронной дифракции показали, что легированные атомы имеют октаэдрическую координацию и кластеризуются, образуя цепочки из октаэдров [5-8].

Введение парамагнитных атомов в диамагнитную матрицу ниобата висмута и систематическое исследование магнитных свойств твердых растворов изоморфного замещения позволяет оценить характер и энергетику обменных взаимодействий между атомами парамагнетика, зависящих от их распределения и электронного состояния [17-20]. Особый интерес представляет влияние гетеровалентного замещения на электрофизические свойства ниобата висмута.

В связи с этим проведены исследования области гомогенности, магнитных и электрофизических свойств никельсодержащих твердых растворов.

Ниобат висмута Bi_3NbO_7 кубической модификации имеет дефектную флюоритоподобную структуру (Fm3m), параметр элементарной ячейки равен $a=0.5479$ нм. Атомы висмута и ниобия распределены в одной системе кристаллографических позиций в мольном соотношении $n(\text{Bi})/n(\text{Nb})=3/1$. Координационным полиэдром атомов ниобия является искаженный октаэдр [12]. В результате нейтронографических исследований высказано предположение о кластеризации ниобий-кислородных октаэдров в кубической структуре ниобата висмута [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твердых растворов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-0}$ синтезировали на воздухе по стандартной керамической технологии из смеси стехиометрических количеств оксидов висмута (III) и ниобия (V) ква-

лификации «ос.ч.», никеля (II) квалификации «х.ч.» при температуре 650 °С и 950 °С. Фазовый состав и микроструктуру керамических образцов контролировали методами рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13, в фильтрованном $Cu_{K\alpha}$ -излучении) и сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-6400). Дифрактограммы твердых растворов индицированы в предположении структуры дефектного флюорита Bi_3NbO_7 (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки $a=0.5479$ нм с использованием пакета программ CSD [21].

Количественное определение содержания катионов в твердых растворах проведено методом атомно-эмиссионной спектроскопии (SPECTRO CIROS, ISP). Установлено, что количественный состав образцов твердых растворов соответствует заданному стехиометрическому составу.

Для измерений электрофизических характеристик твердых растворов $Bi_3Nb_{1-x}Ni_xO_{7-0}$ ($x=0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) на торцы образцов в форме диска нанесен токопроводящий серебряный слой путем вжигания серебряной пасты при 873 К в течение часа. Образец помещали в кварцевую трубку в трубчатой муфельной печи и зажимали платиновыми электродами. Измерения емкости и тангенса диэлектрических потерь проведены в температурном интервале от 313 К до 1053 К в режиме нагревания и охлаждения с использованием моста переменного тока – измерителя LCP-MT 4090 ($\omega=1$ кГц, 10 кГц, 100кГц, 200 кГц). Температуру в печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой, присоединенной к цифровому вольтметру. В результате обработки экспериментальных данных построены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon=f(T)$ и десятичного логарифма общей удельной электропроводности $lg\sigma=f(1000/T)$.

Магнитную восприимчивость образцов твердых растворов измеряли методом Фарадея в температурном интервале 77 К-400 К на установке в лаборатории магнетохимии СПбГУ. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и магнитного момента атомов парамагнетика при различной температуре и концентрации парамагнетика в твердых растворах. Диамагнитные поправки при расчете парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости вводили с учетом восприимчивости матрицы Bi_3NbO_7 , измеренной в том же температурном интервале.

Измерения спектров ЭПР проводили на радиоспектротометре РЭ 1306 с использованием стандартной модуляционной методики. Рабочая частота резонатора составила 9.45 ГГц. Сигналы резо-

нансного поглощения парамагнитных атомов наблюдали при следующих параметрах: напряженность среднего поля – 3300 Гс, развертка магнитного поля – 2000 Гс. Спектры снимали при комнатной температуре в тонкостенных кварцевых трубках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами рентгенофазового анализа и электронной сканирующей микроскопии установлено, что никельсодержащие твердые растворы кубической модификации ниобата висмута формируются в узком концентрационном интервале $x<0.065$.

Параметр кубической ячейки твердых растворов близок параметру ниобата висмута $a=0.548$ нм, что связано, по-видимому, с небольшой концентрацией катионов никеля в твердых растворах.

С целью установления электронного состояния атомов никеля в твердых растворах получены спектры ЭПР образцов твердых растворов. На спектрах проявляется широкий анизотропный сигнал с g -фактором равным 2.33, указывающий на присутствие в твердых растворах ионов никеля (II).

По результатам измерений магнитной восприимчивости твердых растворов установлено, что температурные зависимости обратной величины парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{Ni}^{para}$) линейны (рис. 1) и подчиняются закону Кюри-Вейсса во всем температурном интервале, константа Вейсса принимает отрицательные значения, указывая на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными атомами.

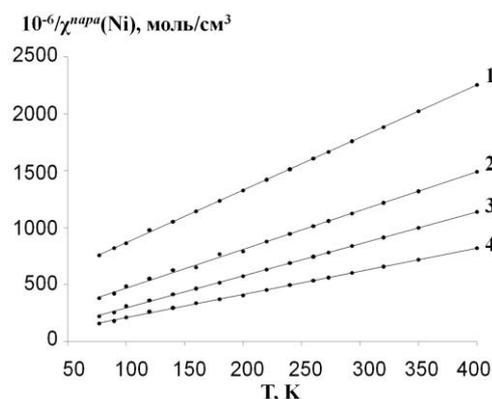


Рис. 1. Температурные зависимости обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости никеля в $Bi_3Nb_{1-x}Ni_xO_{7-0}$ при $x=0.049$ (1), 0.03 (2), 0.02 (3), 0.014 (4)

Fig. 1. Temperature dependences of reverse value of magnetic susceptibility of a paramagnetic component of nickel $Bi_3Nb_{1-x}Ni_xO_{7-0}$ with $x = 0.049$ (1) 0.03 (2) 0.02 (3) 0.014 (4)

Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости никеля $[\chi^{para}(Ni)]$ ти-

пичны для антиферромагнетиков (рис. 2). Величина эффективного магнитного момента одиночных атомов никеля, рассчитанная в результате экстраполяции концентрационных зависимостей величин $[\chi^{\text{пара}}(\text{Ni})]$ на бесконечное разбавление твердого раствора, не зависит от температуры и составляет $\mu_{\text{эф}}(\text{Ni})=2.56$ МБ, что свидетельствует об отсутствии атомов никеля (III) в высокоспиновом состоянии ($^4T_{2g}$). Значение магнитного момента отвечает наличию атомов никеля (II) ($\mu_{\text{эф}}(\text{Ni})=2.8$ МБ) и никеля (III) ($\mu_{\text{эф}}(\text{Ni})=1.87$ МБ) в низкоспиновом состоянии (2E_g). С увеличением концентрации твердых растворов магнитный момент атомов никеля снижается, например, при $T=293$ К, от $\mu_{\text{эф}}(\text{Ni})=1.98$ МБ ($x=0.014$) до $\mu_{\text{эф}}(\text{Ni})=-0.97$ МБ ($x=0.061$), что характерно при антиферромагнитном взаимодействии парамагнитных атомов никеля (III) в низкоспиновом состоянии. Можно полагать, что при сохранении кристаллической структуры гетеровалентное замещение ниобия атомами никеля вызывает появление кислородных вакансий, что приводит к окислению части атомов до Ni(III) и образованию кластеров из парамагнитных атомов, между которыми осуществляется антиферромагнитный обмен. По-видимому, при малых концентрациях парамагнитных атомов становится возможным их частичное окисление, тогда как в концентрированных растворах происходит их агрегация. Обращает на себя внимание тот факт, что обмен между парамагнитными атомами в целом антиферромагнитный. Реализация такого типа обмена в флюорито-подобной структуре становится возможной, если, во-первых, предположить локальное сосредоточение парамагнитных атомов в катионной подре-

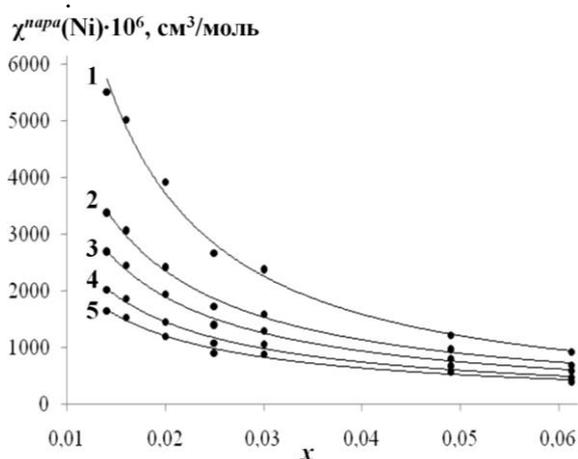


Рис. 2. Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости атомов никеля в твердых растворах $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ при $T=90$ К (1), 140 К (2), 180 К (3), 240 К (4), 293 (5)
Fig. 2. Isotherms of the paramagnetic component of the magnetic susceptibility of nickel atoms in solid solutions of $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ at $T = 90$ К (1), 140 К (2), 180 К (3), 240 К (4), 293 (5)

шетке, во-вторых, косвенное обменное взаимодействие реализуется между атомами, расположенными на диагоналях граней элементарной ячейки, например, по каналу обмена $d_x^2-y^2 \parallel p_x \parallel d_x^2-y^2$.

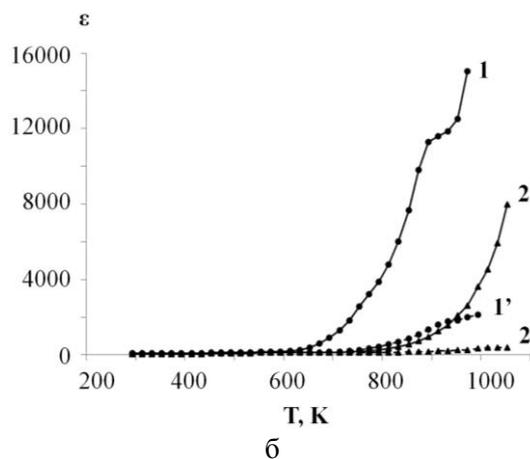
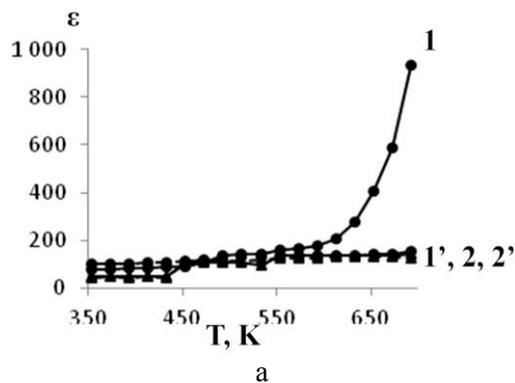


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердых растворов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\theta}$ (1, 1') и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_{7-\theta}$ (2, 2') при 1 кГц (1, 2) и 10 кГц (1', 2') в температурном интервале 350 К-700 К (а) и 293 К-1053 К (б)
Fig. 3. Temperature dependences of dielectric permeability of solid solutions of $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\theta}$ (1, 1') and $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_{7-\theta}$ (2, 2') at 1 kHz (1, 2) and 10 kHz (1', 2') in a temperature range of 350 К-700 К (а) and 293 К-1053 К (б)

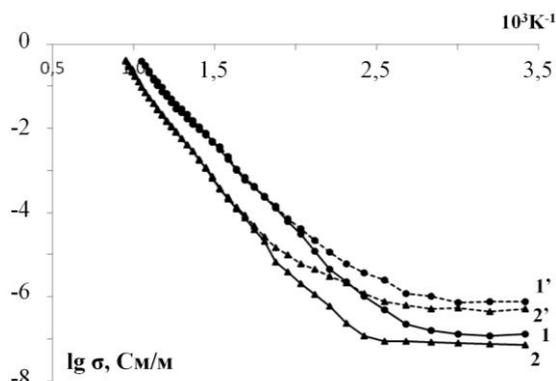


Рис. 4. Температурные зависимости десятичного логарифма удельной электропроводности твердых растворов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\theta}$ (1, 1') и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_{7-\theta}$ (2, 2') при 1 кГц (1, 2) и 10 кГц (1', 2')
Fig. 4. Temperature dependences of decimal logarithm of conductivity of solid solutions of $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\theta}$ (1, 1') and $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_{7-\theta}$ (2, 2') at 1 kHz (1, 2) and 10 kHz (1', 2')

В результате измерений электрофизических характеристик образцов никельсодержащих твердых растворов установлено, что величины диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности образцов тем больше, чем выше содержание никеля в твердых растворах во всем исследованном температурном интервале, что связано, по-видимому, с концентрацией кислородных вакансий, возникающих при гетеровалентном замещении (рис. 3, 4). Величина общей удельной электропроводности возрастает примерно на порядок, при увеличении концентрации никеля в твердых растворах в десять раз: при $T=500$ К и $\omega=1$ кГц $\sigma=3.8 \cdot 10^{-6}$ См/м ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_{7-\theta}$) и $\sigma=3.1 \cdot 10^{-5}$ См/м ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\theta}$). На температурных зависимостях десятичного логарифма удельной электропроводности образцов твердых растворов проявляются два прямолинейных участка. В высокотемпературной области ($T>500$ К) зависимости десятичного логарифма удельной электропроводности линейны и подчиняются уравнению Аррениуса с энергией активации $E_a=0.97$ эВ для всех исследованных твердых растворов, что сопоставимо с величиной энергии активации ниобата висмута Bi_3NbO_7 кубической модификации ($E_a=0.99$ эВ) и свидетельствует о подобном механизме проводимости [22]. Частотная зависимость удельной электропроводности проявляется при температуре ниже 500 К, причем чем больше частота, тем выше величина удельной электропроводности, например, для $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\theta}$ при $T=373$ К $\sigma=2.3 \cdot 10^{-7}$ См/м (1 кГц) и $\sigma=1.6 \cdot 10^{-5}$ См/м (100 кГц). В низкотемпературной области величина удельной электропроводности незначительно возрастает с увеличением температуры: для $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\theta}$ и $\omega=100$ кГц $\sigma=2.3 \cdot 10^{-5}$ См/м (413 К) и $\sigma=1.4 \cdot 10^{-5}$ См/м (313 К). Протяженность низкотемпературной области с ростом частоты увеличивается, например, в случае $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\theta}$, от 293 К до 373 К (1 кГц) и до 500 К (100 кГц) соответственно, что может быть связано с различным типом проводимости в низко- и высокотемпературной области. Как отмечается в работах [5-8], твердые растворы ниобата висмута по типу проводимости относятся к смешанным электронно-ионным полупроводникам.

При сопоставлении величин общей электропроводности образцов никельсодержащих твердых растворов (например, $x=0.05$), ниобата висмута Bi_3NbO_7 и твердых растворов с дефицитом атомов ниобия в катионной подрешетке состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-\theta}$ следует (рис. 5), что никельсодержащие растворы занимают промежуточное положение по сравнению с твердыми растворами $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-\theta}$ ($x=0.1$ и $x=0.3$) и уступают составу с

максимально возможной дефектностью по ниобию – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{7-\theta}$. Можно констатировать, что увеличение электропроводности при замещении атомов ниобия атомами никеля на пять мольных процентов эквивалентно эффекту роста электропроводности при дефиците третьей части атомов ниобия в ниобате висмута.

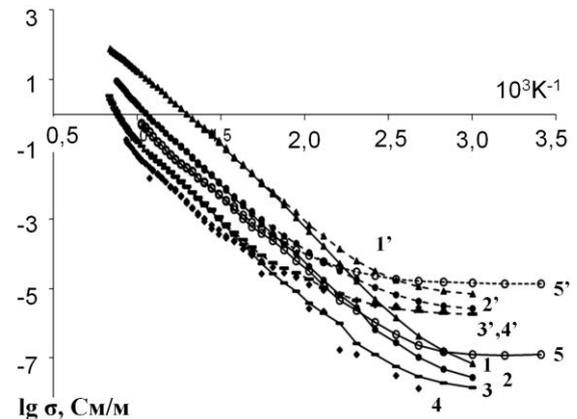


Рис. 5. Температурные зависимости десятичного логарифма удельной электропроводности твердых растворов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{7-\theta}$ (1,1'), $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.7}\text{O}_{7-\theta}$ (2,2'), $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{7-\theta}$ (3,3'), ниобата висмута Bi_3NbO_7 (4,4') и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\theta}$ (5,5') при 1 кГц (1-5) и 100 кГц (1'-5')

Fig. 5. Temperature dependence of decimal logarithm of conductivity of solid solutions of $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{7-\theta}$ (1,1'), $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.7}\text{O}_{7-\theta}$ (2,2'), $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{7-\theta}$ (3,3'), bismuth niobate Bi_3NbO_7 (4,4') and $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\theta}$ (5,5') at 1 kHz (1-5) and 100 kHz (1'-5')

Таким образом, при гетеровалентном замещении атомов ниобия в ниобате висмута атомами никеля значения удельной электропроводности в пределах пяти мольных процентов увеличиваются, в среднем, на порядок, по сравнению с ниобатом висмута.

ВЫВОДЫ

Никельсодержащие твердые растворы $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\Delta}$ образуются при $x<0.065$. Методами ЭПР и измерений магнитной восприимчивости установлено состояние атомов никеля в твердых растворах ниобата висмута гетеровалентного замещения. Стабильность кристаллической структуры никельсодержащих твердых растворов гетеровалентного замещения обусловлена окислением части атомов никеля (II) до никеля (III) и образованием агрегатов из парамагнитных атомов и локализованных вблизи кластера кислородных вакансий. Гетеровалентное замещение атомов ниобия атомами никеля в пределах пяти мольных процентов приводит к увеличению значений электропроводности образцов, в среднем, на порядок по сравнению с ниобатом висмута кубической модификации.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии к.х.н. Истоминой Е.И. и

Института геологии Коми НЦ УрО РАН Лютоеву В.П. за исследования образцов методами электронной сканирующей микроскопии и ЭПР, сотрудникам лаборатории “Экоаналит” Института биологии Коми НЦ УрО РАН Низовцеву А. Н. и Лыткиной Ж. А. за проведение химического анализа образцов методом АЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Takahashi T., Iwahara H., Esaka T.** // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. N 10. P. 1563-1569.
2. **Fung K.Z., Chen J., Virkar A.V.** // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. N 10. P. 2403-2418.
3. **Struzik M., Liu X., Abrahams I., Krok F., Malys M., Dygas J.R.** // Solid State Ionics. 2012. V. 218. P. 25-30.
4. **Valant M., Suvorov D.** // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. P. 1056-1061.
5. **Abrahams I., Krok F., Wrobel W., Kozanecka-Szmigiel A., Chan S.C.M.** // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 2-8.
6. **Abrahams I., Krok F., Kozanecka-Szmigiel A., Cham S.C.M., Dygas J.R.** // J. Power Sources. 2007. V. 173. P. 788-794.
7. **Abrahams I., Krok F., Chan S.C.M., Wrobel W., Kozanecka-Szmigiel A., Luma A., Dygas J.R.** // J. Solid Electrochem. 2006. V. 10. P. 569-574.
8. **Leszczynska M., Holdynski M., Krok F., Abrahams I., Liu X., Wrobel W.** // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 796-811.
9. **Takahashi T., Iwahara H., Nagaj Y.** // J. Appl. Electrochem. 1972. N 2. P. 97-108.
10. **Harwig H.A.** // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. V. 444. P. 151-162.
11. **Shuk P., Wiemhofer H. D., Guth U., Gopel M.** // Solid State Ionics. 1996. V. 89. P. 179-185.
12. **Castro A., Aguado E., Rojo J.M., Herrero P., Enjalbert R., Galy J.** // Mater. Res. Bull. 1998. V. 33. P. 31-41.
13. **Zhou W.** // J. Solid State Chem. 1994. V. 108. P. 381-392.
14. **Ling C.D.** // J. Solid State Chem. 1999. V. 148. P. 380-405.
15. **Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Naumovich E.N., Vecher A.A.** // J. Solid State Electrochem. 1998. V. 2. P. 146-154.
16. **Ling C.D., Withers R.L., Schmid S.S., Thompson J.G.** // J. Solid State Chem. 1998. V. 119. P. 42-51.
17. **Ракитин Ю.В.** Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М: Наука. 1980. 302 с.; **Rakitin Yu.V.** The Introduction to Magnetochemistry. The Method of static magnetic susceptibility in chemistry. M: Nauka. 1980. 302 p. (in Russian).
18. **Чежина Н.В., Бодрицкая Э.В., Жук Н.А.** // ЖОХ. 2008. Т. 78. № 6. С. 899-904; **Chezhina N.V., Bodritskaya E.V., Zhuk N.A.** // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. N 6. P. 1127-1133.
19. **Жук Н.А., Пийр И.В., Чежина Н.В.** // ЖОХ. 2006. Т. 76. № 11. С. 1786-1791; **Zhuk N.A., Piir I.V., Chezhina N.V.** // Russ. J. Gen. Chem. 2006. V. 76. N 11. P. 1705-1710.
20. **Кузнецова И.В., Чежина Н.В.** // ЖОХ. 1996. Т. 66. № 6. С. 914-918; **Kuznetsova I.V., Chezhina N.V.** // Russ. J. Gen. Chem. 1996. V. 66. N 6. P. 854-858.
21. **Akselrud L. G., Gryn Y. N., Zavalij P. Yu.** // Thes. Rep. 12th Europ. Crystallogr. Meet. 1985. P. 55.
22. **Жук Н.А., Рожкина Н.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 61-64; **Zhuk N.A., Rozhkina N.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2014. V. 57. N 1. P. 61-64 (in Russian).

Кафедра химии

УДК 676.16.017.6

В.С. Байкова, И.И. Осовская, Г.В. Ракитина

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕРАЗМОЛОТЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

(Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров)

e-mail: iraosov@mail.ru

Комплексом физико-химических методов рассматриваются вопросы прикладного и фундаментального характера получения бумаги по альтернативной технологии (аэроформованием). Исследуются сорбционные и реологические свойства, взаимодействие целлюлозы с водой, вопросы связеобразования в бумажном листе.

Ключевые слова: целлюлоза, формование бумаги, поверхностные свойства, связеобразование, калориметрия, сорбция

В настоящее время возрос интерес к получению бумаги «сухим» аэродинамическим способом формования (влажесодержание целлюлозы не более 30%) в отсутствие традиционной стадии фибриллирования исходного целлюлозного сырья

в роллах. В связи с использованием неразмолотых волокон для получения бумаги аэродинамическим способом формования основную роль играет состояние поверхности волокна и его способность поглощать молекулы воды [1-3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поверхностную деструкцию целлюлозы осуществляли посредством кислотного гидролиза и путем гидротермических воздействий. Обработку 2Н раствором H_2SO_4 проводили при 363 К в течение 5-20 мин. Обработку воздушно-сухой целлюлозы водяным паром проводили в автоклаве в условиях постоянной относительной влажности 100% при температуре 298-438 К и времени воздействия 3-20 мин [4]. Изотермы десорбции обработанных образцов получены статическим методом при 298 К, относительная погрешность 5%. Измерение интегральных теплот взаимодействия целлюлозы с водой выполнено на калориметре с изотермической оболочкой. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде [5,6]. Погрешность измерений 2%. Содержание низкомолекулярных фракций целлюлозы (коротких цепей макромолекул целлюлозы) определяли по растворимости целлюлозы в 10%-м водном растворе гидроксида натрия. Известно [7,8], что в 10%-м растворе NaOH растворяется деструктированная фракция целлюлозы со степенью полимеризации ($СП^{298}_{жвнк}$) не более 100-150.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основными показателями, характеризующими поверхность волокна, являются развитость и «шероховатость», определяющие полноту смачивания водой; химическая неоднородность, которая зависит от наличия различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, которые приводят к изменению условий адгезионного взаимодействия.

Как показали наши исследования, необходимость эффективного связывания волокон, используемых при получении бумаги, предусматривает наличие на поверхности неразмолотых волокон коротких цепей макромолекул целлюлозы. Увеличение содержания коротких цепей на поверхности волокна способствует развитию поверхности, некоторой ее аморфизации, увеличению числа активных центров, а именно, карбоксильных и карбоксильных групп [7].

Количественное содержание гемицеллюлоз, особенно при получении бумаги из неразмолотых волокон аэроформованием, не является надежной характеристикой бумагообразующих свойств, поскольку в связеобразовании волокон наибольшую роль играют поверхностные слои, составляющие незначительную часть от общей массы волокна.

Повысить содержание низкомолекулярных фракций на поверхности волокна со степенью полимеризации менее 150 можно путем направленной частичной деструкции целлюлозы как химическими, так и физическими методами.

Из химических методов воздействия наиболее простым является гидролитическая деструкция в результате воздействия водных растворов кислот. При этом могут быть использованы как органические, так и минеральные кислоты, включая кислоты Льюиса. Степень гидролиза будет зависеть от природы кислоты, ее концентрации, температуры и продолжительности воздействия. Необходимо заметить, что поскольку гидролиз ведется в гетерогенной системе, макрокинетика гидролиза целлюлозосодержащих материалов определяется не только химической кинетикой процесса разрыва гликозидных связей, но и физической кинетикой диффузионного проникновения кислоты в материал. Топохимический характер протекания реакции гидролитической деструкции позволяет создать такие условия гидролиза, при которых увеличение содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы происходит, в основном, только на поверхности волокна. Об увеличении когезионной способности целлюлозных волокон после поверхностной деструкции свидетельствуют данные рис. 1. Когезионная способность определялась по стандартной методике [9], как отношение разрывной длины опытных отливок (BL) к прочности моноволокна (BL₀).

Таблица

Влияние содержания низкомолекулярных фракций (n) на прочность моноволокна (BL₀)

Table. The influence of the content of low molecular weight fractions (n) on the strength of monofilament (BL₀)

Сульфатная полубеленая		Сульфатная беленая	
n, %	BL ₀ , м	n, %	BL ₀ , м
5,1	4100	6	2200
7,5	4000	7,5	2100
10	3900	10	2050
15	3700	15	2000
22	3000	17,5	1600
25	2200	23,8	1420

Кислотный гидролиз приводит также к образованию продуктов, растворимых в воде при высоких температурах. В связи с этим горячее прессование отливок с определенным влагосодержанием повышает адгезионное взаимодействие не только вследствие «размягчения» волокна и возможности образования тесного контакта между поверхностями волокон, которому способствуют капиллярные силы, но и вследствие частичного растворения продуктов деструкции целлюлозы.

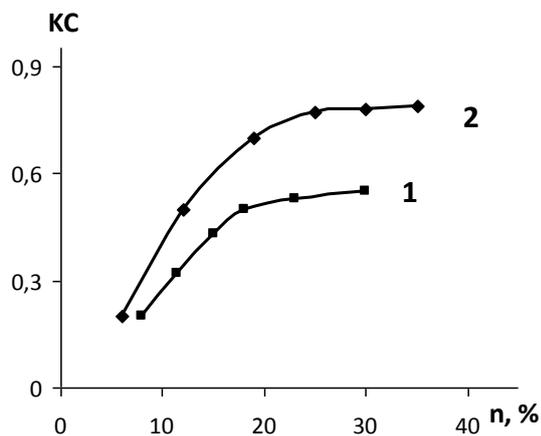


Рис. 1. Влияние содержания коротких цепей (n) на когезионную способность целлюлозных волокон (КС): 1 – сульфатной полубеленой целлюлозы; 2 – сульфатной белой целлюлозы
 Fig. 1. The influence of the content of short chains (n) on cohesive ability of cellulose fibres (KS): 1 - sulfate half-bleached cellulose; 2 - sulphate bleached pulp

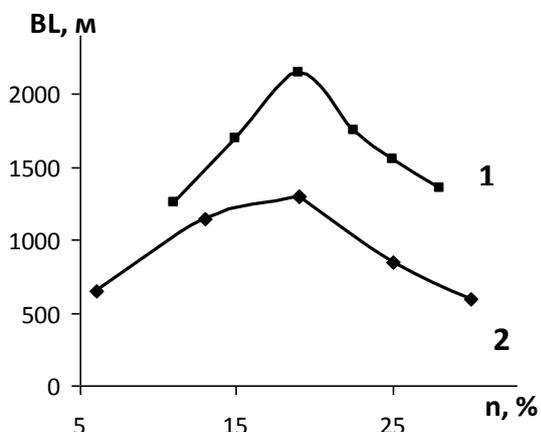


Рис. 2. Влияние содержания коротких цепей (n) на прочность бумаги (BL) при холодном прессовании отливок: 1 – сульфатной полубеленой целлюлозы; 2 – сульфатной целлюлозы
 Fig. 2. The influence of the content of short chains (n) on the strength of paper (BL) at cold pressing of castings: 1 - sulfate half-bleached cellulose; 2 - sulfate pulp

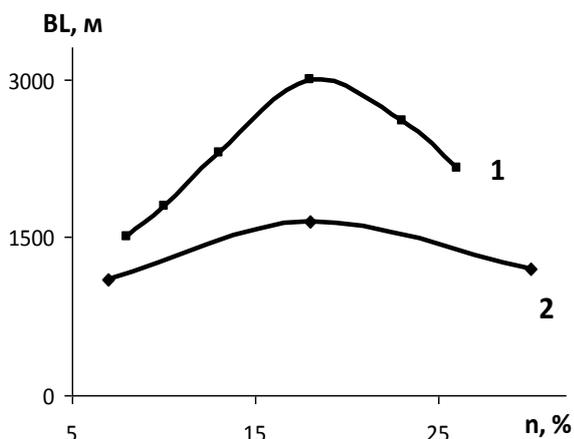


Рис. 3. Влияние горячего прессования на прочность бумаги из разрушенных волокон: 1 – сульфатной полубеленой целлюлозы; 2 – сульфатной белой целлюлозы
 Fig. 3. The effect of hot pressing on the strength of paper from destructured fibers: 1 - sulfate half-bleached cellulose; 2 - sulphate bleached pulp

В результате, при испарении воды обеспечивается более сильное адгезионное взаимодействие в бумажном листе (рис. 2, 3).

Проведенные исследования показали, что при получении бумаги аэроформованием обязательным условием является сохранение определенной влажности волокон на всех стадиях получения бумаги. Причем, при подготовке волокна эта влажность должна быть больше критической, соответствующей предельной гидратации для придания волокну ряда свойств, необходимых при диспергировании. Особенно это справедливо для гидролизованной целлюлозы, которая имеет значительное количество карбонильных и карбоксильных групп.

При влажности меньше 30% (в зависимости от типа волокна) часть свободных функциональных групп включается в водородную связь уже до диспергирования (деления на отдельные волокна) и не может в дальнейшем при прессовании и сушке участвовать в образовании прочных водородных связей. К тому же при недостатке воды существует реальная возможность повреждения волокон при диспергировании и вследствие этого уменьшение прочности моноволокна.

В реальной технологии аэроформования получить развитую поверхность целлюлозного волокна можно путем гидротермических воздействий. Как показали наши исследования, увеличение когезионной способности волокон, подвергнутых обработке насыщенным паром, связано с увеличением поверхности вследствие восстановления сомкнувшихся при сушке пор и капилляров, хаотичности в расположении сегментов макромолекул, и образованием низкомолекулярных фракций целлюлозы на поверхности волокна.

На представленных рисунках целлюлоза 1 – это производственная сульфатная целлюлоза, прошедшая стадию сушки и обработанная насыщенным паром при температуре 298 К в течение 6 сут; целлюлоза 2 – производственная сульфатная целлюлоза, прошедшая стадию сушки и обработанная насыщенным паром при заданной температуре; целлюлоза 3 – производственная сульфатная целлюлоза, не прошедшая стадию сушки.

Исследования показали, что оптимальными условиями термо-, влагообработки являются: $t=438$ К, 4 мин. Полученные результаты представлены на рис. 4, в котором для сравнения приводятся данные при времени воздействия 15 и 20 мин. для целлюлозы, не прошедшей стадию сушки. Как видно из рис. 4, полное восстановление капиллярно-пористой системы происходит при обработке насыщенным паром, $T=438$ К, $I=4$ мин. (рис. 4, кр. 2).

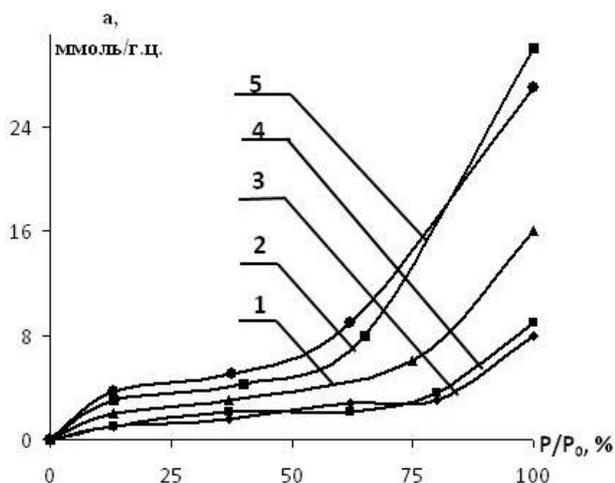


Рис. 4. Изотермы десорбции сульфатной целлюлозы: 1 – целлюлоза-1; 2 – целлюлоза-2 (438 К, 4 мин); 3 – то же, что и 2, $\tau=15$ мин; 4 – то же, что и 2, $\tau=20$ мин; 5 – целлюлоза-3.

Fig. 4. Isotherms of desorption of sulphate pulp: 1 - pulp-1; 2 - cellulose-2 (438 K, 4 min); 3 - same as 2, $\tau=15$ min; 4 - same as 2, $\tau=20$ min; 5 - cellulose-3

На рис. 5 представлены интегральные энтальпии взаимодействия с водой целлюлозы 1 и целлюлозы 2 в зависимости от влагосодержания. Влагосодержание, соответствующее предельной гидратации функциональных групп, указывает на увеличение содержания активных центров на поверхности волокна, подвергнутого термо-, влагообработке при температуре 438 К в течение 4 мин.

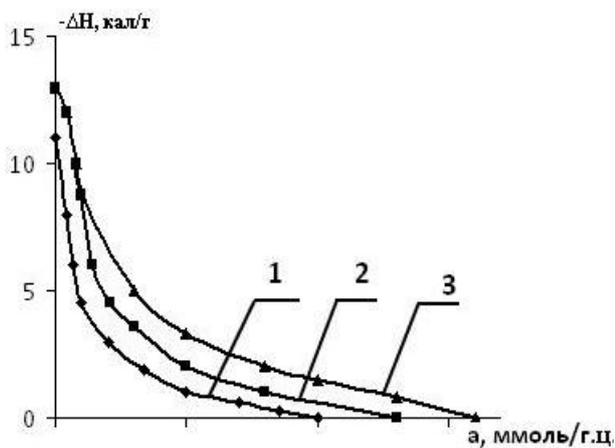


Рис. 5. Зависимость теплоты смачивания ($-\Delta H$) от влагосодержания целлюлозы (а): 1 – целлюлоза-1; 2 – целлюлоза-2 (438 К, 4 мин); 3 – то же, что и 2, $\tau=15$ мин

Fig. 5. The dependence of the heat of wetting ($-\Delta H$) on the moisture content of cellulose (a): 1 - pulp-1; 2 - cellulose-2 (438 K, 4 min); 3 - same as 2, $\tau=15$ min

В работе установлено, что повышенное количество сорбционных центров определяется не только значительным ослаблением водородных связей и увеличением роли теплового движения молекул и звеньев с ростом температуры насыщенного пара, но и образованием в процессе об-

работки коротких цепей макромолекул целлюлозы. Причем, как следует из рис. 4 (кр. 3) и рис. 5 (кр. 3), интенсивная деструкция целлюлозы при длительном воздействии насыщенным паром снижает сорбционную способность, что, по-видимому, указывает на протекание процесса вторичной кристаллизации, который типичен для полимеров в высокоэластическом состоянии (T_c при влажности целлюлозы 30% снижается до 25 °С) [7].

Следовательно, в условиях постоянной температуры и влажности может происходить как увеличение гидрофильных свойств целлюлозы, так и гидрофобизация полимера в зависимости от времени гидротермических воздействий [10].

С прогрессирующей деструкцией связано также снижение прочности волокон при длительном воздействии насыщенным паром, что является причиной снижения прочности, в то время как поверхностная деструкция целлюлозы при кратковременном воздействии способствует улучшению сорбционной способности и связеобразованию при получении бумаги.

ВЫВОДЫ

Полученные в работе результаты позволяют сделать вывод о возможном регулировании сорбционной способности целлюлозы в процессе ее подготовки для получения бумаги аэродинамическим способом формования. Экспериментально показано, что частичная поверхностная деструкция неразмолотых целлюлозных волокон, сопровождающаяся увеличением содержания низкомолекулярных фракций целлюлозы и редуцирующих карбонильных групп, способствует повышению прочности бумаги более, чем на 40%. Данный прием можно считать обязательным при получении бумаги аэроформованием из неразмолотых волокон при дефиците воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом. СПб.: СПбГТУРП. 2011. 56 с.; Drobosyuk V.M. The technology of making paper with the aerodynamic method. SPb.: SPbGTURP. 2011. 56 p. (in Russian).
2. Малиновская Г.К., Литвинова Л.В. // Тара и упаковка. 2011. № 1. С. 35-39; Malinovskaya G.K., Litvinova L.V. // Tara i upakovka. 2011. N 1. P. 35-39 (in Russian).
3. Осипов П.С. Технология целлюлозно-бумажного производства. СПб.: Политехника. 2005. 631 с.; Osipov P.S. The technology of pulp and paper production. SPb.: Politekhnik. 2005. 631 p. (in Russian).
4. Савина Е.В., Осовская И.И., Ракитина Г.В. Влияние термо-, влагообработки на термодинамические свойства целлюлозных композитов. / Тез. докл. XI Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново: Изд-во «Иваново». 2011. С. 232;

- Savina E.V., Osovskaya I.I., Rakitina G.V. The influence of thermo-, moisture treatment on the thermodynamic properties of cellulose composites. / Proceedings of XI Int. Conf. Problems of solvation and complexation in solutions. Ivanovo: Ivanovo. 2011. P. 232 (in Russian).
5. **Осовская И.И., Полторацкий Г.М.** Термохимический метод для исследования свойств целлюлозы. / Тез. докл. VI науч. С-Пб. Конф. молод. уч. Современные проблемы науки о полимерах. СПб.: ИВС РАН. 2005. Ч. 2. С. 40-41; **Osovskaya I.I., Poltoratskiy G.M.** Thermochemical method for study of the properties of cellulose. / Proceedings of VI S-Pb. Conf. of young scientists Modern problems of polymer science. SPb.: IVS RAN. 2005. Part 2. P. 40-41 (in Russian).
 6. **Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Емельянов А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 28-30; **Kochergina L.A., Krutova O.N., Emel'yanov A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 28-30 (in Russian).
 7. **Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В.** Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: СПбЛТА. 2009. 628 с.; **Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V.** Chemistry of wood and synthetic polymers. SPb.: SPbLTA. 2009. 628 p. (in Russian).
 8. **Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.** Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991. 512 с.; **Obolenskaya A.V., El'nitskaya Z.P., Leonovich A.A.** Laboratory works on chemistry of wood and cellulose. M.: Ekologiya. 1991. 512 p. (in Russian).
 9. **Иванов Н.Д., Зотова-Спановская Н.П.** Испытание бумаги. М.: Гослестехиздат. 1951. 341 с.; **Ivanov N.D., Zotova-Spanovskaya N.P.** The test of paper. M.: Gosl'estekhizdat. 1951. 341 p. (in Russian).
 10. **Осовская И.И., Полторацкий Г.М.** Патент РФ № 94224. 2010; **Osovskaya I.I., Poltoratskiy G.M.** RF Patent № 94224. 2010 (in Russian).

Кафедра физической и коллоидной химии

УДК 544.653.22

И.В. Панов, С.П. Шавкунов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ НА ПРОЦЕСС РАСШИРЕНИЯ ТУННЕЛЕЙ ТРАВЛЕННОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ

(Пермский государственный национальный исследовательский университет)
e-mail: panovw@mail.ru, shavkunov@psu.ru

Методами поляризационных кривых (ПК) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) исследовано влияние добавки полиакрилата натрия (ПАН) на процесс расширения туннелей алюминиевой фольги в 3% растворе HNO_3 . Электрохимическими методами показано, что ПАН является полимерным ингибитором смешанного типа. Добавление полимерного ингибитора способствует уменьшению растравливания внешней поверхности фольги и увеличению растворения боковых стенок туннелей.

Ключевые слова: полимерные ингибиторы коррозии, полиакрилат натрия, расширение туннелей травления, поляризационные кривые, ЭИС

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимический процесс получения травленной фольги для алюминиевых электролитических конденсаторов состоит из трех основных этапов: предварительной обработки поверхности фольги, формирования туннелей травления с высокой плотностью распределения по поверхности фольги, и расширения туннелей травления до определенного диаметра. Предварительная обработка способствует равномерному распределению туннелей высокой плотности, в том числе различ-

ными химическими или физическими методами [1,2]. Туннель формируется при анодном постоянноточном (DC) травлении алюминиевой фольги высокой чистоты с текстурой (001) в кислых растворах, содержащих хлорид-ионы [3]. Расширение туннелей проводят постоянноточным электрохимическим растворением или химическим растворением боковых стенок туннелей в растворах азотной, соляной кислот или в нейтральных хлоридсодержащих растворах [4]. Негативным процессом в этой технологии является общее раство-

рение поверхности алюминиевой фольги, в результате чего она становится тоньше, что ухудшает эксплуатационные характеристики. Другим негативным процессом при производстве алюминиевой фольги для высоковольтных электролитических конденсаторов является зарастание туннелей при формировании оксидного слоя, если диаметр туннелей меньше оптимального [5]. Добавление полимерных ингибиторов в состав электролита расширения приводит к тому, что при одном и том же количестве электричества, затрачиваемом на формирование туннелей, удается получить туннели с большим диаметром. В работе [6] показано ингибирующее действие полистиролсульфокислоты на общее растворение поверхности алюминиевой фольги при электрохимическом расширении туннелей. При этом растворение боковых стенок внутри туннелей не ингибируется, за счет большой величины молекулы. Это приводит к увеличению емкости при последующем оксидировании на высокие напряжения за счет уменьшения количества туннелей, полностью закрытых оксидом.

Целью данного исследования было изучение влияния добавки полиакрилата натрия в качестве ингибитора поверхностного растворения травленной алюминиевой фольги в 3% растворе HNO_3 , выявление влияния концентрации ингибитора на емкость травленной алюминиевой фольги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного образца использовали алюминиевую фольгу (SG-S пр-во Япония, толщина 116 мкм) с высокой степенью чистоты (99,99%), доля кубической текстуры превышает 90%.

Исходная алюминиевая фольга предварительно подвергалась электрохимическому травлению в растворе 0,75 N HCl, 5,25 N H_2SO_4 , Al^{3+} 1,4 N при $81 \pm 1^\circ\text{C}$, с плотностью тока 250 mA/cm^2 в течение 50 с [7]. Полученная фольга имеет туннели с поверхностной плотностью 10^6 - 10^7 шт/ cm^2 .

Расширение туннелей травления проводили в 3% (масс.) растворе HNO_3 с добавлением различных концентраций ПАН (0 г/л, 0,5 г/л, 1 г/л, 1,5 г/л) при $70 \pm 1^\circ\text{C}$ с плотностью тока 50 mA/cm^2 в течение 600 с. Для электролитического травления в качестве вспомогательного катода был использован платиновый цилиндр, внутри которого коаксиально располагался алюминиевый образец. Электролитической ванной травления служила электрохимическая термостатируемая ячейка ЯЭС-2. Заданную температуру поддерживали с помощью термостата LT-112.

Для получения вольтамперных ПК и импедансных спектров использовали универсальный

автоматизированный прибор для электрохимических исследований фирмы Solartron Analytical модель 1280С. Потенциодинамические поляризационные измерения проводились при скорости развертки потенциала $2 \cdot 10^{-3} \text{ В/с}$. Диапазон потенциалов составил $\pm 200 \text{ мВ}$ от равновесного потенциала электрода. Импедансные спектры были сняты в трехэлектродной системе. Диапазон частот от 20000 Гц до 0,01 Гц, амплитуда переменного сигнала - 10 мВ, при потенциале разомкнутой цепи. При обработке полученных данных использовались программы CorrView2 и Zview2 (Scribner Associates, Inc.). Рабочим электродом служила алюминиевая травленная фольга, площадь исследуемых образцов составляла 2 cm^2 , вспомогательным электродом – платиновый цилиндр, электродом сравнения – хлорсеребряный (4M KCl).

Перед измерением емкости травленная Al-фольга подвергалась процессу оксидирования до напряжения 450 В в электролите на основе лимонной кислоты (лимонная кислота – 17 ммоль/л, перекись водорода – 0,8 ммоль/л). Измерение емкости проводили по стандартной методике в 10% растворе адипината аммония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые, полученные на травленном алюминиевом электроде в 3% растворе HNO_3 с различной концентрацией ПАН, показаны на рис. 1.

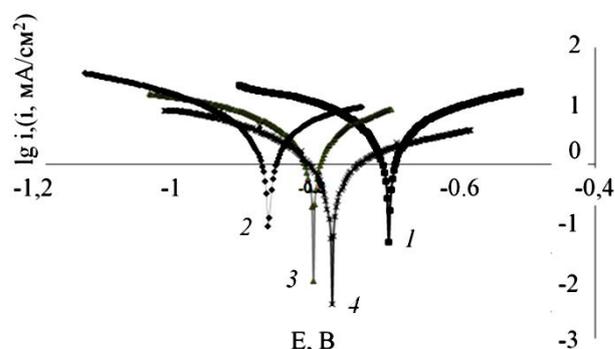


Рис. 1. Влияние добавки ПАН на поляризационные кривые травленного Al-электрода: 1 – 0 г/л ПАН; 2 – 0,5 г/л ПАН; 3 – 1 г/л ПАН; 4 – 1,5 г/л ПАН

Fig. 1. Effect of PAAS addition on the polarization curves of etched Al-electrode: 1 – 0 g/L PAAS; 2 – 0.5 g/L PAAS; 3 – 1 g/L PAAS; 4 – 1.5 g/L PAAS

Анализ поляризационных кривых показал, что при одинаковом перенапряжении относительно потенциала коррозии значение тока коррозии в катодной и анодной областях уменьшается с увеличением содержания ПАН в электролите. Это указывает на наличие адсорбции макромолекул на поверхности алюминия и на то, что ПАН является ингибитором смешанного типа, так как наличие

ингибитора снижает скорость коррозии в катодной и анодной областях.

Изменение потенциалов коррозии в зависимости от наличия или отсутствия ингибитора, также объясняется изменением состояния поверхности при адсорбции молекул ПАН.

Наибольшее снижение катодных и анодных токов наблюдается для электролита, содержащего 1,5 г/л ПАН. Для анализа коррозионных параметров системы был использован метод линейной поляризации (метод Штерна-Гири [8]). Данный метод позволяет оценить поляризационное сопротивление (R_p , Ом/см²) и ток коррозии (i_{corr} , А/см²). Результаты расчетов представлены в табл. 1. Эффективность ингибирования λ рассчитывается по формуле:

$$\lambda \% = (1 - R_{p0}/R_p) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где R_{p0} и R_p – поляризационные сопротивления в 3% HNO₃ и в 3% HNO₃ с добавкой ингибитора соответственно.

Таблица 1

Коррозионно-электрохимические характеристики травленного Al-электрода в 3% HNO₃ с различной концентрацией ПАН

Table 1. Corrosion-electrochemical parameters of etched Al-electrode in 3% HNO₃ solution containing different concentrations of PAAS

Конц. ПАН, г/л	R_p , Ом·см ²	i_{corr} мА/см ²	λ , %
0	6,385	4,073	-
0,5	9,774	2,668	34,7
1,0	12,361	2,109	48,3
1,5	34,367	0,955	81,4

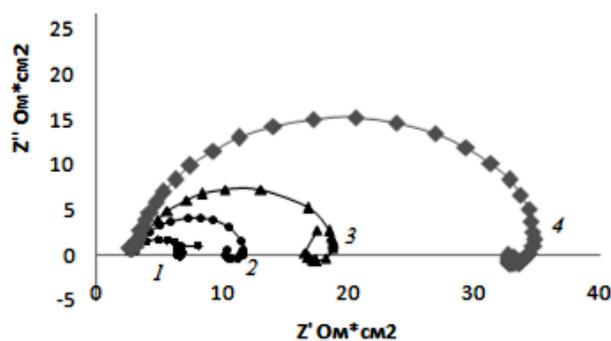


Рис. 2. Графики Найквиста травленного Al-электрода: 1 – 0 г/л ПАН; 2 – 0,5 г/л ПАН; 3 – 1 г/л ПАН; 4 – 1,5 г/л ПАН
Fig. 2. Graphs of Nyquist etched Al-electrode: 1 – 0 g/L PAAS; 2 – 0.5 g/L PAAS; 3 – 1 g/L PAAS; 4 – 1.5 g/L PAAS

Как можно видеть из представленных в табл. 1 результатов, при увеличении концентрации ПАН скорость общей коррозии уменьшается в 4 раза, что положительно скажется на уменьшении поверхностного растворения фольги.

Коррозионные параметры, полученные методом ПК, согласуются с данными, полученными

методом ЭИС. На рис. 2 представлены графики Найквиста Al-фольги в 3% HNO₃ с различной концентрацией добавки ПАН.

При переходе от раствора азотной кислоты к ингибированному раствору с добавкой ПАН величина поляризационного сопротивления последовательно возрастает, что соответствует уменьшению скорости коррозии. Форма зависимости комплексного сопротивления при добавлении ингибитора не изменилась. Это говорит о том, что механизм коррозии не изменился. Представленные данные аналогичны тем, которые содержатся в литературе [9]. Графики Найквиста, представленные на рис. 2, характеризуются двумя постоянными времени, а именно: емкостная постоянная времени при высоких значениях частоты, индуктивная постоянная времени на средних частотах. В литературе нет единого мнения о происхождении постоянных времени на диаграмме импеданса. Постоянная времени на высоких частотах связывается с образованием пассивного слоя или самой оксидной пленкой. Происхождение индуктивного контура на алюминии также не ясно. Это часто связывают с поверхностной или объемной релаксацией в слое оксида [10].

Для анализа полученных импедансных данных использовалась эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 3.

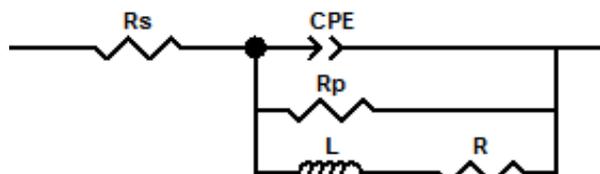


Рис. 3 Эквивалентная электрическая схема для травленного Al-электрода в 3% HNO₃
Fig. 3. Equivalent electrical circuit for the etched Al-electrode in 3% HNO₃ solution

В этой схеме: R_s – сопротивление раствора, R , L – сопротивление и индуктивность, R_p – сопротивление переноса заряда, в схеме емкость двойного электрического слоя заменена элементом постоянной фазы CPE, моделирующим электрические свойства двойного слоя на неоднородной границе электрод/раствор

Численные значения параметров эквивалентной схемы (рис. 3) представлены в табл. 2. Величина R_p может быть использована для расчета эффективности ингибирования.

В силу того, что показатель степени CPE-R стремится к единице, значение импеданса CPE можно рассматривать как емкость двойного электрического слоя C_d . Элемент постоянной фазы возникает, когда межфазная область не строго од-

нородна, т.е. он описывает различные отклонения реальных систем от идеального поведения. Конкретной причиной появления СРЕ может быть неоднородность поверхности [11]. Увеличение показателя p с 0,77 до 0,93 при добавлении полимерного ингибитора связано с тем, что адсорбция ингибитора вызывает уменьшение гетерогенности поверхности. При адсорбции ингибитора на наиболее активных центрах, их распределение становится более равномерным, что приводит к приближению СРЕ к емкости [12].

Таблица 2

Значения параметров эквивалентной схемы для Al в 3% HNO₃ (R_s=2,9 Ом·см²)

Table 2. Values of parameters of the equivalent circuit for Al-electrode in 3% HNO₃ solution (R_s=2.9 Ohm·cm²)

Конц. ПАН, г/л	СРЕ-Т, мкФ/см ²	СРЕ-Р	R _p , Ом·см ²	L, Гн·см ²	R, Ом·см ²	λ, %
0	404	0,77	4,7	0,23	24,9	-
0,5	358	0,89	9,4	2,49	39,9	49,8
1,0	352	0,89	16,9	5,92	82,6	72,1
1,5	329	0,93	33,9	28,94	250,8	86,1

В противоположность поляриционному сопротивлению, емкость двойного слоя моделируемой СРЕ-Т уменьшается во всем диапазоне концентраций. Уменьшение емкости связано с изменением структуры двойного слоя за счет адсорбции полимерных молекул на поверхности электрода. С увеличением концентрации ингибитора степень заполнения и толщина слоя возрастает, что и приводит к снижению емкости двойного слоя.

Представленные данные по защитному эффекту, полученные методом поляризационных кривых и с помощью ЭИС, сопоставимы между собой.

Малые концентрации ПАН (<1.0 г/л) ингибирует как поверхностное растравливание, так и растворение стенок туннелей. Возможно, это связано с тем, что малые концентрации ПАН не могут образовать на поверхности сплошную и устойчивую пленку. При этом части макромолекул могут проникать внутрь туннеля во время процесса электрохимического расширения. При увеличении концентрации ПАН (>1.0 г/л) процесс травления предпочтительно происходит в туннелях, т.к. макромолекулы ПАН образуют сплошную адсорбционную пленку на поверхности, не попадая при этом внутрь туннелей травления. С увеличением концентрации увеличиваются межмолекулярные взаимодействия, и, таким образом макромолекулы связываются с образованием прочной пространственной структуры. Сплошность такой

пленки при относительно высоких концентрациях может быть объяснена участием ионов алюминия и поверхности в образовании поперечных связей между макромолекулами полимера с формированием надмолекулярных структур [13]. Таким образом, концентрация ПАН 1,5 г/л эффективно ингибирует растворение внешней поверхности фольги и способствует увеличению среднего диаметра туннелей. Увеличение концентрации ПАН свыше 1,5 г/л приводит к ограниченной растворимости полимера в 3% HNO₃. При увеличении концентрации ПАН уменьшается доля туннелей с малым диаметром в диапазоне от 0,75 до 1,25 мкм, подверженных зарастанию оксидом. Рассмотренные эффекты при добавлении ПАН приводят к увеличению емкости анодированной фольги на высокое напряжение (табл. 3).

Таблица 3

Значения емкости для анодированных алюминиевых образцов после стадии расширения

Table 3. Values of capacitance for anodized aluminium samples after widening step

Конц. ПАН, г/л	C, мкФ/см ²
0	0,373
0,5	0,321
1,0	0,343
1,5	0,537

ВЫВОДЫ

Представленные результаты показывают, что добавление ПАН ингибирует коррозию Al-фольги в азотной кислоте. Эффективность ингибирующей способности этого соединения возрастает с увеличением его концентрации. Методом поляризационных кривых показано, что ПАН является ингибитором смешанного типа.

При постоянноточковом электрохимическом расширении туннелей травленной Al фольги применяемой для производства конденсаторов, добавление ПАН в 3% раствор HNO₃ оказывает существенное влияние на морфологию поверхности и диаметр туннелей травления. При достижении определенной концентрации, добавление ПАН в электролит расширения способствует растворению в основном внутренних стенок туннелей при одновременном подавлении растворения внешней поверхности Al-фольги. При этом уменьшается риск блокирования туннелей толстой пленкой оксида, увеличивается площадь поверхности и удельная емкость Al-электрода.

Таким образом, введение предложенной полимерной добавки (ПАН) позволит усовершенствовать технологию производства травленной Al-фольги для высоковольтных алюминиевых электролитических конденсаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaekwang L., Jiyoung K., Jutae K., Junhee L., Hwayong C., Yongsug T. // Corrosion Science. 2009. V. 51. P. 1501–1505.
2. Libo L., Yedong H., Hongzhou S., Xiaofei Y., Xiaoyu C., ChuanYong X., Yingri L. // Corros. Sci. 2013. V. 70. P. 180–187.
3. Ono S., Makino T., Alwitt R.S. // J. Electrochem. Soc. 2005. N 152. P. 39–44.
4. Rengui X., Kangping Y. // Corros. Sci. 2008. V. 50. P. 3256–3260.
5. Goad D.G.W., Uchi H. // J. Appl. Electrochem. 2000. N 30. P. 285–291.
6. Chaolei B., Yedong H., Xin S. // Corros. Sci. 2014. V. 78. P. 7–12.
7. Шавкунов С.П., Панов И.В. // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2012. Т. 18. С. 90;
Shavkunov S.P., Panov I.V. // Vestn. Kazan. tehnolog. un-ta. 2012. N 18. P. 90 (in Russian)
8. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования. М.: ОАО «ВНИИОЭНГ». 2003. 188 с.;
9. Khaled K.F. // Corros. Sci. 2010. N 52. P. 2905–2916.
10. Frers S.E., Stefenel M.M., Mayer C., Chierchie T. // J. Appl. Electrochem. 1990. N 20. P. 996–999.
11. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шени А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Перм. гос. ун-т. 2009. 239 с.;
12. Kichigin V.I., Sherstobitova I.N., Shein A.B. Impedance of Electrochemical and Corrosion systems. Perm. gos. un-t. 2009. 239 p.
13. Growcock F.B., Jasinski R.J. // J. Electrochem.Soc. 1989. V. 136. N 8. P.2310-2314.
14. Ахмедов К.С., Арипов Э.А., Вирская Г.М. Глекель Ш.Л., Зайнутдинов С.А., Погорельский К.В., Сидорова Т.М., Хамраев С.С., Шпилевская И.Н. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. Ташкент: Фан. 1969. 251 с.;
15. Akhmedov K.S., Aripov E.A., Virskaya G.M., Glekel Sh.L., Zaiynutdinov S.A., Pogorelskiy K.V., Sidorova T.M., Khamraev S.S., Shpilevskaya I.N. Water-soluble polymers and their interaction with dispersed systems. Tashkent: Fan. 1969. 251 p. (in Russian).

Кафедра физической химии

УДК 532+536+66

Р.К. Гимранов¹, Р.А. Кантюков¹, О.Б. Бутусов², В.П. Мешалкин³, А.Г. Попов¹, Р.Р. Кантюков¹

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ИНДЕКСОВ КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПУЛЬСАЦИЙ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ НА СТЕНКИ СЛОЖНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

(¹ООО «Газпром трансгаз Казань»),

²Московский государственный машиностроительный университет,

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

e-mail: butusov-1@mail.ru

Рассмотрена математическая модель нестационарных газовых течений в двухмерном трубопроводе. Предложены интегральные показатели для оценки воздействия пульсаций газового потока на стенки трубопровода. Модель использована для моделирования газовых потоков в трубопроводе крупнотоннажного производства этилена.

Ключевые слова: нестационарные газовые течения, трубопровод, математическое моделирование, интегральные индексы

ВВЕДЕНИЕ

Для газопроводных систем (ГПС) характерны участки с плавным или внезапным сужением или расширением диаметра, места всякого рода изгибов, ветвлений и сочленений труб разных диаметров, а также наличие криволинейных участков [1]. Эти участки являются наиболее критич-

ными по надежности узлами трубопроводов. При изменениях режимов течения газовых сред по трубопроводу возникают пульсации давления, которые могут представлять опасность для целостности узлов сочленения трубопроводов.

В статье разработана математическая и компьютерная модель для расчета показателей,

характеризующих пульсации давления при прохождении импульса напора через сочленение труб разного диаметра. Модель разработана на основе: частицы в ячейках и вихри в ячейках. Важной характеристикой модели является возможность ее использования для моделирования нестационарных неоднородных течений в ходе развития турбулентности при взаимодействии течений с препятствиями. Рассчитанные с помощью модели пульсации полей температуры и давления являются исходными данными для расчета частотного спектра переходного процесса и его характеристик. Характерные частоты спектра являются важными показателями резонансного взаимодействия течений с механическими конструкциями трубопровода, которые необходимо учитывать при оценке надежности трубопровода, поскольку процессы старения металла конструкций трубопровода могут привести при резонансном воздействии течений к возникновению механических дефектов, образованию неконтролируемых утечек газов, разрывам ГПС и аварии. В разработанной модели предложена так называемая кубиковая технология, при которой трубопровод сложной конфигурации может быть представлен суммой отдельных однородных участков разной длины и диаметра, с возможностью сочленения этих участков под разными углами. В статье подробно рассмотрен случай прямолинейного сочленения двух участков различного диаметра. При этом возможны два случая: переход с меньшего диаметра на больший – диффузор и переход с большего диаметра на меньший – конфузор. На основании теоретического анализа и экспериментальных материалов в [1] показано, что даже небольшое расширение сечения трубы в диффузоре оказывает существенное влияние на распределение скоростей. При этом профиль скорости в диффузоре более вытянут по направлению течения, чем в трубе постоянного диаметра.

Подробный обзор экспериментальных и теоретических результатов анализа структуры стационарных установившихся течений в трубопроводах можно найти в [1]. Для конфузора структура потока противоположна структуре потока в диффузоре. Профиль скорости менее вытянут, чем в трубе постоянного сечения. Указанные закономерности течения характерны как для ламинарного, так и для турбулентного течений. На рис. 1 представлены профили скорости, построенные по данным [1], для случая стационарного турбулентного течения.

Следует подчеркнуть, что приведенные выше результаты относятся к стационарным установившимся течениям при условии полного затухания переходных процессов.

Распределение скоростей в трубопроводе зависит от термического режима. При неоднородном поле температур, что является следствием внешнего нагрева или охлаждения поверхности трубопровода, возникает тепловая конвекция и поперечная циркуляция.

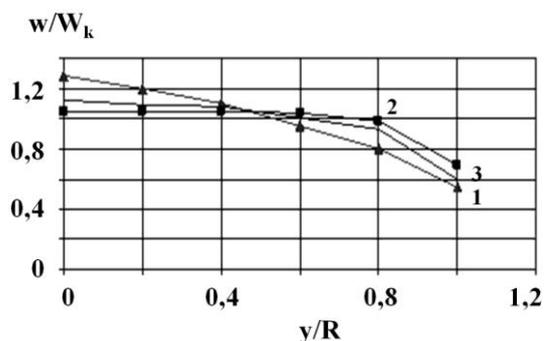


Рис. 1. Распределение скоростей турбулентного течения по сечению канала (по данным [1]). W - скорость течения, W_k - средняя скорость течения, y - расстояние от оси трубопровода, R - радиус трубы. 1 - диффузор, 2 - конфузор, 3 - прямая труба
Fig. 1. Turbulent flow velocity distribution over channel cross-section (according [1]). W - flow velocity, W_k - mean velocity, y - distance from pipe axis, R - pipe radius. 1 - diffuser, 2 - confuser, 3 - direct tube

В зависимости от величины импульса давления, распространяющегося по трубопроводу, возможны различные виды гидродинамических течений. Так, например, для диффузора возможны различные режимы установившегося турбулентного течения в зависимости от угла расширения диффузора: безотрывное течение; течение с пульсациями отрыва потока; течение с полностью развитым отрывом потока (при этом возникают обратные циркуляции); струйное течение с полным отрывом потока от стенок трубопровода. Перечисленные режимы течения являются установившимися. Их отличительная особенность заключается в малой величине пульсаций скорости и давления. Небольшая величина пульсаций скорости и давления позволяет в стационарном пределе рассматривать течение в трубопроводе, как течение несжимаемых газов. Вопрос о величине пульсаций давления является важным, поскольку разработанная нами модель газового течения основана на столкновительной PIC (Particle in Cell) модели классической гидродинамики [2,3]. В такой модели пульсации давления, связанные с переходом частиц из одной ячейки в другую, должны быть согласованы с реальными величинами пульсаций давления в трубопроводе. В стационарном пределе примерная оценка для величины пульсаций давления может быть получена из уравнения Бернулли:

$$\Delta P = \rho u \Delta u, \quad (1)$$

где ΔP – пульсации давления, u – скорость, Δu – пульсации скорости, ρ – плотность среды. Например, для технологических трубопроводов газофакельных установок: $u=1-2 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, $\rho\sim 1 \text{ кг м}^{-3}$, $\Delta u\sim 0,1 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$. При этих значениях $\Delta P\sim 0,1 \text{ Па}\ll P\approx 1 \text{ атм}$ и газовая среда может рассматриваться как несжимаемая. При импульсном изменении напора $\Delta P\sim 0,1 \text{ атм}$ среда также может рассматриваться в несжимаемом приближении, но с переменной плотностью. В рамках этого приближения уравнение баланса массы имеет следующий вид:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u}\nabla\rho = 0 \quad (2)$$

При этом из общего уравнения неразрывности следует, что $\nabla\mathbf{u}=0$. Как известно [4,5], описание жидкости как сжимаемой или несжимаемой зависит от соотношения ее внутренней тепловой и кинетической энергии, а плотность энергии представляется в виде суммы:

$$\rho\varepsilon + 0,5\rho u^2, \quad (3)$$

где $\varepsilon=0,5v^2$ – удельная внутренняя энергия теплового движения молекул, v – средняя квадратичная скорость молекул. Для приближения несжимаемой среды требуется, чтобы кинетическая энергия течения была мала по сравнению с тепловой энергией. Например, для технологических трубопроводов газофакельной установки $T\sim 300 \text{ К}$ и $v = \sqrt{3RT} \sim 300 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ и $\rho\varepsilon\sim 5\cdot 10^4 \text{ Па}$. Кинетическая энергия упорядоченного движения при этом будет порядка: $0,5\rho u^2\sim 1 \text{ Па}\ll \rho\varepsilon$. В этих условиях вполне допустимо использование приближения несжимаемой газовой среды. Как следует из уравнения (3), для того, чтобы жидкость рассматривалась как сжимаемая, требуются либо большие пульсации плотности (давления, температуры), либо резкое возрастание скорости потока до звуковых скоростей. Таким образом, в обычных условиях среду в трубопроводе следует рассматривать как несжимаемую.

Несжимаемость газовой среды следует, однако, понимать в смысле обращения в нуль только субстанциональной производной. Из уравнения (2) следует, что для случая переменной вдоль пространственной координаты плотности среды и переменной циркуляционной скорости, могут иметь место сложные пульсации во времени и пространстве. Уравнение (2) относится к классу уравнений конвекции, теория и методы численного решения которого подробно изложены в [6]. Для случая одномерного приближения и постоянной скорости движения импульса напора уравнение (2) становится линейным и имеет тривиальное автомодельное решение: $\rho(x,t) = F(x-ut)$, где

x – пространственная координата, $F(x)$ – начальная форма пространственного распределения импульса напора. При движении вдоль трубы импульс напора разрушается из-за неравномерности распределения скорости в сечениях трубопровода. Дальнейшее разрушение импульса связано с его взаимодействием с обратными циркуляциями в узлах сочленения трубопроводов, а также в диффузорах и конфузорах. При этом возникают пространственно-временные пульсации плотности и давления в соответствии с нелинейным трехмерным уравнением (2). Исследование структуры этих пульсаций является важным для обеспечения надежности ГПС, поскольку образование промежуточных фаз нестационарных гидродинамических течений может привести к резонансу конструкций трубопровода и течения. Как показано в работах [7-9] для моделирования гидродинамических структур может быть использован метод жесткого взаимодействия элементарных объемов технологических газов с неоднородностями трубопроводов. При этом могут быть получены структуры, которые не сводятся к структурам, получаемым из классических уравнений гидродинамики [7]. В разработанной модели нестационарных газовых потоков (НГП) в ГПС рассматривается диапазон турбулентности, соответствующий нестационарным переходным процессам, при котором существуют вихревые структуры типа ячеек Рэлея-Бенара. На рис. 2 представлены графики пульсаций давления при прохождении импульса напора через узел конфузора.

На графиках рис. 2 хорошо видны две частотные составляющие спектра пульсаций: высокочастотная и низкочастотная. Низкочастотная компонента имеет период около 20-30 расчетных шагов моделирования. Высокочастотная компонента имеет период 1-2 шага и представляет собой шумовую составляющую вычислительной схемы РС. Низкочастотная компонента связана с рождением, движением и разрушением нестационарных гидродинамических структур, которые создают периодическое воздействие на стенки трубопровода и могут вызвать биения.

В [10] отмечается, что при зарождении турбулентности велика роль флуктуаций, которая возрастает по мере удаления от начала турбулентного перехода. При этом возрастает вклад высших статистических моментов. Коллективные макроскопические степени свободы турбулентного движения напрямую связаны с преобразованием неупорядоченного молекулярного движения в движение коллективных макроскопических переменных. В статье [10] Ю.Л. Климонтович подчеркивает, что возможность кинетического описания

шире, чем гидродинамического. В этой связи для описания переходных процессов возрастает роль методов моделирования, основанных на решении кинетических уравнений [11,12] и методов прямого моделирования динамики частиц [3,7] и квази-частиц [8,9,12].

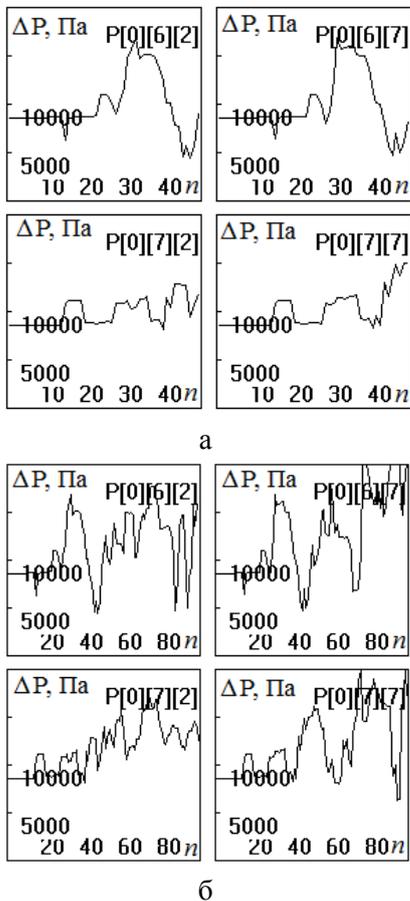


Рис. 2. Графики пульсаций давления в четырех различных точках трубопровода вблизи конфузора: а - через 50 и б - через 100 шагов моделирования; $[k][i][j]$ - обозначает координаты элементарной ячейки расчетной сетки. k - номер секции, i - горизонтальная и j вертикальная координаты расчетной двумерной конечно-разностной сетки

Fig. 2. Pressure pulsation charts in four different points of pipe near convergent tube: а - over 50 and б - over 100 modeling steps; $[k][i][j]$ - designate numeric scheme cell coordinates. k - section number, i - horizontal and j vertical coordinate of two dimensional numeric scheme

Как отмечено выше, при прохождении импульса напора через сочленение трубопроводов разного диаметра возникает переходный процесс колебательного характера. В результате конструкция трубопровода подвергается воздействию импульсных ударов за счет пульсаций давления разной величины и продолжительности. Для оценки этого воздействия и расчета надежности конструкции требуется моделировать, как количество импульсов, так и их величину, а также статистические характеристики последовательности импульсов.

Интегральные показатели оценки воздействия пульсаций газовых потоков на ГПС

Нами предложены следующие интегральные показатели для оценки воздействия пульсаций газовых потоков на ГПС.

1. Гистограмма пульсаций давления, которая может быть рассчитана по следующей формуле:

$$\eta_{ij}^{(k)} = \sum_{\mu=1}^M \delta \left(\left[\frac{P_{ij}^{(\mu)}}{\Delta} \right] - k \right),$$

$$q_{ij}^{(k)} = \frac{\eta_{ij}^{(k)}}{\sum_k \eta_{ij}^{(k)}}, \quad (4)$$

где $\delta(x) = \begin{cases} 1, & \text{при } x=0, \\ 0, & \text{при } x \neq 0 \end{cases}$, $P_{ij}^{(\mu)}$ - давление в ячейке с

координатами i и j на μ -ом шаге моделирования, [...] - обозначает операцию выделения целой части, i, j - координаты ячейки расчетной сетки, μ - номер шага моделирования, M - общее число шагов моделирования, $\eta_{ij}^{(k)}$ - абсолютные частоты для k -го уровня квантования, $q_{ij}^{(k)}$ - относительные частоты для k -го уровня квантования, Δ - ширина шага квантования.

Для оценки усредненного давления вдоль заданного участка трубопровода в районе узла сочленения предварительно рассчитывается суммарная функция распределения плотности вероятности давления по следующей формуле:

2. Средняя относительная частота пульсаций давления на заданном участке узла трубопровода. Для расчета можно использовать следующую формулу

$$\langle q^{(k)} \rangle = \frac{1}{N_G} \sum_{i,j \in \Omega_G} q_{ij}^{(k)}, \quad (5)$$

где $\langle q^{(k)} \rangle$ - средняя величина пульсации для k -го уровня давления, Ω_G - заданная область узла трубопровода, N_G - общее число ячеек на заданном участке трубопровода.

3. Среднее давление на заданном участке узла трубопровода:

$$\langle P^{(M)} \rangle = \sum_k k \Delta \langle q^{(k)} \rangle \quad (6)$$

4. Среднее стандартное отклонение пульсаций давления на заданном участке трубопровода:

$$\langle S^{(M)} \rangle = \sqrt{\sum_{\mu} \sum_k (P_{ij}^{(\mu)} - k \Delta)^2 \langle q^{(k)} \rangle} \quad (7)$$

5. Потеря скорости потока для заданного участка трубопровода:

$$u_k^{(i1)} = \frac{1}{N_{y1}} \sum_{j=1}^{j2} u_{i1,j}, \quad u_k^{(i2)} = \frac{1}{N_{y2}} \sum_{j=3}^{j4} u_{i2,j}, \quad (8)$$

$$\delta u_k(M) = u_k^{(i1)} - u_k^{(i2)},$$

где $i1, i2, j1, j2, j3, j4$ - горизонтальные и верти-

кальные границы сечений трубопровода до и после узла трубопровода в координатах расчетной сетки, N_{y1} , N_{y2} – количество ячеек в сечениях соответственно до и после узла, M – общее число шагов моделирования.

6. Коэффициент Кориолиса, который определяется как отношение усредненного потока кинетической энергии к потоку кинетической энергии, вычисленному по средней скорости:

$$K_i(M) = \frac{1}{N_y} \sum_{j=j1}^{j2} \left(\frac{u_{ij}}{u_k^{(i)}} \right)^3, \quad (9)$$

где $u_k^{(i)}$ – средняя скорость в i -ом сечении, рассчитанная по формулам (8).

7. Коэффициент Буссинеска, который определяется как отношение усредненного импульса к потоку импульса, вычисленному по средней скорости:

$$B_i(M) = \frac{1}{N_y} \sum_{j=j1}^{j2} \left(\frac{u_{ij}}{u_k^{(i)}} \right)^2. \quad (10)$$

Коэффициенты Кориолиса и Буссинеска характеризуют неравномерность структуры потока в сечении трубопровода.

8. Коэффициент сопротивления узла трубопровода:

$$\zeta(M) = \frac{2}{N_{y1}} \left(\sum_{j=j1}^{j2} P_{i1,j} - \sum_{j=j3}^{j4} P_{i2,j} \right) / \rho (u_k^{(i1)})^2, \quad (11)$$

где ζ – коэффициент сопротивления узла.

Согласно [12] коэффициент сопротивления может быть рассчитан также по следующей формуле:

$$\zeta = \frac{2 \langle P_{i1} \rangle}{\rho (u_k^{(i1)})^2 + (s_u^{(i1)})^2}, \quad (12)$$

где $\langle P_{i1} \rangle$ – средняя величина давления в сечении $i1$, $s_u^{(i1)}$ – стандартное отклонение скорости в сечении $i1$.

Расчет коэффициента сопротивления позволяет определять среднюю величину давления на стенки трубопровода по величине средней скорости по формуле (11) или по величине средней скорости и стандартного отклонения скорости по формуле (12).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанная модель оценки интегральных показателей воздействия на трубопровод при импульсном изменении напора предназначена для решения задач анализа частотных характеристик газовых потоков, влияющих на надежность систем ГПС. Модель использована для моделирования газовых потоков в трубопроводе крупнотоннажного производства этилена. Разработанные алго-

ритмы могут также найти применение для расчета статистики пульсаций давления при решении различных технических задач, например задачи о распространении температурных возмущений вдоль трубопровода [13].

Важной задачей изучения надежности трубопровода является его устойчивость под воздействием импульсной нагрузки в виде ступенчатого импульса напора. Возникающие при этом переходные процессы имеют сложный характер и могут быть изучены в деталях лишь при совместном использовании нестационарных неоднородных турбулентных моделей процессов переноса газов в трубопроводе и экспериментальных исследований. Ступенчатое изменение напора в трубопроводе может возникнуть по разным причинам. При этом вдоль трубопровода распространяется волна напора, которая в узлах сочленения и местах изгиба может вызвать перенапряжения в металле, что в свою очередь может привести к возникновению механических дефектов и образованию неконтролируемых утечек транспортируемых веществ. Особую опасность для обеспечения надежности трубопровода может представлять возникновение колебательных резонансов потока и конструкции трубопровода.

На рис. 3 изображена частная гистограмма пульсаций давления в одной из ячеек расчетной сетки (узел: $i=6$, $j=2$, $k=0$) вблизи узла трубопровода. Для распределения частот гистограммы характерна выраженная асимметрия с явным преобладанием пульсаций определенной амплитуды, наличие которой, по всей вероятности, связано с эффектом отражения импульса напора от характерных особенностей узла сочленения труб разного диаметра.

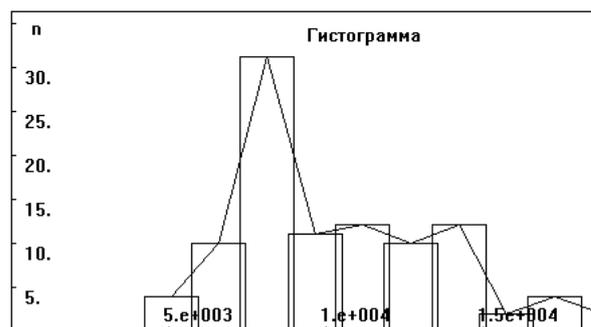


Рис. 3. Гистограмма пульсаций давления в ячейке расчетной сетки с координатами: $i = 6$, $j = 2$, $k = 0$ (вблизи конфузора)
Fig. 3. Pulsation pressure histogram in numeric scheme cell with coordinqtes: $i = 6$, $j = 2$, $k = 0$ (near convergent tube)

Интерес представляет тот факт, что эффект асимметрии не сглаживается при усреднении по всем пограничным (вблизи узла) ячейкам (рис. 4), а наоборот усиливается. Этот факт свидетельствует

о коллективном характере пульсаций давления, что может быть связано с образованием когерентных структур при протекании импульса напора через узел трубопровода. Явление образования когерентных структур в настоящее время интенсивно исследуется как методами классической гидродинамики [11, 12], так и методами молекулярной динамики с применением кинетического уравнения Больцмана [10,11], а также прямого многочастичного моделирования [7]. При этом многочастичные методы прямого моделирования приводят к когерентным структурам типа ячеек Бенара, которые образуются в условиях сильных температурных градиентов [14].



Рис. 4. Средняя гистограмма давления по всем пограничным ячейкам вблизи узла конфузора, рассчитанная по формуле (5)
Fig. 4. Mean pressure histogram over all boundary cells near convergent tube calculated by means of equation (5)

Как следует из рис. 5, 6, имеет место плавное нарастание, как средней величины пульсаций давления, так и стандартного отклонения этих пульсаций при прохождении импульса напора через конфузор. При этом происходит усиление турбулизации течения. Следует отметить также наличие локальных минимумов на графиках рис.5 и рис.6, которые связаны с явлениями гашения пульсаций при взаимодействии течения с противотоками от узла сочленения.

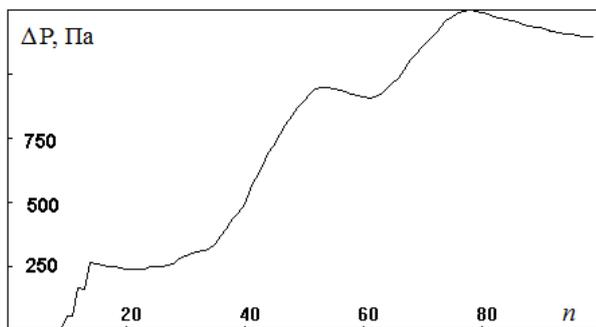


Рис. 5. Процесс нарастания средней величины стандартного отклонения пульсаций давления вблизи узла сочленения, рассчитанного по формуле (6), n – номер шага моделирования
Fig. 5. Mean pressure pulsation standard deviation increase near tube joint calculated by means of equation (6), n – model iteration step number

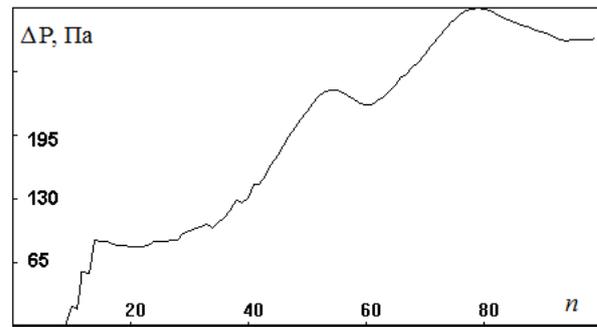


Рис. 6. Процесс нарастания средней величины пульсаций давления вблизи узла сочленения, рассчитанной по формуле (7), n – номер шага моделирования
Fig. 6. Mean pressure pulsation increase near tube joint calculated by means of equation (7), n – model iteration step number

На рис. 7 представлен график изменения коэффициента сопротивления узла при прохождении импульса напора. Из графика следует, что максимальное сопротивление возникает в первой фазе гидравлического удара. После чего по мере увеличения турбулизации течения коэффициент сопротивления резко уменьшается.

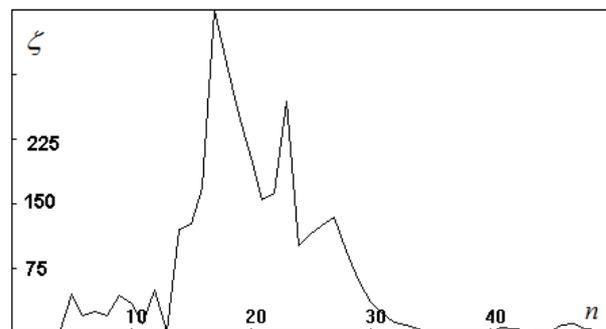


Рис. 7. Коэффициент сопротивления узла сочленения, рассчитанный по формуле (11), n – номер шага моделирования
Fig. 7. Coefficient of hydrological resistance of tube joint calculated by means of equation (11), n – model iteration step number

Коэффициенты Кориолиса и Буссинеска, изображенные на рис. 8 и рис. 9, характеризуют степень неравномерности потока по сечению трубопровода. Между коэффициентами примерно выполняется соотношение [1]: $K_f \approx 3B_f$. Как следует из рис.8 и рис.9, исходная неравномерность потока по сечению трубопровода максимальна. Это согласуется с результатами, полученными для стационарных течений, для которых наибольшая неравномерность течения в трубопроводе достигается при ламинарных потоках [1]. По данным [1] коэффициент Кориолиса для стационарного ламинарного течения в трубопроводе равен $K_f=2$. Для рассмотренного случая нестационарного распространения импульса напора $K_f \approx 8$, что связано с деформацией импульса на узле трубопровода. Дальнейшее уменьшение величины коэффициен-

тов Кориолиса и Буссинеска обусловлено развитием изотропной турбулентности.

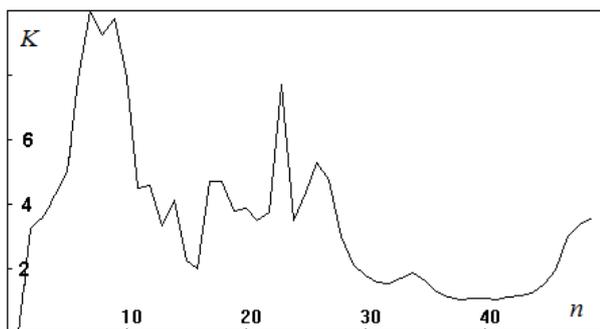


Рис. 8. Коэффициент Кориолиса для сечения трубопровода вблизи узла сочленения (координата сечения $i = 7$), n – номер шага моделирования

Fig. 8. Coriolis coefficient for tube cross-section near tube joint (cross-section coordinate $i = 7$), n – model iteration step number



Рис. 9. Коэффициент Буссинеска для сечения трубопровода вблизи узла сочленения (координата сечения $i = 7$)

Fig. 9. Boussinesque coefficient for tube cross-section near tube joint (cross-section coordinate $i = 7$)

ВЫВОДЫ

Разработана модель для прогнозирования частотных характеристик нестационарных переходных процессов в трубопроводах, характеризующих особенности взаимодействия импульса напора с узлами сочленения трубопровода.

Численные эксперименты показали, что при помощи модели возможен детальный анализ пульсаций полей давления для нестационарных переходных процессов в узлах трубопровода, связанных с распространением импульса напора. Модель может быть использована для расчета статистических гистограмм распределения давления в любой из ячеек расчетной сетки. Полученные гистограммы используются для расчета средней гистограммы распределения давления в узле трубопровода.

Полученные результаты возможно указывают на образование когерентных нестационарных структур при прохождении импульса напора через узел соединения труб разного диаметра. Детальный анализ пульсаций полей давления важен для оценки надежности безаварийной эксплуатации ГПС.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Идельчик И.Е.** Аэрогидродинамика технологических аппаратов. М.: Машиностроение. 1983. 351 с.;
Idelchik I.E. Aerohydrodynamics of technological apparatus. M.: Mashinostroenie. 1983. 351 p. (in Russian).
2. **Harlow F.H.** // Proc. Symp. Appl. Math. 1963. V. 15. P. 269-288.
3. **Поттер Д.** Вычислительные методы в физике. М.: Мир. 1975. 392 с.;
Potter D. Computational methods in physics. N.Y.: John Wiley & sons Ltd. 1973.
4. **Лойцянский Л.Г.** Механика жидкости и газа. М.: Наука. 1973. 848 с.;
Loiytsyanskiy L.G. Fluid and gas mechanics. M.: Nauka. 1973. 848 p. (in Russian).
5. **Монин А.С., Яглом А.М.** Статистическая гидромеханика. Ч.1. М.: Наука. 1965. 640 с.;
Monin A.S., Yaglom A.M. Statistical hydromechanics. Pt. 1. M.: Nauka. 1965. 640 p. (in Russian).
6. **Флетчер К.** Вычислительные методы в динамике жидкостей. Т. 1. М.: Мир. 1991. 504 с.;
Flatcher C.A.J. Computational technics for fluid dynamics. Pt.1. London: Springer-Verlag. 1988. 504 p.
7. **Mareschal M., Malek M.M., Puhl A., Kestemont E.** // Physical Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2550.
8. **Meshalkin V.P., Butusov O.B.** Computer-aided Monitoring System for City Air Pollution Investigations / Pollution in Large Cities. PadovaFiere: Padova. Proceedings of Symposium. 1995. P. 283-291.
9. **Butusov O.B.** Industrial sources air polluted zones in city / Pollution in Large Cities. PadovaFiere: Padova. Proceedings of Symposium. 1995. P. 241-250.
10. **Климонтович Ю.Л.** Статистическая теория открытых систем. Т. 1. М.: ТОО "Янус". 1995. 624 с.;
Klimontovich Yu.L. Statistical theory of open systems. Pt.1. M.: Yanus. 1995. 624 p. (in Russian).
11. **Белоцерковский О.М.** Численное моделирование в механике сплошных сред. М.: Издательская фирма "Физико-математическая литература". 1994. 444 с.;
Belotserkovskiy O.M. Numeric modeling in continuum mechanics. M.: Fiziko-matematicheskaya literatura. 1994. 444 p. (in Russian).
12. **Kawai H.** // Journal of wind engineering and industrial aerodynamics. 1983. V. 13. P. 197-208.
13. **Papavassiliou D.V., Hanratty T.J.** // Industr. and Engin. Chem. Res. 1995. V. 34. N 10. P. 3359-3367.
14. **Schneider E.D., Kay J.J.** // Math. and Comp. Modeling. 1994. V. 19. P. 25-48.

Л.Н. Ольшанская, А.С. Халиева, О.В. Титоренко

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Pb, Ni) В ТКАНЯХ И ОРГАНАХ ФАСОЛИ И СОИ В ПРОЦЕССЕ ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ПОЧВЫ БЕЗ ВОЗДЕЙСТВИЯ И ПРИ ДЕЙСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СЕМЕНА РАСТЕНИЙ

(Энгельский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина)
e-mail: ecos123@mail.ru

Проведены гистохимические исследования по накоплению и распределению свинца и никеля в фитомассе фасоли и сои без предварительной обработки и при действии постоянного магнитного поля и УФ-облучения на семена растений. Показано, что локализация металлов происходит преимущественно в корнях растений, которые защищают стебли и листья от поллютантов. Физические поля оказали благоприятное воздействие на растения, повышая их жизнестойкость.

Ключевые слова: локализация, тяжелые металлы (Pb, Ni), фасоль, соя, магнитное поле, УФ-облучение

В последнее время, в связи с возрастающим загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами, попадающими в биосферные комплексы от предприятий химической, машиностроительной отраслей промышленности, изучение реакций живых организмов, в том числе растений на указанные вещества является важной экологической проблемой. Развитие методов очистки почв от ионов тяжелых металлов с помощью растений также повышает интерес к выявлению механизмов взаимодействия растений с металлами.

При разработке мероприятий по охране природной среды от загрязнения техногенными выбросами необходимо учитывать поступление тяжелых металлов в растения из атмосферы через листовую поверхность, из почвы через корневую систему, а также влияющие на них факторы.

Важное место при исследовании влияния тяжелых металлов на растения занимает изучение процессов их поглощения и передвижения. Растения способны поглощать из окружающей среды в больших или меньших количествах практически все химические элементы. С позиции минерального питания, тяжелые металлы можно разделить на две группы [1-3]: 1) необходимые в незначительных концентрациях для метаболизма растений (Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Ni), которые становятся токсичными, если их содержание превышает опреде-

ленный уровень; 2) металлы, не участвующие в метаболизме растений (Pb, Cd, Hg), которые токсичны даже в очень низких концентрациях.

В силу ряда биологических особенностей растения вынуждены поглощать большинство тяжелых металлов. Поэтому вопрос о локализации металлов в растительном организме имеет большое значение при изучении их токсического действия и механизмов устойчивости. Разные органы, ткани и даже различные клетки внутри одной ткани растения по-разному накапливают металлы; их распределение в целом организме может быть крайне неравномерным. В настоящее время разработаны простые в использовании гистохимические методы, которые позволяют оценить распределение, накопление и пути передвижения металлов в растениях [4-8]. В их основе лежит образование окрашенных комплексов исследуемого металла и подобранного к нему реагента в клетках и тканях растения. В сочетании с методами определения суммарного содержания металлов в органах растений гистохимические методы позволяют выстроить полную картину взаимодействия металла и растения. Кроме того, они могут служить хорошими экспресс-методами в полевых экологических исследованиях загрязнений окружающей среды.

Нами исследовано распределение свинца в тканях фасоли (*Phaseolus vulgaris*) (рис. 1) и сои

(*Glycine max*) (рис. 2) без воздействия на семена растений внешних физических полей, и после обработки их в ПМП ($H=2$ кА/м) и УФ-облучения ($\lambda=260$ нм), а также распределение никеля в сое (рис. 3) без воздействия и при действии на семена растений УФ-облучения.

Приготовление модельных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов (ИТМ), осуществляли путем растворения соответствующего количества соли (табл. 1) в 0,25 л воды. На основании литературных данных [9-12] были выбраны ПДК металлов в почве: 5, 10, 15 и 20 ПДК. Брали подвижную форму металлов в почве [13].

Таблица 1

Приготовление модельных растворов солей тяжелых металлов

Table 1. Preparation of model solutions of heavy metals salts

Соль для приготовления модельных растворов	ПДК ИТМ в почве [13], мг/кг	Сн, ИТМ ПДК/(мг/кг)	Вносимое количество, солей, г/кг почвы
Pb(NO ₃) ₂	Pb ²⁺ -6,0	5 / 30	0,0480
		10 / 60	0,0960
		15 / 90	0,1440
		20 / 120	0,1920
NiSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ -4,0	5 / 20	0,0956
		10 / 40	0,1913
		15 / 60	0,2869
		20 / 80	0,3826

В настоящем исследовании за систему отсчета количества ИТМ в почве была принята величина ПДК, а не количество элемента в мг/кг почвы [11-13]. Это сделано из соображения, что разные металлы содержатся в почве в различных несопоставимых, если их выражать в мг, количествах, различающихся на два порядка, и, кроме того, они обладают различной степенью токсичности. Такой подход позволил сопоставить силу воздействия различных ИТМ между собой.

Для изучения высших растений под воздействием внешних физических полей (ВФП: постоянного магнитного поля с напряженностью $H=2$ кА/м и ультрафиолетового излучения с длиной волны $\lambda=260$ нм), производили предварительное облучение семян сои и фасоли в течение 1, 6 и 24 ч. В качестве источника ПМП использовали установку марки Б5-43, в качестве источника УФ-излучения выступала бактерицидная лампа марки СБПе 3×30 Вт, с постоянным УФ-В излучением длиной волны $\lambda=260$ нм. Облучаемые семена находились на расстоянии 1 м от источника света.

Облученные и предварительно пророщенные семена фасоли и сои высевали на глубину 2-3 см. Пробы почв были отобраны из пахотного

горизонта – это средний суглинок, характерный для Саратовской области. Почва была предварительно очищена от корней, камней и других включений, просеяна через сито с размером ячеек 2 мм.

На 1 кг почвы вносили определенное количество ионов металлов (табл. 1) из солей, предварительно растворенных в 250 мл воды. Добавленные растворы поллютантов тщательно перемешивали с почвой. Повторные поливы производили через 1-2 дня, по мере высыхания почвы.

По истечении всего периода роста (28 дней) отбирали пробы растений (стеблевую часть и корень) и изучали изменения, произошедшие в них путем определения погибших клеток методом витального окрашивания. Живые клетки сильно ограничивают проницаемость внутрь органических веществ, и помещенные в раствор красителя они практически не окрашиваются. В мертвые клетки краска проникает свободно.

Для исследования изменений, происходящих с растениями, в работе использовали микроструктурный метод анализа. Срезы растений для определения свинца предварительно окрашивали дитизином, для определения никеля – диметилглиоксимом, эти красители легко проникают в мертвые ткани и клетки растения. Срезы накрывали покровным стеклом и анализировали на микроскопе «МИНИМЕД-502» при 100-кратном увеличении. Фотографии препаратов делали с помощью цифрового фотоаппарата. Масштаб определяли объективом микрометром отраженного света ОМО. Снимки обрабатывали на компьютере с использованием программы Gimp 2.8.

По окрашенной площади судили о распределении металла в фитомассе, процессах цитоплазмоллиза или некроза растений.

Анализ полученных данных указывает на то, что активное накопление свинца наблюдается в корнях растений фасоли и сои (рис. 1 г-е и 2 в-е). Было отмечено окрашивание корневых волосков, ризодермы, паренхимы корня.

Следует отметить, что без воздействия ВФП (рис. 1 г и 2 в, г) присутствие металла в растениях фасоли и сои было выражено особенно явно ~ 90% площади корня было окрашено и проявлялись признаки цитоплазмоллиза и некроза растений. Воздействие УФ и ПМП (рис. 1 д, е и рис. 2 д, е) оказало шадящее действие, фитомасса растений была более «живой» (зеленовато-бурая, по сравнению с коричневой) и явных признаков цитоплазмоллиза и некроза не наблюдалось.

В тканях стебля и листьях присутствие свинца (то есть витального окрашивания) отмерших клеток и фасоли (рис. 1 б, в) и сои (рис. 2 а, б) практически не выявлено.

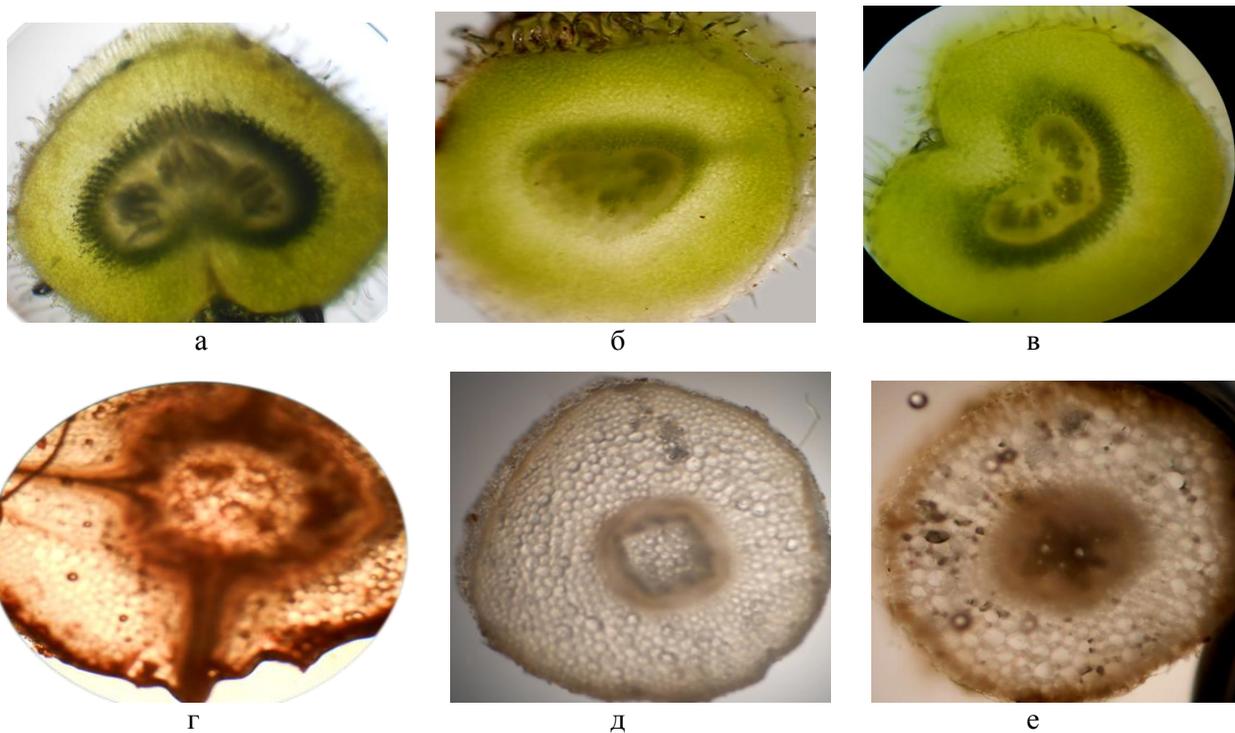


Рис. 1. Микроструктура фасоли. Поперечный срез стебля фасоли: а-контроль; б- 5 ПДК Pb +УФ (6 ч); в-15 ПДК Pb без ВФВ; поперечный срез корня фасоли: г- 10 ПДК Pb без ВФВ; д - 5 ПДК Pb+ УФ (6 ч)е – 15 ПДК Pb + ПМП (6 ч)
 Fig. 1. Microstructure of bean. Cross section of bean stem: а – control; б – 5 MPC Pb + UV (6 h); с – 15 MPC Pb without external physical factors (EPF). Cross section of the bean root: d – 10 MPC without EPF; e – 5 PMC Pb +UV (6 h); f – 15 MPC Pb + constant magnetic field CMF (6 h)

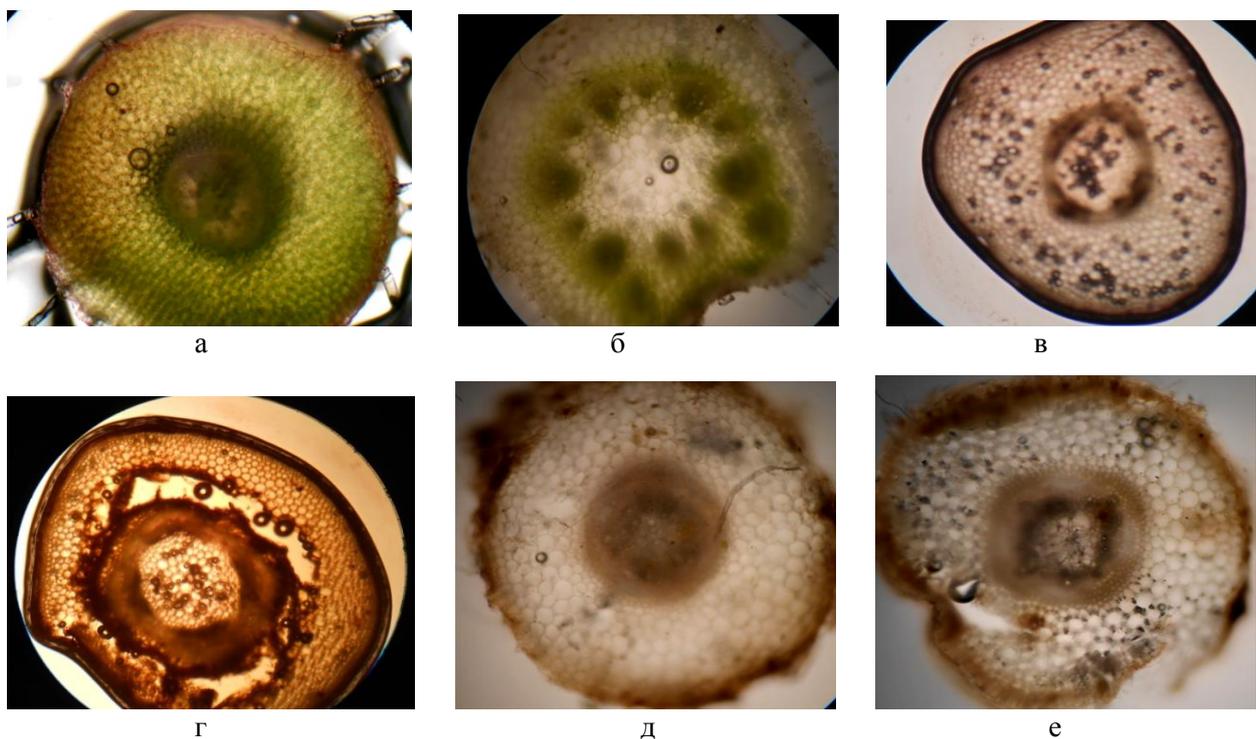


Рис. 2. Микроструктура сои. Поперечный срез стебля сои: а-15 ПДК Pb без ВФП; б - 5 ПДК Pb²⁺ + ПМП (24 ч); поперечный срез корня сои: в- 10 ПДК Pb без ВФП; г - 20 ПДК Pb без ВФП; д - 10 ПДК Pb + ПМП (6 ч); е – 15 ПДК Pb + УФ (6 ч)
 Fig. 2. Microstructure of soybean. Cross section of soybean stem: а –15 MPC Pb without EPF; б – 5 MPC Pb²⁺ + CMF (24 h). Cross section of the soybean root: с – 10 MPC Pb without EPF; д – 20 PMC Pb without EPF; е – 10 MPC Pb + CMF (6 h); ф – 15MPC Pb + UV (6 h)

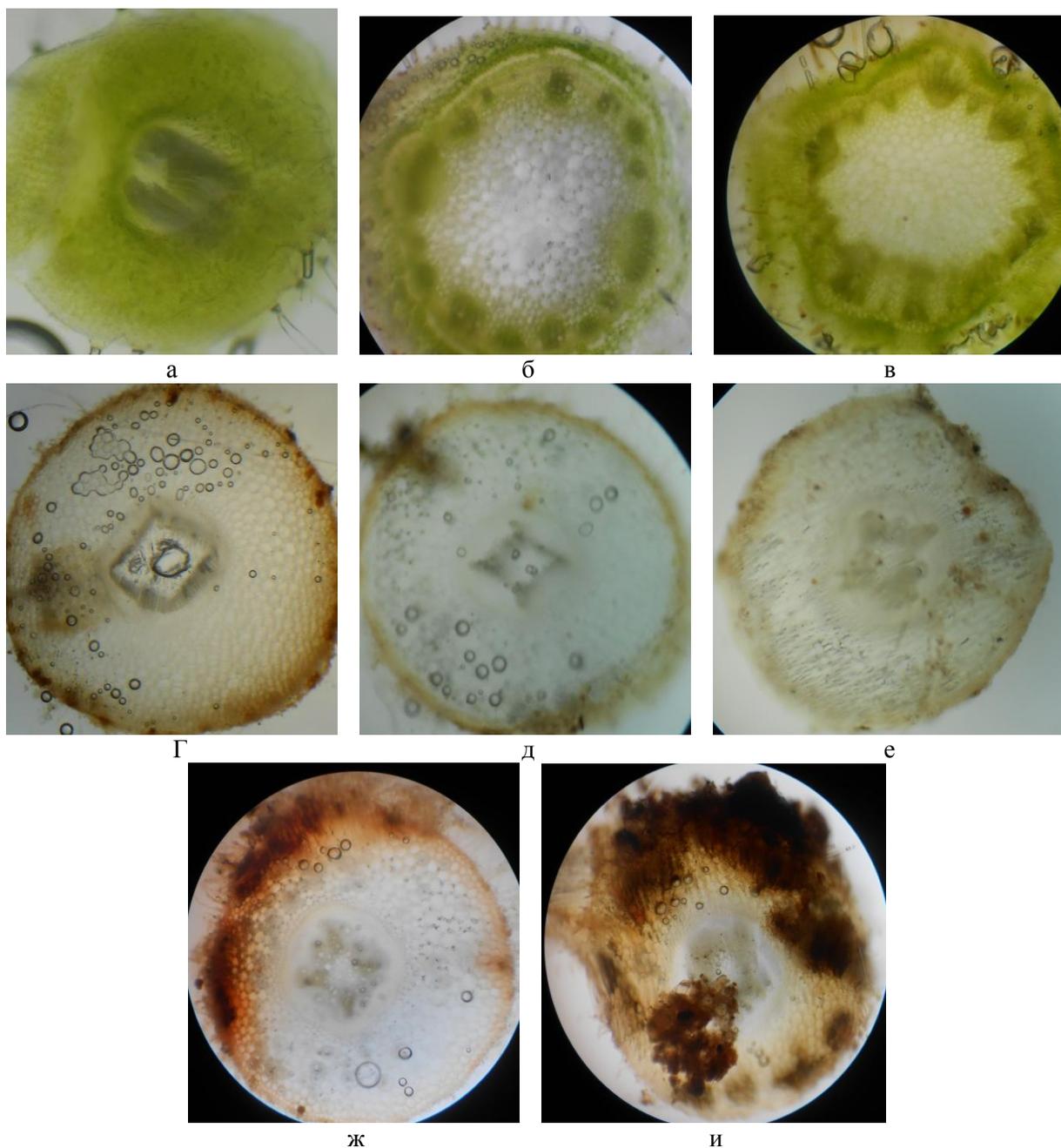


Рис.3. Микроструктура сои. Поперечный срез стебля сои: а-15 ПДК Ni^{2+} без УФ; б - 5 ПДК Ni^{2+} + УФ (24 ч); в - 15 ПДК Ni^{2+} + УФ (24 ч); поперечный срез корня сои: г- 10 ПДК Ni^{2+} без УФ; д - 5 ПДК Ni^{2+} + УФ (24 ч); е - 10 ПДК Ni^{2+} + УФ (6 ч); ж - 10 ПДК Ni^{2+} + УФ (24 ч); з - 15 ПДК Ni^{2+} + УФ (6 ч)

Fig. 3. Microstructure of soybean. Cross section of soybean stem: a - 15 MPC Ni without UV; b - 5 MPC Ni + UV (24 h); c - 15 MPC Ni²⁺ + UV (24 h); Cross section of the root of soybean: d - 10 MPC Ni without UV; e - 5 MPC Ni²⁺ + UV (24 h); f - 10 MPC Ni²⁺ + UV (6 h); g - 10 MPC Ni²⁺ + UV (24 h); h - 15 MPC Ni²⁺ + UV (6 h)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что локализация свинца происходит преимущественно в корне растения, ткани которого выполняют барьерную функцию (эндодерма), защищая стебли и листья, а также генеративные органы от поллютанта, что согласуется с литературными данными [4-6].

Воздействие ВФП (при одинаковых концентрациях ионов Pb^{2+}) привело к большей жизнеспособности растений и содержанию в них боль-

шого количества влаги (табл. 2), а, следовательно, и больше клеточного электролита, необходимого для эффективного протекания биохимических процессов в клетках и тканях растений. Определение влажности проводили в соответствии с ГОСТ 27548-97 [14].

Анализ данных по фиторемедиации никеля [7,8] растением сои указывает на то, что активное накопление никеля, также как и свинца, наблюдается преимущественно в корнях растения

(рис. 3 г-и). Было также отмечено окрашивание корневых волосков, ризодермы, паренхимы корня. Следует отметить, что без воздействия УФ (рис. 3г) присутствие металла в растениях сои даже при более низких концентрациях было более выражено по сравнению с растениями, подвергнутыми воздействию ультрафиолета при одинаковых концентрациях никеля (рис. 3 д, е). Была окрашена большая площадь корня и проявлялись признаки цитоплазмоллиза и некроза растений.

Таблица 2

Влияние природы и концентрации ионов Pb^{2+} и сочетанное воздействие ионов Pb^{2+} и ПМП (УФ) на содержание влаги в растениях – фиторемедиантах
Table 2. The influence of the nature and concentration of Pb^{2+} ions and the combined effect of Pb^{2+} ions and CMF (UV) on the moisture content in plants

Растение	К*	ПДК ИТМ	Без ВФП	Pb ²⁺ +ПМП, ч			Pb ²⁺ +УФ, ч		
				1	6	24	1	6	
Салат	91,4		5	85,0	85,3	82,3	92,6	99,1	95,1
			10	87,5	92,8	79,6	93,5	92,6	95,2
			15	86,1	90,2	82,5	93,6	98,8	96,0
			20	83,3	86,5	80,0	76,0	96,6	94,9
Фасоль	88,4		5	81,3	82,8	84,1	84,1	88,2	86,1
			10	82,5	90,5	82,5	88,1	86,9	85,9
			15	81,2	94,7	81,6	76,1	85,8	84,9
			20	78,2	85,2	83,7	87,5	79,4	79,9
Соя	86,7		5	76,1	80,3	80,5	89,3	83,5	87,5
			10	80,0	75,4	72,8	82,4	85,4	84,7
			15	81,0	75,0	78,3	72,2	86,0	89,7
			20	77,6	72,8	80,4	77,4	79,2	79,3

Примечание: К* - контроль без внесения в почву ИТМ и воздействия ВФП

Notes: C* – control without adding of heavy metal ions into soil and without effect of EPF

Воздействие УФ (рис. 3 д, е) оказало щадящее действие, фитомасса растений была бледно бурой, а не коричневой и признаков цитоплазмоллиза и некроза не наблюдалось.

В тканях стебля присутствие никеля, в виде витального окрашивания отмерших клеток сои (рис. 3 а-в) практически не обнаружено.

Таким образом, локализация никеля также происходит преимущественно в корне растения, выполняющего барьерную функцию, и предотвращающего попадание поллютантов в стебли растения.

У растений, в связи с преимущественным накоплением Ni в корнях, рост корня ингибируется сильнее, чем рост побега, поэтому «корневой» тест широко применяется для оценки токсичности тяжелых металлов и других токсикантов [15] используя параметр LC_{50} – концентрацию металла, вызывающую 50%-ное ингибирование роста корня. Используя LC_{50} , металлы по убыванию их токсического действия на рост корня проростков *Lolium perenne* были расположены в следующем порядке [16]:

$Cu > Ni > Mn > Pb > Cd > Zn > Al > Hg > Cr > Fe$.

Для других видов растений были получены иные ряды токсичности тяжелых металлов, что может быть связано с различной устойчивостью разных видов растений. Полученные ряды токсичности не отражают истинную токсичность самих металлов, так как для расчетов были использованы не молярные, а весовые концентрации.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили установить, что локализация свинца и никеля происходит преимущественно в корнях растений, ткани которых выполняют барьерную функцию, защищая стебли и листья, а также генеративные органы от воздействия поллютантов. Установлено, что предварительная обработка семян фасоли и сои УФ-излучением ($\lambda=290$ нм) и в постоянном магнитном поле при напряженности 2 кА/м оказала благоприятное воздействие на растения в процессе извлечения металлов из почвы. При одинаковых условиях они были более жизнеспособны, в фитомассе содержалось большее количество влаги, а, следовательно, и большее количество клеточного электролита, необходимого для эффективного протекания биохимических процессов в клетках и тканях растений.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания, № госрегистрации 114112570078.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чиркова Т.В.** Физиологические основы устойчивости растений. С-Пб: Изд-во С-Пб. ун-та. 2002. 244 с.; **Chirkova T.V.** Physiological bases of plant tolerance. St. P. 2002. 244 p. (in Russian).
2. **Бокова М.И., Ратникова А.Н.** // Химия в сельском хозяйстве. 1995. № 5. С. 56-58; **Bokova M.I., Ratnikova A.N.** // Khimiya v selskom khozyaistve. 1995. N 5. P. 56-58 (in Russian).
3. **Иванов В.Б., Быстрова Е.И., Серегин И.В.** // Физиология растений. 2003. Т. 50. С. 445-454; **Ivanov V.B., Bystrova E.I., Seregin I.V.** // Fiziologiya rasteniy. 2003. V. 50. P. 445-454 (in Russian).
4. **Серегин И.В., Кожевникова А.Д.** // Физиология растений. 2011. Т. 58. № 4. С. 617-623; **Seregin I.V., Kozhevnikova A.D.** // Fiziologiya rasteniy. 2011. V. 58. N 4. P. 617-623 (in Russian).
5. **Серегин И.В., Шпигун Л.К., Иванов В.Б.** // Физиология растений. 2004. Т. 51. № 4. С. 582-591; **Seregin I.V., Shpigun L.K., Ivanov V.B.** // Fiziologiya rasteniy. 2004. V. 51. N 4. P. 582-591 (in Russian).
6. **Серегин И.В.** // Физиология растений. 2001. Т. 48. № 4. С. 606 – 630; **Seregin I.V.** // Fiziologiya rasteniy. 2001. V. 48. N 4. P. 606-630 (in Russian).

7. **Еремеева Ю.В., Ольшанская Л.Н.** Будущее машиностроения России: электронный сборник трудов Седьмой Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2014. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM);
Eremeeva Yu.V., Olshanskaya L.N. Future of mechanical engineering of Russia. CD-ROM collection of VII All-Russia. Conference of young scientists and experts. M.: MG TU . 2014 (in Russian).
8. **Еремеева Ю.В., Ольшанская Л.Н.** // Будущее машиностроения России. Сб. трудов VII Всероссийск. конф. молодых ученых и специалистов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2014. С. 249-251;
Eremeeva Yu.V., Olshanskaya L.N. // Future of mechanical engineering of Russia: Seventh All-Russian Conference of Young Scientists and Specialists. M.: Bauman Moscow State Technical University. 2014. P. 249-251 (in Russian).
9. **Линдиман А.В., Шведова Л.В., Тукумова Н.В., Невский А.В.** // Экология и пром-ть России. 2008. Сентябрь. С. 45 – 47;
Lindiman A.V., Shvedova L.V., Tukumova N.V., Nevsky A.V. // *Ecologiya i promyshlennost Rossii*. 2008. September. P. 45-47 (in Russian).
10. **Смирнова Н.В., Шведова Л.В., Невский А.В.** // Экология и пром-ть России. 2005. Апрель. С. 32 – 35;
Smirnova N.V., Shvedova L.V., Nevsky A.V. // *Ecologiya i promyshlennost Rossii*. 2005. April. P. 32-35 (in Russian).
11. **Колесников С.И., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф.** // Почвоведение. 2002. № 12. С.1509-1514;
Kolesnikov S.I., Kazeev K.Sh., Valkov V.F. // *Pochvovedenie*. 2002. N 12. P. 1509-1514 (in Russian).
12. **Колесников С.И., Жаркова М.Г., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф.** // Экология и промышленность России. 2009. Август. С. 34-36;
Kolesnikov S.I., Zharkova M.G., Kazeev K.Sh., Valkov V.F. // *Ecologiya i promyshlennost Rossii*. 2009. August. P. 34-36 (in Russian).
13. ГН 2.1.7.2041 - 06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве». М.: Изд-во стандартов. 2006. 8 с. <http://www.opengost.ru>
HS 2.1.7.2041-06 “Maximum permissible concentration (MPC) of chemical substances in soil”. M. 2006. 8 p. (in Russian). <http://www.opengost.ru>
14. ГОСТ 27548 - 97 «Корма растительные. Методы определения содержания влаги». М.: Стандартиформ. 2005. 8 с.; RF State Standard 27548 – 97. Vegetable feeds. Methods for determination of moisture content. M.: Standartinform. 2005. 8 p. (in Russian).
15. **Чеснокова Т.А., Шведова Л.В., Терехова А.С., Невский А.В.** // Экология и пром-ть России. Декабрь. 2010. С. 34-36;
Chesnokova T.A., Shvedova L.V., Terekhova A.S., Nevsky A.V. // *Ecologiya i promyshlennost Rossii*. 2010. December. P. 34-36 (in Russian).
16. **Ваулина Э.Н., Аникеева И.Д., Коган И.Г.** // Цитология и генетика. 1978. Т. 12. № 6. С. 497 – 502;
Vaulina E.N., Anikeeva I.D., Kogan I.G. // *Tsytologiya i genetika*. 1978. V. 12. N 6. P. 497-502 (in Russian).

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Александрова А.Ю., Мовсум-заде Э.М., Мухаметзянов И.З. Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе.....	3
Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Кузьмина К.И., Волкова М.А., Шарнин В.А. Влияние сольватации реагентов на изменение энергии Гиббса реакции образования $[Ag_{18}K_6]^+$ в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил.....	7
Медведева С.М., Манахелохе Г.М., Шихалиев Х.С. Синтез 8- <i>R</i> -5'- <i>R</i> '-4,4,6-триметил-3'-арил-4 <i>H</i> ,4' <i>H</i> -спиро[пирроло[3,2,1- <i>ij</i>]хинолин-1,2'-[1,3]тиазолидин]-2,4'-дионон.....	10
Гуреева Е.А., Борисов А.В., Шапошников Г.П. Синтез 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила.....	13
Роман А.А., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Кластерные соединения рения (III) с триптофаном.....	17
Супоницкий Ю.Л. Термические свойства оксосолей РЗЭ и элементов VI группы Периодической системы.....	21
Ефремов Е.В., Филиппов Д.В., Барбов А.В., Меркин А.А. Термический анализ палладиевых катализаторов, отличающихся природой носителя и содержанием активного металла.....	25
Титова А.Г., Крестьянинов М.А., Зайчиков А.М. Термодинамические и структурные характеристики водных растворов гидрокси- и аминок-дизамещенных этанов.....	30
Царик Л.Я., Рохин А.В., Казак С.В., Федорин А.Ю. Исследование сополимеризации диэтилового эфира фумаровой кислоты с <i>n</i> -дивинилбензолом методом спектроскопии ЯМР ^{13}C	34
Воскресенский В. Ю. Неизвестная особенность сложных термодинамических систем.....	38
Редозубов А.А., Краев А.С., Агафонов А.В. Влияние условий золь-гель синтеза на физико-химические свойства нанопорошков диоксида титана и на их эффективность в качестве наполнителей электрореологических жидкостей.....	40
Лучинина М.А., Агафонов А.В. Синтез наностержневых структур диоксида титана, модифицированных наночастицами золота и серебра, и их фотокаталитические свойства.....	44
Кадников Д.В., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. Исследование влияния продуктов травления пленки полиэтилена на параметры неравновесной плазмы воздуха.....	49
Мовсум-заде Э.М., Хабибуллина Г.А., Беляева А.С., Никитина А.А. Исследование компонентного состава кубового остатка производства 2,6-дитретбутил-4-метил-бутилфенола.....	52
Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Одинцова О.И., Прохорова А.А. Адсорбция глюкопенов, синтанолов и их бинарных смесей на границе раздела фаз водный раствор – воздух.....	58

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Борисов И.М., Рашидова С.Т., Лукша Р.С. Водопоглощающая способность сополимера диаллилдиметиламмоний хлорида и акриламида	62
Павленко В.И., Соколенко И.В., Носков А.В. Композиционный материал нового типа для комплексной радиационной защиты	66
Жук Н.А., Кокшарова Л.А. Электрофизические и магнитные свойства никельсодержащих твердых растворов ниобата висмута Bi_3NbO_7	70
Байкова В.С., Осовская И.И., Ракитина Г.В. Сорбционные свойства неразмолотых целлюлозных волокон	74
Панов И.В., Шавкунов С.П. Исследование влияния добавки полиакрилата натрия на процесс расширения туннелей травленой алюминиевой фольги	78
Гимранов Р.К., Кантюков Р.А., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Попов А.Г., Кантюков Р.Р. Компьютерный анализ интегральных показателей и индексов комплексной оценки воздействия пульсаций газовых потоков на стенки сложных трубопроводов.....	82

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ольшанская Л.Н., Халиева А.С., Титоренко О.В. Локализация тяжелых металлов (Pb, Ni) в тканях и органах фасоли и сои в процессе их извлечения из почвы без воздействия и при действии магнитного поля и УФ-облучения на семена растений.....	89
---	----

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu., Alexandrova A.Yu., Movsum-zade E.M., Mukhametzyanov I.Z.
Investigation of influence of geometric and electronic structure of antioxidant additives molecules
on their efficiency of action in fuel3

Kuz'mina I.A., Usacheva T.R., Kuz'mina K.I., Volkova M.A., Sharnin V.A.
Influence of reagents solvation on Gibbs energy changes of reaction of $[Ag18K6]^+$ complex formation in
mixed methanol-acetonitrile solvents7

Medvedeva S.M., Manakhelokhe G.M., Shikhaliev Kh.S.
Synthesis of 8-R-5'-R'-4,4,6- trimethyl-3'-aryl-4H,4'H-spiro[pyrrole[3,2,1-ij]quinoline-1,2'-[1,3]thiazol-
idine]-2,4'-diones10

Gureeva E.A., Borisov A.V., Shaposhnikov G.P.
Synthesis of 3,4-dicarboxylic acid of biphenyl13

Roman A.A., Golichenko A.A., Shtemenko A.V.
Cluster compounds of rhenium (III) with tryptophan.....17

Suponitsky Yu. L.
Thermal properties of rare earth oxocompounds and elements of VI group21

Efremov E.V., Filippov D.V., Barbov A.V., Merkin A.A.
Thermal analysis of palladium catalysts with different nature of support and content of active metal.....25

Titova A.G., Krestyaninov M.A., Zaichikov A.M.
Thermodynamic and structural characteristics of aqueous solutions of hydroxyl- and amino-
disubstituted ethanes.....30

Tsarik L.Ya., Rokhin A.V., Kazak S.V., Fedorin A.Yu.
NMR ^{13}C study on copolymerization of diethyl fumarate and *p*-divinylbenzene34

Voskresensky V.Yu.
Unknown peculiarity of complex thermodynamic systems.....38

Redozubov A.A., Kraev A.S., Agafonov A.V.
Influence of conditions of sol-gel synthesis on physico-chemical properties of titanium dioxide
nanopowders and their effectiveness as fillers of electrorheological fluids40

Luchinina M.A., Agafonov A.V.
Synthesis of nanorod structures of titanium dioxide modified with gold and silver nanoparticles and their
photocatalytic properties.....44

Kadnikov D.V., Smirnov S.A., Rybkin V.V.
Study of influence of etching products of polyethylene film on parameters of non-equilibrium air plasma49

Movsum-zade E.M., Khabibullina G.A., Belyaeva A.S., Nikitina A.A.
Research of component composition of vat residue of 2,6-ditertbutyl-4-methylbutylphenol production.....52

Polenov Yu.V., Egorova E.V., Odintsova O.I., Prokhorova A.A.
Adsorption of glucopones, ukanils and their binary mixtures on liquid-gas interfaces.....58

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Borisov I.M., Rashidova S.T., Luksha R.S.
Water-absorbing capacity of copolymers of diallyldimethylammonium chloride and acrylamide.....62

Pavlenko V.I., Sokolenko I.V., Noskov A.V.
Composite material of new type for complex radiation shielding.....66

Zhuk N.A., Koksharova L.A. Electrical and magnetic properties of nickel-containing solid solutions of bismuth niobate Bi_3NbO_7	70
Baiykova V.S., Osovskaya I.I., Rokitina G.V. Sorption properties of non-grinding cellulose fibers	74
Panov I.V., Shavkunov S.P. Investigation of influence of sodium polyacrylate addition on process of widening of tunnels of etched aluminium foil	78
Gimranov R.K., Kantyukov R.A., Butusov O.B., Meshalkin V.P., Popov A.G., Kantyukov R.R. Computer-aided analysis of integral parameters and indexes for complex assessment of gas flow pulsation impact on pipeline walls	82

ECOLOGICAL PROBLEMS
OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Olshanskaya L.N., Khalieva A.S., Titorenko O.V. Localization of heavy metals (Pb, Ni) in tissues and organs of beans and soybeans during its extraction from soil by plants with and without effect of magnetic field and uv irradiation on seeds of plants	89
---	----

A B S T R A C T S

*O.Yu. POLETAEVA, G.Yu. KOLCHINA, A.Yu. ALEXANDROVA, E.M. MOVSUM-ZADE,
I.Z. MUKHAMETZANOV*

**INVESTIGATION OF INFLUENCE OF GEOMETRIC AND ELECTRONIC STRUCTURE
OF ANTIOXIDANT ADDITIVES MOLECULES ON THEIR EFFICIENCY OF ACTION IN FUEL**

Using non-empirical RHF/6-31G(p) approximation for a gas phase, as well as with the use of quantum-chemical calculations of the high-level by B3LYP/6-31+G(d,p) method for the solvent the geometric and electronic structure and the standard enthalpy of formation of antioxidant additives were investigated. On this basis the estimation of their reactivity was carried out (atomic charges, Fukui coefficients). Atoms which are the most likely points of electrophilic and nucleophilic attack were revealed. The molecules rigidity was determined as well. The parameters mentioned above determine the behavior of the test compounds in the fuel.

Key words: antioxidant additives, reactivity, bond lengths, bond and dihedral angles, standard formation enthalpy, dipole moment

I.A. KUZ'MINA, T.R. USACHEVA, K.I. KUZ'MINA, M.A. VOLKOVA, V.A. SHARNIN
**INFLUENCE OF REAGENTS SOLVATION ON GIBBS ENERGY CHANGES OF REACTION
OF [Ag18K6]⁺ COMPLEX FORMATION IN MIXED METHANOL-ACETONITRILE SOLVENTS**

The influence of methanol-acetonitrile solvents composition on the stability of complex Ag⁺ with 18-crown-6 was studied. Replacement of MeOH by acetonitrile leads to the decrease in stability of [Ag18K6]⁺. The ratio of the reagents solvation contributions into the Gibbs energy changes of the [Ag18K6]⁺ complex formation reaction at the solvation composition change was analyzed. The main role of the Ag⁺ ion solvation contribution in the $\Delta_r G$ changes at transfer from MeOH to its mixtures with AN was revealed. The applicability of the equation proposed by us earlier for predicting the [Ag18K6]⁺ stability changes at the replacement of one solvent by another according to changes of the $\Delta_r G(\text{Ag}^+)$ was confirmed.

Key words: thermodynamics, complex formation, solvation, Gibbs energy, silver ions (I), 18-crown-6 ether, methanol-acetonitrile mixed solvents

S.M. MEDVEDEVA, G.M. MANAKHELOKHE, Kh.S. SHIKHALIEV
**SYNTHESIS OF 8-R-5'-R'-4,4,6- TRIMETHYL-3'-ARYL-4H,4'H-SPIRO[PYRROLE[3,2,1-
IJ]QUINOLINE-1,2'-[1,3]THIAZOLIDINE]-2,4'-DIONES**

8-R-5'-R'-4,4,6-trimethyl-3'-aryl-4H,4'H-spiro[pyrrolo[3,2,1-ij]quinoline-1,2'-[1,3]thiazolidine]-2,4'-diones were synthesized by reacting 8-R-4,4,6-trimethyl-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]quinoline-1,2-dione with arylamines and 2-mercaptoacetic acid (2-mercaptoacetic acid) in one and two (with isolation of the intermediate 8-R-4,4,6-trimethyl-1-(arylimino)-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]quinolin-2(1H)-ones) steps.

Key words: hydroquinoline, spiroheterocycle, thiazolidin-4-one, 2-mercaptoacetic(propionic)acid, three-component cyclocondensation, spiro-pyrroloquinolinethiazolidine

E.A. GUREEVA, A.V. BORISOV, G.P. SHAPOSHNIKOV
SYNTHESIS OF 3,4-DICARBOXYLIC ACID OF BIPHENYL

Given article reports on the new methods of synthesis of 3,4-dicarboxylic acid of biphenyl, allowing to increase the yield of target product up to 47 %.

Key word: 3,4-dicarboxylic acid of biphenyl, bromobenzene, 4-bromophthalic acid, mass-spectroetry, IR spectroscopy

A.A. ROMAN, A.A. GOLICHENKO, A.V. SHTEMENKO
CLUSTER COMPOUNDS OF RHENIUM (III) WITH TRYPTOPHAN

The methods of synthesis of complex compounds of dirhenium (III) with tryptophan were developed. Composition and structure of received complexes were determined by the methods of elemental analysis, EAS, IR-spectroscopy, measuring of the molar conductivity.

Key words: rhenium, clusters, tryptophan, quadruple bond

Yu. L. SUPONITSKY

THERMAL PROPERTIES OF RARE EARTH OXOCOMPOUNDS AND ELEMENTS OF VI GROUP

Thermal properties of rare earths oxosalts containing acid anions formed with elements of VI group and nitrogen were systematized. The anomaly of thermal dissociation for sulphate-sulphite and selenite-selenate vapors was established. Cerium compounds are the least thermo stable in series iso-anion salts of rare earth salts. Peculiarity of thermal dissociation of oxosalts the anion of which is formed with non-metal is formation of intermediate stable compound like $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, LnONO_3 containing LnO^+ crystal chemical ion. Similar oxocompounds are formed at the thermal dissociation of halogens and chalcogenides of rare earth metals in air.

Key words: thermal analysis, rare earths oxocompounds, sulfates, selenates, chromates, molybdates, tungstates, carbonates, cerium oxosalts

E.V. EFREMOV, D.V. FILIPPOV, A.V. BARBOV, A.A. MERKIN

**THERMAL ANALYSIS OF PALLADIUM CATALYSTS WITH DIFFERENT NATURE
OF SUPPORT AND CONTENT OF ACTIVE METAL**

By the methods of thermal analysis - thermogravimetry, differential scanning calorimetry and the temperature-programmed reduction of catalysts the studies of processes occurring at heating samples of palladium catalysts were carried out. Phase changes in catalysts were shown to be directly associated with the processes of hydrogen adsorption-desorption. The quantity of desorbed hydrogen was established to depend on the concentration of the catalytically active metal and the nature of the support.

Key words: palladium catalysts, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, temperature-programmed reduction, hydrogen thermal desorption

A.G. TITOVA, M.A. KRESTYANINOV, A.M. ZAICHIKOV

**THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF AQUEOUS SOLUTIONS
OF HYDROXYL- AND AMINO- DISUBSTITUTED ETHANES**

Thermodynamic characteristics of aqueous solutions of disubstituted ethanes were calculated. The results obtained allow revealing regularities of changes in the structural properties of the mixtures studied. The correlation of the entropy and enthalpy characteristics of the water-organic solvent systems with the excess packing coefficients suggests that the universal interactions determine the structural and energy properties of aqueous solutions. Structural and thermodynamic properties of aqueous ethylenediamine solutions turn out to be most similar to corresponding dependencies in mixtures of water with aprotic amides.

Key words: internal pressure, intermolecular interactions, thermodynamic and structural properties of aqueous non-electrolyte solutions, water, disubstituted ethanes

L.Ya. TSARIK, A.V. ROKHIN, S.V. KAZAK, A.Yu. FEDORIN

**NMR ^{13}C STUDY ON COPOLYMERIZATION OF DIETHYL FUMARATE
AND *p*-DIVINYLBENZENE**

In order to prevent crosslinking in radical copolymerization of diethyl fumarate and *p*-divinylbenzene, the reaction mixture was brominated. The double bonds of the unreacted monomers and divinylbenzene units in the copolymers react readily with bromine. Reaction mixture and the separated copolymers were studied by ^{13}C NMR after bromination. The presence of alternating units in the copolymers of both monomers, as well as divinylbenzene block units was proved. Microgels of copolymers are formed by intrachain crosslinking of double bonds in divinylbenzene units of the copolymers.

Key words: divinylbenzene, diethyl fumarate, copolymerization, bromination, NMR spectroscopy, micro gels

V.Yu. VOSKRESENSKY

UNKNOWN PECULIARITY OF COMPLEX THERMODYNAMIC SYSTEMS

Experiments with complex thermodynamic system with polyvariant equations of state (nickel) have demonstrated a disturbance of equilibrium in unified equation of I and II principles of thermodynamics for δQ . The reason for δQ non-holonomy may be associated with thermal nonuniformity of δQ addends, which is confirmed by disclosing non-thermal equations of state of nickel. They point to the existence of non-thermal subsystems for nickel. No polyvariant addends δQ of Pfaffian form have been detected. No necessity in the second principle of thermodynamics within the framework of equilibrium thermodynamics has been established. Macroscopic and microscopic aspects of thermodynamics are congruent.

Key words: bi- and polyvariantness, fluctuations, holonomy, homogeneity, Pfaffian form, principles of thermodynamics, thermal subsystem, unthermal subsystem, entropy

A.A. REDOZUBOV, A.S. KRAEV, A.V. AGAFONOV

INFLUENCE OF CONDITIONS OF SOL-GEL SYNTHESIS ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE NANOPOWDERS AND THEIR EFFECTIVENESS AS FILLERS OF ELECTORRHEOLOGICAL FLUIDS

New experimental data on the effect of conditions of sol-gel synthesis on the physico-chemical properties of nano titanium dioxide are given. The author's interpretation is given on the features of the influence of the structure and hydration of titanium dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method as a filler of electrorheological fluids on the value of the electrorheological effect.

Key words: sol-gel synthesis, pH influence, electrorheology, titanium dioxide

M.A. LUCHININA, A.V. AGAFONOV

SYNTHESIS OF NANOROD STRUCTURES OF TITANIUM DIOXIDE MODIFIED WITH GOLD AND SILVER NANOPARTICLES AND THEIR PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

The method for obtaining nanorod structures of titanium dioxide modified with nanoparticles of gold and silver, based on the polyol synthesis of nanorods in the presence of titanium glycolate polyvinylpyrrolidone, precursor of nanoparticles of gold and silver, was proposed. The reduction process of gold nanoparticles on the surface of the nanorods of titanium glycolate was carried out. The comparison of the photocatalytic activity of titanium dioxide nanocomposites of rod-like structure, and nanoparticles modified with gold and silver with unmodified nanorod structures of TiO_2 was carried out.

Key words: titanium dioxide, titanium glycolate, nanorods, polyvinylpyrrolidone, gold nanoparticles, silver nanoparticles, nanocomposite

D.V. KADNIKOV, S.A. SMIRNOV, V.V. RYBKIN

STUDY OF INFLUENCE OF ETCHING PRODUCTS OF POLYETHYLENE FILM ON PARAMETERS OF NON-EQUILIBRIUM AIR PLASMA

The aim of this work is to study the impact of the loading effect of the plasma-chemical reactor on kinetics of etching of the polyethylene film and on the parameters of DC glow discharge in air. The etching rate is increased in the increasing the discharge current, the linear velocity of the gas flow and depends slightly on the gas pressure at constant any external parameters.

Key words: plasma air, loading effect, etching rate, non-equilibrium plasma, electric field strength

E.M. MOVSUM-ZADE, G.A. KHABIBULLINA, A.S. BELYAEVA, A.A. NIKITINA

RESEARCH OF COMPONENT COMPOSITION OF VAT RESIDUE OF 2,6-DI-TERT-BUTYL-4-METHYL-BUTYLPHENOL PRODUCTION

By the methods of quantum-chemical modeling, high performance flash chromatography, NMR - spectroscopy the comprehensive study of the component composition of vat residue of 2,6-ditertbutyl-4-methylbutylphenol was carried out. The most likely mechanism of the reaction was shown to involve a cleavage of the C-N bond in quaternary ammonium salt of Mannich base. This leads to the synthesis of 2,6-ditertbutyl-4-methylphenol and 4,4'-ethylenebis (2,6-di-tert-butylphenol) which is the basic stable side compound.

Key words: 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-butylphenol, vat residue, 4,4'-ethylenebis (2,6-di-tert-butylphenol), quantum chemical calculations

Yu. V. POLENOV, E. V. EGOROVA, O. I. ODINTSOVA, A. A. PROKHOROVA
**ADSORPTION OF GLUCOPONES, UKANILS AND THEIR BINARY MIXTURES
ON LIQUID-GAS INTERFACES**

The adsorption on the liquid-gas interfaces of a number of polyoxyethylenated alcohols, alkylpolyglucosides and their binary mixtures was investigated. The interaction parameters and the composition of the adsorption layers were determined using the pseudo-phase model of micelle formation of Rubingh and Rosen. The binary mixtures compositions having the most ability to micelle formation were established. Their efficiency was shown as components washing cotton textile.

Key words: adsorption, surfactant, glucopon, ukanil, Traube's constant, surface tension

I. M. BORISOV, S. T. RASHIDOVA, R. S. LUKSHA
**WATER-ABSORBING CAPACITY OF COPOLYMERS OF DIALLYLDIMETHYLAMMONIUM
CHLORIDE AND ACRYLAMIDE**

The new hydrogel - copolymer of diallyldimethylammonium chloride and acrylamide was synthesized. It was shown that the high efficiency of water absorption is achieved at the synthesis of the hydrogel under the molar ratio of 3:1 or 5:1, and high initiation and formation rate of particle with the size of 107 microns or 198 microns.

Key words: hydrogel, diallyldimethylammonium chloride, acrylamide, macromolecules sizes, swelling

V. I. PAVLENKO, I. V. SOKOLENKO, A. V. NOSKOV
COMPOSITE MATERIAL OF NEW TYPE FOR COMPLEX RADIATION SHIELDING

The work presents the results of the development of a new highly effective radiation-shielding material for complex protection against gamma- and neutron radiation. Composition and production technology of an absolutely new composite material was developed. It is a leadborosilicate glass matrix reinforced by modified nanotubular chryzotile. Produced composite has a range of considerable advantages over its analogs and it can be used to solve various problems connected with protection against ionizing radiation.

Key words: composite material, complex radiation shielding, glass matrix, efficiency

N. A. ZHUK, L. A. KOKSHAROVA
**ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF NICKEL-CONTAINING SOLID SOLUTIONS
OF BISMUTH NIOBATE Bi_3NbO_7**

Solid solutions of $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-0}$ are formed in a narrow concentration range of $x < 0.065$. By ESR and magnetic susceptibility methods the state of nickel atoms in solid solutions of bismuth niobate of cubic modification was determined. The results of measurement of the capacitance and the dielectric loss tangent of samples of solid solutions are presented in the temperature range from 313 K to 1053 K and in an alternating field at frequencies of 1 kHz - 100 kHz.

Key words: bismuth niobate, fluorite structure, heterovalent substitution, magnetic susceptibility, dielectric permeability, total electrical conductivity

V. S. BAIYKOVA, I. I. OSOVSKAYA, G. V. RAKITINA
SORPTION PROPERTIES OF NON-GRINDING CELLULOSE FIBERS

The problems of applied and fundamental nature of paper manufacturing using the alternative technology (airformation) with a help of physical-chemical methods complex are considered. Rheological and sorption properties, interactions of cellulose and water and bonds formation in a paper sheet are investigated.

Key words: cellulose, paper formation, surface properties, bond formation, calorimetry, sorption

I. V. PANOV, S. P. SHAVKUNOV
**INVESTIGATION OF INFLUENCE OF SODIUM POLYACRYLATE ADDITION ON PROCESS
OF WIDENING OF TUNNELS OF ETCHED ALUMINIUM FOIL**

The effect of addition of sodium polyacrylate (PAAS) on widening of etched tunnels of aluminium foil in 3% HNO_3 solution was studied by polarization curves (PC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The PAAS addition was shown to be a polymeric mixed-type inhibitor. PAAS addition results in the decrease in the dissolution of exterior surface of the foil and in the increase in the dissolution of interior surface of etched tunnels of aluminium foil.

Key words: polymer corrosion inhibitors, sodium polyacrylate, widening etched tunnels, polarization curves, EIS

R.K. GIMRANOV, R.A. KANTYUKOV, O.B. BUTUSOV, V.P. MESHALKIN, A.G. POPOV, R.R. KANTYUKOV

COMPUTER-AIDED ANALYSIS OF INTEGRAL PARAMETERS AND INDEXES FOR COMPLEX ASSESSMENT OF GAS FLOW PULSATION IMPACT ON PIPELINE WALLS

Mathematical model of unsteady gas flow in two-dimensional pipe was developed. New integral parameters for assessment of gas flow pulsation impact on pipe walls were proposed. Gas flow parameters were calculated in ethylene production pipe using developed model.

Key words: unsteady gas flow, pipeline, mathematical modeling, integral indexes

L.N. OLSHANSKAYA, A.S. KHALIEVA, O.V. TITORENKO

LOCALIZATION OF HEAVY METALS (Pb, Ni) IN TISSUES AND ORGANS OF BEANS AND SOYBEANS DURING ITS EXTRACTION FROM SOIL BY PLANTS WITH AND WITHOUT EFFECT OF MAGNETIC FIELD AND UV IRRADIATION ON SEEDS OF PLANTS

Histochemical studies on accumulation and distribution of lead and nickel in phytomass of bean and soybean with and without pretreatment with the constant magnetic field and UV-radiation on the seeds of plants were carried out. It is shown that the metals mostly locate into the roots which protect the stems and leaves from pollutants. The physical fields impacted a beneficial effect on the plants increasing its viability.

Key words: localization, heavy metals (Pb, Ni), bean, soybean, magnetic field, UV-radiation

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, 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 заголовке 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 незначительных 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>).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы.

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
Например: **Мартьянов 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: **Мартьянов 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: **Мартьянов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартьянов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
 - Диссертации: Например: **Мартьянов 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: **Мартьянов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартьянов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
 - Депонирование: Например: **Мартьянов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 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.**

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**