

ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

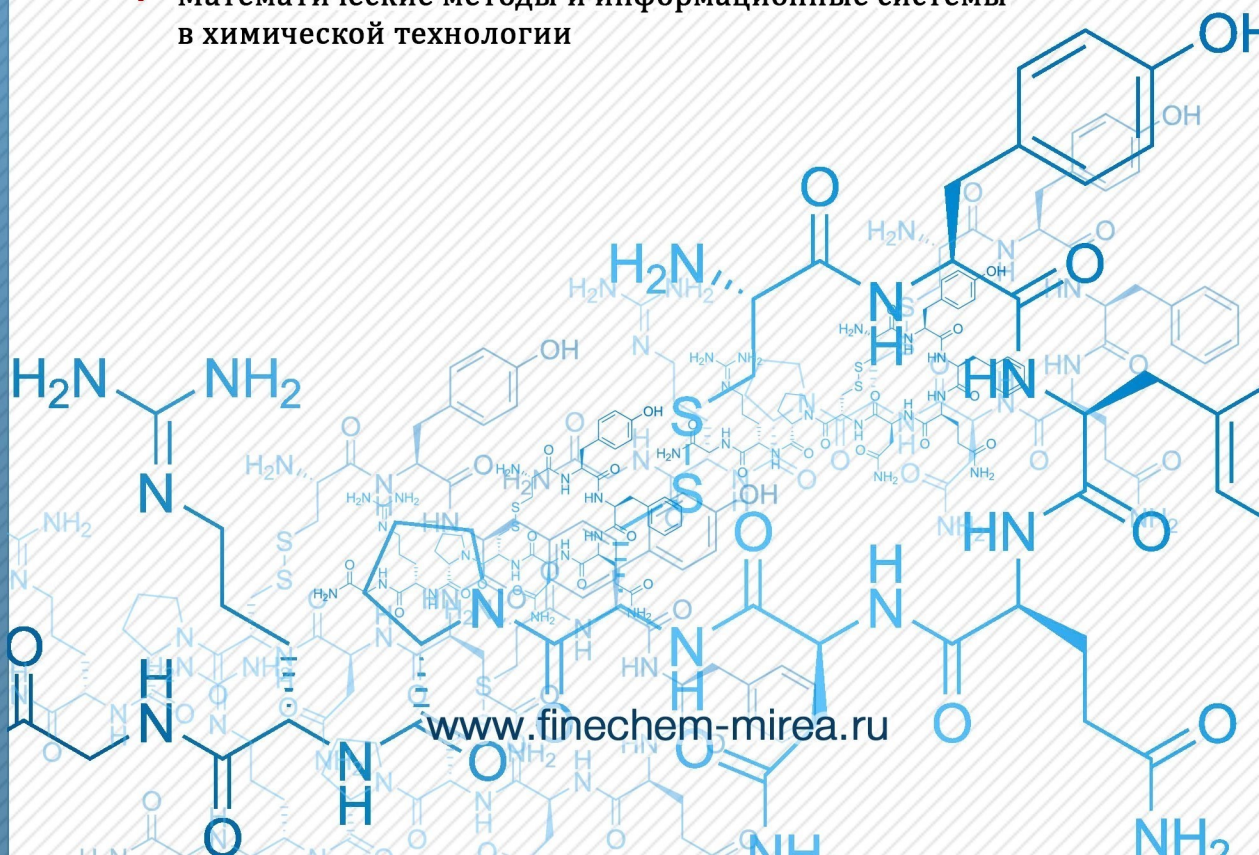
Fine Chemical Technologies

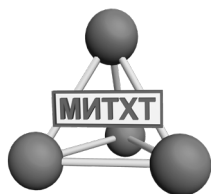
- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

14(6)

2019

www.finechem-mirea.ru





ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine
Chemical
Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов
и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов
на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы
в химической технологии

Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
Том 14, № 6, 2019

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
Vol. 14, No. 6, 2019

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6>
www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии
= Fine Chemical Technologies
2019, том 14, № 6**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»
119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.

Периодичность: 6 раз в год.

Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.

Индексируется:

DOAJ, Chemical Abstracts,
РИНЦ (Science Index), RSCI,
Ulrich's International Periodicals Directory

Главный редактор:

Фролкова Алла Константиновна – д.т.н., проф.,
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва,
Российская Федерация. Scopus Author ID 35617659200,
ResearcherID G-7001-2018, <http://orcid.org/0000-0002-9763-4717>,
frolkova@mitht.ru

Заместитель главного редактора:

Фомичёв Валерий Вячеславович – д.х.н., проф.,
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва,
Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937,
<http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>,
valeryfom@rambler.ru

Ответственный секретарь:

Есипова Ольга Валерьевна – к.х.н., доцент, зам. главного редактора Редакционно-издательского отдела, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, член Ассоциации научных редакторов и издателей (АНРИ)

esipova@mitht.ru

Редакция:

Зав. редакцией Г.Д. Середина
Научные редакторы проф. Т.М. Буслаева
проф. А.В. Марков
Компьютерная верстка Л.Г. Семерня
119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119.
Тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)
E-mail: vestnik@mitht.ru

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г.
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: **36924**

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii
= Fine Chemical Technologies
2019, vol. 14, no. 6**

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including theoretical bases of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

Founder and Publisher

Federal State Budget
Educational Institution
of Higher Education

“MIREA – Russian Technological University”
78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russian Federation.

Six issues a year are published.

The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.

The journal is indexed:

DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI,
Ulrich's International Periodicals Directory

Editor-in-Chief:

Alla K. Frolkova – Dr. of Sci. (Engineering), Professor,
MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian
Federation. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID
G-7001-2018, <http://orcid.org/0000-0002-9763-4717>,
frolkova@mitht.ru

Deputy Editor-in-Chief:

Valery V. Fomichev – Dr. of Sci. (Chemistry), Professor,
MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian
Federation. Scopus Author ID 57196028937,
<http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>,
valeryfom@rambler.ru

Executive Editor:

Olga V. Esipova – Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Deputy Editor-in-Chief of Editorial Department of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, member of the Association of Scientific Editors and Publishers (ASEP)

esipova@mitht.ru

Editorial staff:

Chief of the editorial staff Galina D. Seredina
Science editors prof. Tatyana M. Buslaeva
prof. Anatolii V. Markov
Desktop publishing Larisa G. Semernya
86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russian Federation.
Phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)
E-mail: vestnik@mitht.ru

Registration certificate ПИ № ФС 77-74580, issued on December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia
The subscription index of *Pressa Rossii*: **36924**

Редакционная коллегия

Абишева Зинеш Садыровна – член-корр. Национальной Академии Наук Республики Казахстан, д.т.н., профессор, Институт металлургии и обогащения, Казахский национальный технический университет имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан. Scopus Author ID 6601954283, ResearcherID O-8453-2017, <http://orcid.org/0000-0002-4506-0694>, abisheva_z@mail.ru.

Верёвкин Сергей Петрович – д.т.н., профессор Университета г. Росток, Росток, Германия. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Дробот Дмитрий Васильевич – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35580931100, dvdrobot@mail.ru.

Жижикин Константин Юрьевич – член-корр. Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Иванов Владимир Константинович – член-корр. Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 5653255100, ResearcherID H-4407-2011, <https://orcid.org/0000-0003-2343-2140>, van@igic.ras.ru.

Иванов Игорь Владимирович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, ivanov_i@mirea.ru.

Ищенко Анатолий Александрович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6701507307, aischenko@yasenevo.ru.

Кардона Карлос Ариэль – профессор Национального университета Колумбии, Манизалес, Колумбия. Scopus Author ID 7004278560, ResearcherID G-8554-2016, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, ccardonaal@unal.edu.co.

Койфман Оскар Иосифович – член-корр. Российской академии наук, д.х.н., профессор, Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Российская Федерация. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, president@isuct.ru.

Корнюшко Валерий Федорович – д.т.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, yfk256@mail.ru.

Крутько Эльвира Тихоновна – д.т.н., профессор Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 6602297257, ela_krutko@mail.ru.

Мирошников Анатолий Иванович – академик Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН, председатель Президиума Пущинского научного центра РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, aiv@ibch.ru.

Editorial Board

Zinesh S. Abisheva – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Kazakhstan, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, K.I. Satpaev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan. Scopus Author ID 6601954283, ResearcherID O-8453-2017, <http://orcid.org/0000-0002-4506-0694>, abisheva_z@mail.ru.

Sergey P. Verevkin – Dr. Sci. (Eng.), Professor, University of Rostock, Rostock, Germany. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Dmitry V. Drobot – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35580931100, dvdrobot@mail.ru.

Konstantin Yu. Zhizhin – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, N.S. Kumakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Vladimir K. Ivanov – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, N.S. Kumakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 5653255100, ResearcherID H-4407-2011, <https://orcid.org/0000-0003-2343-2140>, van@igic.ras.ru.

Igor V. Ivanov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, ivanov_i@mirea.ru.

Anatolii A. Ischenko – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6701507307, aischenko@yasenevo.ru.

Carlos A. Cardona – PhD (Eng.), Professor, National University of Columbia, Manizales, Colombia. Scopus Author ID 7004278560, ResearcherID G-8554-2016, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, ccardonaal@unal.edu.co.

Oscar I. Koifman – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Ivanovo University of Chemical Technology, Ivanovo, Russian Federation. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, president@isuct.ru.

Valery F. Korniyushko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, yfk256@mail.ru.

Elvira T. Krut'ko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 6602297257, ela_krutko@mail.ru.

Anatolii I. Miroshnikov – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the RAS, Member of the Presidium of the RAS, Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino Research Center, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, aiv@ibch.ru.

Мирошников Юрий Петрович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6603349573, miroshnikov@mirea.ru.

Музафаров Азиз Мансурович – академик Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация. ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, aziz@ineos.ac.ru.

Новиков Иван Александрович – академик Российской академии наук, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Озерин Александр Никифорович – член-корр. Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Пакканен Тапани – профессор, руководитель Департамента химии Университета Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Помбейро Армандо – академик АН Лиссабона, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института Университета Лиссабона, Португалия. Scopus Author ID 57191350501, 7006067269; ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Пышный Дмитрий Владимирович – член-корр. Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Сигов Александр Сергеевич – академик Российской академии наук, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Тверской Владимир Аркадьевич – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6604012434, 29567701900, ResearcherID H-8042-2017, <https://orcid.org/0000-0003-4348-8854>, tverskoy@mitht.ru.

Тойкка Александр Матвеевич – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Трохимчук Анджей – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Цивадзе Аслан Юсупович – академик Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

Yuri P. Miroshnikov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID, 6603349573, miroshnikov@mirea.ru.

Aziz M. Muzafarov – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, Russian Federation. ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, aziz@ineos.ac.ru.

Ivan A. Novakov – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Alexander N. Ozerin – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Head of Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Armando J.L. Pombeiro – Academician of the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal. Scopus Author ID 57191350501, 7006067269; ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Dmitrii V. Pyshnyi – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Alexander S. Sigov – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Vladimir A. Tverskoy – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6604012434, 29567701900, ResearcherID H-8042-2017, <https://orcid.org/0000-0003-4348-8854>, tverskoy@mitht.ru.

Alexander M. Toikka – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Andrzej W. Trochimczuk – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Aslan Yu. Tsivadze – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Слово главного редактора

Фролкова А.К.
К 150-летию Периодической таблицы
Д.И. Менделеева

**К 150-летию Периодической таблицы
химических элементов Д.И. Менделеева**

Кузин Р.Е.
Периодическая таблица химических элементов
и советский атомный проект

Дробот Д.В., Куликова Е.С.
Дви-марганец – рений: самый «молодой»
стабильный элемент Периодической системы
элементов

Буслаева Т.М., Фесик Е.В., Кхан Н.А.
Рутений: прошлое и настоящее

Федоров П.П., Самойлов А.М.
Древнеримская технология получения алюминия:
реконструкция процесса

Фролкова А.К.
О химической технологии. Заметки на полях
студенческих работ Менделеевского конкурса

Плоткин С.С., Дорохов А.В., Флид В.Р.
Яков Кивович Сыркин: к 125-летию со дня
рождения

From the Editor-in-Chief

Frolkova A.K.
7 On the 150th anniversary of the D.I. Mendeleev
Periodic Table

**On the 150th Anniversary
of the D.I. Mendeleev Periodic Table
of Chemical Elements**

Kusin R.E.
9 Periodic Table of chemical elements
and Soviet atomic project

Drobot D.V., Kulikova E.S.
17 Dvi-manganese – rhenium is the youngest
stable element of the Periodic Table

Buslaeva T.M., Fesik E.V., Khan N.A.
22 Ruthenium: Past and Present

Fedorov P.P., Samoylov A.M.
31 Ancient Roman technology
of aluminum production: Process reconstruction

Frolkova A.K.
39 About chemical technology: Notes on student
projects in the Mendeleev competition

Plotkin S.S., Dorokhov A.V., Flid V.R.
48 Yakov Syrkin: On the 125th anniversary
of his birthday

Теоретические основы химической технологии

Егiazарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.
Квантово-химическое исследование реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0)

Серегин В.О., Пестов С.М., Зубаиров Р.М.
Фазовые равновесия в системах 4-пентилоксибензойной кислоты с длинноцепочечными *n*-алканами

Ошанина И.В., Голобородько С.И., Робинова Е.А., Руснак И.Н., Никифоров С.А., Прохоров С.А., Тёмкин О.Н., Калия О.Л.
Окисление монооксида углерода кислородом в водно-ацетонитрильных растворах бромидных комплексов палладия(II) в присутствии фталоцианинатов Co(II), Fe(II) и Mn(III)

Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

Смирнов А.С., Грин М.А., Миронов А.Ф.
Синтез и свойства Cu- и Pd-комплексов конъюгатов циклена с феофорбидом и бактериофеофорбидом

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Алехина Р.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шатохина С.А.
Релаксационные и физико-механические характеристики полиэтиленов с различной молекулярной массой

Аналитические методы в химии и химической технологии

Андреев С.В., Меркульева А.Д., Беляев Е.С.
Определение катионных ПАВ в дезинфицирующих средствах при совместном присутствии

Theoretical Bases of Chemical Technology

56 Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R.
Quantum chemical investigation of the oxidative addition reaction of allyl carboxylates to Ni(0) and Pd(0) complexes

66 Seregin V.O., Pestov S.M., Zubairov R.M.
Phase equilibria in 4-pentyloxybenzoic acid – long-chain *n*-alkane systems

76 Oshanina I.V., Goloborod'ko S.I., Robinova E.A., Rusnak I.N., Nikiforov S.A., Prokhorov S.A., Temkin O.N., Kaliya O.L.
Carbon monoxide oxidation by oxygen in water–acetonitrile solutions of palladium(II) bromide complexes in the presence of Co(II), Fe(II) and Mn(III) phthalocyaninates

Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances

95 Smirnov A.S., Grin M.A., Mironov A.F.
Synthesis and properties of Cu- and Pd-complexes of cyclen conjugates with pheophorbide and bacteriopheophorbide

Synthesis and Processing of Polymers and Polymeric Composites

104 Alekhina R.A., Lomovskoy V.A., Simonov-Emel'yanov I.D., Shatokhina S.A.
Relaxation and physicommechanical characteristics of polyethylenes with different molecular weights

Analytical Methods in Chemistry and Chemical Technology

115 Andreev S.V., Merkuleva A.D., Belyaev E.S.
Simultaneous determination of cationic surfactants in disinfectants

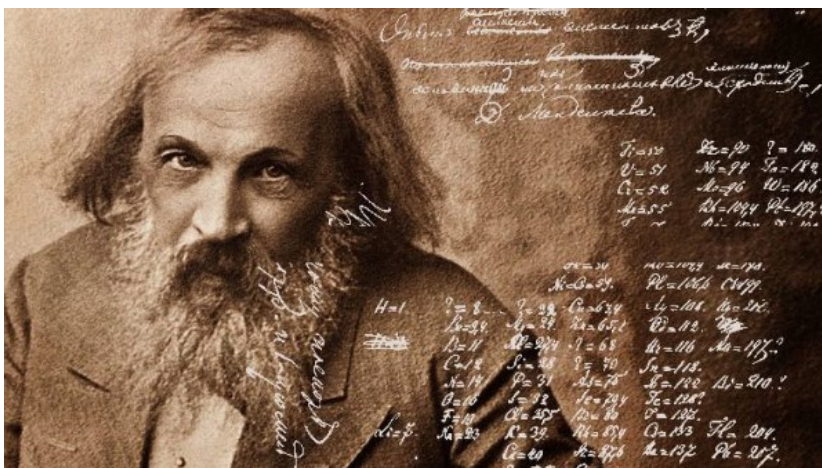
К 150-летию Периодической таблицы Д.И. Менделеева

2019 год стал для мирового химического сообщества знаковым, поскольку был объявлен ЮНЕСКО Международным годом Периодической таблицы химических элементов¹. Открытие периодичности изменения свойств элементов, оформление этих закономерностей в виде таблицы, мощная предсказательная сила Периодического закона – гениальные достижения Дмитрия Ивановича Менделеева². Они отражают такие важные современные критерии фундаментального знания, как системность мышления, возможность научного прогноза, репрография (сжатие) информации. Сегодня владение этими понятиями характеризует научную культуру и зрелость исследователя. Они активно используются в научной практике, в том числе, при разработке наукоемких химических технологий.

Своим открытием Дмитрий Иванович показал великолепный пример логической взаимосвязи содержания и формы. Серией научно-исторических статей журнал «Тонкие химические технологии» в лице своих авторов, редколлегии, всего коллектива профессорско-преподавательского состава и научных сотрудников Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА отдает дань уважения величию русского ученого.

Новый импульс современным представлениям о предсказательной силе Периодического закона и возможностях его применения дала квантовая механика, зародившаяся в 30-х годах прошлого века. Базируясь на фундаментальных открытиях в области строения атома, ее важнейший раздел – квантовая химия – позволил объяснить природу химической связи, устойчивость химических систем, предсказать механизмы формирования органических и неорганических соединений. Общепризнанным лидером этого направления в нашей стране стал Яков Кивович Сыркин, 125-летний юбилей которого отмечается в эти дни. Академик Я.К. Сыркин внес выдающийся вклад в развитие фундаментальных направлений физической химии – химической термодинамики, кинетики, теории строения и природы связи химических соединений. Его основополагающие работы позволили рационально применять различные методы исследования – спектральные, магнитные, резонансные, рентгеновские – для установления новых типов химической связи, тонких эффектов в органической и металлоорганической химии.

Подлинным триумфом Периодического закона является советский атомный проект, охватывающий всю Периодическую таблицу химических элементов: от первого элемента таблицы (водорода) до последнего на момент завершения проекта (плутония). В статье проф. Кузина Р.Е. на основе редких открытых публикаций рассмотрены основные этапы и химико-технологические проблемы создания ядерного щита – атомного и термоядерного оружия. Приводятся новые фундаментальные результаты по химии и технологии изотопов водорода, лития, бериллия, полония, урана и плутония, существенно расширивших Периодическую таблицу. Заслуживает внимания публикация (проф. Буслаева Т.М. с соавт.), посвященная рутению – одному из интереснейших



¹ <https://iyp2019.org>

² Фото: www.globallookpress.com/Photo: www.globallookpress.com

элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, открытому 175 лет назад выдающимся русским химиком Карлом Карловичем Клаусом. Самый «молодой» стабильный элемент Периодической системы – див-марганец – рений, предсказанный Д.И. Менделеевым, история его открытия, области применения рения и его соединений в России описаны в статье проф. Дробота Д.В. с соавт.

Вообще история открытия и использования химических элементов тесно связана с историей человечества и таит немало загадок. Одна из них связана с элементом № 13 Периодической системы Д.И. Менделеева – алюминием. Проф. Федоров П.П. с соавт. излагают возможный сценарий древнеримской технологии получения алюминия. На базе современных представлений о химических превращениях и известных технологических параметрах авторы делают вывод о том, что основные компоненты для осуществления процесса получения металлического алюминия у безвестного итальянского мастера могли быть в распоряжении. Хотя вероятность осуществления этого творческого процесса, по мнению авторов, мала.

XXIX Менделеевский конкурс студентов-химиков в этом году также прошел под знаком 150-летнего юбилея Периодической системы элементов, что придало торжественность, значимость и чувство сопричастности молодежи к великим открытиям. Лекция, прочитанная д.ф.-м.н. наук Сергеем Николаевичем Дмитриевым, директором Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне, показала результаты современных работ российских физиков-ядерщиков, физико-химиков, технологическую оснащенность исследований. В результате тесного научного сотрудничества российских и зарубежных ученых были открыты четыре сверхтяжелых элемента Периодической таблицы с атомными номерами 113 (нихоний), 115 (московий), 117 (теннессин) и 118 (оганессон). Такие достижения наполняют гордостью сердца и умы молодых ученых, являются лучшей мотивацией служения науке «к истинной пользе и славе Отечества», как говорил другой великий русский ученый Михаил Васильевич Ломоносов.

А.К. Фролова

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-9-16>

УДК 621.039.004



Периодическая таблица химических элементов и советский атомный проект

Р.Е. Кузин

Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва 115409, Россия

@Автор для переписки, e-mail: rkuzin256@mail

Советский атомный проект или, по-другому, ядерный щит, является подлинным триумфом Периодического закона. В отличие от других глобальных мировых проектов, он единственный охватывает всю Периодическую таблицу химических элементов: от первого элемента таблицы (водорода) до последнего на момент завершения проекта (плутония). В статье на основе редких открытых публикаций рассмотрены основные этапы и химико-технологические проблемы создания атомного и термоядерного оружия – главной цели ядерного щита. При этом получены новые фундаментальные результаты по химии и технологии изотопов водорода, лития, бериллия, полония, урана и плутония, существенно расширившие Периодическую таблицу химических элементов.

Ключевые слова: советский атомный проект, Периодическая таблица химических элементов.

Для цитирования: Кузин Р.Е. Периодическая таблица химических элементов и советский атомный проект. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):9-16. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-9-16>

Periodic Table of chemical elements and Soviet atomic project

Rudolf E. Kusun

All-Russian Research Institute of Chemical Technology, Moscow 115409, Russia

@Corresponding author, e-mail: rkuzin256@mail

The Soviet atomic project, also known as the nuclear shield, is a true triumph of the Periodic Law. Unlike other global projects, it covers the entire Periodic Table of chemical elements: from the first element of the table (hydrogen) to the last one at the time of the project's completion (plutonium). The article, based on rare open publications, describes the main stages and chemical-technological issues surrounding the creation of atomic and thermonuclear weapons – the main goal of the nuclear shield. New fundamental results of the chemistry and technology of isotopes of hydrogen, lithium, beryllium, polonium, uranium, and plutonium have been obtained that could significantly expand the Periodic Table of chemical elements.

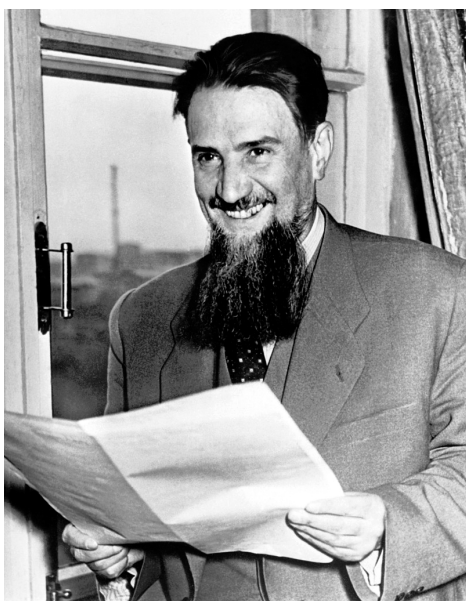
Keywords: Soviet atomic project, Periodic Table of chemical elements.

For citation: Kuzin R.E. Periodic Table of chemical elements and Soviet atomic project. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):9-16 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-9-16>

Введение

Официальной датой начала советского атомного проекта (САП) считается 28 сентября 1942 года¹, когда Председателем Совета Обороны И.В. Сталиным был подписан документ «О возобновлении наших работ по исследованию возможности получения взрывчатых веществ или энергии при расщеплении ядер урана». Основанием для такого документа послужили достоверные данные разведки о том, что фашистская Германия и наши союзники во Второй мировой войне США и Англия в глубокой тайне разрабатывают новое оружие невиданной силы – атомное оружие.

Следует отметить, что светила советской науки, академики В.И. Вернадский, А.Ф. Иоффе, П.Л. Капица, С.И. Вавилов на совещании у И.В. Сталина высказали сомнение в создании бомбы. Наша страна истекала кровью в тяжелейшей борьбе с фашизмом и не могла позволить себе направить значительные средства на новый атомный проект. Поэтому стартовые ресурсы, выделенные на создание специальной лаборатории № 2, руководителем которой по рекомендации А.Ф. Иоффе стал Игорь Васильевич Курчатов, оказались незначительны. В то же время назначение И.В. Курчатова было безошибочным, так как Игорь Васильевич был известен как прекрасно образованный физико-химик, он обладал необыкновенной инженерной интуицией, до войны руководил урановой группой в Физико-техническом институте А.Ф. Иоффе, лично был знаком с очень узким кругом специалистов по радиохимии, химической физике и физике атомного ядра.



Игорь Васильевич Курчатов

¹ В настоящее время 28 сентября отмечается День работника атомной промышленности (День атомщика), который учрежден указом Президента РФ В.В. Путина от 03 июня 2005 г. № 633.

После взрывов атомных бомб над японскими городами Хиросимой и Нагасаки в августе 1945 года (6-го и 9-го, соответственно) стало очевидно, что США овладели монополией на атомное оружие. Наше Правительство отреагировало моментально: уже через две недели, 20 августа, при Совете Министров СССР создается Первое Главное Управление для промышленной реализации САП, руководителем которого назначен министр боеприпасов Б.Л. Ванников, а научным руководителем – И.В. Курчатов. Руководителем САП от Политбюро становится министр внутренних дел Лаврентий Павлович Берия. С этого момента работы по созданию советского ядерного щита развиваются с огромной скоростью, с привлечением всех достижимых ресурсов. И через 4 года, 29 августа 1949 года, была взорвана первая советская атомная бомба, а 12 августа 1953 года – советская термоядерная бомба. Так удалось ликвидировать монополизм США в обладании ядерным оружием.

Создание ядерного оружия потребовало огромных усилий от химиков и технологов: были получены новые знания по изотопам многих элементов и разработаны технологии их производства; появились новые направления химической науки: радиохимия, радиационная химия, ядерная химия, контроль радионуклидов; разработаны новые тонкие химические технологии радиоактивных элементов.

Многие тысячи химиков и технологов трудились над задачами создания атомной и термоядерной взрывчатки. И все это проходило в обстановке строжайшей секретности: зачастую даже коллеги из одной лаборатории не знали о работе соседей. В результате ни одного секрета не просочилось с предприятий, занятых в САП, и по многим направлениям химической технологии СССР удалось существенно обогнать своих соперников.

И только через 50 лет после старта САП руководство страны и Минатом приняли решение о частичном рассекречивании наших достижений в научных и технологических вопросах создания ядерного щита [1–3].

За полувековой отрезок времени из жизни ушли многие активные участники САП, и сведения об их работе и достижениях приходится разыскивать в воспоминаниях бывших, тогда молодых сотрудников различных учреждений, в отдельных брошюрах, выпущенных малым тиражом (300–500 экз.). Типичным примером утраты подробной информации о работах в САП является ситуация с легендой МИТХТ имени М.В. Ломоносова, член-корреспондентом АН СССР, д.т.н., профессором Кириллом Андреевичем Большаковым (1906–1992). В МИТХТ он проработал без малого 50 лет, пройдя путь от ассистента до ректора (1958–1971 гг.). Он – дважды лауреат Государственных (Сталинских) премий,

награжден двумя орденами Ленина, пятью орденами Трудового Красного Знамени.

К.А. Большаков – один из основателей отечественной промышленности редких элементов. В брошюре «Первая леди советской атомной науки. Сборник статей к 100-летию со дня рождения З.В. Ершовой» [4] указано, что с 1930 по 1947 гг. К.А. Большаков по совместительству работал начальником лаборатории в Государственном институте редких металлов (Гиредмет), а с 1947 по 1958 гг. – заведующим лабораторией в легендарной «девятке» – НИИ-9 (ныне ВНИИ Неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара). В Гиредмете совместно с Зинаидой Васильевной Ершовой занимался получением



Кирилл Андреевич Большаков

металлического урана, а затем руководил проблемой получения трития (тяжелый изотоп водорода ^3H) для первой советской водородной бомбы. И потом никогда! и нигде! Кирилл Андреевич не упоминал о своем участии в этих работах – он дал подписку о хранении секретов на 60 лет. Как вспоминала его любимая ученица и сотрудница Людмила Дмитриевна Юрченко (легендарный декан факультета «Т» МИТХТ, которую знали на всех предприятиях и в институтах урановой отрасли), на прямой вопрос: «Кирилл Андреевич! А Вы участвовали в создании атомной бомбы?» – Большаков ответил: «Ну что Вы, Люсенька! Все участвовали. А еще у нас две группы отняли по технологии радиоактивных элементов. И отдали в Менделеевку...». Мастерски ушел от ответа. Только на одном этом примере видно, как много бесценной информации о советских выдающихся разработках по созданию ядерного щита не дошло до 150-летия Периодической таблицы химических элементов.

Я, автор статьи, уже 56 лет работаю в урановой промышленности. И последние 20 лет с увлечением разыскиваю материалы, воспоминания и статьи

о наших замечательных научных и промышленных разработках, касающихся сырьевых проблем САП. Ниже рассмотрены некоторые из них, расширившие наши знания по химии и технологии редких элементов.

Атомная бомба (уран, графит, плутоний, полоний)

Атомная бомба (на первом этапе плутониевая, а затем урановая) создавалась и немцами, и американцами, и советскими учеными на базе использования энергии деления ядер тяжелых элементов. Главным претендентом, еще до начала войны, на роль делящегося материала был изотоп урана ^{235}U . Однако в природном уране изотопа ^{235}U содержится всего 0.7%, остальные 99.3% составляет изотоп ^{238}U , который не подходил для использования в качестве взрывчатки атомного заряда. Отсутствие на начальном этапе САП достаточного количества природного урана, невозможность быстро создать технологию и аппаратуру для обогащения природного урана по изотопу ^{235}U и данные разведки об усилиях немцев и американцев разработать технологию получения элемента с номером 94 – плутония-239 привели И.В. Курчатова к решению о создании в первую очередь плутониевой бомбы, хотя для получения плутония также требовался уран.

В 1945 году в нашей стране имелось всего 13.1 тонн урановой руды в виде отвалов производства радия-226 в местечке Табашар Таджикской ССР, причем уран никто не искал и не добывал. Еще только предстояло найти месторождения, построить рудники и заводы для переработки руд. Первый уран для опытного и затем промышленного реактора с целью наработки ^{239}Pu был доставлен в качестве трофея из Германии, располагавшей захваченными в Чехии и Бельгии (из бельгийского Конго) концентратами урановых солей. И только позднее, благодаря усилиям советских геологов, горняков, строителей, химиков-технологов была создана урановая промышленность, на 14 комбинатах которой производилось к семидесятым годам XX века до 25 тыс. тонн природного урана ядерной чистоты [5–11]. Такие грандиозные успехи справедливо связывают с именем легендарного министра среднего машиностроения Ефима Павловича Славского [12], трижды Героя Социалистического Труда, награжденного десятью орденами Ленина.

В САП Ефим Павлович пришел с должности заместителя министра цветной металлургии, награжденный тремя орденами Ленина за обеспечение нашей воюющей страны сверхдефицитным алюминием и сплавами на его основе. В сентябре 1945 г. Л.П. Берия познакомил Славского с И.В. Курчатовым, который попросил изготовить партию сверхчистого графита, используемого в качестве замед-

лителя тепловых нейтронов для опытного реактора наработки плутония из природного урана².

В то же время было известно из разведданных, что у американцев плутониевый реактор заполнен графитом, но не известна технология его очистки. Ефим Павлович со своими сотрудниками достаточно быстро справился с проблемой получения графита требуемого качества. И.В. Курчатов увидел в нем не только прекрасно образованного химика – технолога и металлурга, но и гениального организатора. По просьбе Курчатова Е.П. Славский приказом Сталина был переведен в атомный проект.



Ефим Павлович Славский

Первое время добыча и очистка урана от примесей проводилась на комбинате № 6 (вблизи города Ленинабад Таджикской ССР) по технологии, разработанной еще Марией Кюри в начале XX века [6]. И качество, и извлечение урана из руды были неудовлетворительными. Большие ресурсы тратились на многочисленные операции очистки урана. Ввиду остроты проблемы получения природного урана из рудных материалов, где его массовая доля составляет всего 0.05–0.14%, по инициативе Славского приказом И.В. Сталина от 19.04.1951 создается специальный научно-исследовательский институт химиче-

² В настоящее время стало известно, что Германия значительно обгоняла США в решении задач своего атомного проекта, но так и не смогла создать бомбу из-за казуса, носящего название «ошибка Поте – Гейзенберга». Гейзенберг, любимец Гитлера, руководивший атомным проектом, выбирал замедлитель нейтронов из двух вариантов: углерод в форме графита или «тяжелая» вода. По его поручению физико-химик Поте проверил возможности применения графита, но недооценил важность очистки его от бора. Гейзенберг, в свою очередь, допустил ошибку в измерениях торможения нейтронов. В итоге использование графита отклонили, а «тяжелой» воды немцы так и не дождались: все конвой утопили англичане.

ской технологии НИИ-10, так называемая «десятка» (ныне ВНИИХТ). В него были направлены за годы САП выпускники ведущих вузов: МИТХТ им. М.В. Ломоносова (более пятисот человек), МХТИ им. Д.И. Менделеева (почти семьсот человек), Ленинградского технологического института им. Ленсовета, Химфака МГУ им. М.В. Ломоносова и др. Большой молодой коллектив ВНИИХТ создал сотни новых технологий получения природного урана ядерной чистоты и многих других металлов. В основном это – ионообменные сорбционные и экстракционные технологии, внедрение которых потребовало новых решений в органической химии для синтеза ионообменных реагентов. Благодаря этим работам ВНИИХТ получил мировую известность как «урановый институт» и как «сорбционный институт». Научный руководитель этих исследований, Борис Николаевич Ласкорин, был удостоен высокого научного звания – действительного члена АН СССР.



Борис Николаевич Ласкорин

Как отмечалось выше, для наработки плутония, помимо графита ядерной чистоты, требовался металлический уран. Технологию его получения магний-термическим методом уже в 1945 году разработала Зинаида Васильевна Ершова [4], работавшая начальником лаборатории Гиредмета³. Экспериментальные данные Ершова получила во время стажировки в Париже, в лаборатории Ирен Кюри, поэтому, с легкой руки И.В. Курчатова, коллеги уважительно называли Зинаиду Васильевну – «русская мадам Кюри».

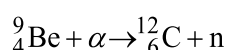
Среди важных научных достижений Ершовой на старте атомного проекта отметим также создание технологии выделения полония-210 из облученного

³ З.В. Ершова в декабре 1943 года защитила в МИТХТ под руководством К.А. Большакова диссертацию с грифом «Совершенно секретно» на тему определения отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в природном уране.

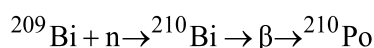


Зинаида Васильевна Ершова

висмута-209. ^{210}Po , мощный источник альфа-частиц, помещенный в бериллиевую втулку, использовался как источник нейтронов в «зажигалке» первых атомных бомб. Генерация нейтронов в полоний-бериллиевом источнике описывается уравнением:



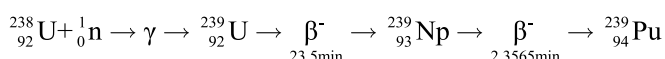
Образование полония-210 в облученном висмуте-209 описывается уравнением:



В образцах облученного висмута образуется очень немного полония, и его выделение осуществляется на основе тонких химических технологий. Кстати, полониевые источники тепла были использованы на советских Луноходах 1 и 2 в 1975 году, уже после завершения САП.

Постоянным наставником и добрым гением З.В. Ершовой был академик Виталий Григорьевич Хлопин, директор Радиевого института в Ленинграде и главный радиохимик САП.

Образование плутония-239 при облучении нейтронами урана-238 в ядерном реакторе описывается уравнением:



Методы получения плутония из облученного урана-238 разрабатывались с 1946 года в первой радиохимической лаборатории НИИ-9, начальником которой являлась также З.В. Ершова. Сложность проблемы наработки плутония заключается в том, что в облученном металлическом уране за кампанию



Виталий Григорьевич Хлопин

в 2–3 недели при массе загруженного урана 100 тонн образуется всего 600–700 г плутония-239. Это ничтожно мало!!

В лаборатории Ершовой была создана полупромышленная установка У-5, которая сыграла большую роль в разработке технологии получения препаратов плутония на комбинате «Маяк». С начала 1947 г. на У-5 начали поступать урановые блочки, облученные в первом экспериментальном реакторе Ф-1 Института атомной энергии. Поздней ночью 18 декабря 1947 г. З.В. Ершова вместе молодыми радиохимиками «девятки» впервые получила весовые количества препарата плутония (73 мкг). Эта работа стала первой, приведшей к созданию ядерного заряда из плутония. История создания первого промышленного реактора и радиохимического завода для выделения и очистки плутония-239 на комбинате «Маяк», или «Челябинск-40», подробно описана в книге Аркадия Константиновича Круглова [2], который принимал непосредственное участие в строительстве и пуске предприятия.

В целом для наработки плутония-239 в ходе САП был построен ряд промышленных уран-графитовых реакторов и радиохимических заводов для излучения плутония, урана и продуктов деления из облученного урана.

При использовании ПУРЭКС-технологии (научный руководитель – академик В.Г. Хлопин) можно выделить плутоний, уран и отправить на длительное технологическое хранение азотнокислый раствор с огромным количеством высокоактивных радионуклидов – продуктов деления урана-235. Эти высокоактивные жидкие радиоактивные отходы (ВЖРО) содержат долгоживущие цезий-137 и стронций-90, которые сохраняют высокую активность еще тысячи лет. Накопление больших объемов ВЖРО, обращение с которыми является до сих пор нерешенной

проблемой, составляет главный недостаток плутониевого направления САП.

Короткий интервал облучения металлических блочков урана, как сказано выше, вызван опасением большого накопления плутония-241, который через короткое время бета-распада превращается в америций-241 – очень высокоактивный гамма-излучатель. Накопление америция-241 в плутониевых зарядах является демаскирующим фактором, затрудняет обращение с зарядами и требует постоянных ресурсов на рефабрикацию изделий. И это – второй существенный недостаток плутониевых бомб.

Таким образом, в ходе реализации САП наряду с интенсивным постоянным производством плутониевых зарядов решалась актуальная и очень сложная задача разработки технологии и аппаратуры для изотопного обогащения природного урана с целью увеличить содержание изотопа ^{235}U от 0.72 до 90%. Первый этап в решении этой задачи – перевод природного урана из твердой фазы в газообразную. Он реализуется на сублиматных заводах путем фторирования до получения гексафторида урана UF_6 . При температуре выше 64.1 °C это соединение превращается в газ [14]. Как и в США, из четырех известных методов разделения изотопов предпочтение было отдано газодиффузионному⁴ [14, 15]. Основная идея метода состоит в том, что на пути потока газа UF_6 устанавливается пористая перегородка с бесчисленным множеством отверстий диаметром менее 0.01 мкм. Гексафторид урана-235 несколько легче гексафторида урана-238, следовательно, газ по другую сторону перегородки будет обогащаться легким изотопом. Основные трудности газодиффузионного метода связаны с разработкой пористых перегородок и насосов-компрессоров для движения газа. Требовались акры перегородок и тысячи насосов. Разработки пористых перегородок и диффузионных машин велись многими организациями с максимальным напряжением всех ресурсов страны. Спешка в подготовке к созданию технологии получения обогащенного ^{235}U объяснялась главным образом тем, что в 1946 году США продолжали совершенствовать ядерное оружие. В этом же году на атолле Бикини в Тихом океане были демонстративно взорваны две атомные бомбы.

К 1950 году завод по обогащению урана, построенный на Среднем Урале и смог выдавать по несколько десятков килограммов урана ^{235}U 90%-го обогащения. На заводе работало около 15 тыс. диффузионных машин, и потребляемая электрическая мощность составляла 250 МВт. С 1949 по 1964 г.г. были построены и приняты в эксплуатацию еще 3 диффузионных завода в Сибири. Использование обогащенного урана сняло экологические проблемы применения плутония для

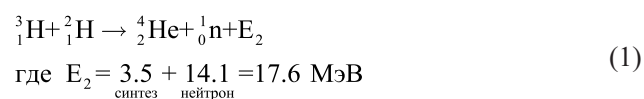
зарядов и открыло возможности применения атомной энергии для электрической генерации (при обогащении 3–5%), а также для судовых установок подводных лодок (при обогащении 40%) и ледокольного атомного флота (при обогащении 20%).

Одновременно с газодиффузионным методом велась разработка центрифужной технологии обогащенного урана. Принцип работы газовой центрифуги по разделению изотопов урана заключается в том, что в цилиндрическом роторе центрифуги, заполненном UF_6 , при окружных скоростях более 400 м/с в условиях вакуума более тяжелые молекулы концентрируются у стенки ротора и опускаются вниз. В машине особая роль отводится магнитной подвеске, обеспечивающей при высоких скоростях вращения ротора снятие нагрузки с опорной иглы. Быстровращающийся ротор центрифуги способен эффективно разделять молекулы газа на легкие и тяжелые. Основное преимущество центрифужного метода по сравнению с диффузионным состоит в малой энергоемкости (снижение на порядок) и существенно большем термодинамическом КПД.

Переход наших заводов на центрифужную технологию, осуществленный в течение 1966–72 гг., позволил увеличить разделительную мощность предприятий в 2.4 раза и сократить общее потребление электроэнергии в 8.2 раза. При этом нашей стране удалось в течение 30 лет скрывать наличие освоенного, наиболее прогрессивного и экономичного промышленного метода. Сейчас на Уральском электрохимическом комбинате [16] работает полтора миллиона центрифуг, ресурс которых достигает 35 лет бесперебойной службы, а скорость вращения ротора составляет 1.5 тыс. оборотов в секунду. Наша страна поддерживает 40% мирового производства по обогащению урана [22].

Термоядерная (водородная) бомба (тритий, дейтерий, литий)

Термоядерная бомба использует энергию синтеза гелия **He** на основе реакции соединения изотопов водорода дейтерия ^2H (D) и трития ^3H (T). Дейтерий-тритиевая реакция



сопровождается выделением огромной энергии и образованием быстрого нейтрона. Однако для ее осуществления необходимы сверхвысокая температура $T = 10^7\text{--}10^8$ К и огромное сжатие (имплозия). Кроме того, нужны реагенты: тяжелые изотопы водорода – дейтерий и тритий. Гениальную «взрывчатку» предложил еще в 1949 году Виталий Лазаревич Гинзбург – ДЕЙТЕРИД ЛИТИЯ-6 (^6LiD). Это – твердое вещество, которое можно укладывать слоями в корпусе водородной бомбы. При подрыве триггера (маленькой атомной бомбы в этом же корпусе) возникнет

⁴ Научным руководителем проекта и строительства газодиффузионного завода в 1946 году назначили академика Исаака Константиновича Кикоина.

сверхвысокая температура и имплозия взрывчатки. Поток нейтронов вызовет реакцию образования трития



где $E_1 = 4.8 \text{ МэВ}$

и далее тритий вступит в реакцию с дейтерием, согласно (1).

В природе встречаются два стабильных изотопа лития: ${}^6\text{Li}$ (7.5%) и ${}^7\text{Li}$ (92.5%). В период САП для получения чистого ${}^6\text{Li}$ использовали «ртутную» технологию. Для получения дейтерия в Институте физических проблем АН СССР (ИФП) под руководством Анатолия Петровича Александрова была разработана эффективная и экономичная технология низкотемпературной ректификации жидкого водорода [17]. Автор технологии и создатель криогенного водорода Петр Леонидович Капица в то время был отстранен от руководства институтом. Они оба, высоко оценивая вклад друг друга, отказались от Ленинской премии за эту работу, отдав всю ее сотрудникам ИФП.

Список литературы:

1. Наука и общество: история советского атомного проекта (1940–1950 годы). Труды международного симпозиума ИСАП–96. М.: ИздАТ; 1997. 608 с. ISBN 5-86656-073-9
2. Круглов А.К. Как создавалась атомная промышленность в СССР. М.: ЦНИИАтоминформ; 1994. 380 с. ISBN 5-85-165-011-7
3. Губарев В.С. Ядерный век. Бомба. М.: ИздАТ; 1995. 400 с. ISBN 5-86656-027-5
4. Первая леди советской атомной науки. Сборник статей к 100-летию со дня рождения З.В. Ершовой, под ред. М.В. Владимировой. М.: ВНИИНМ; 2004. 128 с. ISBN 5-88921-020-3
5. Сырьевая база атомной промышленности. События, люди, достижения. Авторы составители: Ю.В. Нестеров, Н.П. Петрухин М.: АО «Атомредметзолото»; 2015. 288 с.
6. Склодовская-Кюри М. Радиоактивность: пер. с фр. З.В. Ершовой, В.Д. Никольского, под ред. В.И. Баранова. М., Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы; 1947. 520 с.
7. Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии. ВНИИХТ – 50 лет: Юбилейный сборник трудов. М.: ЦНИИАтоминформ; 2001. 448 с. ISBN 5-87911-067-2
8. Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии. ВНИИХТ – 60 лет: Юбилейный сборник трудов. М.: ООО «Леонард – Дизайн»; 2011. 528 с.
9. Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии. ВНИИХТ – 65 лет: Сборник научных трудов. М.: ООО «ВИНПРЕСС»; 2016. 368 с. ISBN 978-5-9908229-0-0
10. Уран и люди – полвека вместе. История ГМЗ в воспоминаниях очевидцев. Украина, м. Жовті Води, ГП «ВостГОК», ООО «Предприятие Норма»; 2009. 496 с.

Технология получения трития согласно (2) не в бомбе, а в земных условиях, для первого термоядерного заряда разрабатывалась в НИИ-9 с 1950 года под руководством К.А. Большакова в лаборатории З.В. Ершовой [18–20]. И уже в наше время, после завершения САП, технология переработки керамических изделий из лития-6, облученных в реакторе с целью получения трития, используется на комбинате «Маяк» для наработки основного компонента топлива строящегося во Франции ИТЭР (международный термоядерный экспериментальный реактор).

Заключение

Приведенный краткий обзор реализации советского атомного проекта, убедительно показывает существенный вклад САП в химию и технологию изотопов самых легких и самых тяжелых химических элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева.

*Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.
The author declares no conflicts of interest.*

References:

1. *Nauka i obshchestvo: istoriya sovetskogo atomnogo proekta (1940–1950 gody). Trudy mezhdunarodnogo simpoziuma ISAP–96.* (Science and society: History of the Soviet atomic project (1940–1950). Proceedings of the International Symposium ISAP–96), Moscow: IzdAT; 1997. 608 p. (in Russ.). ISBN 5-86656-073-9
2. Kруглов А.К. *Kak sozdavalas' atomnaya promyshlennost' v SSSR* (How the atomic industry was created in the USSR), Moscow: TsNIIAtominform; 1994. 380 p. (in Russ.). ISBN 5-85-165-011-7
3. Gubarev V.S. *Yadernyi vek. Bomba* (Nuclear age. Bomb), Moscow: IzdAT; 1995. 400 p. (in Russ.). ISBN 5-86656-027-5
4. *Pervaya ledi sovetskoi atomnoi nauki. Sbornik statei k 100-letiyu so dnya rozhdeniya Z.V. Ershovoi* (First lady of the Soviet atomic science. Collection of articles for the 100th anniversary of the birth of Z.V. Ershova), Vladimirova M.V. (Ed.) Moscow: VNIINM; 2004. 128 p. (in Russ.). ISBN 5-88921-020-3
5. Nesterov Yu.V., Petruhin N.P. (eds.) *Syr'evaya baza atomnoi promyshlennosti. Sobytiya, lyudi, dostizheniya* (The raw material base of the atomic industry. Events, people, achievements). Moscow: Atomredmetzoloto; 2015. 288 p. (in Russ.).
6. Baranov V.I. (Ed.) *Sklodovska-Curie M. Radioactivity: A translation from the French by Z.V. Ershova and V.D. Nikolskii.* Moscow, Gostekhizdat; 1947. 520 p. (in Russ.).
7. All-Russian Research Institute of Chemical Technology. VNIKhT – 50 years: Anniversary collection of works. Moscow: TsNIIAtominform; 2001. 448 p. (in Russ.). ISBN 5-87911-067-2
8. Leading Research Institute of Chemical Technology. VNIKhT – 60 years: Anniversary collection of works. Moscow: Leonard-Design; 2011. 528 p. (in Russ.).
9. Leading Research Institute of Chemical Technology. VNIKhT – 65 years. Collection of proceedings. Moscow: WINPRESS; 2016. 368 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9908229-0-0
10. Uranium and humans are half a century together. The history of the GMZ in the memories of witnesses. Zhovti Vody, Ukraine: VostGOK, Enterprise Norm; 2009. 496 p. (in Russ.).

11. Чесноков Н.И. Создание и развитие уранодобывающей промышленности в странах восточной Европы. М.: Информационно-издательский центр «Информ-Знание»; 1998. 236 с. ISBN 5-8032-0004-2

12. Славский Е.П. Творцы атомного века. М.: Слово и Дело; 2013. 380 с. ISBN 978-5-9904750-1-4

13. Нестеров Ю.В. Иониты и ионообмен, Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания. М.: ОАО «Атомредметзолото»; 2007. 480 с. ISBN 978-5-94982-039-8

14. Кикоин И.К., Сазыкин А.А., Галкин Н.П. Получение и обогащение гексафторида урана. Атомная наука и техника в СССР. М.: Атомиздат; 1977. 520 с.

15. Синёв Н.М. Обогащенный уран для атомного оружия и энергетики. М.: ЦНИИАтоминформ; 1991. 138 с.

16. На сверхвысоких оборотах. Уральскому электрохимическому комбинату 70 лет. М.: «Страна Росатом – Атом-пресса»; № 25 (393), 8 – 14.07.19, с. 4–5.

17. Александров П.А. Академик Анатолий Петрович Александров. Прямая речь. М.: Наука; 2002. 248 с. ISBN 5-02-003914-4

18. Владимиров М.В. Создание технологии получения трития. В кн. Первая леди советской атомной науки. Сборник статей к 100-летию со дня рождения З.В. Ершовой, под ред. М.В. Владимировой. М.: ВНИИИМ; 2004. С. 65.

19. Ершова З.В., Васильев В.Г. Ядерно-химические процессы в литиевых материалах. Труды Всесоюзного совещания по инженерным проблемам управляемого термоядерного синтеза. Ленинград: НИИЭФА им. Д.В. Ефремова; т. 4, 1975. 316 с.

20. Владимиров М.В. Наука – любовь моя (воспоминания ученой дамы). М.: ФГУП ВНИИИМ; 2006. 116 с. ISBN 5-88921-022-X

21. Атомный век. События, люди, дела. Массово-политическое издание к 60-летию Советского атомного проекта. Электросталь, ГП «Фирма «Атомпресса»; 2005. 460 с.

22. Михайлов В.М. Я – «ястреб». Воспоминания, публикации, интервью. 1988–2004 годы. Москва, Саров, Саранск, 2004. 324 с. ISBN 5-7493-0618-6

23. 70 лет атомной отрасли. Цепная реакция успеха. Альбом выставки в Государственном манеже. «Историко-культурный центр» Госкорпорации «Росатом». М.: 2016. 124 с.

24. Атомный век: хроника и фотографии. Историко-литературное издание. М.: ГП «Фирма «Атомпресса»; 2010. 444 с.

11. Chesnokov N.I. *Sozdanie i razvitie uranodobyvayushchei promyshlennosti v stranakh vostochnoi Evropy* (Creation and development of uranium mining industry in Eastern Europe). Moscow: Inform-Znanie; 1998. 236 p. (in Russ.). ISBN 5-8032-0004-2

12. Slavsky E.P. *Tvortsy atomnogo veka* (The creators of the atomic age). Moscow: SlovoDelo; 2013. 380 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9904750-1-4

13. Nesterov Yu.V. *Ionity i ionoobmen, Sorbtionnaya tekhnologiya pri dobyche urana i drugikh metallov metodom podzemnogo vyshchelachivaniya* (Ionites and ion exchange, Sorption technology in the extraction of uranium and other metals by underground leaching). Moscow: Atomredmetzoloto; 2007. 480 p. (in Russ.). ISBN 978-5-94982-039-8

14. Kikoin I.K., Sazykin A.A., Galkin N.P. *Poluchenie i obogashchenie geksaforida urana. Atomnaya nauka i tekhnika v SSSR* (Obtaining and enrichment of uranium hexafluoride. Nuclear science and technology in the USSR). Moscow: Atomizdat; 1977. 520 p. (in Russ.).

15. Sinyov N.M. *Obogashchennyi uran dlya atomnogo oruzhiya i energetiki* (Enriched uranium for atomic weapons and energy). Moscow: TsNIIAtominform; 1991. 138 p. (in Russ.).

16. At ultra-high speeds. Ural electrochemical plant is 70 years old. Moscow: *Country Rosatom – Atom-press*, 2019 July 8–14; 25(393):4–5 (in Russ.).

17. Alexandrov P.A. *Akademik Anatolii Petrovich Aleksandrov. Pryamaya rech'* (Academician Anatoly Petrovich Alexandrov. Direct speech). Moscow: Nauka; 2002. 248 p. (in Russ.). ISBN 5-02-003914-4

18. Vladimirova M.V. (Ed.) *Creation of technology for producing tritium. In: Pervaya ledi sovetsoi atomnoi nauki. Sbornik statei k 100-letiyu so dnya rozhdeniya Z.V. Ershovoi* (First lady of the Soviet atomic science. Collection of articles for the 100th anniversary of the birth of Z.V. Ershova). Moscow: VNIINM; 2004, p. 65. (in Russ.).

19. Ershova Z.V., Vasilyev V.G. Nuclear and chemical processes in lithium materials. In: *Trudy Vsesoyuznogo soveshchaniya po inzhenernym problemam upravlyаемого termoyadernogo sinteza* (Proceedings of the All-Union Meeting on Engineering Problems of Controlled Thermonuclear Fusion). Leningrad: D.V. Efremov NIIIEFA; 1975, 4. 316 p. (in Russ.).

20. Vladimirova M.V. *Nauka – lyubov' moya (vospominaniya uchenoi damy)* (Science is my love (memories of the learned lady)). Moscow: FSUE VNIINM; 2006. 116 p. (in Russ.). ISBN 5-88921-022-X

21. Atomic age. Events, people, business. Mass-political publication for the 60th anniversary of the Soviet atomic project. Electrostal: Firm Atompressa; 2005. 460 p. (in Russ.).

22. Mikhailov V.M. *Ya – "yastreb". Vospominaniya, publikatsii, interv'y u. 1988–2004 gody* (I am hawk. Memories, publications, interviews. 1988–2004). Moscow, Sarov, Saransk: 2004. 324 p. (in Russ.). ISBN 5-7493-0618-6

23. 70 years of nuclear industry. Chain reaction of success. Album of the Exhibition in the State Arena. Historical and Cultural Center of Rosatom State Corporation. Moscow: 2016. 124 p. (in Russ.).

24. Atomic age: Chronicles and photographs. Historical and literary edition. Moscow: Firm Atompressa; 2010. 444 p. (in Russ.).

Об авторе:

Кузин Рудольф Евгеньевич, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории радиационного контроля АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ», предприятие Госкорпорации «Росатом») (115409, Россия, Москва, Каширское шоссе, д. 33). E-mail: rkuzin256@mail

About the author:

Rudolf E. Kuzin, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher of the Radiation Control Laboratory, All-Russian Research Institute of Chemical Technology (33, Kashirskoe shosse, Moscow 115409, Russia). E-mail: rkuzin256@mail

Поступила: 25.07.2019; Получена после доработки: 15.11.2019; Принята к опубликованию: 16.12.2019.

Submitted: July 25, 2019; Reviewed: November 15, 2019; Accepted: December 16, 2019.

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-17-21>



УДК 546.719

Дви-марганец – рений: самый «молодой» стабильный элемент Периодической системы элементов

Д.В. Дробот[@], Е.С. Куликова

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: rkuzin256@mail

Статья написана к 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева. Кратко изложена история открытия предсказанного Д.И. Менделеевым дви-марганца – рения. Указаны области применения рения и его соединений. Обозначены потенциальные источники рения в России.

Ключевые слова: Периодическая таблица Д.И. Менделеева, эка-марганец, дви-марганец, рений, применение, потенциальные источники в РФ.

Для цитирования: Дробот Д.В., Куликова Е.С. Дви-марганец – рений: самый «молодой» стабильный элемент Периодической системы элементов. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):17-21. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-17-21>

Dvi-manganese – Rhenium is the youngest stable element of the Periodic Table

Dmitry V. Drobot[@], Elizaveta S. Kulikova

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: dvdrobot@mail.ru

The article was written for the 150th anniversary of the D.I. Mendeleev's Periodic Law. The history behind the discovery of dvi-manganese – rhenium by D.I. Mendeleev has been explained. Rhenium as well as its compounds' fields of application has been indicated. In addition, potential sources of rhenium in Russia have been identified.

Keywords: Periodic Table, eka-manganese, dvi-manganese, rhenium, application, potential sources in Russia.

For citation: Drobot D.V., Kulikova E.S. Dvi-manganese – rhenium is the youngest stable element of the Periodic Table. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):17-21 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-17-21>

Статья иллюстрирует попытку на примере истории предсказания, открытия и последующих исследований проследить роль самого «молодого» (ему нет еще 100 лет, сравните с золотом) и самого редкого (сопоставьте с элементами металлов платиновой группы) элемента в земной коре [1]. На рис. 1 показана схема в виде пирамиды, отображающая содержание элементов Периодической таблицы в земной коре (кларк), где рений располагается на самой верхушке этой пирамиды¹.

Д.И. Менделеев предсказал существование элементов с порядковыми номерами 43 и 75, которые назвал эка-марганец (атомный номер 43 – Tc) и дви-марганец (атомный номер 75 – Re), что означает «первый и второй аналог марганца»² (рис. 2). В июне 1925 года на заседании Прусской академии наук профессор Вальтер Ноддак (Noddak) с сотрудниками Идой Такке (Tasche) и Отто Бергом (Berg) сделали первое сообщение о том, что ими открыты элементы, которые получили название как производные от названия двух немецких провинций: № 43 – Masurium и № 75 – Rhenium [2–4]. Позже 43-й элемент был переименован в технеций, а получен искусственно он был только в 1937 году.

В. Ноддак, И. Такке и О. Берг предположили, что месторождения металлов платиновой группы и некоторые минералы, например колумбит, могут содержать малые количества рения: 10^{-3} – 10^{-40} в первом случае и 10^{-5} – 10^{-40} во втором. В 1926 году эта

группа ученых выделила из молебденита первые 2 мг рения.

Сегодня основным промышленным источником Re являются медно-молибденовые руды. На стадии обжига рений в форме высшего оксида переходит в паровую фазу и поглощается раствором серной кислоты.

Основным производителем рения в СССР был Джезказганский комбинат в Казахстане. Сегодня это самостоятельное государство. В РФ промышленно-освоенные первичные сырьевые источники рения отсутствуют. В небольших количествах его извлекают из вторичных сырьевых источников.

Наиболее крупными запасами рения обладают США (48%), Чили (27%) и Канада (16%). По запасам в разрабатываемых месторождениях на первом месте стоит Чили (70%), на втором – США (21%). В целом, обеспеченность мировой промышленности доказанными и вероятными запасами рения зарубежных стран при современном уровне добычи составляет около 40 лет.

Рений относится к рассеянным, тугоплавким и редким металлам. В нем сочетаются уникальные физические и химические свойства, что определяет разнообразное использование металла в современной технике.

Тугоплавкость (температура плавления 3180 °C, кипения 6000 °C), уступающая только вольфраму, высокая прочность, пластичность при комнатной температуре позволили создать целую гамму жаро-

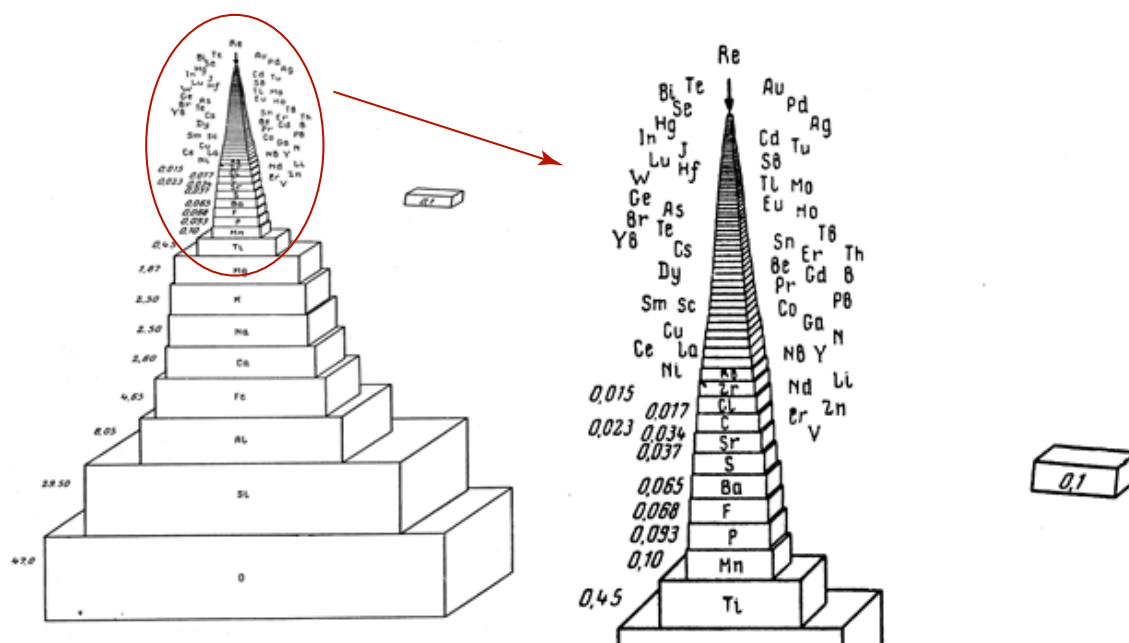


Рис. 1. Содержание элементов в земной коре¹.

Fig. 1. Content of elements in the Earth's crust¹.

¹ Заимствовано из доклада В.Е. Федорова. / Taken from a report by V.E. Fedorov.

² В публикациях 1925–1930 гг. встречаются написания «Eka-manganese element» и «Dvi-manganese element». / In publications from 1925–1930, “Eka-manganese element” and “Dvi-manganese element” can be found.

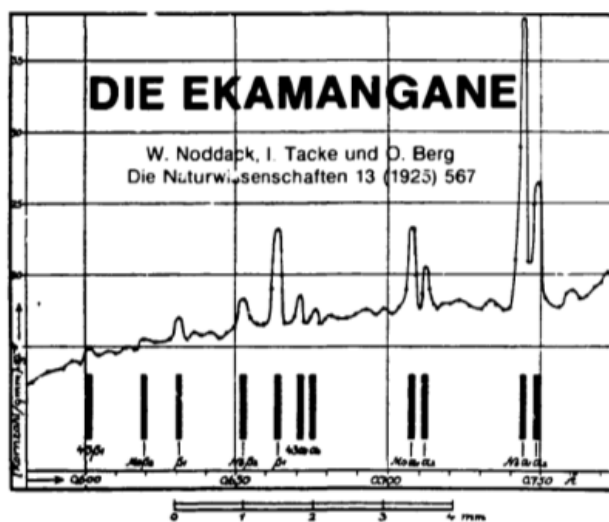


Рис. 2. / Fig. 2. Noddack W., Tacke I., Berg O. Die Ekamangane. *Naturwissenschaften*. 1925;13(26):567-574 [1].

прочных сплавов рения с никелем, кобальтом, молибденом, вольфрамом, танталом, титаном и другими металлами, используемыми в авиационно-космической технике, в частности, для изготовления лопаток реактивных двигателей.

Другой важнейшей областью применения является гетерогенный катализ в различных органических производствах. На рис. 3 показаны области применения рения.

Уникальным источником рения в РФ является месторождение «Вулкан Кудрявый» (рис. 4), открытое Институтом вулканологии и геодинамики (ИВИГ) РАН на острове Итуруп (Свидетельство МПР № ЮСХ02МЕТ10006 от 19.07.2002)⁴. В высокотемпературных газах вулкана Кудрявый установлены

высокие содержания рения, германия, индия и других редких и благородных металлов. Решением ЦКЗ МПР России от 08.07.2002 оперативно приняты динамические запасы рения в количестве 36.7 т/год, категория С₂ без определения балансовой принадлежности. Способ извлечения рения из вулканических газов защищен (патент № 2159296 от 20.11.2000) и опробован в лабораторных экспериментах, проведенных в 1994–2002 гг. (Институт вулканологии и геодинамики, Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, ГИНЦВЕТМЕТ). Получение редкометалльного концентрата из газа, в отличие от традиционных источников, не требует затрат на добычу, транспортировку и обогащение руды и может быть рентабельным.

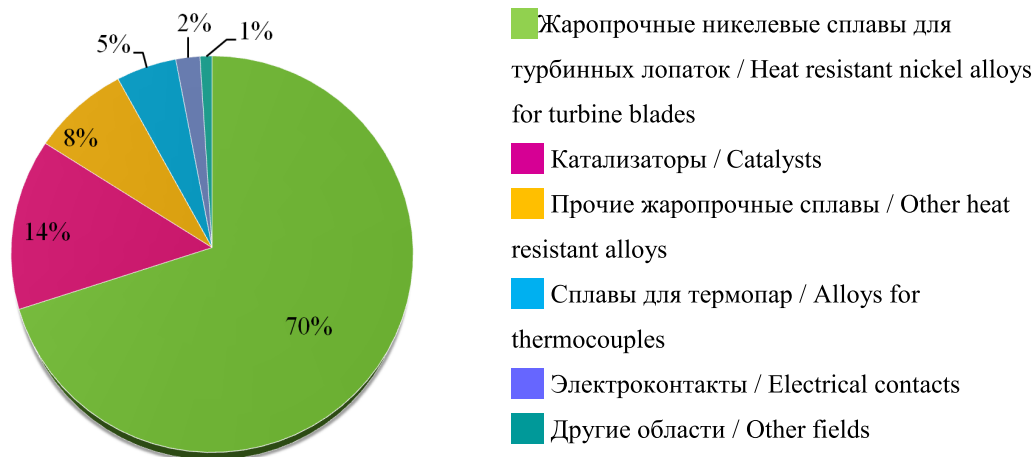


Рис. 3. Основные области применения рения³.

Fig. 3. Main applications of rhenium³.

³ Электронный ресурс MetalResearch / Мировой рынок рения 2016 / 3-е издание. <http://www.cmmarket.ru>, Roskill.com, Ereport.ru / Electronic resource MetalResearch / World market of rhenium 2016 / 3rd edition. <http://www.cmmarket.ru>, Roskill.com, Ereport.ru

⁴ Слава этого открытия принадлежит доктору геолого-минералогических наук, академику РАН Г.С. Штейнбергу (Сноб, апрель 2014, № 4). / The glory of this discovery belongs to the doctor of geological and mineralogical sciences, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences G.S. Steinberg (Snob, April 2014, No. 4).



Рис. 4. Фото вулкана Кудрявый.
Fig. 4. Photo of the Kudryavy volcano.

С позиции фундаментальной науки результаты изучения химии соединений рения внесли рельефный вклад в химию кластеров, методы «мягкой химии», проблему получения моторных топлив или присадок к ним из возобновляющихся источников сырья (гетерогенный катализ).

Термин «металлокластер» (англ. *cluster* – группа, гроздь, скопление) в координационную химию был введен А.Ф. Коттоном в 1964 году. Хотя термин «кластер» широко используют в различных областях, в химической литературе он определяет круг соединений, молекулы которых содержат окруженный лигандами остов из атомов металлов, находящихся на расстояниях, допускающих прямое взаимодействие металл–металл. Металлокластерные соединения зачастую характеризуются сложными структурами, своеобразной реакционной способностью и необычными физическими свойствами.

Рений является одним из кластерообразующих металлов. Наиболее типичными представителями металлокластерных соединений являются галогенидные и халькогенидные комплексы рения, в которых атомы рения находятся в невысоких степенях окисления. Наличие свободных валентных электронов и координационная ненасыщенность таких низковалентных ионов побуждают их к дополнительным (помимо связей металл–лиганд) взаимодействиям друг с другом, что приводит к образованию металлокластеров [5, 6].

Понятно, что поскольку для образования связи металл–металл нужны электроны, то их число в значительной степени определяет тип и размер металлокластера: чем больше валентных электронов у ионов металла (что определяется электронной кон-

фигурацией иона), тем большее число связей М–М может возникнуть и тем крупнее будут металлокластеры. Альтернативная возможность использования свободных валентных электронов – образование кратных связей металл–металл. Простейшим металлокластером является димер M_2 . При большем числе атомов металла кластер может быть треугольным M_3 , тетраэдрическим M_4 , октаэдрическим M_6 , кубическим M_8 или еще более сложным. Первое кластерное соединение рения – Re_3Cl_9 , в котором атомы рения образует треугольник с короткими расстояниями рений–рений, равными 2.47 Å, описано в 1963 году.

Сегодня получено и охарактеризовано семейство моно-, би- и триметаллических оксоалкоксо-соединений рения и металлов V–VIII групп Периодической системы⁵. Эти результаты позволили создать методы получения сплавов тугоплавких металлов ($T_{пл.} > 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$) при рекордно низких температурах ($< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$), катализаторов, позволяющих получать из биомассы моторные топлива или присадки к ним [7–9].

Оценивая ретроспективу, можно обоснованно полагать, что химия рения и его соединений будет динамично развиваться и даст неординарные и востребованные результаты.

Эти частные результаты описывают парадигму великого открытия – Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

⁵ Ряд соединений демонстрирует наличие кластеров Re_4 . / A number of compounds demonstrate the presence of Re_4 clusters.

Список литературы:

1. Noddack W., Tacke I., Berg O. Die Ekamangane. *Naturwissenschaften*. 1925;13(26):567-574. <https://doi.org/10.1007/BF01558746>
2. Druce J. G. F. Dvi-manganese. The element of atomic number 75. *Science Progress in the Twentieth Century (1919–1933)*. 1926;20(80):690-692. <https://www.jstor.org/stable/43430495>
3. Druce J.G.F. The chemistry of dvi-manganese element of atomic number 75. *Science Progress in the Twentieth Century (1919-1933)*. 1930;24(95):480-485. <https://www.jstor.org/stable/43428893>
4. Two New Elements of the Manganese Group. *Nature*. 1925;116:54-55.
5. Drobot D.V., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Scheglov P.A., Nikonova O.A., Michnevich S.N., Petrakova O.V. Cluster and Heterometallic Alkoxide Derivatives of Rhenium and d-Elements of V–VI groups. *J. Cluster Sci.* 2009;20(1):23-37. <https://doi.org/10.1007/s10876-008-0226-1>
6. Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Федоров В.Е., Дробот Д.В. Металлокластеры, гомо и гетерометаллические алкоксoproизводные рения в синтезе наноразмерных функциональных материалов. *Вестник РФФИ*. 2011;4(72):77-96.
7. Zharova P.A., Chistyakov A.V., Zavelev D.E., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Kryzhovets O.S., Petrakova O.V., Drobot D.V., Tsodikov M.V. Conversion of ethanol and glycerol to olefins over the Re- and W-containing catalysts. *Russian Chemical Bulletin*. 2015;64(2):337-345. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0865-y>
8. Kulikova E.S., Drobot D.V., Yarzhemsky V.G., Il'in E.G. Structure and thermodynamic stability of rhenium and ruthenium oxoalkoxo derivatives $M_xN_{4-x}O_6(OMe)_{10}$ (M, N = Re, Ru; x = 4–0). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018;63:1446-1452. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110116>
9. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт»; 2015. 329 с.

References:

1. Noddack W., Tacke I., Berg O. Die Ekamangane. *Naturwissenschaften*. 1925;13(26):567-574. <https://doi.org/10.1007/BF01558746>
2. Druce J. G. F. Dvi-manganese. The element of atomic number 75. *Science Progress in the Twentieth Century (1919–1933)*. 1926;20(80):690-692. <https://www.jstor.org/stable/43430495>
3. Druce J.G.F. The chemistry of dvi-manganese element of atomic number 75. *Science Progress in the Twentieth Century (1919-1933)*. 1930;24(95):480-485. <https://www.jstor.org/stable/43428893>
4. Two New Elements of the Manganese Group. *Nature*. 1925;116:54-55.
5. Drobot D.V., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Scheglov P.A., Nikonova O.A., Michnevich S.N., Petrakova O.V. Cluster and Heterometallic Alkoxide Derivatives of Rhenium and d-Elements of V–VI groups. *J. Cluster Sci.* 2009;20(1):23-37. <https://doi.org/10.1007/s10876-008-0226-1>
6. Mironov Yu.V., Naumov N.G., Fedorov V.E., Drobot D.V. Metal clusters, homo and heterometallic alkoxy production in the synthesis of nanoscale functional materials. *Bulletin of the RFBR*. 2011;4(72):77-96.
7. Zharova P.A., Chistyakov A.V., Zavelev D.E., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Kryzhovets O.S., Petrakova O.V., Drobot D.V., Tsodikov M.V. Conversion of ethanol and glycerol to olefins over the Re- and W-containing catalysts. *Russian Chemical Bulletin*. 2015;64(2):337-345. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0865-y>
8. Kulikova E.S., Drobot D.V., Yarzhemsky V.G., Il'in E.G. Structure and Thermodynamic Stability of Rhenium and Ruthenium Oxoalkoxo Derivatives $M_xN_{4-x}O_6(OMe)_{10}$ (M, N = Re, Ru; x = 4–0). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018;63:1446-1452. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110116>
9. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M., Kostylev A.I. Tekhnologiya reniya (Rhenium technology). Moscow: Halleya-Print LLC; 2015. 329 p.

Об авторах:

Дробот Дмитрий Васильевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86). Scopus Author ID 35580931100, Researcher ID AAD-3711-2019, <https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>.

Куликова Елизавета Сергеевна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86). Scopus Author ID 57195299209, Researcher ID O-8759-2017, <https://orcid.org/0000-0002-6652-3387>.

About the authors:

Dmitry V. Drobot, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor of the K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). Scopus Author ID 35580931100, ResearcherID AAR-3711-2019, <https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

Elizaveta S. Kulikova, Cand. of Sci. (Chemistry), Head of the Laboratory of the K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). Scopus Author ID 57195299209, ResearcherID o-8759-2017, <https://orcid.org/0000-0002-6652-3387>

Поступила: 15.10.2019; Получена после доработки: 02.12.2019; Принята к опубликованию: 22.12.2019.
Submitted: October 15, 2019; Reviewed: December 02, 2019; Accepted: December 22, 2019.

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-22-30>



УДК 661.896

Рутений: прошлое и настоящее

Т.М. Буслаева[@], Е.В. Фесик, Н.А. Кхан

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: buslaevatm@mail.ru

В представленной статье приведена информация об одном из интереснейших элементов Периодической системы Д.И. Менделеева – рутении, открытом 175 лет назад выдающимся русским химиком Карлом Карловичем Клаусом. Отмечены его важнейшие физические свойства, многообразие степеней окисления, склонность к образованию бесчисленного количества соединений, что обусловило его уникальность и сделало незаменимым во всех сферах науки, техники и в социальной сфере. Рассмотрена структура потребления рутения в наши дни, а также некоторые перспективы применения в будущем.

Ключевые слова: рутений, соединения рутения, открытие, химические свойства, применение.

Для цитирования: Буслаева Т.М., Фесик Е.В., Кхан Н.А. Рутений: прошлое и настоящее. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(6):22-30. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-22-30>

Ruthenium: Past and Present

Tatyana M. Buslaeva[@], Elena V. Fesik, Nadezhda A. Khan

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: buslaevatm@mail.ru

This article provides information on one of the most interesting elements in the D.I. Mendeleev Periodic Table – ruthenium, discovered 175 years ago by the outstanding Russian chemist Karl Karlovich Klaus. Its most important physical properties, a variety of oxidation states, and a tendency to form countless compounds have been noted, making it unique and indispensable in all areas of science, technology, and in society. We have taken into consideration the structure of ruthenium consumption today as well as a few prospects for its future use.

Keywords: ruthenium, ruthenium compounds, discovery, chemical properties, application.

For citation: Buslaeva T.M., Fesik E.V., Khan N.A. Ruthenium: Past and Present. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):22-30. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-22-30>

Сто пятьдесят лет тому назад великий русский химик Дмитрий Иванович Менделеев составил Периодическую таблицу химических элементов. Гениальный ученый, Менделеев пришел к выводу, что «... размер атомного веса определяет природу элементов», но он не просто расположил известные к 1869 году 63 химических элемента в порядке увеличения атомного веса, но и сумел сделать очень смелые по тому времени прогнозы о существовании еще не открытых элементов и их свойствах, оставив для них пустые клетки. Клетку под номером 44 занял открытый за 25 лет до изобретения Менделеева русским химиком Карлом Карловичем Клаусом химический элемент рутений (в переводе с лат. *Ruthenia* – Россия)¹.

История открытия этого уникального элемента, представителя семейства платиновых металлов, довольно хорошо известна и подробно описана в литературе [1–3]. Поэтому в рамках данной статьи не имеет смысла обращаться к ней подробно. Достаточно упомянуть, что к этой теме и личности К.К. Клауса обращались многие известные ученые и историки науки и в нашей стране, и за рубежом. Так, в 1953 г. к столетнему юбилею открытия рутения в серии «Классики науки» вышли «Избранные труды по химии платиновых металлов» Клауса. В 1926 г. «Материалы к химии платиновых металлов» были изданы в Германии. Нельзя не упомянуть здесь книгу известного историка химии Н.Н. Ушаковой «Карл Карлович Клаус», вышедшую в 1972 г. [см. 4, 5]. В 1984 г. появилась монография «The Chemistry of Ruthenium» (авторы Е.А. Seddon, К.Р. Seddon) объемом свыше 1300 страниц [6].

В рамках представленной статьи целесообразно обратиться к рассмотрению основных областей применения рутения, обусловленных его физическими и химическими свойствами, а также современных тенденций развития химии рутения, интерес к которому не только не ослабевает, а, напротив, неизменно растет.

Рутений, как и все металлы платиновой группы, сочетает в себе самые разные свойства: термостой-

кость и пластичность, коррозионную устойчивость и свариваемость, отражательную и эмиссионную способность, тепло- и электропроводность, а также высокие магнитные характеристики (табл. 1) [7].

Ввиду уникальной твердости и прочности рутений является идеальным компонентом для придания таких же характеристик различным сплавам.

Как металл, обладающий гексагональной плотноупакованной решеткой, рутений применяется в качестве легирующей добавки. Сплав рутения и платины является материалом для изготовления топливных элементов искусственных космических спутников. Рутений сильно упрочняет платину, повышает температуру плавления жаропрочных платиновых сплавов (характеристика жаропрочности – это сопротивление ползучести). Жаропрочные платиновые сплавы – уникальные конструкционные материалы, способные в течение многих сотен и тысяч часов выдерживать термические и механические напряжения в окислительных агрессивных средах при необычно высоких температурах, составляющих 0.7–0.95 $T_{пл}$ [8]. Концентрация рутения в подобных сплавах варьируется в интервале от 0.1 до 10%. Жаропрочные конструкционные материалы находят применение в аэрокосмической технике, превосходя сплавы молибдена и вольфрама также по стойкости к окислению. Тугоплавкость этого металла платиновой группы используется при изготовлении термодпар, способных измерять высокие температуры. Самая малая доля (0.1%) рутения, добавленная к титану, повышает антикоррозионные свойства металла. Для производства качественных слаботочных контактов достаточно от 1 до 5% Ru в основном сплаве.

Открытие в 1962 г. металлической проводимости диоксида рутения привело к всестороннему исследованию свойств различных простых и смешанных оксидов на основе элементов платиновой группы [9]. В 1974 г. Н.М. Жаворонковым, В.Б. Лазаревым и И.С. Шаплыгиным была установлена корреляция между электронной конфигурацией и типом проводимости в простых и смешанных оксидах платиновых металлов. Полупроводниковый тип проводимости проявляют оксиды с внешней конфигурацией d^6 d^8 , металлический тип – d^4 и d^5 . Это открытие позволило осуществить направленный синтез материалов с заданными проводящими свойствами и обеспечило небывалый прогресс в электронике.

Без оксидно-рутениевых титановых анодов ОРТА и анодов, содержащих, помимо диоксида рутения, добавки оксида иридия – ОРТА-И, невозможно представить себе сегодня производства хлора и хлорсодержащих соединений – дезинфектантов, в частности, гипохлорита натрия [10]. Они обладают повышенной коррозионной стойкостью, электро-

¹ Если обратиться к этимологии этого названия, то стоит вспомнить, что рутены – традиционное латинское название русов, латинское искажение этнонима «русины», известного нам по летописям и «Русской правде» Ярослава Мудрого. В немецких и датских хрониках, написанных на латыни, славян южного побережья Балтики именуют рутенами, т.е. русами, русинами [Меркулов В.И. О одном из названий Руси и русских в источниках. *Русин*. 2006;4(6):118–122]. / If we turn to the etymology of this name, it is important to remember that Ruthenians is the traditional Latin name for Rus, the Latin distortion of the ethnonym “Rusyns”, known to us from the chronicles and “Russian Truth” of Yaroslav the Wise. In German and Danish chronicles written in Latin, the Slavs of the southern Baltic coast were called Ruthenians, i.e. Rus, Rusyns [Merkulov V.I. About one of the names of Russia and Russians in sources. *Rusin*. 2006;4(6):118–122 (in Russ.)].

Таблица 1. Физико-химические свойства рутения [7] /
Table 1. Physical and chemical properties of ruthenium [7]

Свойства / Properties	VIII группа / Group VIII
	Ru
Заряд ядра / Nucleus charge	44
Число стабильных изотопов / Amount of stable isotopes	7
Электронная конфигурация в основном состоянии / Base state electronic configuration	[Kr]4d ⁷ 5s ¹
Характерные степени окисления / Usual oxidation states	+3, +4
Ионный радиус, нм / Ion radius, nm	0.062
Первая энергия ионизации, кДж/моль / First ionization energy, kJ/mol	710.13
Электроотрицательность по Полингу / Pauling electronegativity	2.20
Тип кристаллической решетки / Type of crystal lattice	гексагональная плотноупакованная / close-packed hexagonal
Плотность при 20 °С, г/см / Density at 20 °C, g/cm	12.45
Температура плавления, °С / Melting temperature, °C	2334
Температура кипения, °С / Boiling temperature, °C	4080
Нормальный окислительный потенциал по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при 25 °С / Normal oxidative potential relative to the potential of a normal hydrogen electrode at 25 °C	+0.45
Удельное электросопротивление при 300 К, мкОм см / Electrical resistivity at 300 K, μΩ cm	7.55
Упругие свойства при 300 К, ГПа / Elastic properties at 300 K, GPa	485

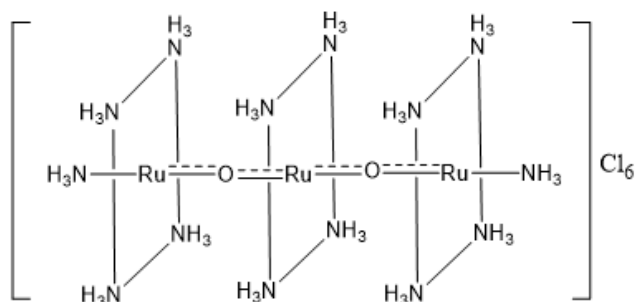


Рис. 1. Структура аммиачного комплекса рутения – «рутениевого красного».

Fig. 1. “Ruthenium red” – the structure of the ammonia complex of ruthenium.

каталитической активностью, а также хорошими и надежными поляризационными характеристиками.

Наряду с чистым металлом, применение находят и различные соединения рутения. Одни используются как мощные окислители, другие – в качестве красителей добавляются в состав стекла и эмалей, третьи – обладают флуоресцирующими свойствами. Особого внимания заслуживает неорганический краситель, называемый «рутениевый красный» (рис. 1).

Он применяется в анатомических исследованиях и в гистологии для более контрастного выделения исследуемых тканей и веществ при изучении их под микроскопом.

Судя по самым последним конъюнктурным данным², как и следовало ожидать из рассмотрения важнейших свойств рутения, наибольший спрос на этот редкий платиновый металл наблюдается в таких отраслях, как электроника и электротехника, химическая и электрохимическая отрасли промышленности. Суммарный спрос колеблется на уровне 30 тонн в год (рис. 2).

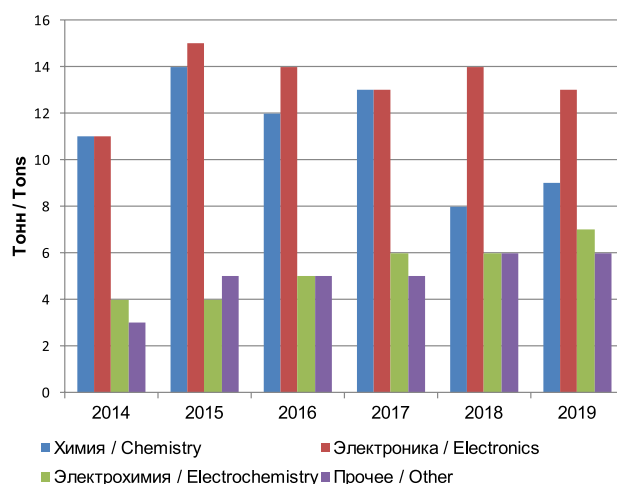


Рис. 2. Обзор рынка рутения 2014–2018 гг. (2019 г. – прогноз). /
Fig. 2. Ruthenium Market Overview 2014–2018 (2019 – forecast).

² <http://www.platinum.matthey.com> (дата обращения 18.11.2019) / <http://www.platinum.matthey.com> (accessed November 18, 2019)

Как видно из представленных данных, спрос на рутений упал на 11% ввиду использования металла, полученного при переработке вторичного сырья, образующегося в химической и электрохимической отраслях, особенно в Китае, а в 2019 г. он, согласно диаграмме, растет вследствие удовлетворения потребности в нем за счет имеющихся запасов. Основным же источником рутения (кларк рутения составляет в среднем 5×10^{-7} % масс.) являются сегодня сульфидные полиметаллические руды, в которых он присутствует преимущественно в рассеянном виде. Цена на рутений достигла 250 долларов за тройскую унцию (по состоянию на декабрь 2019 г.).

Целесообразно, с нашей точки зрения, обратить внимание на весьма перспективный в будущем источник рутения – отработанное ядерное топливо (ОЯТ): среди продуктов деления урана мы видим значительное количество легких металлов платиновой группы – Ru, Rh, Pd, преимущественно в виде смеси стабильных изотопов. Известно [11, 12], что в зависимости от типа реактора, режима горения топлива и времени его хранения концентрация находится на уровне от 0.7 до 29.4 г на литр жидких отходов, причем доля неактивного рутения в азотнокислых растворах ОЯТ во много раз больше, чем доля его радиоактивных изотопов. Поэтому современные тенденции повышения экологической безопасности при обращении с высокоактивными отходами ОЯТ заключаются в выделении осколочных платиновых металлов для их последующей трансмутации и практического использования.

Рутений – уникальный элемент Периодической системы, обладающий удивительной способностью проявлять в своих соединениях до 10 различных степеней окисления, от -2 ($K_2[Ru(CO)_4]$) до $+8$ (RuO_4) (табл. 2).

Одним из интереснейших примеров служит образование комплексов с молекулярным азотом. $[RuN_2(NH_3)_3]X_2$ – это первый из известных комплексов, полученный Алленом и Сенофом в 1965 г. при взаимодействии $RuCl_3$ с гидразингидратом в водном растворе; при этом из раствора удалось выделить солеобразные соединения состава $[RuN_2(NH_3)_3]X_2$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-$) [6].

Важной отличительной особенностью химии рутения является его способность к образованию нитрозокомплексов [6]. Нитрозокомплексы – единственный класс соединений рутения, устойчивых к окислительно-восстановительным превращениям в водных растворах. В них присутствует группировка $(RuNO)^{3+}$, которая чрезвычайно устойчива даже в «жестких» условиях. Открытие способности нитрозокомплексов к обратимому фотоиндуцированному переходу в долгоживущее метастабильное состояние предоставляет редкие возможности для синтеза гибридных материалов, сочетающих фотоактивность с другими физическими свойствами, такими, как проводимость, магнетизм, особые оптические свойства и т. д. [14]. Объекты, в которых магнитные свойства могут обратимо меняться под действием света, представляют большой научный и практический интерес, в частности, в качестве материалов для записи информации. Комбинация указанных свойств в одной кристаллической решетке и их синергизм могут привести к новым физическим явлениям и новым приложениям в молекулярной электронике.

Катализ является одной из наиболее распространенных сфер использования платиновых металлов, в том числе и рутения. В последние десятилетия благодаря значительным успехам в химии координацион-

Таблица 2. Степени окисления и стереохимия соединений рутения [13]
Table 2. Oxidation states and stereochemistry of ruthenium compounds [13]

Степень окисления / Oxidation state	КЧ / CN	Стереохимия / Stereochemistry	Пример соединения / Compound example
-2 (d^{10})	4	Тетраэдр / Tetrahedron	$[Ru(CO)_4]^{2-}$
0 (d^8)	5	Тригональная бипирамида / Trigonal bipyramid	$[Ru(CO)_5]$
$+2$ (d^6)	4	Тетраэдр / Tetrahedron	$[RuH\{N(SiMe_3)_2\}(PPh_3)_2]$
	5	Квадратная пирамида / Square pyramid	$[RuCl_2(PPh_3)_3]$
	6	Октаэдр / Octahedron	$[Ru(CN)_6]^{4-}$
	10	«Сэндвич» / «Sandwich»	$[Ru(\eta^5-C_5H_5)_2]$
$+3$ (d^5)	6	Октаэдр / Octahedron	$[RuCl_6]^{3-}$
$+4$ (d^4)	6	Октаэдр / Octahedron	$[RuCl_6]^{2-}$
$+5$ (d^3)	6	Октаэдр / Octahedron	$[RuF_6]^-$
$+6$ (d^2)	4	Тетраэдр / Tetrahedron	$[RuO_4]^{2-}$
	5	Тригональная бипирамида / Trigonal bipyramid	$[RuO_5]^{4-}$
$+7$ (d^1)	4	Тетраэдр / Tetrahedron	$[RuO_4]^-$
$+8$ (d^0)	4	Тетраэдр / Tetrahedron	RuO_4

ных и металлоорганических соединений широкое развитие получили, например, процессы гомогенного и гетерогенного катализа с участием каталитически активных комплексов, «закрепленных» на поверхности твердого тела. Гомогенно-каталитическими являются промышленные процессы гидроформирования олефинов, карбонилирования алкенов, синтеза альдегидов и т. д. [6, 15]. В реакции электролитического окисления алкилароматических соединений используют пиридиновый комплекс Ru(IV); для синтеза ароматических ацетальдегидов – RuCl_3^3 . Установлено, что подкисленные метанольные растворы комплексов $[\text{Ru}_3(\mu\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{PPh}_3)_3]$ или $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ катализируют реакцию гидрогенирования алкенов.

Обнаружено [16], что реакцию гидрохлорохлорирования ацетиленов в условиях гомогенного и гетерогенного катализа селективно (100%) и с достаточной скоростью (не менее 1 моль/л_{кат} ч) катализируют все продукты, образующиеся в системах $\text{RuOHCl}_3 - \text{CH}_3\text{COOH} - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, в том числе побочные продукты синтеза брутто-состава $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$, содержащие 40–50% рутения, что имеет важное практическое значение. Наибольшей каталитической активностью обладает $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}]$ в случае непосредственного нанесения на активированный уголь. Найдено [16], что селективность рутениевых катализаторов не снижается при содержании CO в ацетилене >3% об., обеспечивая возможность работы с пиролизным ацетиленом.

Нельзя не обратить внимание на возможность использования рутения, одного из наиболее дешевых металлов платиновой группы, в катализаторах дожигания выхлопных газов автомобилей. Ru-содержащие биметаллические катализаторы, полученные методом автоклавного термолиза, эффективны в окислении углеводородов [17, 18]. В табл. 3 приведены значения конверсии *n*-гексана в процессе полного окисления при 250–450 °С в проточном реакторе на различных моно- и биметаллических катализаторах [17, 18]. Очевидно, что при 250 °С на Pt, Pd, Ru, Pt–Ru, Pd–Ru и других катализаторах конверсия *n*-гексана составляет ~50–70%, а при температуре ≥300 °С превышает 90%. На Ru-катализаторах 50%-ная степень превращения *n*-гексана достигается уже при 230–250 °С, а 90%-ная конверсия – при 280–335 °С, что по температурным характеристикам соответствует катализатору, содержащему 0.2% масс.

Показано [17, 18], что в изученной реакции Pd-катализаторы оказались значительно менее активными, чем платиновые, рутениевые и платино-рутениевые: температуры полного превращения *n*-гексана на них почти на 100 °С выше для каждой приведенной величины и составляют 350–370 °С и 385–390 °С для 50%-ной и 90%-ной конверсии, соответственно. Добавление к Pd-катализаторам равного количества рутения приводит к заметному снижению температуры (примерно на 50–100 °С) как для полу-, так и для полного превращения *n*-гексана.

Таблица 3. Конверсия *n*-гексана в процессе полного окисления при 250–450 °С в проточном реакторе на моно- и биметаллических Ru-содержащих катализаторах [17]

Table 3. Conversion of *n*-hexane during complete oxidation at 250–450 °С in a flow reactor using mono- and bimetallic Ru-containing catalysts [17]

Состав каталитически активной фазы, % / Composition of the catalytically active phase, %	Конверсия <i>n</i> -гексана при температурах, % / <i>n</i> -Hexane conversion at temperatures, %				
	250 °С	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С
0.2 Pt	47.2	88.2	99.5	99.9	99.9
0.1Pd	19.9	23.9	38.7	94.9	99.9
0.2Pd	8.9	27.5	51.1	99.2	99.9
0.1Ru	49.5	71.4	98.4	99.0	99.9
0.2Ru	59.1	97.8	98.6	99.0	99.9
0.1Pt–0.1Ru	47.5	94.7	97.8	98.9	99.9
0.2Pt–0.2Ru	48.0	86.6	98.6	99.4	99.9
0.1Pd–0.1Ru	4.5	92.2	98.1	99.1	99.9
0.2Pd–0.2Ru	15.4	24.0	98.9	99.2	99.9

³ Трихлорид рутения хорошо известен как катализатор синтеза аммиака. Коммерческий препарат « $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ » очень востребован не только в катализе, но и в препаративной практике./ Ruthenium trichloride is well known as a catalyst for the synthesis of ammonia. The commercial preparation $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is quite popular not only in catalysis, but also in preparative practice.

Совокупность представленных данных, хотя и демонстрирует значимый практический эффект от использования катализаторов на основе рутения и его соединений, безусловно, не может конкурировать с той огромной ролью, которую сыграли и еще сыграют достижения Нобелевских лауреатов по химии 2001 и 2005 гг.

Это прежде всего комплекс работ, выполненных под руководством Рёджи Ноёри, по созданию хиральных катализаторов окислительно-восстановительных реакций для фармацевтической промышленности. Хиральный катализ реакций гидрогенизации сделал возможным синтез энантиомеров очень простых хиральных молекул, которые могут быть использованы как строительные блоки – синтоны для приготовления сложных структур природного происхождения [19]. Методы стереоселективного гидрирования сделали доступными многие терпены, витамины, аминокислоты, антибиотики, алкалоиды, простагландины и другие важные в биологическом отношении соединения, причем ряд из них стал производиться промышленностью. Ученый предложил катализатор рутений(II) – BINAP (его структура приведена на рис. 3), который гидрировал многие типы молекул с разными функциональными группами. В частности, комплекс Ноёри используется как катализатор в производстве (*R*)-1,2-пропандиола для промышленного синтеза антибиотика левофлаксина.

И вторая Нобелевская премия – за вклад в развитие метода метатезиса в органической химии. Реакции метатезиса катализируются рутениевыми

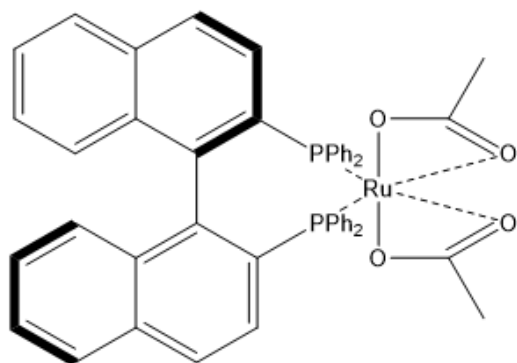


Рис. 3. Структура комплекса (*R*)-Ru(OAc)₂ (BINAP). /
Fig. 3. Structure of the complex (*R*)-Ru(OAc)₂ (BINAP).

катализаторами, так называемыми катализаторами Граббса (рис. 4) [20].

Катализаторы Граббса проявляют высокую реакционную способность в различных видах метатезиса и высокую толерантность к разнообразным функциональным группам. Рутениевые катализаторы показывают низкую чувствительность к воздуху, влаге и незначительным примесям в растворителях. Они могут храниться по несколько недель на воздухе без разложения. Зачастую реакции с катализаторами типа Граббса идут немного медленнее, чем с молибденовыми, но их доступность и легкость изготовления делают их наиболее удобными для применения.

В заключение хочется обратить особое внимание на социально значимую сферу применения рутения – медицину. Сюда следует отнести различные лекарственные препараты на основе рутения, в первую очередь, препараты для лечения онкологических заболеваний.

Отметим, что способность проявлять биологически активные свойства была отмечена еще великим Клаусом в работе «Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Über das Ruthenium verglichen mit dem ihm ähnlichen Osmium» [21]⁴. В ней он привел странный – с его точки зрения – пример необъяснимой чувствительности отдельных людей к препаратам других платиновых металлов. В статье он упоминает имя ассистента известного профессора Дерптского университета Озанна, который даже по прошествии 31 года после того, как работал с платиновыми остатками, не мог войти в химическую лабораторию, в которой хранили платиновые препараты.

Проводя детальные исследования свойств рутения и его ближайшего аналога – осмия, Клаус обратил внимание на то, что летучие соединения рутения действуют раздражающе на органы дыхания. В действительности проявление подобных и иных свойств соединений рутения объяснимо, так как рутений в

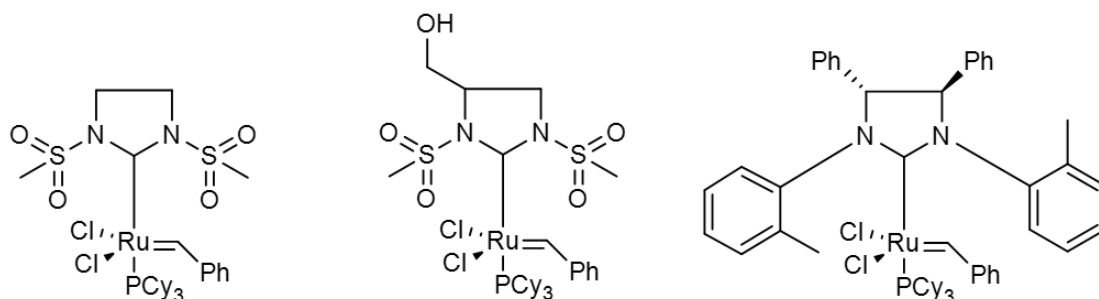


Рис. 4. Катализаторы Граббса. /
Fig. 4. Grubbs Catalysts.

⁴ «Новые достижения в химии платиновых металлов. Сравнение свойств рутения и осмия» (пер. с нем.). / “New advances in the chemistry of platinum metals. Comparison of the properties of ruthenium and osmium” (translated from German).

Периодической таблице Д.И. Менделеева находится в одной группе с железом, который относится к жизненно важным элементам [22].

В результате исследования физико-химических и фармакологических свойств большого числа синтезированных к настоящему времени соединений удалось выявить несколько классов соединений рутения с внешнесферными лигандами, обладающих противоопухолевой активностью, значительно превосходящей платиносодержащие препараты. Кроме того, соединения рутения не токсичны для человека, благодаря чему производство противоопухолевой субстанции на его основе безопасно.

В 2000 г. были начаты клинические испытания октаэдрического комплекса Ru(III) с имидазолом (Im) и диметилсульфоксидом (dmsO) состава *trans*-(ImH)[Ru^{III}Cl₄(dmsO)(Im)] (NAMI-A) как антиметастатического агента, первого из целого ряда комплексов рутения (рис. 5).

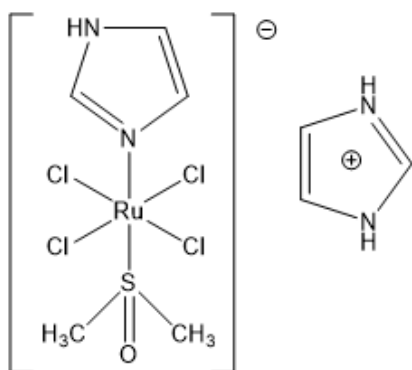


Рис. 5. Противоопухолевой агент (NAMI-A). /
Fig. 5. Antitumor agent (NAMI-A).

Заметим, что комплекс рутения NAMI-A мало токсичен по отношению к первичным опухолевым клеткам и перспективен в предотвращении распространения раковой опухоли (метастазов) [22].

Связывание с биологическими мишенями является важной частью способов действия комплексов рутения и металлоорганических соединений. Как показано для клинически исследованных комплексов Ru(III), происходит быстрое связывание их с сывороточными белками, альбумином и трансферрином, которое, вероятнее всего, особенно важно для селективного транспорта в клетку. Предполагается [23, 24],

что оно отвечает за селективную активность некоторых комплексов Ru и ответственно за более низкие побочные эффекты по сравнению с установленными химиотерапевтическими средствами на основе платины. Последние относительно неселективно связываются с ДНК, которая ингибирует репликацию и транскрипцию и, наконец, приводит к индукции контролируемой гибели клеток, то есть апоптозу. Однако ДНК не обязательно является единственной и/или основной мишенью для металлоорганических соединений рутения. Не так давно было показано [24], что они могут также действовать как ингибиторы киназы или проявлять преимущественное связывание с белками по сравнению с ДНК.

Активность и специфичность противоопухолевых металлсодержащих соединений можно легко варьировать с помощью лигандного окружения. Введение в структуру комплекса мишень-ориентированного органического фрагмента позволит значительно повысить противоопухолевые свойства соединений. Так, в работе [24] в качестве мишень-ориентированных лигандов выбраны лонидамин и бексаротен: лонидамин специфично ингибирует аэробный гликолиз в раковых клетках, одновременно усиливая гликолиз в нормальных клетках; бексаротен известен как антагонист ретиноидного X-рецептора. Выявлены соединения Ru(II) – лидеры с высокой специфичностью к злокачественным новообразованиям в экспериментах *in vivo*.

Это только малая часть соединений рутения для медицинских приложений. Исследуются и кластеры рутения [24], и упоминавшиеся выше нитрозокомплексы [25], и комплексы дирутения с аминокислотами [26].

Свойства рутения настолько уникальны, химия рутения так многогранна, что в рамках небольшой статьи все охватить невозможно, да мы и не пытались это сделать. Подводя итог, подчеркнем лишь, что возможности рутения – безграничны и неисчерпаемы, познать его до конца, как и другие металлы платиновой группы, вряд ли удастся и в будущем. Рутений еще ждет своих исследователей, благодаря которым, несомненно, этот «русский» элемент займет почетное место среди тех металлов, без которых невозможно представить нашу жизнь.

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

Список литературы:

1. Меншуткин Б.Н. Карл Карлович Клаус. *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов*. 1928;6:1-10.
2. Ушакова Н.Н. Карл Карлович Клаус. М.: Наука, 1972. 150 с.

References:

1. Menshutkin B.N. Karl Karlovich Klaus. *Proceedings of the Institute for the Study of Platinum and Other Noble Metals*. 1928;6:1-10 (in Russ.).
2. Ushakova N.N. *Karl Karlovich Klaus* (Karl Ernst Klaus). Moscow: Nauka; 1972. 150 p.

3. Федоренко Н.В. Развитие исследований платиновых металлов в России. М.: Наука, 1985. 264 с.
4. Русский элемент. Сборник. Под ред. Т.М. Буслаевой. М.: Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014. 192 с.
5. Клаус К.К. Избранные труды по химии платиновых металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 304 с.
6. Seddon E.A., Seddon K.R. *The Chemistry of Ruthenium*. New York: Elsevier, 1984. 1373 p.
7. Неорганическая химия в 3-х т. Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Изд. Центр «Академия», 2007. 352 с.
8. Рытвин Е.И. Жаропрочность платиновых сплавов. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2012. 264 с.
9. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. 168 с.
10. Эбериль В.И., Федотова Н.С., Новиков Е.А. Поляризационные характеристики анодов ОРТА в условиях получения хлората натрия. *Электрохимия*. 1990;33(5):610-616.
11. Overview of the EU research projects on partitioning and transmutation of long-live radionuclides. Nuclear science and technology, EUR 19614 EN. Hugon M. (Ed.). Luxembourg: Office for Official Publication of the European Communities, 2001. 68 p.
12. Беляев А.В., Ренард Э.В., Храненко С.П., Емельянов В.А., Федотов М.А. О состоянии радиородия в жидких высокоактивных отходах от регенерации отработавшего топлива АЭС. *Радиохимия*. 2002;44(6):493-505.
13. Гринвуд Н.Н. Эрншо А. Химия элементов: в 2 т. Т. 2. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 666 с.
14. Ягубский Э.Б., Куш Л.А. Бифункциональные соединения на основе мононитрозильных комплексов переходных металлов, сочетающие фотохромизм и электрическую проводимость или фотохромизм и магнетизм. *Российские нанотехнологии*. 2008;3(3-4):84-99.
15. Dagenet C., Scopelleti R., Dyson P.J. Mechanistic investigations of the hydrogenation of alkenes using ruthenium(II)-arene diphosphine complexes. *Organometallics*. 2004;23(21):4849-4857. <https://doi.org/10.1021/om049665q>
16. Буслаева Т.М., Редькина С.Н., Киселева И.Н. Взаимодействие хлорокомплексов рутения(III) и (IV) с уксусной кислотой. *Коорд. химия*. 1995;21(1):42-46.
17. Мальчиков Г.Д., Фесик Е.В. Автокаталитический метод получения рутенийсодержащих катализаторов и изучение их каталитических свойств. XVIII Международная Черняевская конференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов: тезисы докл., Москва, Россия, 8 – 13 сентября 2006. С. 162-163.
18. Фесик Е.В., Заражевский В.И., Гребнев В.И., Мальчиков Г.Д. Re- и Ru-содержащие катализаторы процессов нейтрализации выхлопных газов автомобиля. *Кинетика и катализ*. 2013;54(5):662-668. <https://doi.org/10.7868/s0453881113050055>
19. Diaz-Valenzuela M.B., Phillips S.D., France M.B., Gunn M.E., Clarke M.L. Enantioselective hydrogenation and transfer hydrogenation of bulky ketones catalysed by ruthenium complex of a chiral tridentate ligand. *Chem. Eur. J.* 2009;15(5):1227-1232. <https://doi.org/10.1002/chem.200801929>
20. Tzur E., Szadhowska A., Ben-Asuly A., Goldberg I., Woźniak K., Grela K., Lemcoff N.G. Studies of electronic effects in O-, N- and S-chelated ruthenium olefin-metathesis catalysts. *Chemistry*. 2010;16(29):8726-8737. <https://doi.org/10.1002/chem.200903457>
3. Fedorenko N.V. *Razvitie issledovaniy platinovykh metallov v Rossii* (Development of research of platinum metals in Russia). Moscow: Nauka; 1985. 264 p. (in Russ.).
4. Buslaeva T.M. (Ed.). *Russkii element* (Russian element). Moscow: M.V. Lomonosov MITHT Publishing House; 2014. 192 p. (in Russ.).
5. Klaus K.K. *Izbrannye trudy po khimii platinovykh metallov* (Selected Works on the Chemistry of Platinum Metals). Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences; 1954. 304 p. (in Russ.).
6. Seddon E.A., Seddon K.R. *The Chemistry of Ruthenium*. New York: Elsevier, 1984. 1373 p.
7. Tretyakov Yu.D. (Ed.) *Neorganicheskaya khimiya v 3-kh t.* (Inorganic chemistry in 3 v.). Moscow: Publishing Center Akademiya; 2007. 352 p. (in Russ.).
8. Rytvin E.I. *Zharoprochnost' platinovykh splavov* (Heat resistance of platinum alloys). Moscow: Publ. House Ruda i metally; 2012. 264 p. (in Russ.).
9. Lazarev V.B., Krasov V.G., Shaplygin I.S. *Elektroprovodnost' okisnykh sistem i plenochnykh struktur* (Electrical conductivity of oxide systems and film structures). Moscow: Nauka, 1979. 168 p. (in Russ.).
10. Eberil V.I., Fedotova N.S., Novikov E.A. Polarization characteristics of ORTA anodes under conditions of sodium chlorate production. *Elektrokhimiya = Russian Journal of Electrochemistry*. 1990;33(5):610-616. (in Russ.).
11. Hugon M. (Ed.). Overview of the EU research projects on partitioning and transmutation of long-live radionuclides. Nuclear science and technology, EUR 19614 EN. Luxembourg: Office for Official Publication of the European Communities, 2001. 68 p.
12. Belyaev A.V., Renard E.V., Khranenko S.P., Emel'yanov V.A., Fedotov M.A. State of radiorhodium in high-level liquid waste from the regeneration of spent nuclear fuel. *Radiokhimiya = Radiochemistry*. 2002;44(6):546-558.
13. Greenwood N.N. Ernschaw A. *Khimiya elementov: v 2 t.* (Chemistry of elements: in 2 v.) Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2008. 666 p. (in Russ.).
14. Yagubskii E.B., Kushch L.A. Bifunctional compounds based on transition metal mononitrosyl complexes combining photochromism and electrical conductivity or photochromism and magnetism. *Rossiiskie nanotekhnologii = Nanotechnologies in Russia*. 2009;3(3-4):151-165. <https://doi.org/10.1134/S1995078008030026>
15. Dagenet C., Scopelleti R., Dyson P.J. Mechanistic investigations of the hydrogenation of alkenes using ruthenium(II)-arene diphosphine complexes. *Organometallics*. 2004;23(21):4849-4857. <https://doi.org/10.1021/om049665q>
16. Buslaeva T.M., Redkina S.N., Kiseleva I.N. Interaction of ruthenium (III) and (IV) chlorocomplexes with acetic acid. *Koordinatsionnaya khimiya = Russian J. Coord. Chemistry*. 1995;21(1):42-46. (in Russ.).
17. Malchikov G.D., Fesik E.V. The autoclave method for producing ruthenium-containing catalysts and the study of their catalytic properties. In: *Materialy XVIII Mezhdunarodnoi Chernyaevskoi konferentsii po khimii, analizu i tekhnologii platinovykh metallov* = Proceedings of the XVIII International Chernyaev Conference on Chemistry, Analysis and Technology of Platinum Metals: Abstracts. Moscow, Russia, September 8 – 13, 2006. P. 162-163. (in Russ.).
18. Fesik E.V., Zarazhevskii V.I., Grebnev V.V., Mal'chikov G.D. Ruthenium- and ruthenium-containing catalysts for neutralization of automobile exhaust. *Kinetika i kataliz = Kinet Catal.* 2013;54(5):626-631. <https://doi.org/10.1134/S0023158413050054>

21. Claus C. Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Über das Ruthenium verglichen mit dem ihm ähnlichen Osmium. *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg*. 1861;5:87-129.

22. Бертини И., Грей Г., Стифель Э., Валентине Дж. Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность: в 2 т.: пер. с англ. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. Т. 1. 456 с.

23. Назаров А.А., Носова Ю.Н., Милаева Е.Р. Соединения рутения с биологически активными лигандами – эффективные антипролиферативные агенты. В сб.: Междисциплинарный симпозиум по медицинской, органической и биологической химии, 2015. С. 55.

24. Nazarov A.A., Nosova Yu.N., Mikhalev O.V., Kovaleva O.N., Dyson P.J., Milaeva E.R. Antiproliferative activity of ruthenium and osmium clusters with phosphine ligands. *Russ. Chem. Bull.* 2016;65(2):546-549. <http://dx.doi.org/10.1007/s11172-016-1335-x>

25. Tfouni E., Krieger M., McGarvey B.R., Franco D.W. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2003;236(1-2):57-69. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00177-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00177-7)

26. Nazarov A., Mendoza Ferri Maria Grazia, Hanif M., Keppler B.K., Dyson P.J., Hartinger C.G. Understanding the interactions of diruthenium anticancer agents with amino acids. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2018;23(7):1159-1164. <http://dx.doi.org/10.1007/s00775-018-1597-x>

19. Diaz-Valenzuela M.B., Phillips S.D., France M.B., Gunn M.E., Clarke M.L. Enantioselective hydrogenation and transfer hydrogenation of bulky ketones catalysed by ruthenium complex of a chiral tridentate ligand. *Chem. Eur. J.* 2009;15(5):1227-1232. <https://doi.org/10.1002/chem.200801929>

20. Tzur E., Szadhowska A., Ben-Asuly A., Goldberg I., Woźniak K., Grela K., Lemcoff N.G. Studies of electronic effects in O-, N- and S-chelated ruthenium olefin-metathesis catalysts. *Chemistry*. 2010;16(29):8726-8737. <https://doi.org/10.1002/chem.200903457>

21. Claus C. Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Über das Ruthenium verglichen mit dem ihm ähnlichen Osmium. *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg*. 1861;5:87-129.

22. Bertini I., Gray G., Stifel E., Valentine J. *Biologicheskaya neorganicheskaya khimiya: struktura i reaktivnaya sposobnost'* (Biological inorganic chemistry: structure and reactivity): in 2 v. trans. from English. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2013. V. 1. 456 p. (in Russ.).

23. Nazarov A.A., Nosova Yu.N., Milaeva E.R. Compounds of ruthenium with biologically active ligands are effective antiproliferative agents. In collection: *Mezhdistsiplinarnyi simpozium po meditsinskoi, organicheskoi i biologicheskoi khimii* (Interdisciplinary Symposium on Medical, Organic and Biological Chemistry), 2015. P. 55. (in Russ.).

24. Nazarov A.A., Nosova Yu.N., Mikhalev O.V., Kovaleva O.N., Dyson P.J., Milaeva E.R. Antiproliferative activity of ruthenium and osmium clusters with phosphine ligands. *Russ. Chem. Bull.* 2016;65(2):546-549. <http://dx.doi.org/10.1007/s11172-016-1335-x>

25. Tfouni E., Krieger M., McGarvey B.R., Franco D.W. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2003;236(1-2):57-69. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00177-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00177-7)

26. Nazarov A., Mendoza Ferri Maria Grazia, Hanif M., Keppler B.K., Dyson P.J., Hartinger C.G. Understanding the interactions of diruthenium anticancer agents with amino acids. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2018;23(7):1159-1164. <http://dx.doi.org/10.1007/s00775-018-1597-x>

Об авторах:

Буслаева Татьяна Максимовна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: buslaevatm@mail.ru. ResearcherID R-7445-2016, Scopus Author ID 6602442002, <https://orcid.org/0000-0003-2043-8918>

Фесик Елена Валерьевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д.86), ResearcherID C-8525-2014, Scopus Author ID 36668429900, <https://orcid.org/0000-0003-3041-7037>

Кхан Надежда Анишевна, студентка Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Tatyana M. Buslaeva, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Professor of the K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: buslaevatm@mail.ru, ResearcherID R-7445-2016, Scopus Author ID 6602442002, <https://orcid.org/0000-0003-2043-8918>

Elena V. Fesik, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia), ResearcherID C-8525-2014, Scopus Author ID 36668429900, <https://orcid.org/0000-0003-3041-7037>

Nadezhda A. Khan, Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Поступила: 11.11.2019; Получена после доработки: 16.12.2019; Принята к опубликованию: 19.12.2019.

Submitted: November 11, 2019; Reviewed: December 16, 2019; Accepted: December 19, 2019.

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-31-38>



УДК 669.71

Древнеримская технология получения алюминия: реконструкция процесса

П.П. Федоров^{1,@}, А.М. Самойлов²

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Российская академия наук, Москва 119991, Россия

²Воронежский государственный университет, Воронеж 394018, Россия

@Автор для переписки, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Античные источники свидетельствуют, что алюминий был известен еще в Древнем Риме. В статье делается попытка реконструировать древний технологический процесс производства металлического алюминия на основе имеющихся на настоящий момент сведений о свойствах алюминия и современных методах производства.

Ключевые слова: алюминий, Древний Рим, фракционная кристаллизация, пирометаллургия, алюмотермия.

Для цитирования: Федоров П.П., Самойлов А.М. Древнеримская технология получения алюминия: реконструкция процесса. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):31-38. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-31-38>

Ancient Roman technology of aluminum production: Process reconstruction

Pavel P. Fedorov^{1,@}, Alexandr M. Samoylov²

¹A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

²Voronezh State University, Voronezh 394018, Russia

@Corresponding author, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Ancient sources indicate that aluminum was known at Ancient Rome. The article attempts to reconstruct the ancient technological process of production of metallic aluminum based on the currently available information about the properties of aluminum and modern production methods.

Keywords: aluminum, Ancient Rome, fractional crystallization, pyrometallurgical processes, aluminothermy.

For citation: Fedorov P.P., Samoylov A.M. Ancient Roman technology of aluminum production: Process reconstruction. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):31-38 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-31-38>

История открытия и использования химических элементов тесно связана с историей человечества и таит немало загадок. Одна из них связана с элементом № 13 Периодической системы Д.И. Менделеева – алюминием.

История, позволяющая предположить, что алюминий знали еще римляне две тысячи лет назад, датируется примерно двадцать пятым годом после Р.Х. [1]. Она описана в нескольких античных источниках, кратко – у Плиния Старшего [2]. Наиболее полное изложение приведено Исидором Севильским, который жил в VII веке. В его книге «Этимологии», книга 16, гл. 16 приводится следующий рассказ: «Говорят, во время правления Тиберия, рабочий изобрел ковкий и пластичный стеклянный сплав (*vitri temperamentum*). Представ перед императором, рабочий показал ему кубок из этого материала, и Тиберий в негодовании бросил его на пол. Рабочий поднял кубок, который весь искривился, как будто был бронзовой вазой, затем вынул из кармана молоток и распрямил искривления. Тогда император сказал: «Есть ли другой работник, знающий рецепт этого стекла?» Когда работник поклялся, что других таких нет, император приказал отрубить ему голову, испугавшись разглашения этой тайны, из-за чего золото стало бы не дороже грязи, а другие металлы совсем потеряли бы ценность». Секрет мастера остался неизвестным.

По указанным признакам (блеск, ковкость) речь идет об алюминии – одном из важнейших металлов современности. Указание на стекло можно считать ошибочным – такого пластичного стекла не существует [3].

Историю о «серебре из глины» вспомнил Сент-Клэр-Девиль, который получил от императора Наполеона III крупную субсидию на основание первого промышленного завода по производству алюминия и нашёл повод напомнить о великодушии, которое было к нему проявлено, и выразить свою благодарность, приведя сравнение между тем, как с учеными обращались при римских цезарях и при Наполеоне III.

Хотя алюминий – один из самых распространенных в природе элементов (повсеместно присутствует в полевых шпатах, слюдах и продуктах их выветривания – глинах), а квасцы (сульфат калия-алюминия $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), согласно Плинию Старшему, были известны еще Геродоту (V в. до н.э.), собственно металлический алюминий был получен очень поздно, в начале XIX века.

Алюминий – легкий серебристый металл с удельным весом 2.70 г/см^3 , температурой плавления 660°C и температурой кипения 2270°C . Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке. Теплопроводность алюминия при обычной температуре в три раза больше, чем для ковкого железа, и вдвое меньше, чем для меди. Удельная электропро-

водность составляет около 60% электропроводности медной проволоки. Теплоемкость весьма высока; она приблизительно в 2.5 раза больше, чем для меди, и вдвое больше, чем для железа. Теплота плавления также весьма высока, поэтому алюминий, несмотря на свою более низкую температуру плавления, плавится труднее, чем медь; но будучи расплавленным, он дольше остается жидким, чем другие металлы.

Трудность выделения металлического алюминия определяется очень высоким сродством его к кислороду. Оксид алюминия, Al_2O_3 , встречается в природе в виде корунда и наждака, а также драгоценных камней – рубина и сапфира. Тонкая пленка оксида прочно покрывает поверхность металла и предотвращает его от окисления, даже в расплавленном состоянии. Однако она легко разрушается ртутью, вследствие чего категорически запрещается перевозить ртуть на самолетах.

Хорошо известен процесс алюмотермии – взаимодействия порошка алюминия с оксидами других металлов. При этом выделяется большое количество тепла, и, например, смесь алюминия с оксидом железа – термит – используется для достижения высоких температур. Методом алюмотермии может быть получен даже кристаллический бор.

Применяемые в настоящее время промышленные технологии получения алюминия основаны на электролизе оксида алюминия, растворенного в расплавленном криолите (Na_3AlF_6). В качестве материала для электродов используют графит. Содержимое ванны поддерживается в жидком состоянии за счет тепла электрического тока. Температура ванны не должна превышать 1000°C . Выделяющийся на катоде металлический алюминий собирается в расплавленном состоянии на дне печи. На погруженном сверху в ванну аноде кислород окисляет графит с образованием окиси углерода CO, которая сейчас же переходит в CO_2 . Двуокись углерода частично образует также и непосредственно на аноде [4].

«Лежащая в основе квасцов земля, т. е. окисел металла, была выделена впервые в 1754 г. Маргграфом; впоследствии она получила название глинозёма. Деви делал тщетные попытки (Davy, 1808–1810) электролитически выделить из глинозема Al_2O_3 лежащий в основе его металл. Получить алюминий впервые удалось Эрстеду (1825), восстановившему открытый им безводный хлористый алюминий амальгамой калия при нагревании. Этот способ, только при определенных условиях приводящий к цели, был значительно улучшен Вёлером, применившим вместо амальгамы чистый (1827) металлический калий. Вёлеру же принадлежит первое сравнительно точное описание свойств металла, и поэтому именно его обычно считают первым исследователем, получившим металлический алюминий, так как у

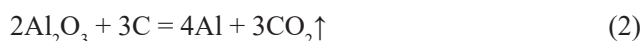
Эрстеда нет бесспорных доказательств того, что полученное им вещество действительно было чистым металлом» [4]. Анри Этьен Сен-Клэр-Девиль усовершенствовал способ Вёлера, используя в 1854 г. в качестве восстановителя металлический натрий вместо калия. При этом издержки производства снизились примерно в 10 раз, было организовано заводское получение алюминия, и на Парижской выставке 1855 г. уже демонстрировался большой слиток «серебра из глины». При этом алюминий оставался очень дорогим металлом [5, 6]. Он применялся для изготовления ювелирных изделий, в том числе великолепно-го качества, и даже зубных протезов.

Цель данной статьи – попытка реконструировать тот технологический процесс, который позволил римскому металлургу получить металлический алюминий. Очевидно, что задача, стоявшая перед древнеримским мастером, была чрезвычайно сложна.

Процесс электролиза можно исключить. Хотя археологические раскопки на Ближнем Востоке представили артефакт, который реконструирован как гальванический элемент, есть два обстоятельства, исключающих электрохимический процесс получения алюминия. Во-первых, это знание, насколько можно судить, было утеряно. Кроме того, условия электролиза (требуемые высокое напряжение и температура, специальный расплав, защита от немедленного окисления) представляются непреодолимыми для уровня технологии того времени.

Рассмотрим возможные пирометаллургические процессы.

Использование древесного угля в качестве восстановителя было в римское время хорошо известно (получение железа). Представляется возможным протекание следующих реакций, типичных в пирометаллургии:



Поскольку металлургическая печь – система открытая, возможен сдвиг реакций (1)–(2) вправо за счет удаления газообразных продуктов реакции. Однако именно для получения металлического алюминия эти процессы малоприспособны. Дело в том, что легко образуется карбид алюминия.

«Все попытки при получении алюминия заменить электролиз расплава термическим восстановлением окиси алюминия до сих пор не имели практического успеха. При использовании в качестве восстановителя углерода происходит образование

карбида алюминия Al_4C_3 , которое не удастся предотвратить» [4]. Тем не менее, было показано [7], что образование карбида можно сильно ограничить, если процесс проводить очень быстро и смешивать оксид лишь со строго определенным количеством угля. Этим способом в лабораторных опытах удавалось получать 93%-ный алюминий. Были также удачные попытки, осуществленные еще в XIX веке, восстановления глинозема углеродом до металла с использованием флюсов, таких как хлористый натрий или тетраборат натрия [1].

Таким образом, в принципе карботермическое восстановление оксида алюминия до металла могло быть осуществлено в древнеримское время. Рассмотрим возможность получения глинозема из глины.

В настоящее время глинозем для электролитического получения алюминия в основном получают при переработке бокситов – освобождаясь в основном от оксидов кремния, железа, а также (в небольшой степени) титана и др. Для переработки бокситов в настоящее время повсеместно используется процесс, разработанный Байером, заключающийся в автоклавном вскрытии руды горячим содовым раствором. Поскольку автоклавов (сосудов, работающих под давлением) в Древнем Риме не было, эту технологию мы не рассматриваем. Однако интерес представляет сухой метод переработки бокситов спеканием с содой, предложенный в 1858 г. Луи Ле-Шателье. Согласно более поздней технологии, спекание производят, добавляя в шихту известняк и оборотный содовый раствор (мокрое спекание) [8, схема 1]. Спек выщелачивают водой и оборотным раствором. Алюминатный раствор после обескремнивания известковым молоком насыщают углекислым газом и осаждают гидроокись алюминия.

Полевые шпаты и глины для получения глинозема в настоящее время не используют. Серьезным недостатком является наличие в этом сырье большого количества кремнекислоты, которая сильно осложняет получение чистого глинозема и дает огромное количество отходов. Однако известен процесс переработки нефелина (алюмосиликата натрия и калия), внедренный в 30-х годах А.Е. Ферсманом на Кольском полуострове. Это – уникальная технология, отличительной особенностью которой является практически полное отсутствие отходов. Для вскрытия нефелина используется мокрое спекание с известняком (см. схему 2) [8, 9]. Процесс напоминает схему Ле-Шателье (см. схему 1). Температурный режим процесса спекания – 1000–1150 °С. Протекающие химические реакции можно представить следующим образом:



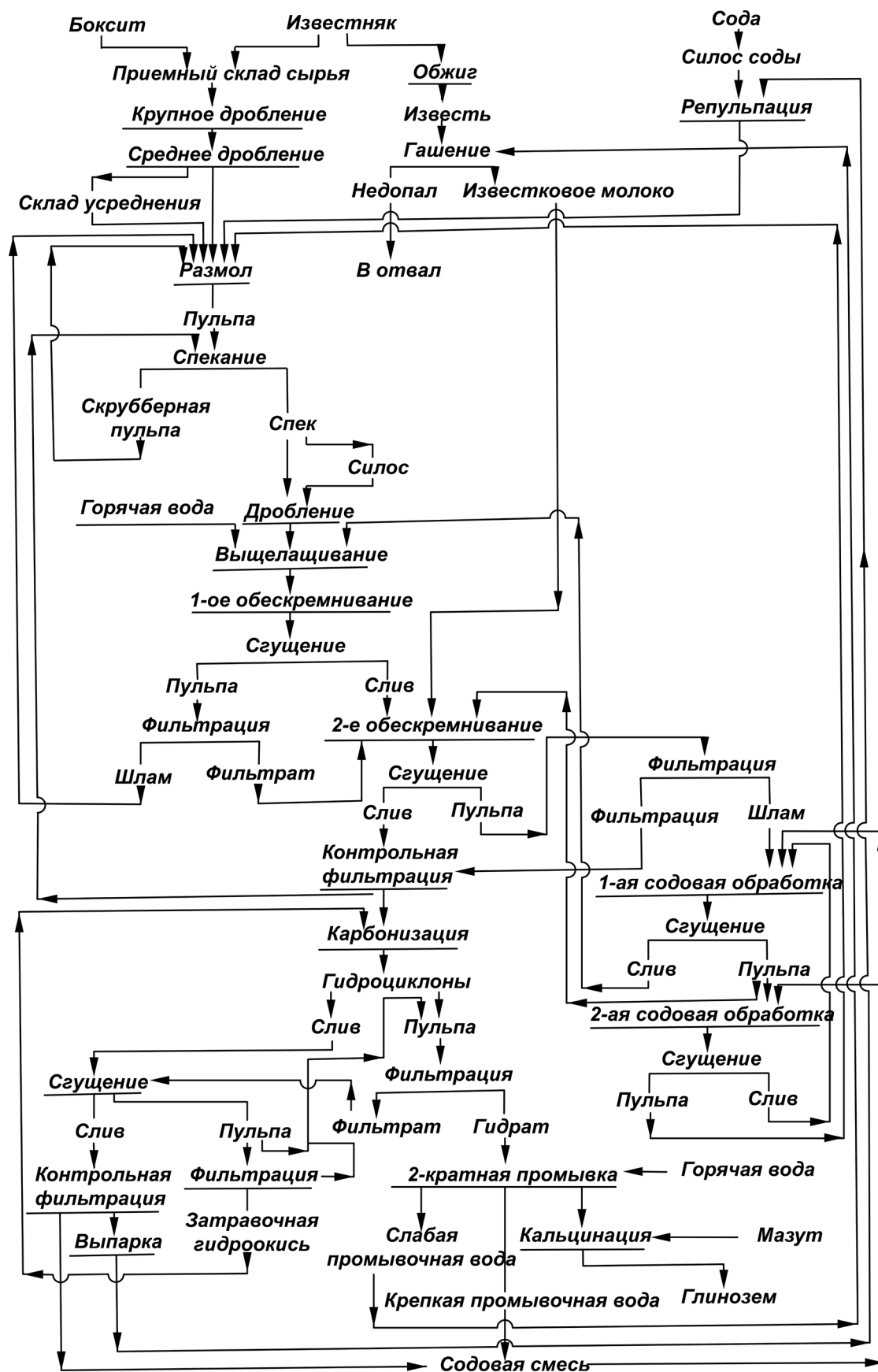
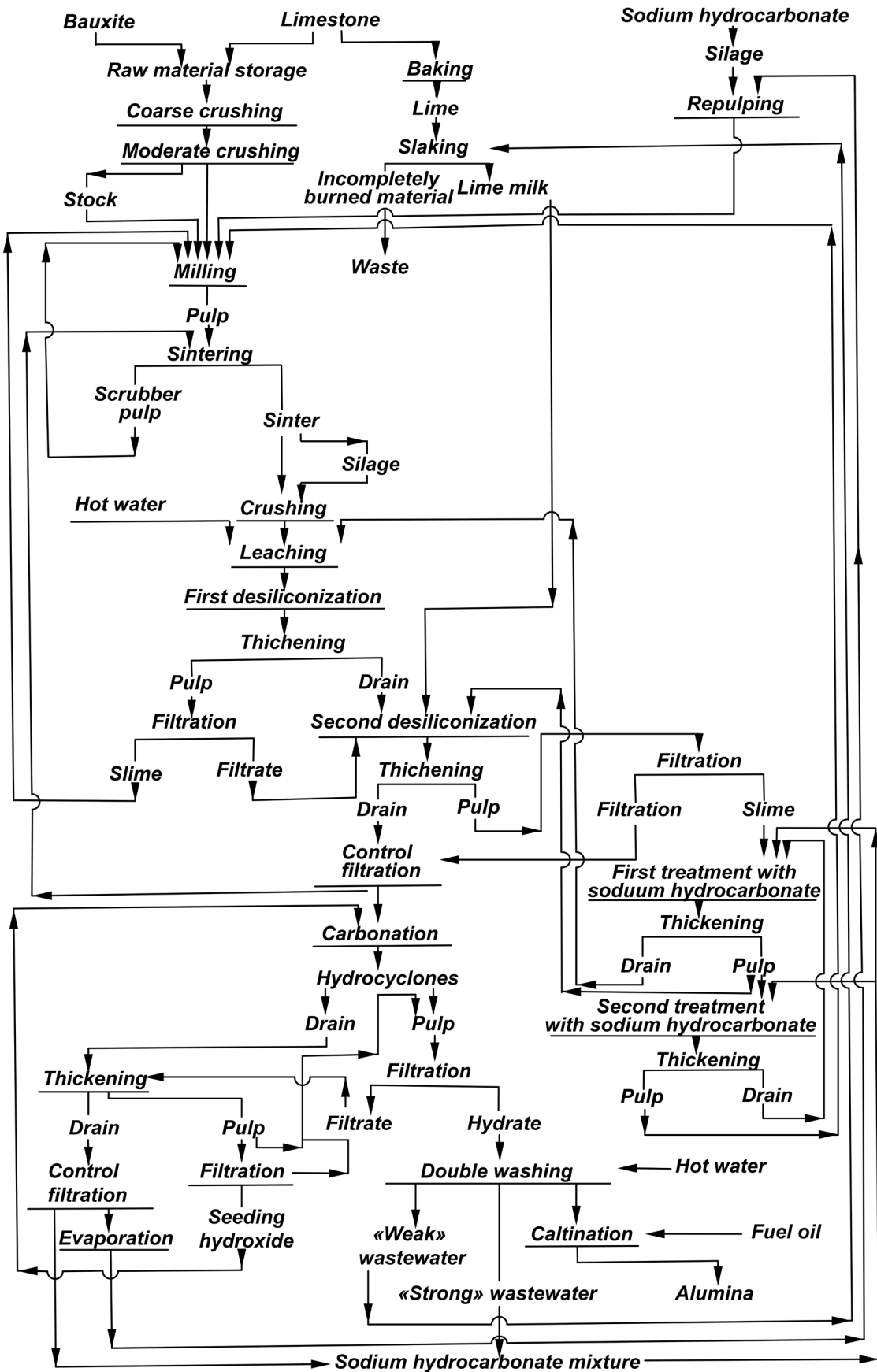


Схема 1. Схема Ле-Шателье.



Scheme 1. Le Chatelier's scheme.

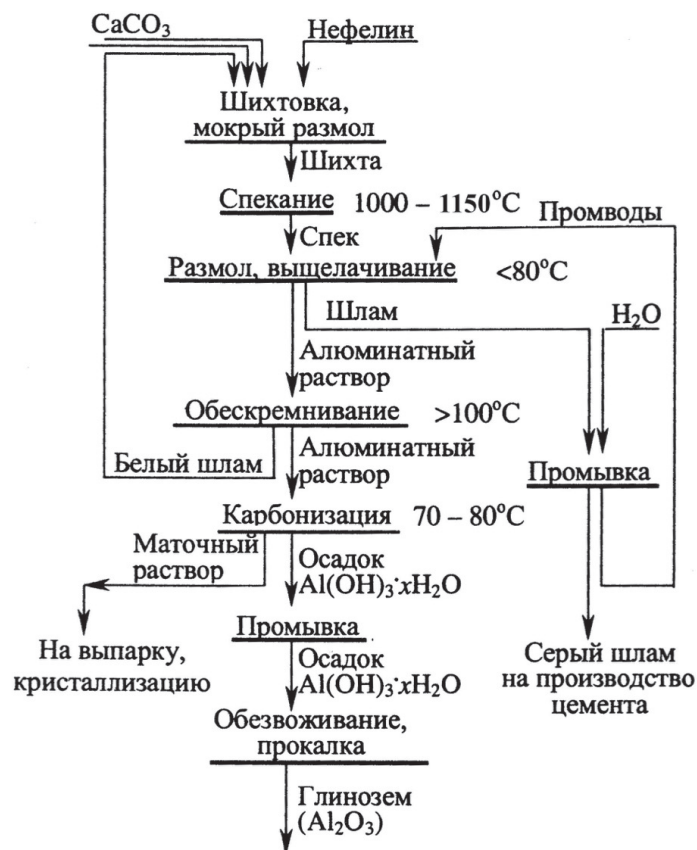
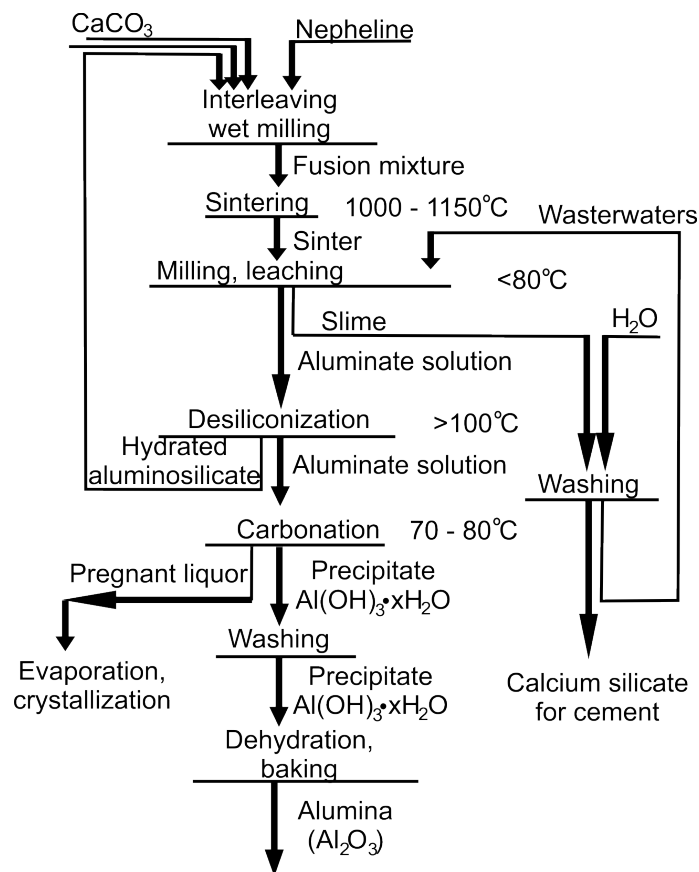


Схема 2. Схема А.Е. Ферсмана.



Scheme 2. A.E. Fersman's scheme.

Силикат кальция («серый шлам») нерастворим в воде, после отмывки используется в производстве цемента. В щелочной раствор переходят алюминаты щелочных металлов. Обескремнивание алюминатного раствора проводится путем нагревания его до кипения. В осадок выпадает гидратированный алюмосиликат



Глинозем получают после прокаливания осадка.

Но наиболее вероятное сырье для древнего процесса – глины. Это очень сложное по составу и строению семейство минералов. Простейший минерал – каолин (фарфоровая глина), это содержащий воду силикат алюминия приблизительного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обычно относительное содержание кремнезема в глинах примерно вдвое больше, чем в нефелине. В глинах присутствуют и щелочные металлы [10].

Вопросу переработки глин на глинозем уделялось большое внимание в Германии. «Для Германии имеет большое значение вопрос извлечения Al_2O_3 из местного сырья, т.е. из широко распространенных глин. Вследствие высокого содержания в глинах кремневой кислоты щелочные методы вскрытия, как, например, способ Байера, для них почти не пригодны. Чтобы уменьшить переход кремневой кислоты в раствор, для вскрытия глин применяют кислоты, и процесс при этом ведут так, чтобы по возможности избежать растворения окислов железа, ибо последующее отделение больших количеств железа от алюминия представляет значительные трудности.

По способу Бухнера (Nuvalonverfahren) отделение Al_2O_3 от SiO_2 , Fe_2O_3 и TiO_2 достигается нагреванием глины в автоклаве с азотной кислотой, соответствующей концентрации и в необходимом количестве. Нитрат алюминия, переходящий в раствор, загрязнен в основном только нитратами щелочных и щелочноземельных металлов, от которых его можно отделить фракционной кристаллизацией. Азотная кислота выделяется при термическом разложении водного нитрата алюминия, и Al_2O_3 получается в очень чистом состоянии. По способу Голдшмидта (Goldschmidt) для вскрытия используют водный раствор значительно более дешевой сернистой кислоты. При этом в большинстве случаев в раствор переходят значительные количества железа, которое, однако, образует с алюминием хорошо кристаллизующуюся основную соль; до тех пор, пока количество железа не слишком велико, возможно сравнительно простое отделение алюминия путем фракционной кристаллизации основного сульфата» [4].

Эти способы, требующие наличия кислот, очевидно, в римское время были нереализуемы [6].

Рассмотрим еще основанный на совершенно иных принципах метод Хаглунда (Haglund), который на первый взгляд является наиболее правдоподоб-

$\text{Na}(\text{K})[\text{AlSiO}_4] \times \text{H}_2\text{O}$ («белый шлам»). Ключевой стадией процесса является осаждение гидроксида алюминия из раствора. Оно, как и в процессе Ле-Шателье, осуществляется путем уменьшения pH раствора, что достигается его карбонизацией. Химические реакции можно представить следующим образом:

ным для получения прекурсора алюминия из глины. Этот метод первоначально был разработан с целью извлечения Al_2O_3 из бокситов, но в дальнейшем оказался применим также ко многим глинам. По этому методу нагреванием окисной руды с углем и серным колчеданом в электрической печи алюминий частично переводят в сульфид, который образует с Al_2O_3 сравнительно легкоплавкий шлак, содержащий, например, 80% Al_2O_3 и 20% Al_2S_3 . Этот шлак легко отделяется вследствие малого удельного веса от одновременно образующегося сплава железа с кремнием. В применявшихся технологиях застывший шлак обрабатывали соляной кислотой; при этом выделяется H_2S , который можно использовать для получения серы, кроме того, образуется AlCl_3 и остается нерастворившийся кристаллический Al_2O_3 [4].

Серный колчедан (пирит, FeS_2) – широко распространенный и яркий минерал, разумеется, был хорошо известен в античности [2]. Казалось бы, что для реализации процесса, упоминаемого Плинием, шлак, образовавшийся в ходе процесса типа Хаглунда, можно подвергнуть повторному восстановлению древесным углем и при строгом контроле соотношения компонентов и параметров процесса получить металлический алюминий. Но, по-видимому, реализация этого процесса в римское время была затруднена: процесс Хаглунда требует достаточно высоких температур (расплав появляется в системе Fe–Si выше 1200 °C), близких к верхнему пределу термического потенциала римского общества. Да и сам маршрут процесса получается очень извилистым.

Вероятный вариант, который можно предложить в качестве реконструкции процесса, упоминаемого Плинием, должен включать стадию переработки глины по методу, аналогичному технологии Ле Шателье–Ферсмана, включающую стадию спекания с известняком и/или содой. Известняк в качестве горной породы был хорошо известен и применялся при производстве цемента. Сода тоже была хорошо известна [2]. Температурный режим спекания (1000–1150 °C) – достижим.

Проблему представляет собой процесс карбонизации. Конечно, углекислый газ в баллонах в Древнем Риме не был известен. Однако заметим, что он образуется при сгорании угля. Даже сейчас на заводах для карбонизации используют очищенные топочные газы. Поэтому нет ничего невероятного в том, что древний мастер смог воспользоваться ими.

Ввиду пластичности металлического алюминия изготовление тарелки из слитка не должно было представлять трудностей.

Вопросы аппаратного оформления процесса (дробилки, мешалки, печи разных типов, отстойники, фильтрация, подача газов в раствор и т. д.) остаются открытыми.

Заметим, что мастеру-технологу необходимо было решить очень сложные технические задачи (причем вслепую, не понимая существо происходящих процессов, поскольку химии как таковой не существовало), творческое преодоление которых могло вызвать у него чувство божественного провидения.

Можно достаточно определенно указать и место, где было совершено это открытие: железоделательная мастерская. Там были условия для осуществления этого технологического процесса. Сталь в Древнем Риме достаточно широко производилась

для изготовления мечей-гладиясов. Качество стали было невысоким, что окупалось сравнительной дешевизной товара широкого спроса. При получении железа из руды использовался древесный уголь, необходимый для протекания реакций (1)–(2). Отходящие газы содержат двуокись углерода. Температура в шахтной печи и в кричном горне (см. схему 2) должна была достигать 1200 °С (температура начала плавления чугуна – эвтектики в системе железо–углерод – составляет 1140 °С). Эксперименты со спеканием глины были естественны при разработке огнеупоров.

Таким образом, основные компоненты для осуществления процесса получения металлического алюминия были у безвестного мастера в распоряжении. Вероятность осуществления этого творческого процесса мала. Безусловно, это был гений.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

Список литературы:

1. Duboin A. Les Romains ont-ils connu l'aluminium? *La Revue scientifique*. 1902;18(24):751-753. (in French).
2. Плиний Старший. Естественная история.
3. Eggert G. Ancient aluminum? Flexible glass? Looking for the real heart of a legend. *Skeptical Inquirer*. 1995;19:37-40.
4. Реми Г. Курс неорганической химии: в 2-х т. Т.1. М.: Изд. Иностранной литературы, 1963. 922 с.
5. Джуа М. История химии. М.: Мир. 1975. 478 с.
6. Миттова И.Я., Самойлов А.М. История химии с древнейших времен до конца XX века. Т.1. Долгопрудный: изд. Дом Интеллект, 2009. 411 с.
7. Kohlmeyer E.J., Lundquist S. On the Thermal Reduction of Alumina. *Z. Anorg. Chem.* 1949;260:208-230. (in German). <https://doi.org/10.1002/zaac.19492600403>
8. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. 392 с.
9. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т. III. М.: МИСИС, 2003. 440 с.
10. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра. 1975. 520 с.

Об авторах:

Федоров Павел Павлович, доктор химических наук, профессор, зав. отделом Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38). E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Самойлов Александр Михайлович, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем Химического факультета Воронежского государственного университета (394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1).

About the authors:

Pavel P. Fedorov, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Department of the Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences (38, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia); E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Aleksandr M. Samoylov, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Materials Science and Nanosystems Technologies Department, Faculty of Chemistry, Voronezh State University (1, Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russia).

*Поступила: 21.03.2019; Получена после доработки: 21.11.2019; Принята к опубликованию: 12.12.2019.
Submitted: March 21, 2019; Reviewed: November 21, 2019; Accepted: December 12, 2019.*

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-39-47>



УДК 66.0

О химической технологии. Заметки на полях студенческих работ Менделеевского конкурса

А.К. Фролкова

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

@Автор для переписки, e-mail: frolkova@gmail.com

Представлены общие результаты Менделеевских конкурсов студентов-химиков 2018–2019 г.г. и дан более подробный анализ технологических работ последних лет с точки зрения соответствия их тематики и содержания современным представлениям о химической технологии как науки. Отмечен возросший интерес представителей ведущих компаний, научных организаций и предприятий к Менделеевскому конкурсу, что в значительной степени определяется запросом химической промышленности на подготовку мотивированных специалистов химико-технологического профиля, обладающих научно-исследовательскими и внедренческими компетенциями. Показана возможность формирования тематики и содержания научных исследований студентов, исходя из иерархической структуры химико-технологической системы, достижений теоретических основ химической технологии и принципов создания технологий.

Ключевые слова: Менделеевский конкурс, химическая технология, системный подход, химико-технологическое образование, научная работа.

Для цитирования: Фролкова А.К. О химической технологии. Заметки на полях студенческих работ Менделеевского конкурса. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(6):39-47. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-39-47>

About chemical technology: Notes on student projects in the Mendeleev competition

Alla K. Frolkova

MIREA – Russian Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Corresponding author, e-mail: frolkova@gmail.com

The general results of the 2018-2019 Mendeleev competitions for chemistry students have been presented and a detailed analysis of technological work of the last few years are given from the point of view of compliance of their subject and content to modern representations about chemical technology as science. An increased interest by representatives of leading companies, scientific organizations, and enterprises in the Mendeleev competition has been demonstrated. This is largely determined by the request of the chemical industry to train motivated chemical and technical specialists that possess research and implementation competencies. The possibility of

forming the topics and content of students' scientific research based on the hierarchical structure of the chemical-technological system, the achievements of the theoretical foundations of chemical technology, and the principles of technology creation is shown.

Keywords: *Mendeleev competition, chemical technology, system approach, chemical-technological education, scientific work.*

For citation: Frolkova A.K. About chemical technology: Notes on student projects in the Mendeleev competition. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):39-47 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-39-47>

Единство учебного и научного процессов в высшей химико-технологической школе давно стало обязательным условием подготовки высококвалифицированных кадров. Олимпиады по специальностям, школы молодых ученых в рамках престижных российских и международных конференций, возможность получения индивидуальных грантов и стипендий, в том числе президентских и правительственных, позволяют студентам всех курсов заявить о своих исследовательских притязаниях. Одной из таких площадок, прошедших проверку временем, является Менделеевский конкурс студентов-химиков. В 2019 году этот конкурс и последующая школа-конференция проводились в 29-й раз, что подтверждает престижность, востребованность, привлекательность в глазах студенческой молодежи и потенциальных работодателей данного мероприятия. Менделеевский конкурс организует и проводит некоммерческое партнерство «Содействие химическому и экологическому образованию» при поддержке университетов, Российской академии наук и технологических компаний. В нынешнем году конкурс поддержан грантом Президента Российской Федерации на развитие гражданского общества, предоставленного Фондом президентских грантов.

150-летний юбилей Периодической системы элементов Д.И. Менделеева придал традиционному конкурсу, носящему имя великого русского ученого, торжественность, значимость и чувство сопричастности к великим открытиям. Забегая вперед, уместно с благодарностью вспомнить лекцию, которая была прочитана молодежи доктором физико-математических наук Сергеем Николаевичем Дмитриевым, директором Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне. Современные работы российских физиков-ядерщиков, физико-химиков, технологическая оснащенность исследований, материально-техническая и методическая база, открытость наших ученых к взаимодействию с зарубежными коллегами потрясли слушателей, наполнили гордостью сердца и умы. Но об этом еще будет сказано.

Конкурс принимал Ивановский государственный химико-технологический университет – вуз с богатой историей, сильной химико-технологиче-

ской школой, благожелательными преподавателями, администрацией, волонтерами.

Весьма подробно история становления конкурса, его регламент, итоги конкурсов 2010–2017 гг. изложены в статье профессора МГУ им. М.В. Ломоносова, бессменного члена жюри, стоявшего у истоков создания конкурса, Георгия Васильевича Лисичкина [1]. Представленный им материал (города, вузы, количество работ в заочных и очных турах, доля московских студентов в общем числе участников и награжденных) продемонстрировал формирование тенденций, которые сохраняются и сегодня. Показатели конкурсов 2018 г. (Новосибирск) и 2019 г. (Иваново) дополняют общую картину (табл. 1).

Настоящее сообщение посвящено в первую очередь анализу тематики и результатов работ химико-технологического профиля, представленных на конкурс в последние три года, роли технологических секций в привлечении представителей отрасли к участию в мероприятиях конкурса и повышении мотивации студентов.

Сохраняется высокая доля (36%) студентов московских вузов среди участников Менделеевского конкурса, совместная доля студентов московских, Санкт-Петербургских вузов и вуза, принимающего школу-конференцию, составила 52.5%. Последнее, на мой взгляд, не является противоречием, а только усиливает значение конкурса как мероприятия федерального значения, поскольку проведение конкурса в разных российских городах и вузах способствует повышению мобильности молодых ученых, укреплению научно-образовательных контактов центра и регионов. Причем важно отметить, что конкурс приближается к местам размещения промышленных объектов химических отраслей и при умелой профорientационной работе может способствовать перемещению талантливой научной молодежи из московских вузов в регионы.

В табл. 2 показаны наиболее крупные команды участников, сформированные университетами различных городов страны.

Как отмечалось в [1], введение в 2005 году по инициативе членов Оргкомитета и прежде всего президента МИТХТ им. М.В. Ломоносова Владимира Савельевича Тимофеева номинации

Таблица 1. Статистические данные, характеризующие состав участников Менделеевских конкурсов студентов-химиков, в 2010–2019 гг.**Table 1.** Statistical data characterizing the composition of the Mendeleev competitions for chemistry students from 2010–2019

Номер конкурса, год проведения / Competition number, year	Город проведения / Competition city	Число участников / Number of participants	Число городов / Number of cities	Число вузов / Number of universities
XX, 2010	Архангельск / Arkhangelsk	129	28	41
XXI, 2011	Дубна / Dubna	153	30	40
XXII, 2012	С.-Петербург / St. Petersburg	100	22	31
XXIII, 2013	Казань / Kazan	143	33	41
XXIV, 2014	Волгоград / Volgograd	147	31	39
XXV, 2015	Томск / Tomsk	201	40	57
XXVI, 2016	Самара / Samara	201	37	51
XXVII, 2017	Уфа / Ufa	208	41	55
XXVIII, 2018	Новосибирск / Novosibirsk	240	38	59
XXIX, 2019	Иваново / Ivanovo	219	39	58

Примечание: данные за 2010–2017 гг. приведены в [1]. / Note: data for 2010–2017 is given in [1].

«Исследования по химической технологии» позволило расширить тематику конкурса, привлечь к участию в нем студентов старших курсов технологических вузов, обучающихся в магистратуре и специалитете. Мне представляется, что поддержка конкурса ведущими компаниями, особенно в последние годы, в немалой степени связана имен-

но с возможностью оценки будущими работодателями не только теоретической, но и практической направленности и уровня подготовки специалистов в химико-технологических вузах. Это нашло отражение и в новом названии номинации «Исследования и разработки по химической технологии» в скорректированном Положении о конкурсе.

Таблица 2. Статистические данные, характеризующие наиболее крупные команды участников (не менее 5 студентов) в конкурсе 2019 года**Table 2.** Statistics characterizing the largest teams of participants (at least 5 students) in the 2019 competition

Город / City	Общее число участников / Total number of participants	Вузы / Universities	Число участников / Number of participants
Москва / Moscow	79	МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет / Moscow State University, Faculty of Chemistry	25
		МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах / Moscow State University, Faculty of Materials Science	20
		МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет ФФХИ / Moscow State University, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering	2
		РТУ МИРЭА (МИТХТ им. М.В. Ломоносова) / RTU MIREA (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)	24
		РХТУ им. Д.И. Менделеева / D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia	4
		Московский педагогический государственный университет / Moscow Pedagogical State University	3
		НИТУ «МИСиС» / National University of Science and Technology “MISIS”	1
Иваново / Ivanovo	21	Ивановский государственный химико-технологический университет / Ivanovo State University of Chemistry and Technology	17
		Ивановский государственный университет / Ivanovo State University	3
		МБОУ «Лицей № 67» / Lyceum No. 67	1

Таблица 2. Окончание / Table 2. Continued

Город / City	Общее число участников / Total number of participants	Вузы / Universities	Число участников / Number of participants
Санкт-Петербург / St. Petersburg	15	Санкт-Петербургский государственный университет / St. Petersburg State University	10
		Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) / St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University)	2
		Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики / St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics	2
		Российский гос. педагогический университет им. А.И. Герцена / A.I. Herzen State Pedagogical University of Russia	1
Ярославль / Yaroslavl	12	Ярославский государственный технический университет / Yaroslavl State Technical University	10
		Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского / K.D. Ushinsky Yaroslavl State Pedagogical University	1
		Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова / P.G. Demidov Yaroslavl State University	1
Уфа / Ufa	8	Башкирский государственный университет / Bashkir State University	6
		Уфимский государственный нефтяной технический университет / Ufa State Petroleum Technical University	2
Нижний Новгород / Nizhny Novgorod	6	Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского / N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod	4
		Нижегородский гос. технический университет им. Р.Е. Алексеева / R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University	2
Тверь / Tver	6	Тверской государственный технический университет / Tver State Technical University	6
Казань / Kazan	5	Казанский (Приволжский) федеральный университет / Kazan (Volga) Federal University	3
		Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ) / Kazan National Research Technological University (KNRTU)	2
Нижнекамск / Nizhnekamsk	5	Нижнекамский химико-технологический институт (филиал КНИТУ) / Nizhnekamsk Institute of Chemical Technology (branch of KNRTU)	5
Самара / Samara	5	Самарский государственный технический университет / Samara State Technical University	3
		Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева / Academician S.P. Korolev Samara National Research University	2

На основе рецензирования студенческих работ (более 200) в заочном туре в последние пять лет обычно отбирается для участия в дальнейшей школе-конференции примерно половина работ, распределение которых по номинациям и секциям представлено в табл. 3.

Определенные изменения произошли в 2019 году и с количеством химико-технологических работ, отмеченных наградами разного достоинства (табл. 4).

Это отчасти связано с внесенными в «Положение о конкурсе» коррективами, касающимися независимой оценки работ по номинациям, но прежде

Таблица 3. Распределение студенческих работ по номинациям в очном типе конкурса (2017–2019 гг.)
Table 3. Distribution of student works by category in the full-time round of the competition (2017–2019)

Номинация, секция / Category, section	Годы / Year		
	2017	2018	2019
Номинация I «Исследования по химии» / Category I «Chemistry Research»	54	59	63
Неорганическая химия и материаловедение / Inorganic chemistry and materials science	22	20	20
Органическая, биоорганическая и элементоорганическая химия / Organic, bioorganic and organoelemental chemistry	16	22	18
Физическая и аналитическая химия / Physical and analytical chemistry	16	17	25
Номинация II «Исследования и разработки по химической технологии» / Category II «Research and Development of Chemical Technology»	46	46	44
Общая химическая технология, основной органический и нефтехимический синтез / General chemical technology, basic organic and petrochemical synthesis	13	12	9
Технология биологически активных соединений / Technology of biologically active compounds	7	12	8
Технология неорганических материалов / Technology of inorganic materials	10	13	10
Технология полимеров и материалов на их основе / Technology of polymers and the materials based on them	16	9	17
Всего / Total	100	105	107

Таблица 4. Распределение работ, отмеченных наградами конкурса (2016–2019 гг.) по номинациям I и II
Table 4. Distribution of works acknowledged by awards from the competition (2016–2019) in the categories I and II

Награда / Award	2016		2017		2018		2019	
	Химия / Chemistry	Хим. техн. / Chem. Tech.	Химия / Chemistry	Хим. техн. / Chem. Tech.	Химия / Chemistry	Хим. техн. / Chem. Tech.	Химия / Chemistry	Хим. техн. / Chem. Tech.
Медаль «Будущее российской науки» / “Future of Russian Science” Medal	Хомич О.А. (Высший химический колледж, РАН, Москва) / О.А. Khomich (Higher Chemical College, RAS, Moscow)	-	-	-	Покочуева Е.В. (Нац. иссл. университет, Новосибирск) / E.V. Pokochueva (Nat. Research University, Novosibirsk)	-	-	-
Диплом I степени / 1st degree diploma	3	-	4	-	2	-	2	2
Диплом II степени / 2nd degree diploma	9	-	5	3	5	2	8	4
Диплом III степени / 3rd degree diploma	15	3	8	8	12	5	9	6
Доля (%) награжденных по номинациям / Share (%) of award recipients by category	90.3	9.7	60.7	39.3	74.1	25.9	61.3	38.7

всего с повышением качества самих химико-технологических работ студентов и уже упоминавшимся интересом отрасли к ним.

Дорогого стоят специальные дипломы компании «Хальдор-Топсе» – за работу, связанную с гетерогенным катализом, результаты которой имеют перспективы промышленного применения (1 чел.);

компания «Фосагро» – за высокий уровень и актуальность прикладного исследования (3 чел.); диплом Международного оргкомитета по празднованию Международного года Периодической таблицы химических элементов «Будь в тренде!» (2 чел.); специальный сертификат химико-биологического кластера «SCAMT» (2 чел.); дипломы Некоммерческого пар-

тнерства «Содействие химическому и экологическому образованию» (5 чел.): за яркое представление научных результатов; за оригинальную технологическую идею; за синтетическую работу в области медицинской химии; за «Первый шаг в науке».

В разные годы спонсорами конференции являлись компании: Schlumberger, «КуйбышевАзот», «Газпромбанк», «ХальдорТопсе», «Сольвекс», «АналитПродакстс», «Акрус». Генеральным партнером конкурса многие годы выступал ПАО «СИБУР Холдинг». Огромная благодарность всем спонсорам за финансовую поддержку. Но не только! Непосредственное участие перечисленных спонсоров и других деловых партнеров Менделеевского конкурса в мастер-классах, тренингах, лекционных программах в лице ведущих ученых РАН и инжиниринговых компаний, специалистов-технологов, специалистов по управлению персоналом, стратегическому развитию предприятий отрасли позволяет повысить мотивацию будущих инженеров. К сожалению, квалификация «инженер» практически исчезла из образовательных программ и федеральных государственных образовательных стандартов, хотя важность этого статуса понимают многие: от конкретного вуза и предприятия до государственных органов, формирующих приоритеты научно-технического развития страны.

Я работаю в составе жюри и руководителем секции «Общая химическая технология, основной органический и нефтехимический синтез» четыре года. Надеюсь, мой десятилетний опыт работы ректором МИТХТ им. М.В. Ломоносова и настоящий статус заведующего кафедрой Химии и технологии основного органического синтеза дают право поделиться некоторыми своими впечатлениями и мыслями. Достаточно сложными и долго обсуждаемыми вопросами были требования именно к работам химико-технологического профиля. Тому есть много причин, и большая часть из них субъективные. В частности, мне кажется искусственным противопоставление фундаментального и прикладного характера работ, представленных на разные номинации: чисто химические работы – это теория, химико-технологические – это работы, нацеленные на решение только практических задач.

Как не вспомнить слова М.В. Ломоносова: «Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие». Великие русские ученые-энциклопедисты Михаил Васильевич Ломоносов и Дмитрий Иванович Менделеев знали толк в деле и многие свои научные идеи претворили в передовые технологии своего (да и не только!) времени.

А если говорить о государственных приоритетах развития России в целом и науки, техники и технологий в частности [2], вспомнить перечень критических технологий [3], то актуальность работ, представляемых в номинации «Исследования и разработки по химической технологии» Менделеевского конкурса, не вызывает сомнений.

Во всем мире уже давно сформировалось и активно развивается направление «Chemical Engineering», в котором интегрируются теоретические основы химической технологии (ядро химико-технологической науки) и принципы создания наукоемких химических технологий [4, 5]. Анализ требований конкурсной документации Российского научного фонда, Российского фонда научных исследований, Федеральных целевых программ Минобрнауки и тематики поддержанных грантов, показывает, что выигрывает руководитель, который четко определяет место конкретных исследований в выполнении тех или иных государственных приоритетов, реально оценивает перспективы внедрения результатов в практику. Такой подход должен реализовываться и при выборе тематики научно-исследовательской работы химико-технологического характера: будь то инициативная НИР преподавателя кафедры или научная квалификационная работа студента. Чтобы четко представить себе возможную тематику студенческих работ и спектр объектов исследования, достаточно рассмотреть химическую технологию с позиций системного подхода [4, 6].

Любую химико-технологическую систему (ХТС) можно представить в виде технологической триады [4], включающей (рис. 1):

- блок подготовки сырья (I),
- блок химического превращения (II),
- блок разделения многокомпонентных реакционных смесей (III).

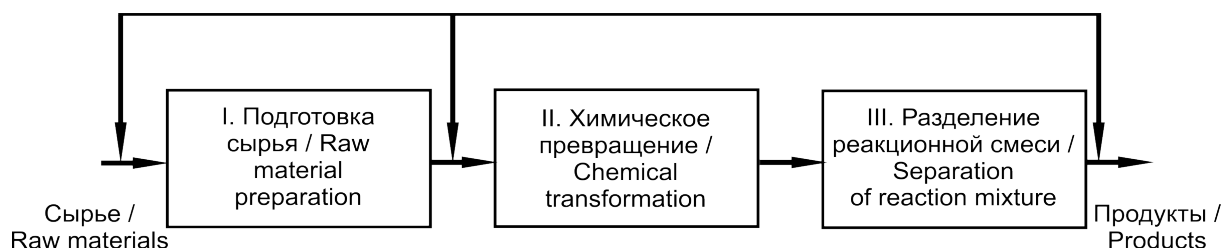


Рис. 1. Технологическая триада.

Fig. 1. Technological triad.

Такое представление ХТС, независимо от масштаба технологии, сразу определяет три большие группы задач, объектов и в значительной степени методов исследования, которые могут составить содержание студенческой научной работы. Однако в конкурсе по номинации II в основном представлены работы, относящиеся ко второму (химическому) блоку, что связано и с содержанием специальных дисциплин образовательных программ, традиционно ориентированных на химическую составляющую технологии. Но сегодня актуальны и поиски альтернативного сырья, новых методов глубокой переработки традиционного сырья, и разработка ресурсо- и энергосберегающих схем разделения сложных многокомпонентных смесей, получаемых на стадии химического превращения.

Блоки триады соединены как прямыми, так и обратными связями (рециклами). Исследование таких систем характеризуется определенной сложностью, требует применения не только физического, но и вычислительного экспериментов. Но химико-технологических работ, посвященных методам математического моделирования свойств систем и процессов с использованием современных программных комплексов (PRO-II, ChemCad, Aspen Tech, HYSYS), – единицы.

С другой стороны, процесс создания любой химико-технологической системы иерархически можно разбить на ряд составляющих (подсистем), представленных на рис. 2.

В подсистемах 1 и 2 многие задачи относятся к установлению взаимосвязей «состав–свойство–

структура», относящихся и к синтезу химического соединения, и к получению функциональных материалов, и к разработке технологических схем на основе структур фазовых диаграмм, и др. Кстати, приведенная на рис. 2 декомпозиция ХТС как нельзя лучше иллюстрирует сбалансированный учебный план подготовки специалистов химико-технологического профиля, где каждой подсистеме отвечает группа дисциплин (химических, физико-химических, инженерных, экономических). Но в таком представлении ХТС также заложены и возможности выбора тематики научной студенческой работы и даже ее структура. Конкурсная работа может содержать результаты конкретного химического исследования, но ее автор должен видеть технологические и экономические перспективы предлагаемого решения, возможность его масштабирования, прототипирования.

К сожалению, долгое время четкие требования к содержанию химико-технологических работ, представляемых на Менделеевский конкурс, отсутствовали. В 2019 году в «Положение о конкурсе» был введен ряд поправок, которые в сжатой форме отразили, по крайней мере, трехлетнюю дискуссию представителей разных химико-технологических вузов, реализующих широкий спектр специальностей и направлений, по этому вопросу. Сегодня в «Положении о конкурсе» требования к работам сформулированы следующим образом:

На конкурс по номинации «Исследования по химии» принимаются работы, обладающие существенной научной новизной и/или потенциальной прак-

Подсистемы химико-технологической системы (ХТС) / Subsystems of a chemical-technological system (CTS)

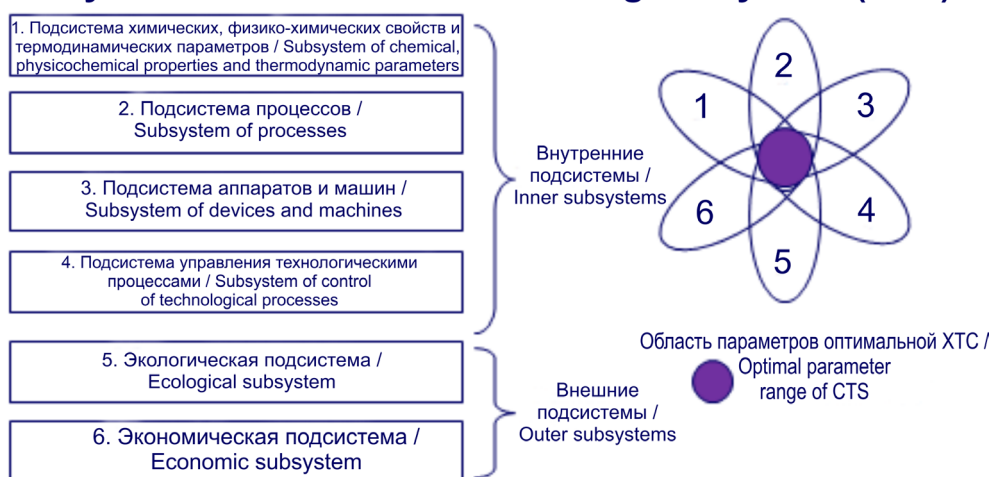


Рис. 2. Структура химико-технологической системы.

Fig. 2. Chemical-technological system structure.

тической значимостью, соответствующие основным трендам развития современной химии и выполненные с привлечением современных методов исследования.

На конкурс по номинации «Исследования и разработки по химической технологии» принимаются работы, посвященные разработке новых веществ, материалов и устройств, различным аспектам масштабирования их производства, разработке новых процессов химической технологии, их усовершенствованию или оптимизации, а также контролю производства и качества продукции.

Ниже в качестве примера перечислена тематика студенческих работ, в той или иной степени отвечающая требованиям к технологическим работам: разработка экологически чистых дизельных топлив с биодобавками и улучшенными смазывающими свойствами; разработка реагента для разрушения водонефтяных эмульсий; исследование и повышение эффективности работы промышленной установки риформинга методом математического моделирования; исследование фазового равновесия и разработка принципиальных схем разделения смесей, образующихся в производстве циклогексанола; исследование причин деградации каталитической активности сульфидных катализаторов гидрогенизационных процессов и методы ее восстановления; окисление и полимеризация растительных масел, выделенных из отходов маслоэкстракционного производства; перераспределение узких фракций средних дистиллятов при электромагнитной обработке нефтяного сырья; совершенствование технологии очистки хлороформа от близкипящих примесей.

При формировании программы работы секций по номинации II остается ряд проблем: 1) соответствия формы и содержания студенческой работы задачам конкурса, решение которой во многом зависит от руководителя работы; 2) адекватной оценки работ на заочном этапе, для повышения объективности которой руководители секций привлекают для «слепого» рецензирования нескольких рецензентов, в том числе сторонних.

Позитивная история конкурса, дух доброжелательности, здоровой конкурентности, следование

высокой миссии привлечения в науку молодых ученых позволяют надеяться на дальнейшее распространение идей конкурса в вузовской среде.

В заключение хотелось бы отметить несколько аспектов данного конкурса.

1. Нелишне с благодарностью отметить участие представителей отрасли в конкурсе (работа в жюри; спонсорская поддержка, лекции, мастер-классы), что показывает заинтересованность крупных компаний, конкретных промышленных предприятий, инжиниринговых фирм в мотивированных, хорошо подготовленных специалистах, их ориентации в будущей профессии.

2. Благожелательная поддержка конкурса администрацией университетов и городов свидетельствует о понимании роли конкурса как площадки для продвижения достижений студентов принимающих вузов, поскольку при положительных результатах экспертизы работ на первом этапе количество таких участников жестко не ограничивается.

3. Широкая география участников Менделеевского конкурса и университетов, принимающих выездную школу-конференцию, позволяет ставить вопрос о придании Менделеевскому конкурсу и конференции статуса всероссийского мероприятия с международным участием. И наш конкурс, по существу, имеет его уже в течение многих лет.

В преддверии юбилейного XXX Менделеевского конкурса хочется вспомнить добрым словом всех студентов – участников нашего интеллектуального состязания, их руководителей, членов жюри. И отдельно выразить благодарность вдохновителям и организаторам Менделеевского конкурса председателю жюри академику РАН, д.х.н. М.П. Егорову, председателю оргкомитета, члену-корреспонденту РАН, д.х.н. О.И. Койфману, заместителям председателя оргкомитета – главному редактору журнала «Химия и жизнь» Л.Н. Стрельниковой, директору НП «Содействие химическому и экологическому образованию» Е.С. Ротиной и ученому секретарю жюри д.х.н. Д.С. Перекалину.

*Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.
The author declares no conflicts of interest.*

Список литературы:

1. Лисичкин Г.В. Раннее приобщение студентов к науке: опыт всероссийского конкурса. *Alma Mater*. 2017;6:60-65. <http://dx.doi.org/10.20339/AM.06-17.060>
2. Приоритетные направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (утверждены Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г., № 899, с изменениями и дополнениями от 16 декабря 2015 г.).
3. Перечень критических технологий Российской Федерации (утверждены Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г., № 899, с изменениями и дополнениями).
4. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В.

References:

1. Lisichkin G.V. Early initiation of students to science: experience of All-Russian competition. *Alma Mater*. 2017;6:60-65. <https://doi.org/10.20339/AM.06-17.060> (in Russ.).
2. Priority areas for the development of science and technology in the Russian Federation (approved by Decree of the President of the Russian Federation of July 7, 2011, No. 899, with amendments and additions). (in Russ.).
3. The list of critical technologies of the Russian Federation (approved by Decree of the President of the Russian Federation July 7, 2011, No. 899, as amended and supplemented). (in Russ.).

Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Изд. Высшая школа, 2010. 408 с.

5. Серафимов Л.А., Макаров О.В. Систематизация химических технологий по уровню их наукоемкости. *Ученые записки МИТХТ*. 2000;2:53-55.

6. Кафаров В.В., Дорохов К.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Химия, 1983. 368 с.

4. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. *Printsipy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* (Principles of the technology of basic organic and petrochemical synthesis). Moscow: High School; 2010. 408 p. (in Russ.).

5. Serafimov L.A., Makarov O.V. Systematization of chemical technologies by the level of their science intensive. *Uchenye zapiski MITKHT = Scientific notes MITKHT*. 2000;2:53-55. (in Russ.).

6. Kafarov V.V., Dorokhov K.N., Kol'tsova E.M. *Sistemnyi analiz protsessov khimicheskoi tekhnologii* (System analysis of chemical technology processes). Moscow: Chemistry; 1983. 368 p. (in Russ.).

Об авторе:

Фролкова Алла Константиновна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, д. 86). E-mail: frolova@gmail.com. ResearcherID G-7001-2018, <https://orcid.org/0000-0002-9763-4717>

About the author:

Alla K. Frolova, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: frolova@gmail.com. ResearcherID G-7001-2018, <https://orcid.org/0000-0002-9763-4717>

Поступила: 25.10.2019; Получена после доработки: 28.11.2019; Принята к опубликованию: 06.12.2019.
Submitted: October 25, 2019; Reviewed: November 28, 2019; Accepted: December 06, 2019.

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-48-55>



УДК [016:929]:544

Яков Кивович Сыркин: к 125-летию со дня рождения

С.С. Плоткин, А.В. Дорохов, В.Р. Флид[@]

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Статья посвящена 125-летию со дня рождения Якова Кивовича Сыркина – академика АН СССР, доктора химических наук, профессора, лауреата Сталинской (ныне Государственной) премии, основателя школы квантовой химии в нашей стране, заведующего кафедрой физической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, заведующего Отделом строения простых и комплексных соединений ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР, заведующего лабораторией строения молекул Физико-химического института им. Л.Я. Карпова, блестящего педагога и лектора, инициатора многих научных идей и направлений, автора более пятисот научных трудов, отзывчивого и разносторонне одаренного человека. Представлена хронологическая канва его научного, педагогического и жизненного пути, освещены некоторые менее известные факты его биографии.

Ключевые слова: Яков Кивович Сыркин, физическая химия, строение молекул, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, ИГХТУ, Музей истории кафедры физической химии МИТХТ.

Для цитирования: Плоткин С.С., Дорохов А.В., Флид В.Р. Яков Кивович Сыркин: к 125-летию со дня рождения. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(6):48-55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-48-55>

Yakov Syrkin: On the 125th anniversary of his birthday

Sergey S. Plotkin, Andrey V. Dorokhov, Vitaly R. Flid[@]

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: vitaly-flid@yandex.ru

The article is dedicated to the 125th birthday of Yakov Kivovich Syrkin – Academician, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Laureate of the Stalin Prize, and founder of the school of quantum chemistry in Russia. He was the head of the departments of Physical Chemistry at the M.V. Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technology and of Simple and Complex Compounds at the N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the USSR

Academy of Sciences, and the Laboratory of the Structure of Molecules at the L.Ya. Karpov Institute of Physical Chemistry. Yakov Syrkin was a world-famous scientist in the field of physical chemistry, who has addressed many issues of quantum chemistry, molecules structure, chemical bonds; the mechanism of chemical reactions, kinetics and catalysis. He was a brilliant teacher and lecturer, the initiator of many scientific ideas and directions, the author of more than five hundred scientific works, a responsive man of many talents. The chronological outline of his scientific, pedagogical and life path is presented, some less well-known facts about his biography has also been highlighted.

Keywords: Yakov Kivovich Syrkin, physical chemistry, quantum chemistry, molecular structure, M.V. Lomonosov Moscow State Institute of Fine Chemical Technologies (MITHT), L.Ya. Karpov Institute of Physical Chemistry, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Museum of the History of the Department of Physical Chemistry of MITHT.

For citation: Plotkin S.S., Dorokhov A.V., Flid V.R. Yakov Syrkin: On the 125th anniversary of his birthday. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):48-55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-48-55>

5 декабря 2019 года исполнилось 125 лет со дня рождения Якова Кивовича Сыркина – академика, доктора химических наук, профессора, лауреата Сталинской (ныне Государственной) премии, основателя школы квантовой химии в нашей стране, заведующего кафедрой физической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, заведующего Отделом строения простых и комплексных соединений ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР, заведующего лабораторией строения молекул Физико-химического института им. Л.Я. Карпова, блестящего педагога и лектора, инициатора многих научных идей и направлений, автора более пятисот научных трудов, отзывчивого и разносторонне одаренного человека.

Пять лет назад, в декабре 2014 года, в Московском государственном университете тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ) состоялись юбилейные чтения, посвященные 120-летию со дня рождения академика Я.К. Сыркина. В них приняли участие преподаватели, сотрудники, аспиранты и студенты МИТХТ, а также представители научной общественности из многих научных и учебных организаций, в частности, ИГХТУ, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИФХ им. Н.Н. Семенова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова. Выступавшие с докладами, преимущественно лично знавшие Я.К. Сыркина его сотрудники, коллеги и ученики, поделились воспоминаниями о своем Учителе [1–3].

К 120-летию юбилею Я.К. Сыркина было приурочено открытие Музея истории кафедры физической химии МИТХТ, одной из старейших кафедр этого профиля в России, основанной в 1903 году по инициативе Н.Д. Зелинского. В постоянно пополняемой экспозиции музея представлены документы, фотографии, артефакты, отражающие ее 116-летнюю историю.

Центральное место в музее занимает экспозиция, посвященная Я.К. Сыркину: реконструкция

его рабочего кабинета, стенды с документами и вещественными экспонатами, автографы, фотографии (в том числе ранние из домашнего архива), систематизированные в традиционной каталожной и электронной формах книги из его научной библиотеки, отписки журнальных статей за весь период творческой работы от начала 1920-х годов до последнего года жизни. Здесь же размещены стенды с документами, фотопортретами и научными биографиями всех заведующих кафедрой до и после Я.К. Сыркина: С.Г. Крапивина (возглавлял кафедру с 1903 по 1924 гг.), Я.И. Михайленко (1924–1931 гг.), М.Г. Ширмазан (1974–1975 гг.), В.И. Гольданского (1975–1983 гг.), Г.А. Григорьева (1983–1988 гг.), А.А. Овчинникова (1988–1991 гг.) и А.П. Белова (1991–2004 гг.) [4–6].

Яков Кивович Сыркин родился в Минске 24 ноября 1894 года (5 декабря по новому стилю). В 1904 году поступил и в 1912 году окончил Минское коммерческое училище. Но карьера коммерсанта его не привлекала, интерес к естественным наукам был сильнее, и он в том же году поступил на химический факультет города Нанси (Франция), где в это время работал Виктор Гриньяр, получивший Нобелевскую премию по химии 1912 г. за исследования в области металлоорганических соединений.

Однако путь в большую науку для Я.К. Сыркина не был простым. Начавшаяся в 1914 г. Первая мировая война заставила его вернуться в Россию. Вот хронология его дальнейшего пути к высшему образованию.

В 1915–1918 гг. Я.К. Сыркин был студентом Рижского политехнического института (РПИ), который из-за угрозы оккупации Прибалтики немцами был эвакуирован сначала в Москву, а затем в 1918 году в Иваново-Вознесенск (ныне Иваново), где вошел во вновь организованный Иваново-Вознесенский политехнический институт (ИВПИ). Учился Сыркин блестяще и в 1919 г. с отличием защитил



Сыркин-гимназист (в центре) с товарищами (Минск, 1906 г.).
Syrkin as a high school student (in the center) with his friends
(Minsk, 1906).



Сыркин со старшей сестрой и ее мужем (Минск, 1910 г.).
Syrkin with his elder sister and her husband (Minsk, 1910).



Я.К. Сыркин в гимназии (Минск, 1912 г.).
Syrkin is in the gymnasium (Minsk, 1912).



Я.К. Сыркин в Химическом институте Университета Нанси
(Франция, Нанси, 1913 г.).
Ya.K. Syrkin is at the Chemical Institute of the University
of Nancy (Nancy, France 1913).



Я.К. Сыркин (Нанси, Франция, 1913 г.).
Ya.K. Syrkin (Nancy, France, 1913).

дипломный проект, получив звание инженера-технолога и диплом № 1 химического факультета ИВПИ.

О вкладе Я.К. Сыркина в науку, его замечательном таланте как лектора, Учителя, публициста имеются многочисленные свидетельства [1–7]. Вот лишь одна иллюстрация, рисующая Я.К. Сыркина как лектора. Вспоминает С.Э. Шноль, профессор Института биофизики РАН: «На химическом факультете МГУ лекции по теории строения химических соединений читал Я.К. Сыркин. Замечательный был лектор, он напоминал всем обликом веселого и остроумного героя Ростана. Четкая логика и блестящие отступления в сторону. Литературные аналогии и энтузиазм. И сложная квантовая механика становилась доступной и захватывающе интересной» [8]. Один из авторов этой статьи в начале 1960-х годов, тогда студент третьего курса МИТХТ, слушал лекции Я.К. Сыркина «Строение вещества» и полностью согласен с образным его сравнением с Сирано де Бержераком. Как раз в эти годы пьеса Ростана была поставлена на старой сцене «Современника» на Триумфальной площади.

Далее приведем здесь лишь хронологическую канву его научного, педагогического и жизненного пути, остановившись подробнее на менее известных фактах.

После окончания ИВПИ Я.К. Сыркин был оставлен для педагогической и научной работы



Я.К. Сыркин – студент Рижского политехнического института (август 1916 г.).
Ya.K. Syrkin as a student at the Riga Polytechnic Institute (August, 1916).

на кафедре общей химии, где занимал должности младшего (1919–1921 гг.) и старшего ассистента (1921–1923 гг.), доцента (1923–1925 гг.). В 1925 г. Я.К. Сыркин Государственным ученым советом при Наркомпросе был утвержден профессором по кафедре физической и коллоидной химии, где проработал до 1931 года. В 1931 г. Я.К. Сыркин был приглашен на должность заведующего кафедрой физической химии образовавшегося в этом году МИТХТ и руководил кафедрой на протяжении 43-х (!) лет (1931–1974 гг.). Одновременно он организовал и возглавил лабораторию строения молекул в ФХИ им. Л.Я. Карпова, где проработал до своего вынужденного ухода в 1952 году в связи с гонениями на теоретическую химию (Я.К. Сыркин был активным приверженцем и развивал теорию резонанса лауреата Нобелевской премии Лайнуса Полинга [9–12]). После переезда в Москву Яков Кивович на протяжении всех лет поддерживал связь со своим родным институтом в Иваново.

В 1935 году Всесоюзный комитет по высшему техническому образованию присвоил Я.К. Сыркину степень доктора химических наук по совокупности научных работ, без защиты диссертации.

Во время Великой Отечественной войны Я.К. Сыркин оставался в Москве, работал в ФХИ (МИТХТ в это время был эвакуирован в г. Березники Пермской области) и, по косвенным сведениям,



Я.К. Сыркин (Иваново, 1925 г.).
Ya.K. Syrkin (Ivanovo, 1925).



Я.К. Сыркин в Иваново-Вознесенском политехническом институте (ноябрь 1928 г.).
Ya.K. Syrkin at the Ivanovo-Voznesensk Polytechnic Institute (November, 1928).

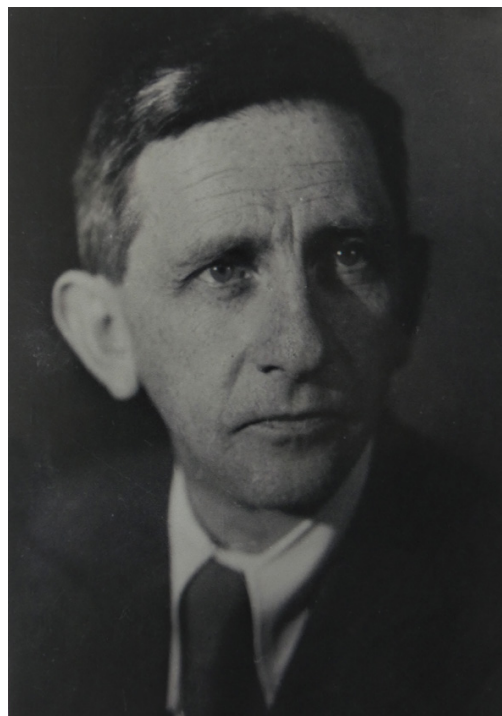


Я.К. Сыркин в лаборатории НИФХИ им. Л.Я. Карпова (1944 г.).
Ya.K. Syrkin at the L.Ya. Karpov Institute of Physical Chemistry (1944).

принимал участие в выполнении специальных заданий правительства СССР [12]. Мы обобщили имеющиеся факты, которые могут служить подтверждением этого:

1. За 1942–1943 годы в открытой печати опубликовано всего 7 его научных статей;

2. На общем собрании сессии АН СССР, состоявшемся в ноябре 1942 г., в докладе академика А.Ф. Иоффе упомянута научная школа Сыркина [13]. Обращает на себя внимание то, что эта сессия прохо-



Я.К. Сыркин (Москва, 1944 г.).
Ya.K. Syrkin (Moscow, 1944).

дила в труднейший период Великой Отечественной войны, в разгар Сталинградской битвы;

3. В 1943 году Я.К. Сыркин был удостоен Государственной (тогда Сталинской) премии, избран членом-корреспондентом АН СССР, награжден

орденом Трудового Красного Знамени, а позже, в 1945 году – орденом Красной Звезды. Этот военный орден присуждался не только за боевые заслуги, но и «...за развитие военной науки и техники...; за заслуги в укреплении обороны государства...» [14].

В послевоенные годы Я.К. Сыркин читал лекции на химфаке МГУ по теории строения молекул вплоть до 1952 года, когда он был отстранен от этой деятельности по той же причине, по которой был вынужден уйти из ФХИ им. Л.Я. Карпова [8–10].

Еще одно место научной деятельности Я.К. Сыркина – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР (ныне ИОНХ РАН), куда он был приглашен академиком И.И. Черняевым. В этом институте Яков Кивович занимал должности старшего научного сотрудника (1957–1961 гг.), заведующего лабораторией строения неорганических соединений (1961–1967 гг.) и заведующего отделом строения простых и комплексных соединений (1967–1970 гг.). Однако на протяжении всего московского периода, в том числе, в период гонений, местом его основной научно-педагогической деятельности оставалась кафедра физической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

В 1964 году Я.К. Сыркин был избран действительным членом АН СССР по отделению «Химическая физика». В том же году награжден вторым орденом Трудового Красного Знамени за развитие химии и в связи с 70-летием со дня рождения.

Еще одна, менее известная страница жизни Я.К. Сыркина – это его дом, семья, увлечения. Все, кто бывал у Сыркиных в Иваново и в московских квартирах, отмечают гостеприимство и радушие Якова Кивовича, его жены Мириам Вениаминовны, дочери Флоры. Младший из детей – сын Александр родился в 1930 году незадолго до переезда семьи в Москву.

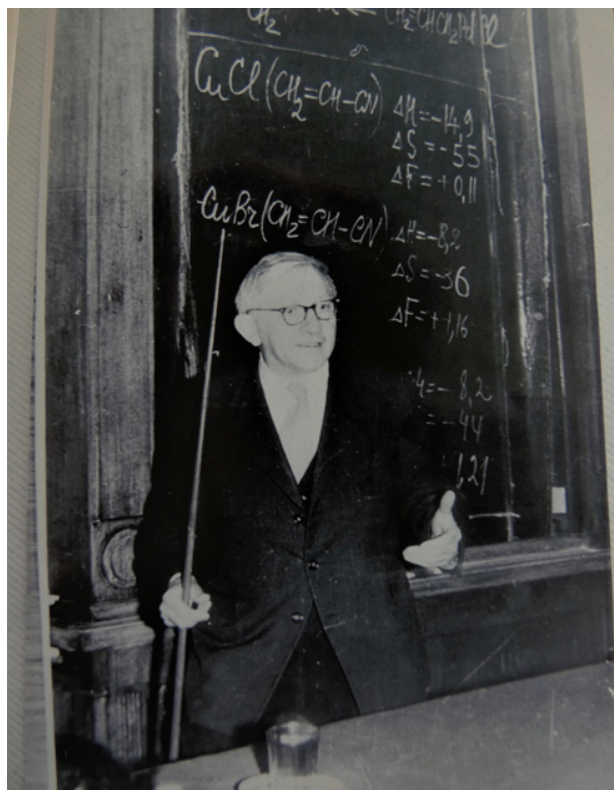
Яков Кивович любил и знал музыку, театр, литературу. Он всегда следил за книжными новинками, и уже в ивановский период у него была солидная библиотека научной и художественной литературы. В Москве она многократно увеличилась.

Яков Кивович очень ценил Альберта Эйнштейна как ученого и человека. Портрет Эйнштейна всегда висел в его домашнем и рабочем кабинетах.

Природа, вопреки расхожему мнению, не отдыхала на его потомстве. Однако одаренные дети не пошли по отцовским стопам. Флора Яковлевна (1920–2000) – кандидат искусствоведения, историк,



Я.К. Сыркин с преподавателями и сотрудниками кафедры физической химии (Москва, МИТХТ, 1968 г.).
Ya.K. Syrkin with colleagues at the Department of Physical Chemistry (Moscow, MITHT, 1968).



Я.К. Сыркин на лекции в МИТХТ (1962 г.).
Ya.K. Syrkin at a lecture in MITHT (1962).

театровед; жена известного художника А.Г. Тышлера. В конце жизни она передала семейное собрание живописи Музею частных коллекций (филиал Музея изобразительных искусств им. А.С. Пушкина), а научную библиотеку Якова Кивовича (около 700 томов) его дети передали в дар кафедре физической химии МИТХТ. Александр Яковлевич – тоже гуманитарий, окончил филологический факультет МГУ, доктор исторических наук, востоковед, автор нескольких

Список литературы:

1. Плоткин С.С., Флид В.Р. Яков Кивович Сыркин (к 120-летию со дня рождения). *Вестник МИТХТ. Серия СГНУЭ*. 2014;I(4):3-9.
2. Сыркин Яков Кивович: библиографический указатель. сост.: В.В. Ганюшкина, М.Н. Таланова, под общ. ред. О.И. Койфмана. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Информационный центр, 2014. 140 с. (Серия «Золотой фонд Химтеха»). ISBN: 978-5-9616-0500-6.
3. Левин А.А., Долин С.П. Школа теоретической и структурной химии академика Я.К. Сыркина. *Журн. неорг. химии*. 2014;59(7):847-851. <https://doi.org/10.7868/s0044457x14070186>
4. Плоткин С.С., Флид В.Р., Зенченко В.О. Музей истории кафедры физической химии МИТХТ. *Вестник МИТХТ. Серия СГНУЭ*. 2015;II(4):36-42.
5. Шидловская А.Н. История кафедры физической химии Московского института тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. *Вестник МИТХТ*. 2010;V(Юбилейный выпуск):33-37.



Я.К. Сыркин на отдыхе
(санаторий «Узкое», август 1963 г.).
Ya.K. Syrkin on vacation
(Uzkoe sanatorium, August, 1963).

книг по восточной фольклористике, работал в Институте востоковедения АН СССР; в настоящее время живет и работает в Израиле.

По свидетельству Н.И. Годнева, ученика Я.К. Сыркина, в дальнейшем профессора ИХТИ и друга семьи, в разговоре с ним Яков Кивович в деликатной форме высказывал сожаление о том, что профессиональные призвания детей разошлись с его интересами.

Яков Кивович Сыркин скоропостижно скончался 46 лет назад 8 января 1974 года на восьмидесятом году жизни. Он похоронен в Москве на Преображенском кладбище.

References:

1. Plotkin S.S., Flid V.R. Yakov Kivovich Syrkin (for his 120th anniversary of birth). *Vestnik MITHT. Series: humanities, social sciences and ecology*. 2014;I(4):3-9 (in Russ.).
2. Koyfman O.I. (Ed.) *Yakov Kivovich Syrkin: Bibliograficheskii ukazatel'* (Bibliographic Index). Ivanovo: Ivan. gos. khim-tekhnol. un-t, 2014. 140 p. Seriya «Zolotoi fond Khimtekha» (Golden Fond of Chemtech Series) (in Russ.).
3. Levin A.A., Dolin S.P. Ya.K. Syrkin's School of Theoretical and Structural Chemistry. *Zurn. Neorg. Khim.* 2014;59(7):847-851 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/s0044457x14070186>
4. Plotkin S.S., Flid V.R., Zenchenko V.O. Museum of the History of Physical Chemistry Department. *Vestnik MITHT. Series: humanities, social sciences and ecology*. 2015;II(4):36-42 (in Russ.).
5. Shidlovskaya A.N. History of Physical Chemistry Department. *Vestnik MITHT*. 2010;5(Anniversary Edition):33-37 (in Russ.).

6. Флид В.Р. Естественно-научный факультет – молодость с вековыми традициями. *Вестник МИТХТ*. 2010;V(Юбилейный выпуск):55-57.

7. Годнев Н.И. Химик: газета Ивановского государственного химико-технологического университета. 1980, октябрь.

8. Шноль С.Э. Герои и злодеи российской науки. М.: Изд-во «Крон-Пресс», 1997. 464 с. ISBN 5-232-00567-7

9. Состояние теории химического строения в органической химии: стенографический отчет Всесоюзного совещания, 11-14 июня 1951 г. Москва. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 440 с.

10. Сергеев Н.М. Дискуссия о резонансе. Химия и жизнь. 1987;9:66-71.

11. Сыркин Я.К., Дяткина М.Е. Химическая связь и строение молекул. М., Л.: Гос. научно-техн. изд. хим. лит. 1946. 588 с.

12. Хроника. Яков Кивович Сыркин (1894-1974). Журн. физ. химии. 1974;XLVIII(8):2164-2165.

13. Юбилейная сессия Академии Наук СССР, посвященная 25-летию Великой Октябрьской Революции. М., Л.: Изд. АН СССР, 1943. 248 с.

14. Колесников Г.А., Рожков А.М. Ордена и медали СССР. М., Воениздат, 1983. 328 с.

6. Flid V.R. Faculty of Natural Sciences – Youth with centuries-old traditions. *Vestnik MITHT*. 2010;5(Anniversary Edition):55-57 (in Russ.).

7. Godnev N.I. *Khimik: gazeta Ivanovskogo gosudarstvennogo khimiko-tekhnologicheskogo universiteta* (Chemist: Newspaper of the Ivanovo State University of Chemical Technology). October, 1980 (in Russ.).

8. Shnol' S.E. *Geroi i zlodei rossiiskoi nauki* (Heroes and Villains of Russian science). Moscow: Izd-vo «Kron-Press», 1997. 464 p. (in Russ.).

9. *Sostoyanie teorii khimicheskogo stroeniya v organicheskoi khimii: stenograficheskii otchet Vsesoyuznogo soveshchaniya, 11-14 iyunya 1951 g. Moskva*. (State of the chemical structure theory in organic chemistry: verbatim report of the All-Union Conference, June 11-14, 1951, Moscow). Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1952. 440 p.

10. Sergeev N.M. Discussion about resonance. *Khimiya i zhizn' (Life and Chemistry)*. 1987;9:66-71.

11. Syркин Y.K., Dyatkina M.E. *Khimicheskaya svyaz' i stroenie molekul* (Chemical bonds and molecular structure). Moscow: Gos. nauchno-tekhn. izd. khim. lit., 1946. 588 p.

12. Chronicle. Yakov Kivovich Syркин (1894–1974). *Zhurn. Fiz. Khimii* (J. Phys. Chem.). 1974;XLVIII(8):2164-2165.

13. *Yubileynaya sessiya Akademii Nauk SSSR, posvyashchennaya 25-letiyu Velikoi Oktyabr'skoi Revolyutsii* (Anniversary session of the USSR Academy of Sciences, dedicated to the 25th anniversary of the Great October Revolution). Moscow: Izd. AN SSSR, 1943. 248 p.

14. Kolesnikov G.A., Rozhkov A.M. *Ordena i medali SSSR* (Orders and medals of the USSR). Moscow: Voenizdat 1983. 328 p.

Об авторах:

Плоткин Сергей Семенович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии им. Я.К Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Дорохов Андрей Викторович, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии им. А.А. Реформатского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: dorohov@mirea.ru

Флид Виталий Рафаилович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vitality-flid@yandex.ru

About the authors:

Sergey S. Plotkin, Cand. of Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Ya.K. Syркин Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Andrey V. Dorokhov, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, A.A. Reformatskiy Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: dorohov@mirea.ru

Vitaly R. Flid, Dr. of Sci. (Chemistry), Head of the Ya.K. Syркин Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: vitality-flid@yandex.ru

Поступила: 08.10.2019; Получена после доработки: 14.10.2019; Принята к опубликованию: 12.12.2019.
Submitted: October 08, 2019; Reviewed: October 14, 2019; Accepted: December 12, 2019.

К 125-летию со дня рождения академика Я.К. Сыркина

Квантово-химическое исследование реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0)

К.Т. Егназарян, Р.С. Шамсиев[@], В.Р. Флид

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

Цели. Первый аллильный комплекс палладия был синтезирован и охарактеризован 60 лет назад на кафедре физической химии МИТХТ имени М.В. Ломоносова. Это открытие явилось важнейшим этапом развития нового направления в химии – металлокомплексного катализа, привело к пониманию стратегии изучения механизмов действия катализаторов, дало мощный импульс исследованию интермедиатов каталитических реакций. Ключевой стадией многих каталитических процессов с участием комплексов переходных металлов является стадия окислительного присоединения. Целью работы явилось квантово-химическое моделирование стадии окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0).

Методы. Квантово-химические расчеты проведены в рамках метода Кона-Шэма теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и полноэлектронного базиса L11.

Результаты. В результате теоретического исследования мы показали, что окислительное присоединение аллилацетата к триизопропилфосфитному комплексу никеля(0) и аллилформиата к трифенилфосфиновому комплексу палладия(0) может протекать по двум маршрутам. В первом из них, в согласованном разрыве C–O-связи и формировании связи металл–O участвует один и тот же атом кислорода, таким образом формируется трехцентровое переходное состояние. Во втором маршруте перестройка связей осуществляется в пятицентровом переходном состоянии. Хелатирующий эффект в пятицентровом переходном состоянии второго маршрута уменьшает активационный барьер реакции на 12.7 ккал/моль для аллилацетата и триизопропилфосфитного комплекса никеля(0) Ni(P(OiPr)₃)₂ и на 9.9 ккал/моль для аллилформиата и трифенилфосфинового комплекса палладия(0) Pd(PPh₃)₃. Наличие второго трифенилфосфинового лиганда в Pd(PPh₃)₂ уменьшает активационный барьер только на 2.6 ккал/моль.

Заключение. Проведенное квантово-химическое моделирование позволило определить предпочтительность протекания реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0) через пятицентровое переходное состояние. Активационные барьеры реакции, протекающей через «классическое» трехцентровое взаимодействие, выше на 9.9–12.7 ккал/моль, причем для Ni-комплекса хелатирующий эффект оказывается более заметным. Наличие в координационной сфере нескольких объемных лигандов, таких как трифенилфосфин, практически нивелирует хелатирующий эффект в окислительном присоединении аллилкарбоксилатов.

Ключевые слова: аллильные комплексы, никель, палладий, окислительное присоединение, механизм реакции, метод функционала плотности, квантово-химические расчеты.

Для цитирования: Егiazарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0). *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):56-65. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-56-65>

Dedicated to academician Y.K. Syrkin on the occasion of his 125th birthday

Quantum chemical investigation of the oxidative addition reaction of allyl carboxylates to Ni(0) and Pd(0) complexes

Karen T. Egiazaryan, Ravshan S. Shamsiev[@], Vitaly R. Flid

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

Objectives. The first allylpalladium complex was synthesized and characterized 60 years ago at the Department of Physical Chemistry of M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology (MITHT). This discovery was an important stage in the development of a new direction in chemistry – metal complex catalysis, which subsequently led to understanding the strategy for studying the mechanisms of catalysts action, and gave a powerful impetus to the study of intermediates of catalytic reactions. The key stage in many catalytic processes involving transition metal complexes is the oxidative addition stage. The study's aim was the quantum chemical modeling of the oxidative addition stage of allylic carboxylates to the Ni(0) and Pd(0) complexes.

Methods. Quantum chemical calculations were carried out under the Kohn-Sham method for the density functional theory using the PBE exchange-correlation functional and all-electron L11 basis set.

Results. As a result of theoretical study, we showed that the oxidative addition of allyl acetate to the triisopropylphosphite complex of nickel(0) and allyl formate to the triphenylphosphine complex of palladium(0) can proceed along two routes. In the first of them, in the coordinated breaking of the C–O bond and the formation of the metal–O bond, the same oxygen atom is involved, thus forming a three-center transition state. In the second route, the restructuring of relations is carried out in a five-center transition state. The chelating effect in the five-centered transition state of the second route reduces the reaction's activation barrier by 12.7 kcal/mol for allyl acetate and the nickel(0) triisopropylphosphite complex Ni(P(OⁱPr)₃)₂ and by 9.9 kcal/mol for allyl formate and the palladium(0) triphenylphosphine complex Pd(PPh₃)₃. The presence of the second triphenylphosphine ligand in Pd(PPh₃)₂ reduces the activation barrier by only 2.6 kcal/mol.

Conclusions. The quantum chemical modeling performed allowed us to determine the preference for the oxidative addition of allyl carboxylates to the Ni(0) and Pd(0) complexes through a five-center transition state. The reaction's activation barriers through the “classical” three-center interaction are 9.9–12.7 kcal/mol higher, and the chelating effect is more noticeable for the Ni complex. The presence in the coordination sphere of several bulky ligands, such as triphenylphosphine, practically eliminates the chelating effect in the oxidative addition of allyl carboxylates.

Keywords: allyl complexes, nickel, palladium, oxidative addition, reaction mechanism, density functional theory, quantum chemical calculation.

For citation: Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. Quantum chemical investigation of the oxidative addition reaction of allyl carboxylates to Ni(0) and Pd(0) complexes. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):56-65 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-56-65>

Введение

Уходящий 2019 год является знаковым для всех химиков не только из-за 150-летнего юбилея открытия Периодического закона Д.И. Менделеевым. В этом году отмечаются еще три юбилейные даты. Это 125-летие со дня рождения академика Якова Кивовича Сыркина, выдающегося физикохимика, одного из родоначальников квантовой химии в нашей стране, внесшего огромный вклад в развитие теории строения молекул и природы химической связи; 90 лет исполнилось его ученику, выдающемуся каталитику и технологу академику Илье Иосифовичу Моисееву. Третий юбилей непосредственно связан с именами Я.К. Сыркина и И.И. Моисеева – 60 лет назад на кафедре физической химии МИТХТ имени М.В. Ломоносова был синтезирован и охарактеризован первый аллильный комплекс палладия [1]. Это открытие явилось важнейшим этапом развития

нового направления в химии – металлокомплексного катализа, привело к пониманию стратегии изучения механизмов действия катализаторов, дало мощный импульс исследованию интермедиатов каталитических реакций. Кроме того, наличие делокализации электронной плотности в аллильных фрагментах явилось блестящим подтверждением теории резонанса, активным сторонником и последователем которой был Я.К. Сыркин.

Ключевой стадией многих каталитических процессов с участием комплексов переходных металлов является стадия окислительного присоединения [2–7]. Окислительное присоединение можно представить как присоединение субстрата АВ к комплексу металла таким образом, что формальная степень окисления и координационное число образующегося комплекса увеличиваются на 2 (схема 1). Обратная реакция может рассматриваться как стадия восстановительного элиминирования.

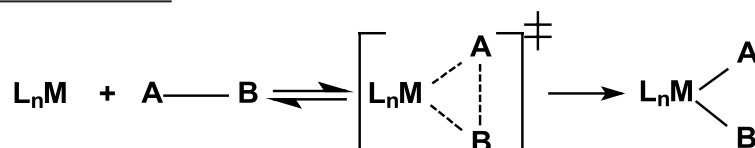


Схема 1. Окислительное присоединение молекулы АВ к комплексу L_nM (L – лиганд, М – металл).

Scheme 1. Oxidative addition of AB molecule to L_nM complex (L – ligand, M – metal).

В связи с тем, что в стадии окислительного присоединения формальная степень окисления металла увеличивается на 2, то лиганды, повышающие электронную плотность на металлическом центре, будут способствовать понижению активационного барьера и увеличению скорости процесса. В то же время объемные лиганды, создающие стерические затруднения на металлическом центре, способствуют уменьшению скорости окислительного присоединения из-за повышения активационного барьера, так как затрудняют увеличение координационного числа. Предполагается, что реагирующая система проходит через трехцентровое переходное состояние (схема 1).

Экспериментальные исследования подобного рода реакций проводятся с середины XX века. Особый интерес представляют стадии, в которых разрыву подвергается связь C–O. Так, в работах Ямамото и сотр. исследовалось взаимодействие никелевых [8] и палладиевых комплексов [9, 10] с аллилкарбоксилатами, аллиловыми эфирами и аллиловыми спиртами. В результате этого взаимодействия и разрыва C–O-связи образуется η^3 -аллильный комплекс. На основе спектральных данных предложен механизм реакции, представленный на схеме 2.

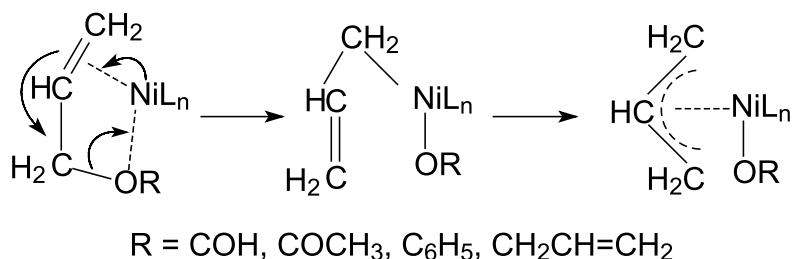


Схема 2. Гипотетический механизм окислительного присоединения аллилсодержащего соединения к комплексу никеля(0).

Scheme 2. Hypothetical mechanism of the oxidative addition of allyl containing compounds to the nickel complex (0).

В рамках этой схемы разрыв связи C–O в комплексе $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5\text{OR})\text{L}_n$ инициирует η^2 – η^1 -перегруппировку аллильного фрагмента. На следующей стадии в результате η^1 – η^3 -изомеризации аллильного

фрагмента образуется η^3 -аллильный комплекс $\text{Ni}(\text{II})$. Аналогичным способом протекает реакция на комплексах $\text{Pd}(0)$. Взаимодействие аллилкарбоксилатов с комплексами никеля и палладия является важной

стадий в механизме аллилирования норборнадиена [11–14].

С развитием расчетных методов стало возможным теоретически обосновать механизм процесса, выявив структурные и энергетические характеристики короткоживущих интермедиатов. В связи с этим актуальным представляется применение методов современной квантовой химии в исследовании окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам переходных металлов. Целью настоящей работы явилось квантово-химическое моделирование окислительного присоединения аллилацетата к триизопропилфосфитному комплексу никеля(0) и аллилформиата к трифенилфосфиновому комплексу палладия(0). Моделирование этих стадий также важно и для понимания механизма реакций аллилирования норборнадиена, катализируемых системами на основе $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2/\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3/m$ -ксилол [13, 14] и $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6/\text{PPh}_3$ /ацетонитрил [11].

Методическая (экспериментальная) часть

Квантово-химические расчеты проведены в программе Priroda [15] в рамках метода Кона–Шэма теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [16] и полноэлектронного базисного набора L11 [17]. Схемы группирования орбиталей в базисном наборе приведена в табл. 1. Ввиду важности учета релятивистских эффектов для палладия, расчеты палладиевых комплексов проведены в скалярно-релятивистском приближении. Ранее данная методика расчета успешно применялась для моделирования реакций с участием никелевых и палладиевых комплексов [18–20]. Влияние растворителя учитывалось в рамках модели поляризованного континуума (PCM). Для никельсодержащей системы диэлектрическая проницаемость среды принималась равной 2.35 (растворитель *m*-ксилол), а для палладийсодержащей – 36 (ацетонитрил).

Оптимизация геометрии проводилась без ограничений на симметрию молекулы. Тип критических точек поверхности потенциальной энергии (минимумов и седловых точек) определялся на основе аналитически рассчитанных вторых производных энергии по всем координатам. Для проверки эволюционной связи найденных переходных состояний с локальными минимумами выполнялся расчет внутренней координаты реакции (IRC).

Результаты и их обсуждение

Результаты настоящего исследования показали, что стадия окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам никеля и палладия может протекать по двум возможным маршрутам, представленным на схеме 3. Основное отличие меж-

Таблица 1. Схемы группирования орбиталей в базисном наборе L11
Table 1. Orbital contraction schemes in L11 basis set

Элемент / Element	Схема базисного набора (сжатые/несжатые) / Basis sets (contracted/uncontracted)
	L11
Pd	$[26s23p16d5f]/\{7s6p4d1f\}$
Ni	$[19s15p11d5f]/\{6s5p3d1f\}$
P	$[14s11p6d]/\{5s4p2d\}$
O	$[10s7p3d]/\{4s3p1d\}$
C	$[10s7p3d]/\{4s3p1d\}$
H	$[6s2p]/\{2s1p\}$

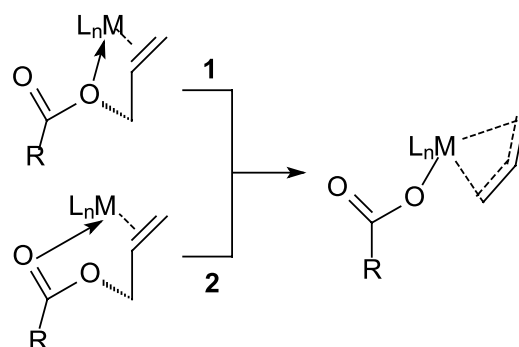


Схема 3. Два возможных маршрута окислительного присоединения аллилкарбоксилата к комплексу переходного металла.

Scheme 3. Two possible routes for the oxidative addition of the allyl carboxylate to the transition metal complex.

ду ними заключается в строении переходного состояния. Если в согласованном разрыве C–O-связи и формировании связи O–M участвует один и тот же атом кислорода, то реализуется маршрут 1 через трехцентровое переходное состояние.

Если в разрыве связи C–O и формировании связи O–M участвуют разные атомы кислорода, то реализуется маршрут 2. В этом случае реагирующая система проходит через переходное состояние, в котором в согласованной стадии участвуют 5 атомов: C–O–C–O–M. С позиции баланса энергии связей, чем больше атомов задействовано в согласованном элементарном акте при разрыве старых и образовании новых связей, тем меньше должен быть активационный барьер. Таким образом, пятицентровое взаимодействие должно способствовать понижению активационного барьера. Однако, чтобы учесть энтропийный фактор в формировании переходного состояния сложной структуры, выводы о предпочтительности того или иного маршрута необходимо проводить на основе расчета энергии Гиббса.

Отметим, что на этапе координации молекулы аллилкарбоксилата возможно образование структуры, в которой терминальный атом кислорода

карбоксилатного фрагмента связан с атомом металла (рис. 1). Полученная структура имеет структурные предпосылки к достижению пятицентрового переходного состояния и возникновению хелатирующего эффекта.

Окислительное присоединение аллилацетата к триизопропилфосфитному комплексу никеля(0). В качестве исходного был выбран комплекс состава $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_3$. Поскольку процесс окислительного присоединения увеличивает число лигандов на 2, нами осуществлено моделирование стадии замещения одного фосфитного лиганда на аллилкарбоксилат с образованием структур **Ni_R1** и **Ni_R2** (схема 4). Оптимизированные структуры реагентов **Ni_R1** и **Ni_R2**,

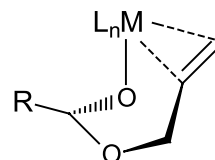


Рис. 1. Структура интермедиата, образующегося по маршруту 2,

где $\text{M} - \text{Ni}, \text{Pd}$; $\text{L} - \text{PPh}_3, \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$; $\text{R} - \text{H}, \text{CH}_3$.

Fig. 1. Structure of the intermediate formed along Route 2, where $\text{M} - \text{Ni}, \text{Pd}$; $\text{L} - \text{PPh}_3, \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$; $\text{R} - \text{H}, \text{CH}_3$.

переходных состояний **Ni_TS1** и **Ni_TS2** и продуктов **Ni_P1** и **Ni_P2** стадии окислительного присоединения аллилацетата к $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2$ представлены на рис. 2.

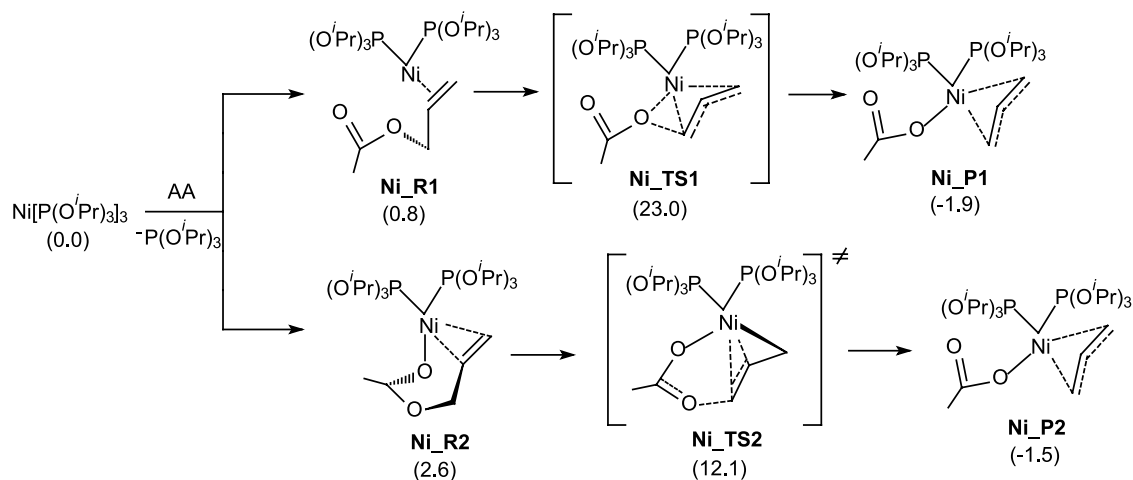


Схема 4. Стадия координации и окислительного присоединения аллилацетата (AA) к комплексу $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2$ с участием трех- и пятицентрового взаимодействия. В скобках указаны значения ΔG_{298} (ккал/моль).

Scheme 4. Coordination and oxidative addition stages of allyl acetate (AA) to the $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2$ involving three- and five-center interactions. The values of ΔG_{298} are given in kcal/mol.

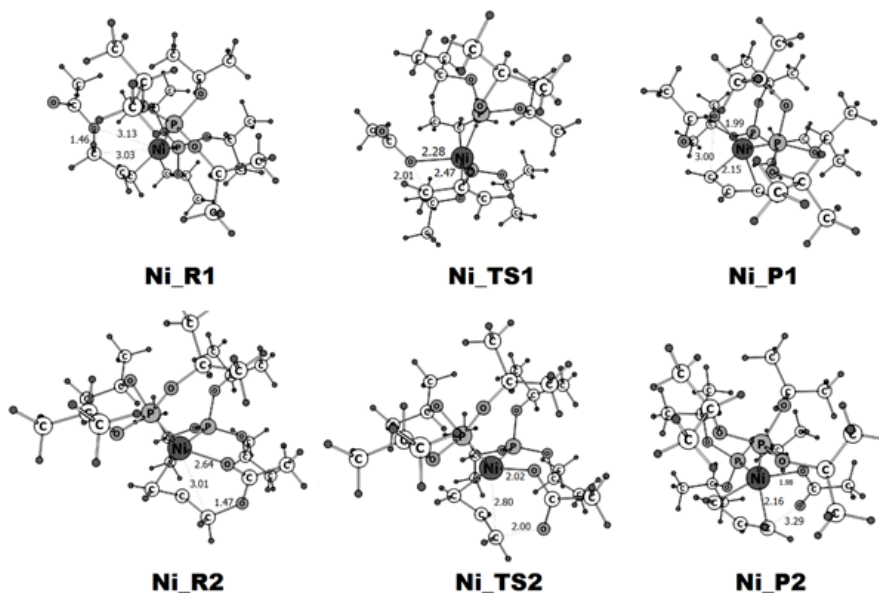


Рис. 2. Оптимизированные структуры реагентов (R), переходных состояний (TS), продуктов (P) стадии окислительного присоединения $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ к $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2$. Указаны межатомные расстояния в Å.

Fig. 2. Optimized structures of reagents (R), transition states (TS), and products (P) of the oxidation addition stage of $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ to the $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2$. Interatomic distances are given in Å.

Согласно расчетам, несмотря на возникновение дополнительного контакта Ni–O, энергия Гиббса комплекса **Ni_R2** на 1.8 ккал/моль выше энергии комплекса **Ni_R1**. При этом образование трехцентрового переходного состояния **Ni_TS1** при разрыве C–O-связи характеризуется более высокой энергией Гиббса активации ($\Delta^\ddagger G_{298} = 22.2$ ккал/моль) по сравнению с пятицентровым переходным состоянием **Ni_TS2** ($\Delta^\ddagger G_{298} = 9.5$ ккал/моль). Из рис. 2 видно, что длина образующейся связи Ni–O в структуре **Ni_TS2** заметно меньше по сравнению со структурой **Ni_TS1**. Таким образом, хелатирующий эффект в переходном состоянии **Ni_TS2** благоприятствует протеканию окислительного присоединения.

Окислительное присоединение аллилформиата к трифенилфосфиновому комплексу палладия(0). Для изучения влияния количества лигандов на активационные параметры стадии окислительного присоединения моделирование окислительного присоединения аллилформиата к комплексу $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_n$ проведено

для $n = 1$ и 2. Согласно расчетам, механизм протекания реакции (схемы 5 и 6) аналогичен Ni-содержащей системе.

Сравнение энергетических параметров 4-х маршрутов (схемы 5 и 6) показало, что с точки зрения термодинамики замещение одного фосфинового лиганда аллилформиатом невыгодно, так как оно приводит к повышению энергии на 4.4–5.8 ккал/моль. Однако с точки зрения кинетики очевидно, что окислительное присоединение аллилацетата может протекать только к координационно-ненасыщенному комплексу $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$. При этом, так же, как и в случае с комплексом никеля, формирование пятицентрового переходного состояния (**Pd_TS2**) приводит к значительному понижению активационного барьера (на 10.5 ккал/моль) по сравнению с трехцентровым взаимодействием (**Pd_TS1**). Оптимизированные структуры реагентов **Pd_R1** и **Pd_R2**, переходных состояний **Pd_TS1** и **Pd_TS2** и продуктов **Pd_P1** и **Pd_P2** реакции окислительного присоединения аллилформиата к комплексу $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ представлены на рис. 3.

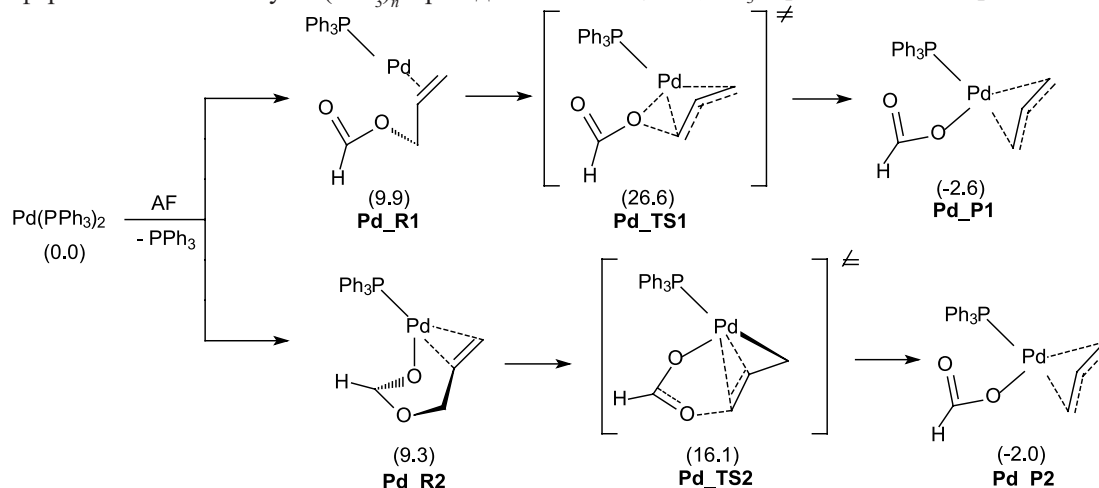


Схема 5. Стадия координации и окислительного присоединения аллилформиата (AF) к комплексу $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ с участием трех- и пятицентрового взаимодействия. В скобках указаны значения ΔG_{298} (ккал/моль).

Scheme 5. Coordination and oxidative addition stages of allyl formate (AF) to the $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ involving three- and five-center interactions. The values of ΔG_{298} are given in kcal/mol.

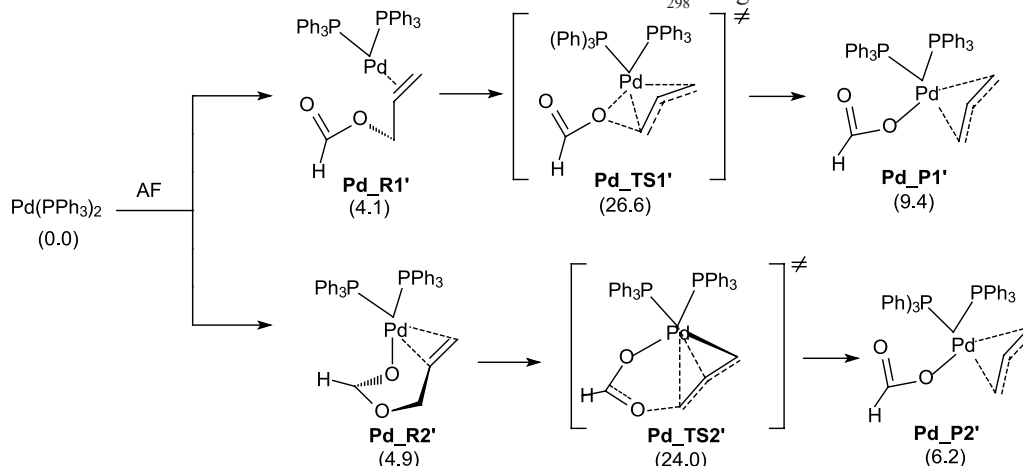


Схема 6. Стадия координации и окислительного присоединения аллилформиата (AF) к комплексу $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ с участием трех- и пятицентрового взаимодействия. В скобках указаны значения ΔG_{298} (ккал/моль).

Scheme 6. Coordination and oxidative addition stages of allyl formate (AF) to the $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ involving three- and five-center interactions. The values of ΔG_{298} are given in kcal/mol.

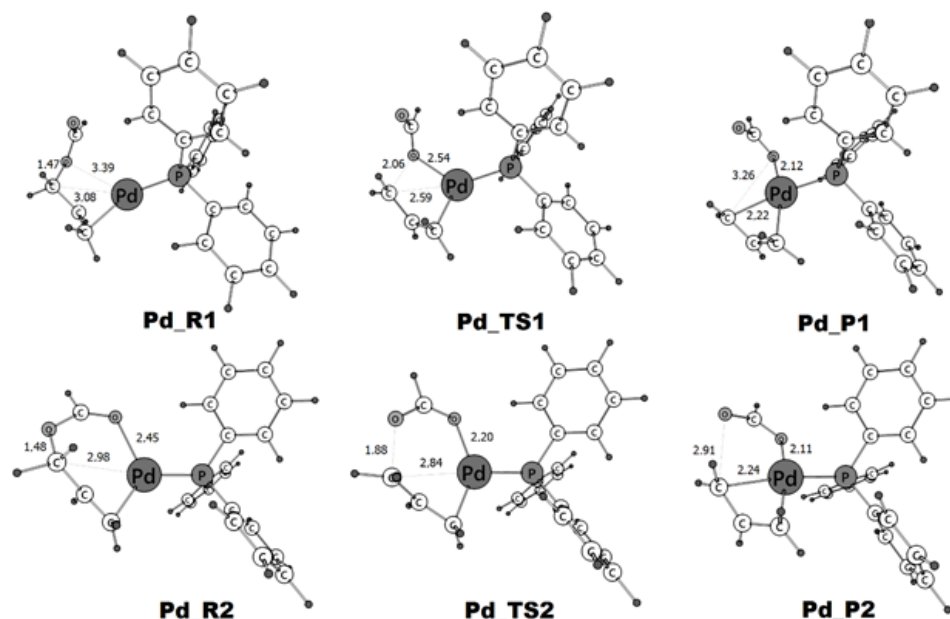


Рис. 3. Оптимизированные структуры реагентов (R), переходных состояний (TS), продуктов (P) стадии окислительного присоединения C_3H_5OCON к $Pd(PPh_3)_2$. Указаны межатомные расстояния в Å.

Fig. 3. Optimized structures of reagents (R), transition states (TS), and products (P) of the oxidation addition stage of C_3H_5OCON to the $Pd(PPh_3)_2$. Interatomic distances are given in Å.

Таблица 2. Энергетические и структурные характеристики трехцентровых (M_TS1) и пятицентровых (M_TS2) переходных состояний стадии окислительного присоединения аллилацетата к комплексу $Ni(0)$ и аллилформиата к комплексу $Pd(0)$

Table 2. Energy and structural parameters for the three- (M_TS1) and five-center transition states (M_TS2) of the oxidative addition stage of allyl acetate to the $Ni(0)$ and allyl formate to the $Pd(0)$

	$\Delta E^\ddagger$, ккал/моль/ $\Delta E^\ddagger$, kcal/mol	$\Delta G_{298}^\ddagger$, ккал/моль/ $\Delta G_{298}^\ddagger$, kcal/mol	$\Delta G_{298,PCM}^\ddagger$, ккал/моль/ $\Delta G_{298,PCM}^\ddagger$, kcal/mol	R(M–O), Å	ν^* , cm^{-1} / ν^* , cm^{-1}
Ni_TS1	25.2	22.2	22.3	2.28	260.9
Ni_TS2	14.1	9.5	9.3	2.02	195.2
Pd_TS1	19.5	16.7	14.1	2.54	254.8
Pd_TS2	6.7	6.8	6.1	2.20	249.0
Pd_TS1'	25.0	22.5	18.4	2.91	141.4
Pd_TS2'	23.4	19.1	19.3	2.31	255.5

* мнимая частота /

* imaginary frequency

В табл. 2 представлены энергетические, спектральные и структурные характеристики трехцентровых (M_TS1) и пятицентровых (M_TS2) переходных состояний стадии окислительного присоединения аллилацетата к комплексу $Ni(0)$ и аллилформиата к комплексу $Pd(0)$. Результаты расчета подтверждают экспериментальные факты о снижении скорости окислительного присоединения при наличии в координационной сфере металла объемных лигандов, создающих стерические препятствия. Даже наличие пятицентрового взаимодействия в дифосфиновом переходном состоянии не приводит к заметному снижению активационного барьера (Pd_TS2' и Pd_TS1' , схема 6). Энергетический выигрыш от хелатирующего эффекта составляет всего 2.6 ккал/моль.

Учет неспецифической сольватации при расчете энергии активации Гиббса (табл. 2, $\Delta G_{298,PCM}^\ddagger$) приводит к незначительной коррекции результатов газовой фазы в случае никельсодержащей системы в среде м-силола (~ 0.2 ккал/моль). Полярность ацетонитрила и значительный дипольный момент трехцентрового переходного состояния Pd_TS1' (6.9 D) приводят к наибольшему эффекту растворителя для стадии окислительного присоединения аллилформиата к дифосфиновому комплексу Pd_R1' ($\Delta G_{298}^\ddagger - \Delta G_{298,PCM}^\ddagger = 4.1$ ккал/моль). Таким образом, хелатирующий эффект оказывает заметное влияние в координационно-ненасыщенных комплексах и практически незаметен в координационно-насыщенных дифосфиновых комплексах $Pd(0)$.

Заклучение

Проведенное квантово-химическое моделирование позволило определить предпочтительность протекания реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0) через пятицентровое переходное состояние. Активационные барьеры реакции, протекающей через «классическое» трехцентровое взаимодействие, выше на

8.0–13.0 ккал/моль, причем для никелевого комплекса хелатирующий эффект более заметен. Наличие в координационной сфере нескольких объемных лигандов, таких как PPh_3 , полностью нивелирует хелатирующий эффект в окислительном присоединении аллилкарбоксилатов.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

Список литературы:

1. Моисеев И.И., Федоровская Е.А., Сыркин Я.К. Новые комплексы палладия с ненасыщенными органическими лигандами. *Журн. неорг. химии*. 1959;4(11):2641-2642.
2. Labinger J.A. Tutorial on oxidative addition. *Organometallics*. 2015;34(20):4784-4795. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00565>
3. Chu T., Nikonov G. I. Oxidative addition and reductive elimination at main-group element centers. *Chem. Rev.* 2018;118(7):3608-3680. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00572>
4. Murakami M., Chatani N. Cleavage of carbon-carbon single bonds by transition metals. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Publ.; 2016. 296 p. <https://doi.org/10.1002/anie.201604142>
5. Crabtree R.H. The organometallic chemistry of the transition metals. New Jersey: John Wiley & Sons Publ.; 2014. 520 p. <https://doi.org/10.1002/9781118788301.ch6>
6. Bhaduri S., Mukesh D. Homogeneous catalysis mechanisms and industrial applications. New Jersey: John Wiley & Sons Publ.; 2014. 288 p. <https://doi.org/10.1002/9781118872369>
7. Tamaru Y. Modern Organonickel Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Publ.; 2005. 327 p. <https://doi.org/10.1002/3527604847>
8. Yamamoto T., Ishizu J., Yamamoto A. Interaction of nickel(0) complexes with allyl carboxylates, allyl ethers, allylic alcohols, and vinyl acetate. π -Complex formation and oxidative addition to nickel involving cleavage of the alkenyl-oxygen bond. *J. Am. Chem. Soc.* 1981;103(23):6863-6869. <https://doi.org/10.1021/ja00413a014>
9. Yamamoto T., Saito O., Yamamoto A. Oxidative addition of allyl acetate to Pd(0) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1981;103(18):5600-5602. <https://doi.org/10.1021/ja00408a068>
10. Yamamoto T., Akimoto M., Saito O., Yamamoto A. Interaction of palladium(0) complexes with allylic acetates, allyl ethers, allyl phenyl chalcogenides, allylic alcohols, and allylamines. Oxidative addition, condensation, disproportionation, and π -complex formation. *Organometallics*. 1986;5(8):1559-1567. <https://doi.org/10.1021/om00139a009>
11. Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р., Гехман А.Е. О механизме гидридного переноса в реакции каталитического аллилирования норборнадиена аллилформиа-том. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 2018;67(12):2234-2240. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2361-7>
12. Флид В.Р., Грингольд М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные – перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов. *Успехи химии*. 2018;87(12):1169-1205. <http://doi.org/10.1070/RCR4834>

References:

1. Moiseev I.I., Fedorovskaya E.A., Syркин Ya.K. New palladium complexes with unsaturated organic ligands. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1959;4(11):2641-2642 (in Russ.).
2. Labinger J.A. Tutorial on oxidative addition. *Organometallics*. 2015;34(20):4784-4795. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00565>
3. Chu T., Nikonov G. I. Oxidative addition and reductive elimination at main-group element centers. *Chem. Rev.* 2018;118(7):3608-3680. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00572>
4. Murakami M., Chatani N. Cleavage of carbon-carbon single bonds by transition metals. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Publ.; 2016. 296 p. <https://doi.org/10.1002/anie.201604142>
5. Crabtree R.H. The organometallic chemistry of the transition metals. New Jersey: John Wiley & Sons Publ.; 2014. 520 p. <https://doi.org/10.1002/9781118788301.ch6>
6. Bhaduri S., Mukesh D. Homogeneous catalysis mechanisms and industrial applications. New Jersey: John Wiley & Sons Publ.; 2014. 288 p. <https://doi.org/10.1002/9781118872369>
7. Tamaru Y. Modern Organonickel Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Publ.; 2005. 327 p. <https://doi.org/10.1002/3527604847>
8. Yamamoto T., Ishizu J., Yamamoto A. Interaction of nickel(0) complexes with allyl carboxylates, allyl ethers, allylic alcohols, and vinyl acetate. π -Complex formation and oxidative addition to nickel involving cleavage of the alkenyl-oxygen bond. *J. Am. Chem. Soc.* 1981;103(23):6863-6869. <https://doi.org/10.1021/ja00413a014>
9. Yamamoto T., Saito O., Yamamoto A. Oxidative addition of allyl acetate to Pd(0) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1981;103(18):5600-5602. <https://doi.org/10.1021/ja00408a068>
10. Yamamoto T., Akimoto M., Saito O., Yamamoto A. Interaction of palladium(0) complexes with allylic acetates, allyl ethers, allyl phenyl chalcogenides, allylic alcohols, and allylamines. Oxidative addition, condensation, disproportionation, and π -complex formation. *Organometallics*. 1986;5(8):1559-1567. <https://doi.org/10.1021/om00139a009>
11. Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R., Gekhman A.E. Hydride transfer mechanism in the catalytic allylation of norbornadiene with allyl formate. *Russ. Chem. Bull.* 2018; 67(12):2234-2240. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2361-7>
12. Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.S., Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials. *Russ. Chem. Rev.* 2018;87(12):1169-1205. <http://doi.org/10.1070/RCR4834>
13. Catellani M., Chiusoli G.P., Dradi E., Salerno G. Nickel-catalyzed allylation of norbornene. *J. Organomet. Chem.* 1979;177(2):29-31. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)94094-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)94094-4)

13. Catellani M., Chiusoli G. P., Dradi E., Salerno G. Nickel-catalyzed allylation of norbornene. *J. Organomet. Chem.* 1979;177(2):29-31. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)94094-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)94094-4)
14. Евстигнеева Е.М., Флид В.Р. Нетрадиционное аллирование производных норборнена и норборнадиена: Стехиометрия и катализ. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 2008;(4):823-830. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0121-9>
15. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 2005;(3):804-810. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996;77(18):3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
17. Laikov D.N. A new class of atom basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005;416(1-3):116-120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
18. Дайнеко М.В., Стромнова Т.А., Алексеев Л.С., Шамсиев Р.С., Белов А.П., Кочубей Д.И., Новгородов Б.Н. Изменение способа координации нитрозильных групп: превращение $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_4(\mu\text{-OCOCF}_3)_4$ в $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\mu\text{-OCOCF}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$. *Журн. неорганической химии.* 2005;50(3):417-423
19. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование механизма каталитической димеризации норборнадиена в присутствии гидридного комплекса Ni(I). *Журн. орг. химии.* 2013;49(3):358-362. <https://doi.org/10.1134/S1070428013030056>
20. Шамсиев Р.С., Ха Нгок Тхиен, Флид В.Р. Проблемы стереоселективности в реакциях [2+2]-циклодимеризации норборнадиена, катализируемой гидридными комплексами никеля (I). Теоретические аспекты. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 2013;(7):1553-1557.
14. Evstigneeva E.M., Flid V.R. Nonconventional allylation of norbornene and norbornadiene derivatives: stoichiometry and catalysis. *Russ. Chem. Bull.* 2008;57(4):837-844. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0121-9>
15. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2005;54(3):820-826. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996;77(18):3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
17. Laikov D.N. A new class of atom basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.* 2005;416(1-3):116-120. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
18. Dayneko M.V., Shamsiev R.S., Belov A.P., Stromnova T.A., Alekseev L.S., Kochubei D.I., Novgorodov B.N. Change in the coordination mode of nitrosyl groups: transformation of $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_4(\mu\text{-OCOCF}_3)_4$ into $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\mu\text{-OCOCF}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2005;50(3):365-371
19. Shamsiev R.S., Drobyshev A.V., Flid V.R. Quantum-chemical study on the mechanism of catalytic dimerization of norbornadiene in the presence of hydride nickel(I) complex. *Russ. J. Org. Chem.* 2013;49(3):345-349. <https://doi.org/10.1134/S1070428013030056>
20. Shamsiev R.S., Ha Ngok Thien, Flid V.R. Problems of the stereoselectivity in the norbornadiene [2+2]-cyclodimerization reactions catalyzed by hydride nickel(I) complexes. Theoretical aspects. *Russ. Chem. Bull.* 2013;62(7):1553-1557. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0223-x>

Об авторах:

Егизарян Карен Тигранович, магистрант кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: mscubas369@gmail.com

Шамсиев Равшан Сабитович, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Scopus Author ID 6506076152. E-mail: shamsiev.r@gmail.com

Флид Виталий Рафаилович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии имени Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Scopus Author ID 6602997346. E-mail: vitality-flid@yandex.ru

About the authors:

Karen T. Egiazaryan, Master Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: mccubas369@gmail.com

Ravshan S. Shamsiev, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor of the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). Scopus Author ID 6506076152. E-mail: shamsiev.r@gmail.com

Vitaly R. Flid, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). Scopus Author ID 6602997346. E-mail: vitaly-flid@yandex.ru

*Поступила: 17.10.2019; Получена после доработки: 11.11.2019; Принята к опубликованию: 25.11.2019.
Submitted: October 17, 2019; Reviewed: November 11, 2019; Accepted: November 25, 2019.*

К 125-летию со дня рождения академика Я.К. Сыркина

Фазовые равновесия в системах 4-пентилоксибензойной кислоты с длинноцепочечными *n*-алканами

В.О. Серегин, С.М. Пестов[@], Р.М. Зубаиров

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: pestovsm@yandex.ru

Целью работы является разработка методов термодинамического моделирования систем жидкий кристалл – органический растворитель.

Методами термического анализа (дифференциальный термический анализ, поляризационная микроскопия, визульно-политермический анализ и метод политерм растворимости) исследованы 4 бинарные системы нематической 4-пентилоксибензойной кислоты (5ОВА) с *n*-алканами (гексадекан, октадекан, эйкозан, докозан). Точность определения температур фазовых переходов – в пределах 0.3 К. Для моделирования политерм растворимости 5ОВА использована модель регулярных растворов на основе параметров растворимости Гильдебранда и Хансена. Параметры растворимости Хансена мезогенов рассчитаны по групповой схеме Стефаниса. Параметры растворимости Гильдебранда, молярные объемы и энтальпии испарения рассчитаны по схеме групповых вкладов.

Результаты. Методами термического анализа исследованы фазовые равновесия в системах 5ОВА с *n*-алканами. Получены 4 Т-х-диаграммы, определены координаты неинвариантных точек (эвтектики и метатектики) в системах. Установлена линейная зависимость координаты метатектики (x_1 – доля 5ОВА, мол. %) от количества атомов С в алкане (*N*): $x_1 = -0.3131 \times N + 85.467$. Получены политермы растворимости 5ОВА с растворителями разной полярности: *n*-алканы (гексан, октан), циклогексан, ароматические (бензол, толуол, о-ксилол), хлорбензол, этилацетат, ацетон, 1,4-диоксан, спирты (пропан-2-ол, пропан-1-ол, бутан-1-ол), ацетонитрил. Установлена зависимость растворимости 5ОВА от разницы в параметрах растворимости компонентов и приведенного радиуса.

Заключение. Модель регулярных растворов с использованием параметров растворимости позволяет рассчитать политермы растворимости мезогенов и подобрать растворители для очистки мезогенов методом массовой кристаллизации. Лучшая растворимость при 298 К 4-пентилоксибензойной кислоты – в хлорбензоле.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, нематический, фазовые диаграммы, термический анализ, 4-*n*-пентилоксибензойная кислота, *n*-алканы, растворимость, термодинамическое моделирование, параметр растворимости Гильдебранда, параметр растворимости Хансена.

Для цитирования: Серегин В.О., Пестов С.М., Зубаиров Р.М. Фазовые равновесия в системах 4-пентилоксибензойной кислоты с длинноцепочечными *n*-алканами. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):66-75. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-66-75>

Phase equilibria in 4-pentyloxybenzoic acid – long-chain *n*-alkane systems

Vladimir O. Seregin, Sergei M. Pestov[@], Rustam M. Zubairov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: pestovsm@yandex.ru

Objective. The work's objective is to develop methods for the thermodynamic modeling of systems of liquid crystal – organic solvent.

Methods. Four binary systems of nematic 4-pentyloxybenzoic acid (5OBA) with *n*-alkanes (hexadecane, octadecane, icosane, and docosane) were investigated via thermal analysis methods (differential thermal analysis, polarization microscopy, visual polythermal analysis, and the polytherm solubility method). The accuracy in determining phase transitions temperatures is within 0.3 K. To describe the phase equilibria, models based on the Hildebrand and Hansen solubility parameters were used. Hansen solubility parameters were estimated using the Stefanis scheme. Hildebrand solubility parameters, molar volumes, and vaporization enthalpies were calculated using a group contribution scheme.

Results. Phase equilibria in the systems of 5OBA with *n*-alkanes were studied. Four *T*-*x* diagrams were obtained by thermal analysis methods, coordinates of invariant points (eutectics and metatectics) were determined in the systems. A linear dependence of the metatectic coordinate (x_1 is a fraction of 5OBA, mol. %) on the number of C atoms in the alkane (*N*) was established: $x_1 = -0.3131 \times N + 85.467$. Solubility polytherms of 5OBA with solvents of different polarity were obtained: *n*-alkanes (hexane, octane), cyclohexane, aromatic compounds (benzene, toluene, and *o*-xylene), chlorobenzene, ethyl acetate, acetone, 1,4-dioxane, alcohols (propan-2-ol, propan-1-ol, butan-1-ol), and acetonitrile. The dependence of 5OBA's solubility on the difference in the solubility parameters of the components and the distance *R*_a was established.

Conclusions. The model for regular solutions based on solubility parameters allows us to calculate the solubility polytherms of mesogens and to select solvents for the purification of mesogens by the mass crystallization method. The best solubility of 4-pentyloxybenzoic acid at 298 K appears in chlorobenzene.

Keywords: liquid crystals, nematic, phase diagrams, thermal analysis, 4-pentyloxybenzoic acid, *n*-alkanes, solubility, thermodynamic modeling, Hildebrand solubility parameter, Hansen solubility parameter.

For citation: Seregin V.O., Pestov S.M., Zubairov R.M. Phase equilibria in 4-pentyloxybenzoic acid – long-chain *n*-alkane systems. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):66-75. (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-66-75>

Введение

Статья посвящена памяти академика Якова Кирилловича Сыркина, выдающегося ученого и преподавателя. Область научных интересов Я.К. Сыркина в первую очередь была связана с химической кинетикой и природой химической связи. С другой стороны, созданный им институтский курс физической химии заметно отличался от стандартного курса по этой дисциплине, прежде всего, за счет пересмотра раздела «Химическая термодинамика» [1, 2]. Направление исследований, посвященных термодинамическому описанию систем, содержащих жидкие кристаллы, является относительно новым для кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина ИТХТ имени

М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, но в нем уже достигнуты определенные успехи (см., напр., [3–5]).

Жидкие кристаллы (ЖК) нашли широкое применение в различных областях науки и техники [6–8], особенно в дисплейных технологиях [8–12]. Современные жидкокристаллические материалы (ЖКМ) представляют собой многокомпонентные смеси, поскольку ни один индивидуальный мезоген не обладает всем необходимым набором свойств для использования в качестве материала в устройствах отображения и преобразования информации. Перед разработчиками материалов в настоящее время стоят две задачи: очистка индивидуальных ЖК и разработка ЖКМ с широким интервалом существования мезофазы. Финишную стадию очистки мезогенов,

как правило, проводят методом многократной перекристаллизации из раствора, поэтому исследование систем ЖК – немезоген (растворитель) является актуальной задачей (см., напр., [5]).

Поскольку экспериментальное исследование систем, содержащих ЖК, является достаточно трудоемким процессом, практический интерес представляют методы термодинамического моделирования таких систем.

Целью работы является разработка методов термодинамического моделирования систем жидкий кристалл – органический растворитель.

Одним из интересных классов мезогенов являются 4-алкилоксибензойные кислоты, которые позволяют получить супрамолекулярные ансамбли с новыми свойствами. С середины 1990-х годов резко выросло число публикаций, посвященных исследованию систем с мезоморфным компонентом, который образует водородные связи (см., напр., [13–16]). Впоследствии в качестве «модельных» объектов исследований чаще всего использовались 4-алкилоксибензойные кислоты (*n*OBA) (см., напр., [17–23]). В этом гомологическом ряду наблюдаются следующие закономерности. Кислоты с короткой алкильной цепью образуют только нематическую мезофазу. Начиная с 4-гептилоксибензойной кислоты (7OBA), у мезоморфных компонентов появляется также смектическая фаза. Специфической особенностью систем с алкилоксибензойными кислотами является образование в расплаве и растворе димеров мезоморфного компонента. Взаимосвязь строения кристаллических фаз *n*OBA, типа образуемых мезофаз и длины алкильной цепи мезогенов обсуждены в работах [24–26].

Экспериментальная часть

Техника методов термического анализа подробно описана в [5]. Температуры фазовых переходов индивидуальных компонентов и смесей определяли по стандартным методикам дифференциального термического анализа (ДТА) и поляризационной

микроскопии [5]. Данные ДТА были подтверждены методом визуально-политермического анализа (термостатирование и нагрев образцов массой 0.8–1.2 г проводили в термореакторе ТР-150, Россия). Точность определения температур фазовых переходов была в пределах 0.3 °С. Политермы растворимости были получены методом растворимости (термостатирование насыщенных растворов – в термостате ТW-2.02 (Латвия), при низких температурах (до –30 °С) – в микрохолодильнике типа ТЛМ).

В качестве компонентов для изучения фазовых диаграмм были выбраны 4-пентилоксибензойная кислота (5OBA), образующая нематическую фазу, и длинноцепочечные *n*-алканы (*n*-гексадекан, *n*-октадекан, *n*-эйкозан, *n*-докозан). 5OBA квалификации «чда» была дополнительно дважды перекристаллизована из этилацетата. Содержание примесей в 5OBA было оценено методом криометрии [5] и не превышало 1% мол. В качестве немезогенов были выбраны *n*-алканы (C_nH_{2n+2} , $n = 16, 18, 20, 22$), которые представляют интерес в качестве добавки для снижения вязкости [27]. Свойства компонентов приведены в табл. 1. Чистоту алканов контролировали методом хроматографии (газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой HP-ultra-2 (фаза: полиметилсилоксан с 5% фенилсилоксана) длиной 50 м, с внутренним диаметром 0.2 мм). Анализ проводили в следующем режиме: температура детектора 250 °С, температура испарителя 270 °С. Времена удерживания *n*-алканов определяли, регистрируя хроматограммы небольших количеств (4–8%) данных веществ, растворенных в гептане. Концентрации алканов вычисляли по данным 3–5 хроматограмм относительно внутреннего стандарта (*n*-тридекана). Времена удерживания алканов и внутреннего стандарта (мин:сек): *n*-гептан – 4:16; *n*-тридекан – 15:39; *n*-гексадекан – 19:51; *n*-октадекан – 22:01; *n*-эйкозан – 25:00; *n*-докозан – 26:25. Количество примесей в *n*-гексадекане, *n*-октадекане, *n*-эйкозане, *n*-докозане не превышало 2 мол. %.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов компонентов
Table 1. Phase transition temperatures of components

Компонент / Component	Формула / Formula	Квалификация / Reagent grade	Т _{фаз.} / Т _{ph.tr.} , °С	
			Эксп. / Exp.	Лит. / Lit. [29]
5OBA	$C_5H_{11}O-C_6H_4-COOH$	чда / pure analysis	К 124.3 N 152.1 I	К 124.4 N 151.4 I*
<i>n</i> -Гексадекан / <i>n</i> -Hexadecane	$n-C_{16}H_{34}$	чда / pure analysis	18.2	18.3
<i>n</i> -Октадекан / <i>n</i> -Octadecane	$n-C_{18}H_{38}$	чда / pure analysis	28.2	28.2
<i>n</i> -Эйкозан / <i>n</i> -Icosane	$n-C_{20}H_{42}$	чда / pure analysis	36.4	36.8
<i>n</i> -Докозан / <i>n</i> -Docosane	$n-C_{22}H_{46}$	чда / pure analysis	44.0	44.0

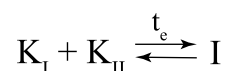
* Примечание: К 124.4 N 151.4 I – кристаллы 5OBA плавятся при 124.4 °С с образованием нематической (N) фазы, которая при 151.4 °С переходит в изотропную. / * Note: К 124.4 N 151.4 I – 5OBA crystals melt at 124.4 °С forming a nematic (N) phase that at 151.4 °С forms an isotropic phase.

В качестве растворителей для изучения полимер растворимости 5ОВА использовали органические растворители разной полярности: *n*-алканы (гексан, чистота >99%, октан, 98%), циклогексан, >99%, ароматические (бензол, >99%, толуол, >99%, *o*-ксилол, >99%), хлорбензол, >99%, сложные эфиры (этилацетат, >99%, *n*-бутилацетат, >99%), спирты (пропан-2-ол, >99%, пропан-1-ол, >99%, бутанол-1, >99%), ацетон, 99.8%, 1,4-диоксан, >99%, ацетонитрил, >99%. Дополнительную очистку растворителей проводили по стандартным методикам [28].

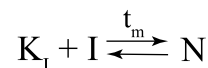
Результаты и их обсуждение

Минимальным набором невариантных равновесий в исследованных системах с *n*-алканами являются эвтектика и метатектика. Координаты невариантных точек приведены в табл. 2.

Рассмотрим фазовую диаграмму системы 5ОВА (I) – *n*-гексадекан (II) (рис. 1). Эвтектика близка к вырождению:



При температуре 118.9 °C (t_m) взаимодействие кристаллов ЖК (I) и изотропного раствора приводит к образованию граничного нематического раствора по метатектической реакции (с содержанием 5ОВА 80.3% мол.):



Аналогичный вид у Т–х-диаграмм систем 5ОВА (I) с *n*-октадеканом, *n*-эйкозаном и *n*-докозаном (II) (рис. 2–4).

Координата метатектики с увеличением длины алкана (n – число атомов С в алкане) смещается в сторону уменьшения содержания 5ОВА (рис. 5). Установлена линейная зависимость координаты метатектики (x_1 – доля 5ОВА, мол. %) от количества атомов С в алкане: $x_1 = -0.3131 \times n + 85.467$.

Таблица 2. Координаты метатектики и эвтектики в системах 5ОВА (I) – алкан (II)
Table 2. Metatectic and eutectic coordinates for 5OVA (I) – alkane (II) systems

Система ЖК (I) – алкан (II) / System of LC (I) – alkane (II)	Температура, °C / доля алкана, мол. % / Temperature, °C / alkane, mol. %	
	Метатектика / Metatectic	Эвтектика / Eutectic
5ОВА – <i>n</i> -гексадекан / 5ОВА – <i>n</i> -hexadecane	118.9 / 19.7	13.1 / >99.5
5ОВА – <i>n</i> -октадекан / 5ОВА – <i>n</i> -octadecane	118.0 / 19.9	25.3 / >99.5
5ОВА – <i>n</i> -эйкозан / 5ОВА – <i>n</i> -icosane	117.8 / 20.8	33.9 / >99.5
5ОВА – <i>n</i> -докозан / 5ОВА – <i>n</i> -docosane	118.7 / 21.5	40.2 / >99.5

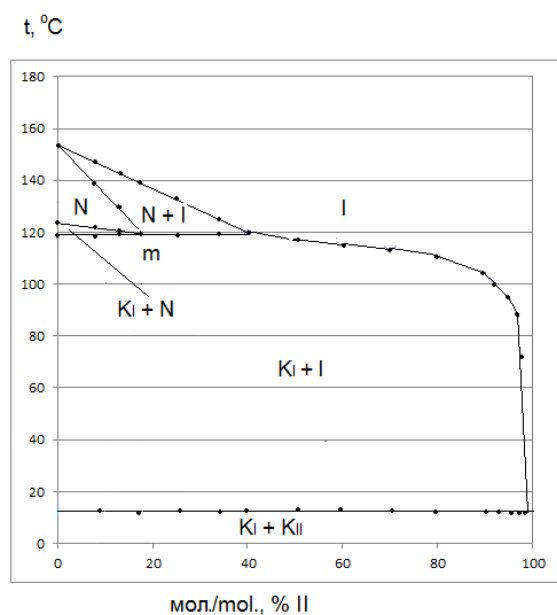


Рис. 1. 5ОВА (I) – *n*-гексадекан (II) /
Fig. 1. 5ОВА (I) – *n*-hexadecane (II)

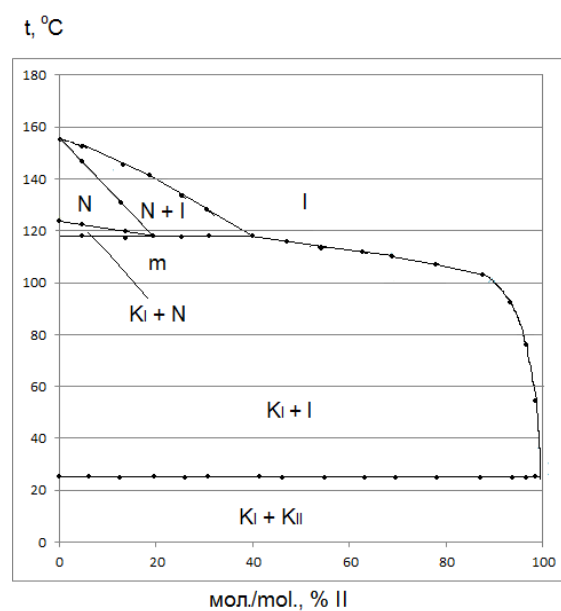


Рис. 2. 5ОВА (I) – *n*-октадекан (II) /
Fig. 2. 5ОВА (I) – *n*-octadecane (II)

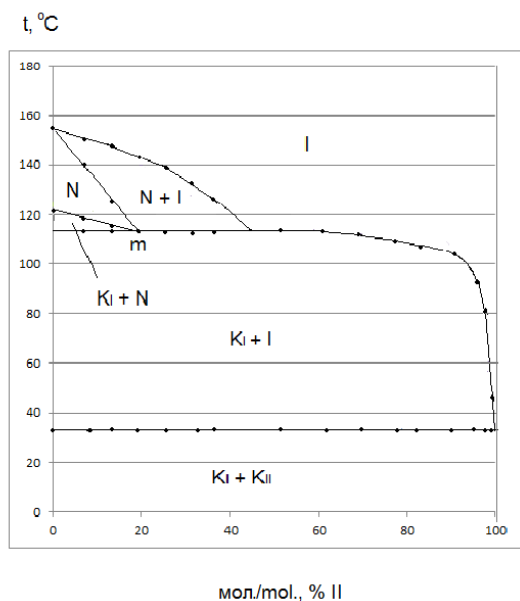


Рис. 3. 5OBA (I) – *n*-эйкозан (II) /
Fig. 3. 5OBA (I) – *n*-icosane (II)

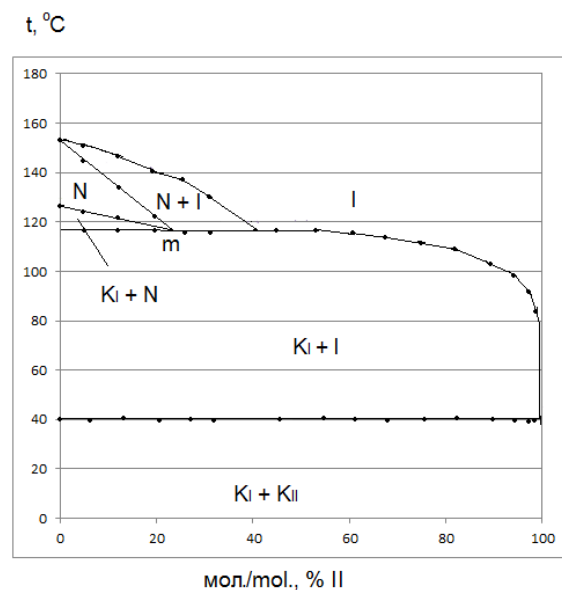


Рис. 4. 5OBA (I) – *n*-докозан (II) /
Fig. 4. 5OBA (I) – *n*-docosane (II)

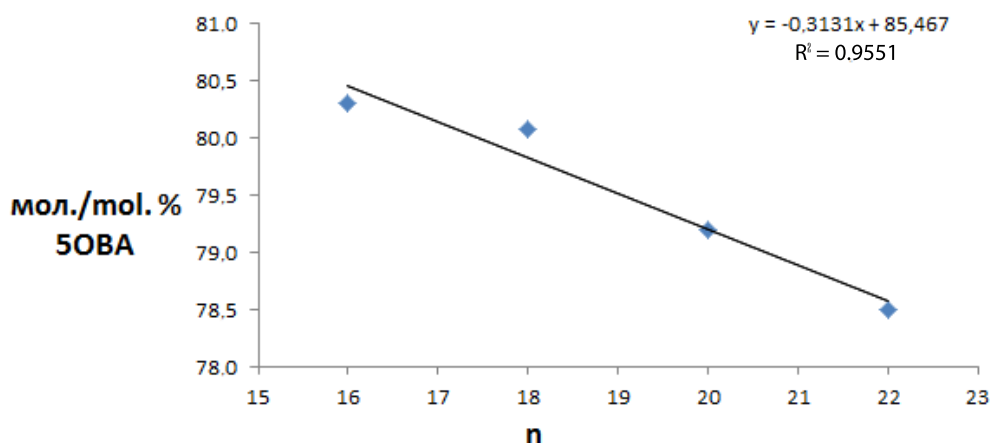


Рис. 5. Зависимость координаты метатектики для систем 5OBA–C_nH_{2n+2} от числа атомов C в алкане. /
Fig. 5. Dependence of the metatectic coordinate for 5OBA–C_nH_{2n+2} systems on the number of atoms C in the alkane.

В точке метатектики была рассчитана избыточная энергия Гиббса 5OBA: $G^E_1 = RT_m \ln(\gamma_1)$, где R – газовая постоянная; T_m – температура метатектики; γ_1 – коэффициент активности ЖК. Значения этой величины уменьшаются от +0.48 до 0.43 кДж/моль с увеличением длины цепи немезогена. Таким образом, в системах 5OBA с *n*-алканами наблюдаются положительные отклонения от идеальности, что позволяет использовать для описания таких систем модель регулярного раствора с параметрами растворимости [5].

Были изучены политермы растворимости 5OBA с растворителями разных классов. На рис. 6 представлены данные по растворимости 5OBA в *n*-гексане, *n*-октане, циклогексане, бензоле, толуоле, пропан-1-оле, этилацетате. Видно, что лучше всего

4-пентилоксибензойная кислота растворяется в этилацетате и спирте, хуже всего – в *n*-алканах, промежуточное положение занимают ароматические соединения. Данные по растворимости ЖК (x_1 – мольная доля) хорошо описываются линейной зависимостью от обратной температуры:

$$-\ln(x_1) = a - b/T$$

Коэффициенты линейной зависимости a и b приведены в табл. 3.

Для корреляции растворимости 5OBA при 298 К в разных растворителях предложены модели на основе параметров растворимости Гильдебранда и Хансена, которые широко применяются для описания систем с положительными отклонениями от идеальности (см., напр., [30–32]):

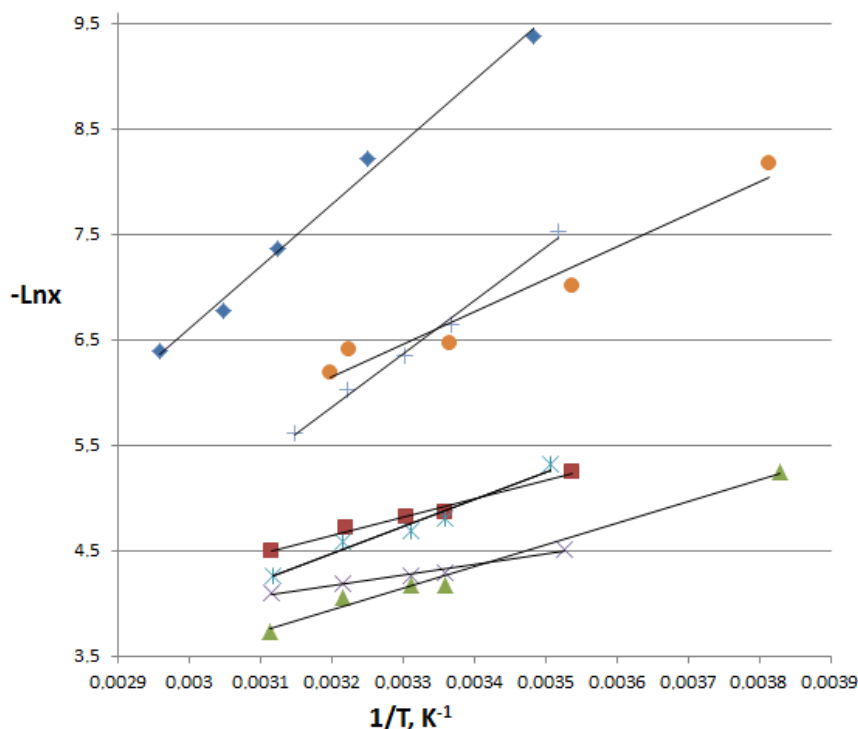


Рис. 6. Политермы растворимости 5OBA: $\blacklozenge$ – *n*-гексан, $\bullet$ – *n*-октан, $+$ – циклогексан, $\blacksquare$ – бензол, $\times$ – толуол, $\times$ – пропан-1-ол, $\blacktriangle$ – этилацетат.

Fig. 6. Solubility polytherms of 5OBA: $\blacklozenge$ – *n*-hexane, $\bullet$ – *n*-octane, $+$ – cyclohexane, $\blacksquare$ – benzene, $\times$ – toluene, $\times$ – propan-1-ol, $\blacktriangle$ – ethyl acetate.

Таблица 3. Параметры политерм 5OBA
Table 3. Parameters for 5OBA polytherm solubilities

№	Растворитель / Solvent	<i>b</i>	<i>a</i>	R ²
1	<i>n</i> -Гексан / Hexane	5861.5	–10.963	0.9933
2	<i>n</i> -Октан / Octane	3067.9	–3.662	0.9512
3	Циклогексан / Cyclohexane	5043.2	–10.268	0.9943
4	Бензол / Benzene	1730.3	–0.894	0.9837
5	Толуол / Toluene	2577.8	–3.781	0.9634
6	Этилацетат / Ethyl acetate	2065.0	–2.673	0.9880
7	Пропан-1-ол / Propan-1-ol	993.4	0.990	0.9784

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{v,298} - RT}{V}} - \text{параметр растворимости Гильдебранда, где } \Delta H_{v,298} - \text{энтальпия испарения, } V - \text{мольный объем компонента.}$$

дебранда, где $\Delta H_{v,298}$ – энтальпия испарения, V – мольный объем компонента.

$\delta_i = [\delta_{id}^2 + \delta_{ip}^2 + \delta_{ih}^2]^{0.5}$ – параметр растворимости Хансена, где δ_{id} – дисперсионная, δ_{ip} – полярная составляющие; δ_{ih} – вклад, учитывающий возможность образования водородных связей.

Параметры растворимости Гильдебранда и Хансена для растворителей взяты из справочника

[31], для 5OBA расчет проведен по схеме групповых составляющих Стефаниса [32]: $\delta_d = 18.46$, $\delta_p = 6.91$, $\delta_h = 5.93$ МПа^{1/2}.

На рис. 7 показана зависимость растворимости 5OBA ($\ln X_1$) при 298 К от параметра растворимости растворителя (δ_2 , МПа^{1/2}). Из рисунка видно, что предполагаемая вершина купола (максимальная растворимость) совпадает с рассчитанным значением параметра растворимости Гильдебранда 5OBA (22.3 МПа^{1/2}). Чем меньше разница в параметрах растворимости компонентов, тем выше растворимость 5OBA.

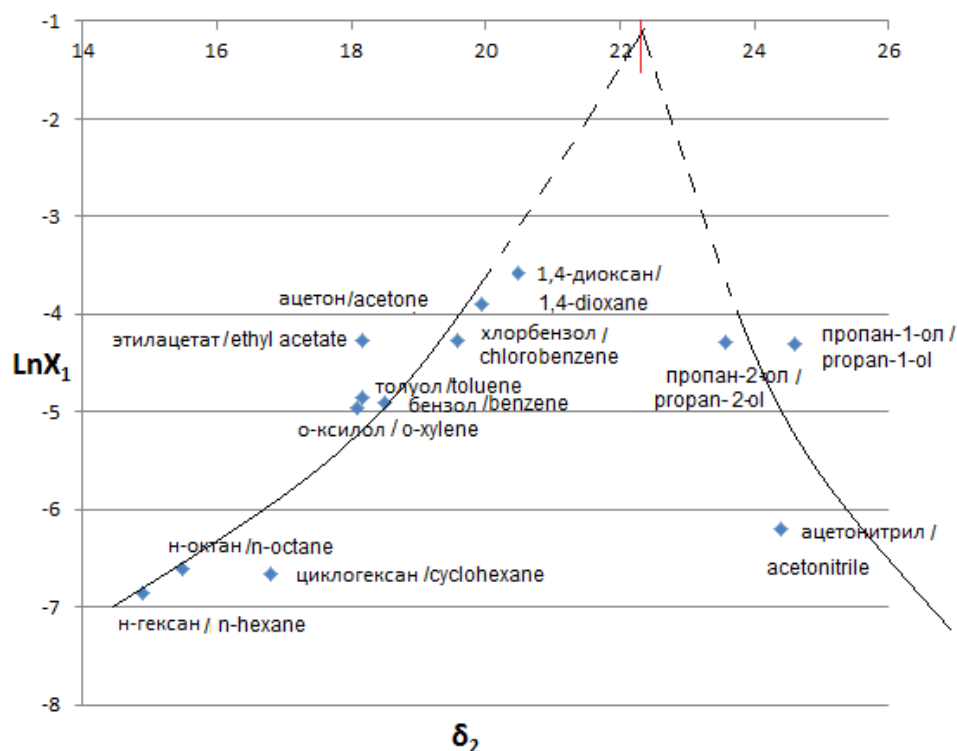


Рис. 7. Зависимость растворимости 5OBA ($\ln$) при 298 К от δ_2 . /
Fig. 7. Solubility plot of 5OBA ($\ln$) from δ_2 at 298 K.

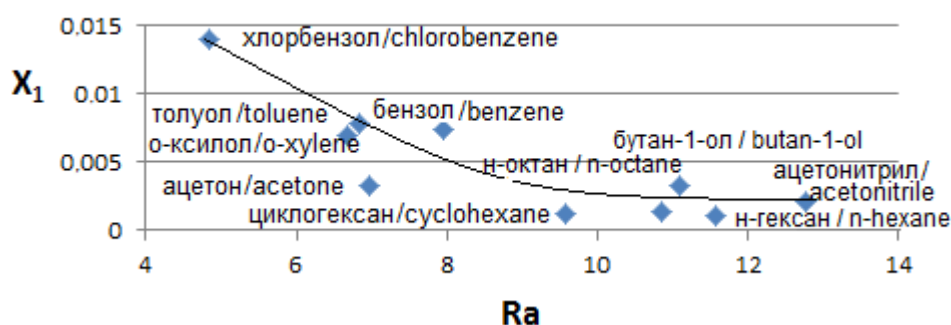


Рис. 8. Зависимость растворимости 5OBA (X_1) при 298 К от R_a . /
Fig. 8. Solubility plot 5OBA (X_1) from R_a at 298 K.

На рис. 8 показана зависимость растворимости 5OBA (мольная доля, X_1) от приведенного радиуса (R_a) при температуре 298 К. Формула для расчета приведенного радиуса [31, 32]:

$$R_a^2 = 4.(\delta_{d(1)} - \delta_{d(2)})^2 + (\delta_{p(1)} - \delta_{p(2)})^2 + (\delta_{h(1)} - \delta_{h(2)})^2,$$

где $\delta_{d(1)}$ и $\delta_{d(2)}$ – параметры дисперсионного взаимодействия; $\delta_{p(1)}$ и $\delta_{p(2)}$ – параметры полярного взаимодействия ЖК и растворителя; $\delta_{h(1)}$ и $\delta_{h(2)}$ – параметры компонентов, учитывающие образование водородной связи при взаимодействии ЖК и растворителя.

При подборе растворителя для очистки индивидуальных ЖК необходимы данные по растворимости

и взаимной смешиваемости компонентов [5]. На графике зависимости растворимости ЖК от приведенного радиуса (рис. 8) видно, что с увеличением разницы в параметрах растворимости уменьшается растворимость, и с уменьшением R_a , соответственно, увеличивается растворимость ЖК, что соответствует общим положениям теории Хансена [31] и позволяет *априори* оценить растворимость ЖК в растворителях разных классов.

Заключение

1) Т-х-диаграммы систем 4-пентилоксибензойной кислоты с *n*-алканами (C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22}) содержат, как минимум, две неинвариантные точки: эвтектику

и метатектику. В исследованных системах эвтектика близка к «вырождению». Координата метатектики линейно зависит от числа атомов углерода в алкане.

2) Показана возможность оценки растворимости мезоморфной 4-пентилоксибензойной кислоты в растворителях разных классов с использованием параметров растворимости Гильдебранда и Хансена. Расчеты на основе параметров растворимости позво-

ляют подобрать растворители для очистки мезогенов методом массовой перекристаллизации. Лучшая растворимость при 298 К 4-пентилоксибензойной кислоты – в хлорбензоле.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

Список литературы:

1. История кафедры физической химии Московского института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова. *Вестник МИТХТ*. 2010;Юбилейный выпуск:32-36.
2. Флид В.Р. Естественно-научный факультет – молодость с вековыми традициями. *Вестник МИТХТ*. 2010;Юбилейный выпуск:44-63.
3. Pestov S. Physical properties of liquid crystals. Landolt-Boernstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. V. VIII/5A. Berlin-Heidelberg: Springer, 2003. 498 p.
4. Томилин М.Г., Пестов С.М. Свойства жидкокристаллических материалов. СПб.: Политехника; 2005. 296 с.
5. Молочко В.А., Пестов С.М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М.: МИТХТ; 2003. 242 с.
6. Mo J., Milleret G., Nagaraj M. Liquid crystal nanoparticles for commercial drug delivery. *Liquid Crystals Rev.* 2017;5(2):69-85. <https://doi.org/10.1080/21680396.2017.1361874>
7. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu. Liquid crystalline polymers: Development trends and photocontrollable materials. *Russ. Chem. Rev.* 2017;86(11):1024-1072. <https://doi.org/10.1070/RCR4747>
8. Mušević I. Liquid-crystal micro-photonics. *Liquid Crystals Rev.* 2016;4(1):1-34. <https://doi.org/10.1080/21680396.2016.1157768>
9. Pestov S.M., Tomilin M.G. Increasing the viewing angles in displays based on liquid crystals. Review. *J. Optic. Technol.* 2012;79(9):576-587. <https://doi.org/10.1364/JOT.79.000576>
10. Cham Q. Li. (Ed.) Nanoscience with liquid crystals. From self-organized nanostructures to applications. N.Y.: Springer; 2014. 420 p.
11. Беляев В.В., Чилая Г.С. Жидкие кристаллы в начале XXI века. М.: ИИУ МГОУ; 2017. 142 с. ISBN 978-5-7017-2785-2
12. Беляев В.В. Жидкокристаллические дисплеи. Технологии настоящего и будущего. Часть 2. Новые технологии и области применения ЖК-дисплеев. *Электроника: Наука, технология, бизнес*. 2015;(10):124-131.
13. Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Thermal and dielectric investigations on supramolecular hydrogen bonded liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2012;569(1):72-91. <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.703035>
14. Petrov M., Katranchev B., Rafailov P.M. The unique physical properties of the hydrogen bonded in dimers liquid crystals. *IOP Conf. Series: Journal of Physics*. 2017;780:012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/780/1/012012>
15. Subhasri P., Vasanthi T., Vijayakumar V.N. Investigation on induced non-tilted smectic A* and

References:

1. History of the Physical Chemistry Department of the Moscow Institute of M.V. Lomonosov Fine Chemical Technologies. *Vestnik MITHT*. 2010;Special Issue:32-36 (in Russ).
2. Flid V.R. Natural Science Faculty is an youth with century traditions. *Vestnik MITHT*. 2010;Special Issue:44-63 (in Russ).
3. Pestov S. Physical properties of liquid crystals. Landolt-Boernstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. V. VIII/5A. Berlin-Heidelberg: Springer; 2003. 498 p.
4. Tomilin M.G., Pestov S.M. *Svoistva zhidkokristallicheskih materialov* (Properties of liquid crystalline materials). St. Petersburg: Polytechnika; 2005. 296 p. (in Russ.).
5. Molochko V.A., Pestov S.M. *Fazovye ravnovesiya i termodinamika sistem s zhidkimi kristallami* (Phase equilibrium and thermodynamics in systems with liquid crystals). Moscow: MITHT; 2003. 242 p. (in Russ.).
6. Mo J., Milleret G., Nagaraj M. Liquid crystal nanoparticles for commercial drug delivery. *Liquid Crystals Rev.* 2017;5(2):69-85. <https://doi.org/10.1080/21680396.2017.1361874>
7. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu. Liquid crystalline polymers: Development trends and photocontrollable materials. *Russ. Chem. Rev.* 2017;86(11):1024-1072. <https://doi.org/10.1070/RCR4747>
8. Mušević I. Liquid-crystal micro-photonics. *Liquid Crystals Rev.* 2016;4(1):1-34. <https://doi.org/10.1080/21680396.2016.1157768>
9. Pestov S.M., Tomilin M.G. Increasing the viewing angles in displays based on liquid crystals. Review. *J. Optic. Technol.* 2012;79(9):576-587. <https://doi.org/10.1364/JOT.79.000576>
10. Cham Q. Li. (Ed.) Nanoscience with liquid crystals. From self-organized nanostructures to applications. N.Y.: Springer; 2014. 420 p.
11. Belyaev V.V., Chilaya G.S. Liquid crystals in the beginning of the 21st century. Moscow: IIU MGOU; 2017. 142 p. ISBN 978-5-7017-2785-2 (in Russ.).
12. Belyaev V.V. LCD. The technology of nowadays and future. Chapter 2. New technologies in application of LCD. *Elektronika: Nauka, tekhnologiya, biznes = Electronics: Science, Technology, Business*. 2015;10:124-131 (in Russ.).
13. Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Thermal and dielectric investigations on supramolecular hydrogen bonded liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2012;569(1):72-91. <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.703035>
14. Petrov M., Katranchev B., Rafailov P.M. The unique physical properties of the hydrogen bonded in

thermochromic effect in tilted smectic C* phase of linear double hydrogen bonded ferroelectric liquid crystals. *J. Korean Phys. Soc.* 2019;74(4):368-373. <https://doi.org/10.3938/jkps.74.368>

16. Amabilino D.B., Smith D.K., Steed J. W. Supramolecular materials. *Chem. Soc. Rev.* 2017; 46(9):2404-2420. <https://doi.org/10.1039/C7CS00163K>

17. Chandrasekar G., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Calorimetric investigations of hydrogen-bonded liquid crystal binary mixtures. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;134(3):1799-1822. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7688-7>

18. Surekha M., Ashok Kumar A.V.N., Chalapathy P.V., Muniprasad M., Potukuchi D.M. Synthesis and phase transition characterization by polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry in hydrogen bonded chiral liquid crystal series: M*SA:nOBAs. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018;668(1):1-28. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1555350>

19. Rajanandkumar R., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Characterization of hydrogen bonded liquid crystals formed by suberic acid and alkyl benzoic acids. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2013;587(1):60-79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2013.821383>

20. Subhapiya P., Sadasivam K., Madhu Mohan M.L.N., Vijayanand P.S. Experimental and theoretical investigation of p-n alkoxybenzoic acid based liquid crystals – A DFT approach. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;123:511-523. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.074>

21. Hart E., Lee G., Qian E., Jodray M., Barrera M., Fischer R., Che M., Liu Y., Zha O., Woods D., Acree W.E. Jr., Abraham M.H. Determination of Abraham model solute descriptors for 4-*tert*-butylbenzoic acid from experimental solubility data in organic monosolvents. *Phys. & Chem. Liquids*. 2018;57(4):445-452. <https://doi.org/10.1080/00319104.2018.1482552>

22. Reyes C.G., Baller J., Araki T., Lagerwall J.P.F. Isotropic–isotropic phase separation and spinodal decomposition in liquid crystal–solvent mixtures. *Soft Matter*. 2019;15:6044-6054. <https://doi.org/10.1039/c9sm00921c>

23. Беляев В.В., Гребенкин М.Ф., Лисецкий Л.Н. Влияние процессов димеризации на свойства смесей алкилбензойных и алкилциклогексанкарбоновых кислот. *Журн. физ. химии*. 1988;62:3087-3088.

24. Nosikova L.A., Kochetov A.N., Kudryashova Z.A., Melnikov A.B., Churakov A.V., Kuzmina L.G. Molecular and crystal structure of the cocrystal of *p*-*n*-heptyloxybenzoic acid – *p*-*n*-hexyloxybenzoic acid, obtained in the system of mesomorphic acids. *Crystallography Rep.* 2018;63(6):909-915. <https://doi.org/10.1134/S1063774518060238>

25. Bhagavath P., Mahabaleshwara S. Mesomorphism in binary mixtures of 4-((hexylimino)methyl) benzoic acid and 4-alkyloxybenzoic acids. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017;129(1):339-345. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6105-y>

26. Ilyin S., Konstantinov I. Rheological evidence for the existence of subphases in the liquid crystalline 4-*n*-alkoxybenzoic acids. *Liquid Crystals*. 2015;43(3):369-380. <https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1116627>

27. Ermakov S.F., Myshkin N.K. *Liquid-crystal nanomaterials. Tribology and applications*. N.Y.: Springer; 2018. 267 p.

28. Armarego W.L.E., Chai C.L.L. *Purification of laboratory chemicals*. 5th ed. Amsterdam: Butterworth Heinemann; 2003. 609 p.

dimers liquid crystals. *IOP Conf. Series: Journal of Physics*. 2017;780:012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/780/1/012012>

15. Subhasri P., Vasanthi T., Vijayakumar V.N. Investigation on induced non-tilted smectic A* and thermochromic effect in tilted smectic C* phase of linear double hydrogen bonded ferroelectric liquid crystals. *J. Korean Phys. Soc.* 2019;74(4):368-373. <https://doi.org/10.3938/jkps.74.368>

16. Amabilino D.B., Smith D.K., Steed J. W. Supramolecular materials. *Chem. Soc. Rev.* 2017; 46(9):2404-2420. <https://doi.org/10.1039/C7CS00163K>

17. Chandrasekar G., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Calorimetric investigations of hydrogen-bonded liquid crystal binary mixtures. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;134(3):1799-1822. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7688-7>

18. Surekha M., Ashok Kumar A.V.N., Chalapathy P.V., Muniprasad M., Potukuchi D.M. Synthesis and phase transition characterization by polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry in hydrogen bonded chiral liquid crystal series: M*SA:nOBAs. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018;668(1):1-28. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1555350>

19. Rajanandkumar R., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Characterization of hydrogen bonded liquid crystals formed by suberic acid and alkyl benzoic acids. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2013;587(1):60-79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2013.821383>

20. Subhapiya P., Sadasivam K., Madhu Mohan M.L.N., Vijayanand P.S. Experimental and theoretical investigation of p-n alkoxybenzoic acid based liquid crystals – A DFT approach. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;123:511-523. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.074>

21. Hart E., Lee G., Qian E., Jodray M., Barrera M., Fischer R., Che M., Liu Y., Zha O., Woods D., Acree W.E. Jr., Abraham M.H. Determination of Abraham model solute descriptors for 4-*tert*-butylbenzoic acid from experimental solubility data in organic monosolvents. *Phys. & Chem. Liquids*. 2018;57(4):445-452. <https://doi.org/10.1080/00319104.2018.1482552>

22. Reyes C.G., Baller J., Araki T., Lagerwall J.P.F. Isotropic–isotropic phase separation and spinodal decomposition in liquid crystal–solvent mixtures. *Soft Matter*. 2019;15:6044-6054. <https://doi.org/10.1039/c9sm00921c>

23. Belyaev V.V., Grebenkin M.F., Lisetskii L.N. Influence of dimerization processes on the properties of mixtures alkylbenzene and alkylcyclohexane acids. *J. Phys. Chem.* 1988;62:3087-3088.

24. Nosikova L.A., Kochetov A.N., Kudryashova Z.A., Melnikov A.B., Churakov A.V., Kuzmina L.G. Molecular and crystal structure of the cocrystal of *p*-*n*-heptyloxybenzoic acid – *p*-*n*-hexyloxybenzoic acid, obtained in the system of mesomorphic acids. *Crystallography Rep.* 2018;63(6):909-915. <https://doi.org/10.1134/S1063774518060238>

25. Bhagavath P., Mahabaleshwara S. Mesomorphism in binary mixtures of 4-((hexylimino)methyl) benzoic acid and 4-alkyloxybenzoic acids. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017;129(1):339-345. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6105-y>

26. Ilyin S., Konstantinov I. Rheological evidence for the existence of subphases in the liquid crystalline 4-*n*-alkoxybenzoic acids. *Liquid Crystals*. 2015;43(3):369-380. <https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1116627>

27. Ermakov S.F., Myshkin N.K. *Liquid-crystal nanomaterials. Tribology and applications*. N.Y.: Springer; 2018. 267 p.

29. Acree W.E. Jr., Chickos J.S. Phase change enthalpies and entropies of liquid crystals. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006;35(3):1051-1330. <https://doi.org/10.1063/1.1901689>

30. Lei Z., Chen B., Li C., Liu H. Predictive molecular thermodynamic models for liquid solvents, solid salts, polymers, and ionic liquids. *Chem. Rev.* 2008;108(4):1419-1455. <https://doi.org/10.1021/cr068441+>

31. Hansen C.M. (Ed.) *Hansen Solubility Parameters. A User's handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2007. 544 p.

32. Stefanis E., Panayiotou C. Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method. *Int. J. Thermophys.* 2008;29:568-585. <https://doi.org/10.1007/s10765-008-0415-z>

28. Armarego W.L.E., Chai C.L.L. *Purification of laboratory chemicals*. 5th ed. Amsterdam: Butterworth Heinemann, 2003. 609 p.

29. Acree W.E. Jr., Chickos J.S. Phase change enthalpies and entropies of liquid crystals. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006;35(3):1051-1330. <https://doi.org/10.1063/1.1901689>

30. Lei Z., Chen B., Li C., Liu H. Predictive molecular thermodynamic models for liquid solvents, solid salts, polymers, and ionic liquids. *Chem. Rev.* 2008;108(4):1419-1455. <https://doi.org/10.1021/cr068441+>

31. Hansen C.M. (Ed.) *Hansen Solubility Parameters. A User's handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2007. 544 p.

32. Stefanis E., Panayiotou C. Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method. *Int. J. Thermophys.* 2008;29:568-585. <https://doi.org/10.1007/s10765-008-0415-z>

Об авторах:

Серегин Владимир Олегович, аспирант кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: v.seregin@chemmsu.ru.

Пестов Сергей Михайлович, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: pestovsm@yandex.ru. Scopus Author ID: 6507847129; ResearcherID: G-9361-2017

Зубаиров Рустам Маратович, студент Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: super.6566@yandex.ru.

About the authors:

Vladimir O. Seregin, Postgraduate Student, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: v.seregin@chemmsu.ru.

Sergei M. Pestov, Dr of Sci. (Chemistry), Professor of the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: pestovsm@yandex.ru. Scopus Author ID: 6507847129; ResearcherID: G-9361-2017

Rustam M. Zubairov, Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: super.6566@yandex.ru.

Поступила: 17.10.2019; Получена после доработки: 12.11.2019; Принята к опубликованию: 19.11.2019.
Submitted: October 17, 2019; Reviewed: November 12, 2019; Accepted: November 19, 2019.

Окисление монооксида углерода кислородом в водно-ацетонитрильных растворах бромидных комплексов палладия(II) в присутствии фталоцианинатов Co(II), Fe(II) и Mn(III)

И.В. Ошанина[@], С.И. Голобородько, Е.А. Робинава, И.Н. Руснак,
С.А. Никифоров, С.А. Прохоров, О.Н. Тёмкин, О.Л. Каля

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: oshanina@mirea.ru

Цели. Сравнение результатов изучения процесса окислительного дикарбонилирования ацетилена до малеинового ангидрида (МА) с закономерностями побочной реакции окисления CO кислородом в системе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--H}_2\text{O}$ –ацетонитрил в присутствии нерастворимых (Co) и растворимых (Co, Fe и Mn) фталоцианинатов (PcM).

Методы. Использованы кинетический метод для изучения реакции окисления CO до CO_2 и УФ- и ИК-спектроскопия для контроля за концентрациями исходных и промежуточных соединений.

Результаты. Изучена кинетика образования CO_2 . Установлены ряды активности PcM в реакции окисления CO и получения МА и показана удовлетворительная корреляция характера зависимостей скоростей R_{CO_2} и $R_{\text{МА}}$ от [PcM] и от природы металла в обоих процессах. По результатам измерения концентраций промежуточных карбонильных комплексов Pd(II) и Pd(I) и концентраций CO_2 в ходе процесса методом ИК-спектроскопии предложены гипотезы о механизме образования CO_2 , а также установлено влияние [PcM] на концентрацию $[\text{Pd}^{\text{II}}](\text{CO})$ в стационарных условиях в ходе каталитического процесса окисления CO.

Заключение. По результатам изучения модельной реакции окисления CO и закономерностей окислительного дикарбонилирования ацетилена предложены рекомендации по условиям эффективного процесса получения дважды ^{13}C -меченного малеинового ангидрида (из ^{13}CO).

Ключевые слова: металлокомплексный катализ, карбонильные комплексы палладия, малеиновый ангидрид, монооксид углерода, диоксид углерода, фталоцианинаты переходных металлов.

Для цитирования: Ошанина И.В., Голобородько С.И., Робинава Е.А., Руснак И.Н., Никифоров С.А., Прохоров С.А., Тёмкин О.Н., Каля О.Л. Окисление монооксида углерода кислородом в водно-ацетонитрильных растворах бромидных комплексов палладия(II) в присутствии фталоцианинатов Co(II), Fe(II) и Mn(III). *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):76-94. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-76-94>

Carbon monoxide oxidation by oxygen in water–acetonitrile solutions of palladium(II) bromide complexes in the presence of Co(II), Fe(II) and Mn(III) phthalocyaninates

Irina V. Oshanina[@], Sofya I. Goloborod'ko, Ekaterina A. Robinova, Ilya N. Rusnak, Sergey A. Nikiforov, Sergey A. Prokhorov, Oleg N. Temkin, Oleg L. Kaliya

MIREA – Russian Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: oshanina@mirea.ru

Objectives. The objective of this paper was to compare acetylene oxidative dicarbonylation that leads to maleic anhydride with a side reaction of CO oxidation by oxygen in a $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--H}_2\text{O--CH}_3\text{CN}$ system and in the presence of insoluble (Co) and soluble (Co, Fe, and Mn) phthalocyaninates (PcM).

Methods. To study the oxidation of CO to CO_2 , a kinetics method was used; UV and IR spectroscopy was used to determine the concentrations of initial and intermediate compounds.

Results. The kinetics of CO to CO_2 oxidation were investigated and the reactivity series of PcM in CO oxidation and maleic anhydride synthesis was characterized. A satisfactory correlation was observed between reaction rates and PcM concentration, as well as the nature of metal, in both processes. The IR measurements of concentrations of Pd(II) and Pd(I) intermediate carbonyl complexes, and CO_2 concentrations, have made it possible to hypothesize the mechanism of CO_2 generation. The effect of PcM concentration on the concentrations of Pd(II)(CO) in CO oxidation has been shown.

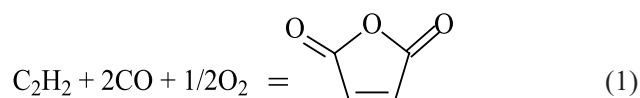
Conclusions. Based on the data regarding CO oxidation and acetylene oxidative dicarbonylation, certain conditions have been proposed to effectively produce double-labeled maleic anhydride with ^{13}C (from ^{13}CO).

Keywords: metal complex catalysis, palladium carbonyl complexes, maleic anhydride, carbon monoxide, carbon dioxide, transition metal phthalocyaninates.

For citation: Oshanina I.V., Goloborod'ko S.I., Robinova E.A., Rusnak I.N., Nikiforov S.A., Prokhorov S.A., Temkin O.N., Kaliya O.L. Carbon monoxide oxidation by oxygen in water–acetonitrile solutions of palladium(II) bromide complexes in the presence of Co(II), Fe(II) and Mn(III) phthalocyaninates. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):76-94 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-76-94>

Введение

Процессы окислительного карбонилирования, включая окислительное карбонилирование алкинов, давно известны в металлокомплексном катализе и описаны в ряде обзоров [1–7] и монографий [8–10]. Одной из практически важных реакций окислительного карбонилирования ацетилена (и алкинов) является реакция окислительного дикарбонилирования с образованием малеинового ангидрида (МА):



Эта реакция может использоваться для синтеза МА, меченного ^{13}C , для медицинской диагностики [11]. Реакция эффективно протекает в каталитичес-

кой системе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--}$ ацетонитрил (АН) – H_2O . Для снижения парциального давления кислорода используют второй катализатор для активации O_2 – фталоцианинаты металлов (PcM) [12]. Было показано, что в присутствии нерастворимого PcCo и растворимого $(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{SO}_2\text{N})_4\text{PcFe}$ (Pc^*Fe) в системе ацетонитрил – H_2O парциальное давление O_2 можно снизить до 0.05 бар.

Упрощенная схема механизма реакции (схема 1) отображает основные этапы процесса дикарбонилирования ацетилена, протекающего с участием, например, комплекса $\text{PdBr}_3(\text{AN})^-$.

Окисление гидридных интермедиатов типа II (в схеме 1) кислородом [13–21] или оксигенильными комплексами $\text{PcM}(\text{O}_2)$ [12] приводит к регенерации Pd(II). Образование H_2O_2 при окислении CO зафиксировано в работах [22, 23].

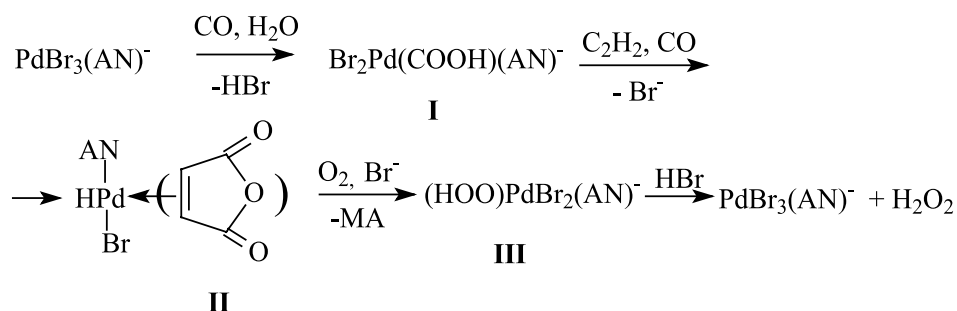
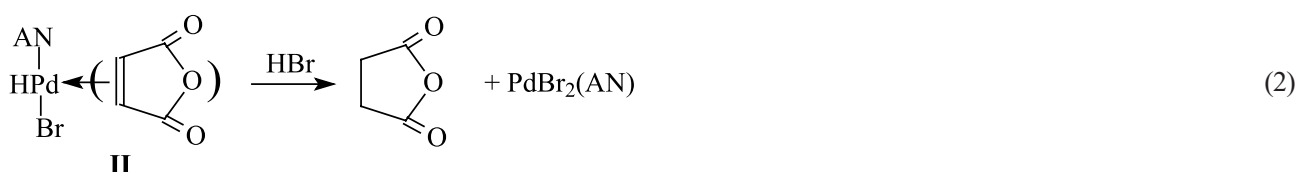


Схема 1

Побочными реакциями являются синтез янтарного ангидрида (ЯА) по реакции (2) [24]:



и реакция окисления CO до CO₂ кислородом через интермедиат I:



В зависимости от состава раствора вместо гидридных комплексов могут образовываться комплексы Pd(0), которые также окисляются O₂ или кислородными комплексами PсМ [14–16]. Для оптимизации синтеза малеинового ангидрида в каталитической системе PdBr₂ – LiBr – PсМ – AN – H₂O важно установить закономерности более простого процесса – побочной реакции окисления CO, включающей стадии, участвующие и в синтезе МА, а именно, образования интермедиата I и окисления гидридных комплексов палладия. Для изучения закономерностей реакции окисления CO использовали кинетический метод, ИК- и УФ-спектроскопию.

Кинетика гомогенного окисления CO исследовалась неоднократно в водных растворах комплексов Pd(II) с разными окислителями: CuCl₂ [25–28], CuCl₂ + O₂ [29], Fe(III) [29–31], Fe(III) + O₂ [32], гетерополикислоты [29, 33], *n*-бензохиноны [35–37], кислород (в некоторых водно-органических растворителях) [23, 24]. В каталитической системе PdBr₂–LiBr–PсМ–AN–H₂O синтеза МА кинетика окисления CO не изучалась.

Экспериментальная часть

Методики проведения экспериментов

В работе использовали PdBr₂ квалификации «ч» (ТУ-6-09-05-905-83), ацетонитрил квалификации «for HPLC», 99.9% (Macron GAS-75-05-8, Польша), тетрагидрофуран (99.95%). Тетрагидрофуран перед использованием выдерживали над NaOH, и пере-

гоняли над Na. Товарный фталоцианин кобальта был дополнительно очищен переосаждением из серной кислоты. В работе использовали растворимые тетра-дибутилсульфамойлзамещенные фталоцианины кобальта [(SO₂N(C₄H₉))₄CoPc] и железа [(C₄H₉)₂SO₂N)₄PcFe] (далее в тексте Pс*Co и Pс*Fe, соответственно) и фталоцианин ацетата марганца PсMnOAc.

Закономерности процесса окисления CO изучали в проточном по газу реакторе полного смешения при 40 °С. Для перемешивания раствора использовали магнитную мешалку. Скорость входящего газа измеряли реометром. Скорость выходящего газа измеряли либо при помощи сосуда Мариотта, либо вводя в реакционную газовую смесь инертный газ (азот или гелий). Значения скоростей окисления CO (*R*_{CO₂}) определяли на стационарных участках кривых накопления CO₂.

На первом этапе работы все компоненты каталитической системы загружали в реактор перед проведением опытов (методика А). Затем порядок загрузки реагентов в реактор был изменен. Необходимость изменения методики обусловлена низкой скоростью процесса окисления CO. Для повышения содержания CO₂ в выходящем газовом потоке ([CO₂] ≈ 2–9% об.) исходную газовую смесь пропускали через реактор с небольшой скоростью (3–6 мл/мин при объеме контактного раствора 5 мл). Работа с малыми скоростями газового потока не позволяет быстро продуть реактор газовой смесью после загрузки реагентов. Поэтому была раз-

работана методика, в соответствии с которой в реактор сначала загружали навеску PcM , затем реактор продували газовой смесью, добавляли при помощи шприца 2.5 мл растворителя, включали перемешивание. Контактные растворы, содержащие $PdBr_2$, $LiBr$ и AN (THF) готовили отдельно. Опыт начинали с момента введения в реактор 2.5 мл контактного раствора. Загрузки растворителя и контактного раствора контролировали взвешиванием растворов в шприце (методика Б). Изучение поведения карбонильных комплексов в процессе окисления CO проводили в закрытом реакторе, загружая реагенты по методике Б. Отношение концентраций $LiBr$ и $PdBr_2$ обозначено α . Состав газовой смеси и степень чистоты индивидуальных газов определяли методом газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) на приборе ЛХМ-8МД. Разделение смеси газов происходило на двух последовательно соединенных насадочных колонках, длиной 3 м. Первая колонка заполнена активированным углем АГ-3 (температура разделения 128 °С), вторая колонка – молекулярными ситами 13Х (температура разделения 25 °С). Условия анализа: температура детектора (катарометра) 160 °С, ток детектора – 70 мА, газ-носитель – аргон (1.5 л/ч). Концентрацию воды в контактном растворе определяли методом ГАХ на хроматографе ЛХМ-8МД. Условия анализа: насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм заполнена сорбентом Полисорб-1, температура разделения 170 °С, температура испарителя 200 °С, температура детектора (катарометра) 180 °С, ток детектора – 120 мА; газ-носитель – гелий (1.2 л/ч). Содержание МА и ЯА в контактном растворе определяли методом ГЖХ по методике, описанной ранее [12, 24].

Изучение контактных растворов методом ИК-спектроскопии проводили на спектрофотометре Specord M-82. Для проведения анализа часть контактного раствора при помощи шприца отбирали из реактора и загружали в неразборные кюветы толщиной 0.25 мм с окошками из $NaCl$. Спектры в УФ и видимой области регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 в кварцевых кюветах толщиной 1, 0.1 и 0.01 мм.

Результаты и их обсуждение

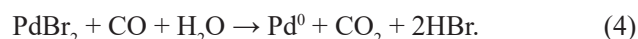
Закономерности процесса окисления CO кислородом

Ранее было показано, что скорость реакции окисления CO в каталитической системе $PdBr_2-LiBr-AN-H_2O$ намного ниже, чем в системах $PdBr_2-LiBr$ -тетрагидрофуран (THF) или $PdBr_2-LiBr$ -1,4-диоксан [22]. В связи с этим для отработки методик проведения опытов и анализа малых концентраций CO_2 , а также для выбора условий, в которых реакция протекает с заметной скоростью, предварительные опыты проводили в THF и в смеси THF и AN в проточном реакторе.

Результаты опытов в проточном реакторе при изменении концентраций $LiBr$, воды и температуры приведены в табл. 1.

Предварительные опыты показали, что скорость реакции окисления CO в каталитической системе увеличивается при увеличении концентрации воды (табл. 1, оп. 1–3). Частичная замена THF ацетонитрилом приводит к уменьшению скорости образования CO_2 (оп. 4, 5). В отсутствие THF в растворе $PdBr_2-LiBr-AN$ не удалось зафиксировать образования CO_2 (оп. 6). Нужно отметить, что опыты 6 и 7 проводили в два этапа: в первый час газовую смесь пропускали через раствор $PdBr_2-LiBr-AN$, а затем в реактор добавляли $PcCo_{тв}$ и продолжали опыт в течение 1–1.5 ч. Добавка $PcCo_{тв}$ в контактный раствор опыта № 6 также не привела к образованию продукта. Небольшое количество CO_2 в контактном растворе $PdBr_2-LiBr-AN$ удалось зафиксировать в опыте 7, который проводили при температуре 40 °С, с меньшей концентрацией $LiBr$ (0.025 М) и в закрытом реакторе.

До момента появления CO_2 наблюдалось изменение цвета контактного раствора – оранжевый раствор после контакта с CO посветлел и приобрел зеленоватый оттенок. Появление зеленого оттенка косвенно свидетельствует об образовании восстановленных форм палладия. К 60-й минуте опыта образовалось 0.067 ммоль CO_2 , что составляет ~ 25% от количества $PdBr_2$. Таким образом, в опыте 7 в отсутствие $PcCo_{тв}$ образование CO_2 идет за счет восстановления части $PdBr_2$, вероятно по реакции (4):



Введение $PcCo_{тв}$ на 60-й минуте опыта привело к увеличению скорости образования диоксида углерода (рис. 1). При этом начальная скорость реакции образования CO_2 в присутствии $PcCo_{тв}$ составила 0.17 М/ч. Снижение скорости образования CO_2 в конце опыта обусловлено либо снижением концентрации реагентов, либо увеличением концентрации продукта в закрытом реакторе.

Следующую серию опытов проводили в проточном по газу реакторе при температуре 40 °С и соотношении $\alpha = [LiBr]/[PdBr_2] = 0.5$. Все компоненты каталитической системы ($PdBr_2$, $LiBr$, AN , $PcCo_{тв}$ и воду) загружали в реактор перед проведением опыта. Незамещенный $PcCo_{тв}$ практически не растворяется в контактном растворе. Поэтому процесс протекает в трехфазной каталитической системе.

Специальными экспериментами с варьированием объема контактного раствора и количества $PcCo_{тв}$ были подобраны условия, обеспечивающие протекание реакции в кинетической области.

На первом этапе закономерности процесса исследовали при $[PdBr_2] = 0.05$ М, $[LiBr] = 0.025$ М ($\alpha = 0.5$). При меньшем значении α каталити-

Таблица 1. Результаты предварительных опытов*
Table 1. Results of preliminary experiments*

№ оп. / Exp.	Концентрация, М / Concentration, M		Температура, °С / Temperature, °C	Растворители / Solvent	Состав исх. газа, % об. / Initial gas composition, vol %		R_{CO_2} , М/ч / R_{CO_2} , M/h
	LiBr	H ₂ O			CO	O ₂	
1	0.050	0.5–0.8	30	THF	34.3	53.3	0.170
2	0.050	0.6	30	THF	55.3	38.1	0.100
3	0.050	0.3	30	THF	46.3	51.6	0.010
4	0.050	0.6	30	THF + AN	35.7	60.5	0.038
5	0.050	0.9	30	THF + AN	46.5	51.8	0.034
6**	0.050	0.9	30	AN	44.4	52.8	0
7**	0.025	0.9	40	AN	42.0	56.4	0.170

* Условия: $[PdBr_2] = 0.05$ М; опыт 7 проводили в закрытом реакторе, длительность опытов 2 ч, объем контактного раствора 5 мл.

** Опыты с введением в контактный раствор $PcCo_{TB}$.

* Conditions: $[PdBr_2] = 0.05$ M; Experiment 7 was performed in a closed reactor and the duration of the experiments was 2 hours with a contact solution volume of 5 mL.

** Experiments with addition of $PcCo_{solid}$ into the contact solution.

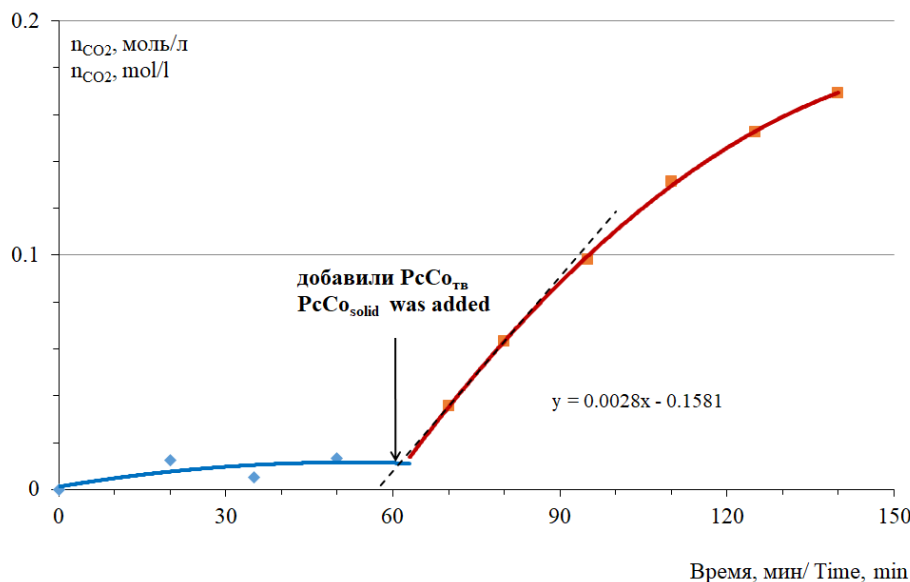


Рис. 1. Образование CO_2 в ходе опыта 7. Условия: $[PdBr_2] = 0.05$ М, $[LiBr] = 0.025$ М, $[PcCo_{TB}] = 0.025$ М, закрытый реактор.

Fig. 1. CO_2 production in Experiment 7. Conditions: $[PdBr_2] = 0.05$ M, $[LiBr] = 0.025$ M, $[PcCo_{solid}] = 0.025$ M, and closed reactor.

ческая система становится нестабильной. Установлено, что скорость реакции проходит через слабый максимум по концентрации СО в газе (при содержании $O_2 \sim 50\%$ об.) и практически не зависит от $[O_2]$ в интервале 20–70% (при содержании СО 30% об.). Независимость R_{CO_2} от $[O_2]$ может быть связана с полным покрытием кислородом поверхности $PcCo_{TB}$ кислородом в этом интервале концентраций, а также с участием комплексов $PcCo(O_2)$ в быстрой стадии окисления гидридных комплексов палладия за лимитирующей стадией

процесса. Скорость реакции линейно зависит от концентрации воды в интервале 0–1.6 М (рис. 2).

Исследования влияния количества PcM на скорость реакции окисления СО проводили при меньшей концентрации компонентов: $[PdBr_2] = 0.025$ М, $[LiBr] = 0.0125$ М (методика Б) (рис. 3). Концентрация воды в контактном растворе 0.5–0.7 М. Как следует из рис. 3, только в случае $PcCo_{TB}$ величина R_{CO_2} линейно зависит от количества (концентрации) PcM . Зависимости R_{CO_2} для растворимых PcM имеют вид кривых «насыщения».

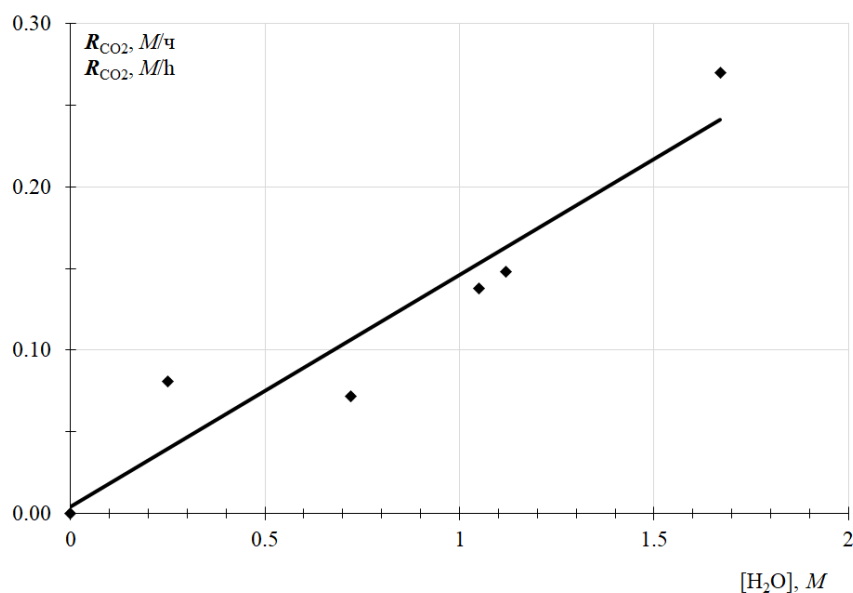


Рис. 2. Зависимость R_{CO_2} от концентрации H_2O .
Условия: $[PdBr_2] = 0.05$ M, $[LiBr] = 0.025$ M. Методика А.
Fig. 2. Dependence of R_{CO_2} on H_2O concentration.
Conditions: $[PdBr_2] = 0.05$ M, $[LiBr] = 0.025$ M. Method A.

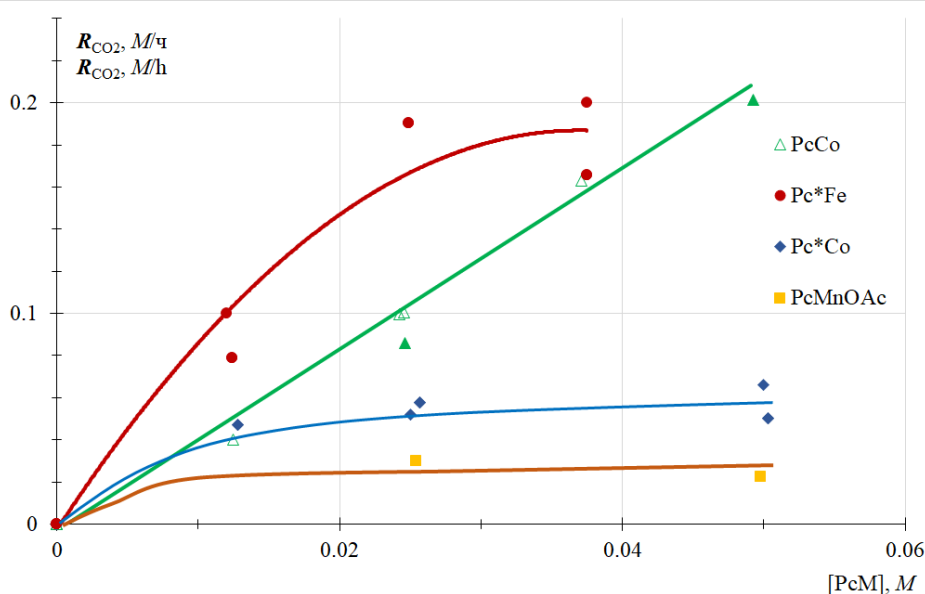


Рис. 3. Зависимость R_{CO_2} от количества $PcCo_{\text{тв}}$ и концентраций Pc^*Co и Pc^*Fe .
Условия: $[PdBr_2] = 0.025$ M, $[LiBr] = 0.0125$ M, $[H_2O] = 0.5-0.7$ M, $V_{\text{конт. р-ра}} = 5$ мл (все закрашенные точки),
 $V_{\text{конт. р-ра}} = 10$ мл (все незакрашенные точки).

Fig. 3. Dependence of R_{CO_2} on amount of $PcCo_{\text{solid}}$ and Pc^*Co , Pc^*Fe concentrations.

Conditions: $[PdBr_2] = 0.025$ M, $[LiBr] = 0.0125$ M, $[H_2O] = 0.5-0.7$ M, a contact solution volume of 5 ml (closed dots), and contact solution volume of 10 ml (open dots).

Взаимодействие компонентов каталитической системы процесса окисления СО и синтеза МА

Для изучения механизмов взаимодействия компонентов в контактном растворе использовали системы $PdBr_2 - LiBr - PcCo_{\text{тв}} - AN$ и $PdBr_2 - LiBr - PcCo_{\text{тв}} - \text{адиподинитрил (AdN)}$. Использование AdN обусловлено его применением в качестве растворителя

в процессе получения МА [12]. Кроме того, в ADN возможно изучение поведения $PcCo_{\text{тв}}$ в растворе спектральными методами, поскольку растворимость $PcCo_{\text{тв}}$ в ADN составляет около 0.001 M при времени выдерживания раствора над осадком в течение суток при температуре 25 °C, а в ацетонитриле $PcCo_{\text{тв}}$ не растворим.

а) По данным работы [38] в системе $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{AN}$ бромид палладия находится преимущественно в виде комплекса $[\text{PdBr}_2(\text{AN})]_2$ (даже при $\alpha = 2$), а также в виде небольших количеств анионных $\text{PdBr}_3(\text{AN})^-$ ($\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ нм}$), PdBr_4^{2-} ($\lambda_{\text{max}} = 253$ и 343 нм), $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ и катионных бромидоацетонитрильных комплексов палладия. Константа равновесия образования димерного нейтрального комплекса ($5.7 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1}$) примерно на 3 порядка выше всех остальных констант равновесия, а концентрация суммы катионных комплексов составляет

3-4% от $[\text{Pd}]_{\Sigma}$. Преимущественное образование комплекса PdBr_4^{2-} наблюдается лишь при $\alpha > 200$ [38].

Показано, что бромид палладия растворяется в нитрилах в отсутствие бромид-анионов. Так, при 25°C растворимость PdBr_2 в AN 0.021 М , а в ADN – 0.07 М . Изучение раствора PdBr_2 в ацетонитриле без LiBr методом электронной спектроскопии показало, что в спектре присутствуют интенсивные полосы поглощения (п.п.) 273, 208, 218 нм и значительно менее интенсивная п.п. 322 нм (рис. 4).

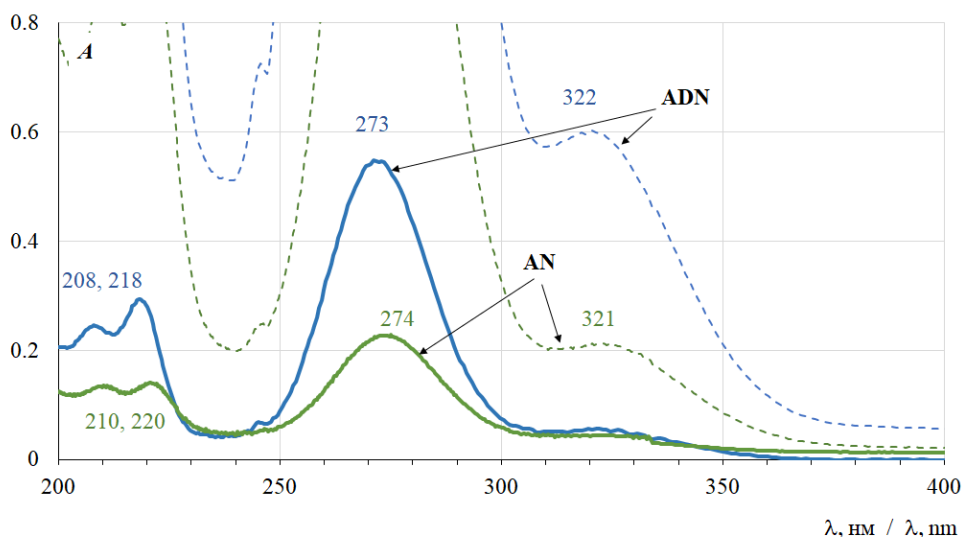


Рис. 4. УФ-спектр раствора $\text{PdBr}_2 - \text{AN}$ и $\text{PdBr}_2 - \text{ADN}$ в кюветах 0.01 мм (сплошная линия) и 0.1 мм (пунктирная линия).

Fig. 4. UV spectra of $\text{PdBr}_2 - \text{AN}$ and $\text{PdBr}_2 - \text{ADN}$ solutions, in 0.01 mm cuvettes (solid line) and 0.1 mm cuvettes (dashed line).

Проверка закона Бугера–Ламберта–Бэра при разбавлении раствора PdBr_2 в AN ацетонитрилом показала (рис. 5) соблюдение линейной зависимости оптической плотности от концентрации бромида палладия для длин волн 208, 218, 273 и 322 нм, свидетельствующее о преимущественном существовании в растворе одной формы комплекса Pd(II) в исследованном интервале концентраций. Если при $\alpha = 2$ [38] такой формой является димер $[\text{PdBr}_2(\text{AN})]_2$ с бромидными мостиками, то в отсутствие бромида лития эта форма тем более является вероятной.

Замена ацетонитрила на адиподинитрил не приводит к существенным изменениям спектра бромида палладия.

Наблюдаемое смещение всех п.п. на 1–2 нм согласуется с предположением о вхождении растворителя в координационную сферу комплекса палладия. Аналогичная линейная зависимость была получена и для п.п. 210, 221 и 274 нм при разбавлении раствора PdBr_2 в ADN.

Медленное упаривание насыщенного при 25°C раствора PdBr_2 в AN в течение 48 ч привело к образованию кристаллов темно-коричневого цвета.

Рентгено-дифракционное исследование кристаллов¹ показало, что кристаллы образованы мономерными комплексами *транс*- $\text{PdBr}_2(\text{AN})_2$, ранее описанными в работе [39]. Растворение кристалла в ацетонитриле приводит к появлению в УФ-спектре полос поглощения 208, 218, 273 и 322 нм, соответствующих лучше растворимому димерному комплексу.

Для объяснения необычной устойчивости бромидных димерных комплексов при добавлении LiBr и для отнесения наблюдаемых в спектре п.п. можно воспользоваться методикой экспериментального исследования хлоридных комплексов палладия $[\text{PdCl}_2(\text{AN})]_2$ [40]. Показано, что добавление избытка LiCl к раствору PdCl_2 ($[\text{LiCl}]/[\text{PdCl}_2] < 4$) приводит к увеличению интенсивности п.п. 208 и 333 нм, тогда как интенсивность п.п. 244 нм не меняется. Этот факт, по мнению авторов [40], согласуется с наличием

¹ Исследование проведено старшим научным сотрудником лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН, д.х.н. Ф.М. Долгушиным. / The analysis was performed by F.M. Dolgushin (D.Sc. in Chemistry) – a Senior Research Fellow at the Laboratory of X-Ray Crystallography, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences.

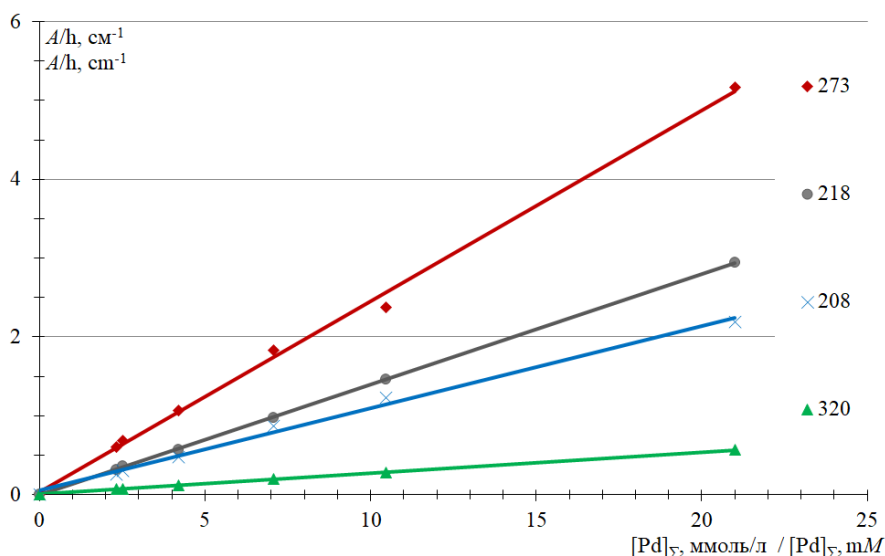


Рис. 5. Изменение интенсивности полос поглощения комплексов палладия (отношения A к толщине кюветы) при варьировании концентрации PdBr_2 в АН.

Fig. 5. Change in absorption intensity (the ratio of A to cuvette path length) upon variation of PdBr_2 concentration in AN.

лигандов Cl^- и с сохранением концентрации мостиковых комплексов при небольшой концентрации Cl^- . Дальнейшее увеличение концентрации анионов Cl^- приводит к распаду димерных и образованию мономерных комплексов.

Аналогичный эксперимент, проведенный в данной работе с растворами, содержащими 0.106 ммоль/л PdBr_2 и 0.08, 0.16, 0.21 и 0.42 ммоль/л LiBr , показал, что добавление LiBr приводит к увеличению интенсивности п.п. 208 и 218 нм, а интенсивность п.п. 273 при этом остается неизменной. Отмечено также появление п.п. при 235 нм.

б) Растворенный в ADN фталоцианинат кобальта $\text{PcCo}_{\text{тв}}$ характеризуется п.п. при $\lambda_{\text{max}} = 668$ нм с явно выраженным колебательным спутником при $\lambda_{\text{max}} = 605$ нм. Бромид лития увеличивает растворимость $\text{PcCo}_{\text{тв}}$ в нитрилах и смещает п.п. в длинноволновую область

(для ADN $\lambda_{\text{max}} = 664$ и 599 нм). В ацетонитриле, содержащем 0.1 и 0.2 ммоль/л LiBr , фталоцианинаты кобальта соответствуют основная п.п. 661 нм и ее сателлит – п.п. 598 нм.

в) Опыты с растворимым $\text{Pc}^*\text{Co} [\text{CoPc}(\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_4]$ показали, что в АН этот фталоцианинат является ассоциатом с величиной полуширины $1530 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ для основной п.п. $\lambda_{\text{max}} = 661$ нм. Смешение одинаковых объемов растворов Pc^*Co (0.001 М) и PdBr_2 (0.004 М) в АН приводит к снижению оптической плотности примерно в 2 раза в области поглощения Pc^*Co и PdBr_2 без заметных сдвигов полосы поглощения Pc^*Co (рис. 6). Такие же результаты получены и в ADN. Таким образом, в случае растворимого фталоцианината не наблюдается заметного взаимодействия двух компонентов каталитической системы.

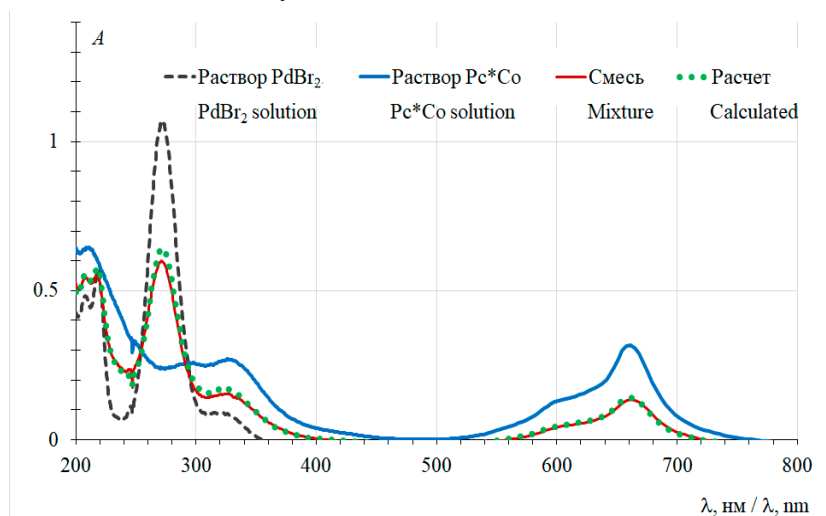


Рис. 6. Результат смешения одинаковых объемов растворов PdBr_2 (0.004 М) и Pc^*Co (0.001 М) в ацетонитриле.

Fig. 6. Calculated and experimental data for solutions obtained by mixing of equal volumes of PdBr_2 -AN (0.004 М) and Pc^*Co -AN (0.001 М).

г) Введение LiBr в раствор Pc^*Co в AN приводит к увеличению оптической плотности в 1.25 раза и к уменьшению полуширины п.п. 661 нм до 790 см^{-1} . Добавление LiBr к смеси Pc^*Co и PdBr_2 в AN приводит к увеличению D_{661} в 1.4 раза, сопровождаемому уменьшением полуширины п.п. с 1290 ± 20 до 776 см^{-1} , что свидетельствует о разрушении бромид-ионом ассоциатов Pc^*Co как в отсутствие, так и в присутствии PdBr_2 . Одной из причин разрушения ассоциатов может быть процесс окисления Pc^*Co до $\text{Pc}^*\text{Co}^{\text{III}}\text{Br}$ растворенным кислородом.

Исследование карбонильных комплексов Pd(II) и Pd(I) методом ИК-спектроскопии в разных системах

ИК-спектры ряда карбонильных комплексов Pd(II) [41, 42] и Pd(I) [42–45], а также структура некоторых комплексов [41, 42, 45–49] описаны в литературе. Для получения информации о возможных интермедиатах реакции окисления CO контактные растворы анализировали методом ИК-спектроскопии. Отсутствие интенсивных полос поглощения в области 1600–2200 см^{-1} и 2320–2400 см^{-1} в ацетонитриле позволяет получить информацию о состоянии карбонильных комплексов палладия и содержании CO_2 (п.п. 2341 см^{-1}) в контактном растворе.

Процесс окисления CO проводили в закрытом реакторе. Компоненты каталитической системы ($[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$) загружали в реактор в соответствии с методикой Б. Введение контактного раствора в реактор приводило к поглощению CO и образованию карбонильного комплекса с п.п. 2121 см^{-1} , характерной для карбонильных комплексов Pd(II) [41, 42, 45]. При низкой концентрации воды (менее 0.1 M) количество молей CO, поглощенного в системе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--AN--H}_2\text{O}$ ($\alpha = 2$) практически равно количеству PdBr_2 . Этот факт согласуется с образованием карбонильных комплексов, в которых на каждый атом палладия приходится одна молекула CO. Интенсивность п.п. 2121 см^{-1} , полученной в опытах с разной концентрацией PdBr_2 , использовали для определения коэффициента экстинкции карбонильного комплекса Pd(II). Диоксид углерода хорошо растворим в контактном растворе. Коэффициент экстинкции растворенного CO_2 определяли, измеряя интенсивность п.п. 2341 см^{-1} для растворов с концентрацией CO_2 не выше 0.02 M.

Повышение концентрации воды в растворе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--AN}$ до 0.4 M приводит к уменьшению интенсивности п.п. 2121 см^{-1} (карбонильного комплекса Pd(II)) и появлению в растворе п.п. 2341 (CO_2), 1908 и 1966 см^{-1} . Образования других п.п. в контактном растворе не зафиксировано.

В соответствии с литературными данными о строении комплексов $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ с разными

катионами (Pr_4N^+ [44], NBu_4^+ [46], NH_4^+ [47], PbU_4^+ [48]) и об ИК-спектрах растворов комплексов $(\text{Pr}_4\text{N})[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Br}_4]$ [42] и $\text{Li}_2[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]$ [43] полосы поглощения при 1906 и 1966 см^{-1} можно отнести к карбонильным комплексам Pd(I). Первая полоса более интенсивная и может быть обусловлена асимметричными, а вторая (малоинтенсивная) полоса – симметричными колебаниями мостикового CO [48]. Коэффициент экстинкции карбонильного комплекса Pd(I) определяли по интенсивности п.п. при 1906 см^{-1} , с учетом материального баланса по катализатору (в предположении невысокой концентрации карбонильных комплексов Pd(0) [45]), с учетом образования димерного карбонильного комплекса палладия(I). Полученные коэффициенты экстинкции карбонильного комплекса Pd(II), Pd(I), и CO_2 равны 850, 980 и 425 $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Отметим, что при отнесении п.п. 1906 и 1966 см^{-1} к карбонильным бромидным комплексам Pd(I) учитывали, что в растворе бромидных комплексов палладия в тетрагидрофуране, полученных при замене Cl^- на Br^- в димерных комплексах Pd(I) или в результате восстановления PdBr_4^{2-} монооксидом углерода, наблюдаются п.п. 1908 см^{-1} для мостикового CO в смеси димерных комплексов Pd(I) и Pd(0) и п.п. 2106 см^{-1} для терминального CO в комплексах Pd(0) [45].

Концентрацию CO_2 в газовой фазе определяли хроматографически. Первые 3–5 ч опыты проводили при 40 °C, а далее в течение 40–50 ч при температурах 25 ± 3 °C.

А. $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--AN--H}_2\text{O}$ в атмосфере CO

В этой серии экспериментов изучали стехиометрическое окисление CO бромидными комплексами палладия(II) в растворах $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$ и $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$ ($\alpha = 2$) в системе $\text{AN--H}_2\text{O}$. После введения первой порции воды ($[\text{H}_2\text{O}] = 0.41 \pm 0.02 \text{ M}$) в растворе появляется небольшое количество CO_2 , а концентрация карбонильного комплекса Pd(II) незначительно понижается в течение 20 ч (рис. 7). После введения дополнительного количества воды ($[\text{H}_2\text{O}] = 0.70 \pm 0.02 \text{ M}$) наблюдается рост скорости образования CO_2 и начинается быстрое падение концентрации карбонильного комплекса Pd(II) с одновременным образованием комплекса Pd(I), концентрация которого понижается при продолжении опыта от 50 до 70 ч вследствие его участия в образовании CO_2 и, вероятно, комплексов палладия(0) с мостиковыми и концевыми CO-группами, существование которых описано в работе [45]. Общее количество CO_2 соответствует 60%-ной конверсии палладия. Металлический палладий не появляется даже после введения второй порции воды.

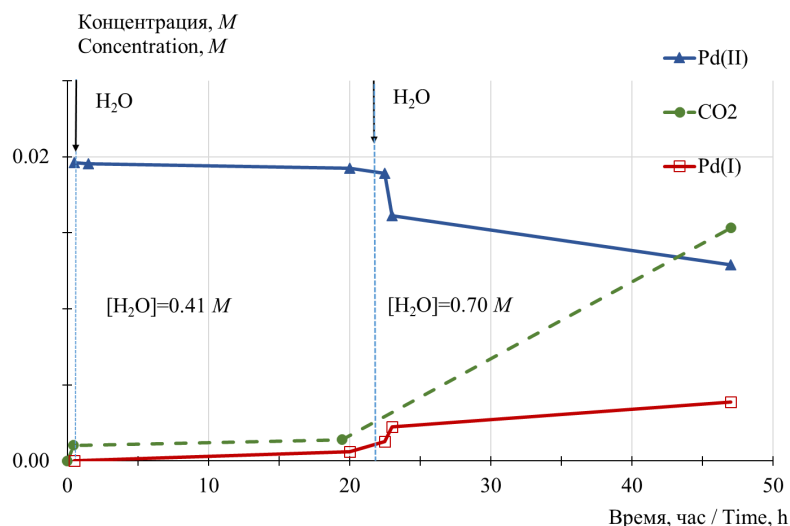


Рис. 7. Изменение концентраций CO_2 и карбонильных комплексов Pd(II) и Pd(I) в процессе стехиометрического окисления CO .

Условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$.

Fig. 7. Changes in concentrations of CO_2 and carbonyl complexes of Pd(II) and Pd(I) during stoichiometric CO oxidation.

Conditions: $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$.

Процесс на первом этапе можно представить стадиями (5–9) с участием карбонилбромацетонитрильного комплекса Pd(II) , образующегося при взаимодействии CO с димерным комплексом.

Стадии (9) и (10) иллюстрируют два механизма образования карбонильного комплекса Pd(I) . Обратимость стадии (10) может привести к дисмутации $\text{Pd}_2(\text{CO})_2(\text{AN})\text{Br}_2$. Процессы, возникающие после 20 часов и введения дополнительного количества воды (стадии 5–9), приводят к ускорению образованию CO_2 и к появлению второго вероятного маршрута реакции окисления CO – реакции (11), с последующим участием гидридных интермедиатов в стадиях (8) и (9).

Б. $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--AN--H}_2\text{O}$ в атмосфере CO и O_2

В той же каталитической системе по той же методике проводили опыт со смесью газов $\text{CO}+\text{O}_2$ (1:1) (рис. 8). В течение первых 20 часов скорость образования CO_2 значительно выше, чем в отсутствие кислорода (см. рис. 7). Выше и скорость

расходования карбонильного комплекса Pd(II) , но только после введения дополнительного количества воды развивается каталитический процесс с резким возрастанием скорости окисления CO при уменьшении концентрации карбонильного комплекса Pd(II) всего на 25%. При этом к 40-му часу число оборотов катализатора составляет всего 2.4.

Отметим, что в этих условиях не наблюдается образования карбонильного комплекса Pd(I) – вероятно, интермедиаты, образующиеся в стадиях (7) и (8), а также гидридные комплексы в реакции (11), окисляются кислородом (стадии 12–14) (см. [13–21]).

Пероксид водорода в изучаемой системе, по нашим данным, не разлагается и поэтому может участвовать в окислении всех форм восстановленного палладия, включая гидридные комплексы.

Среди механизмов окисления ненасыщенных соединений встречаются также схемы с прямым участием гидропероксидных комплексов палладия в образовании продуктов реакции [50].



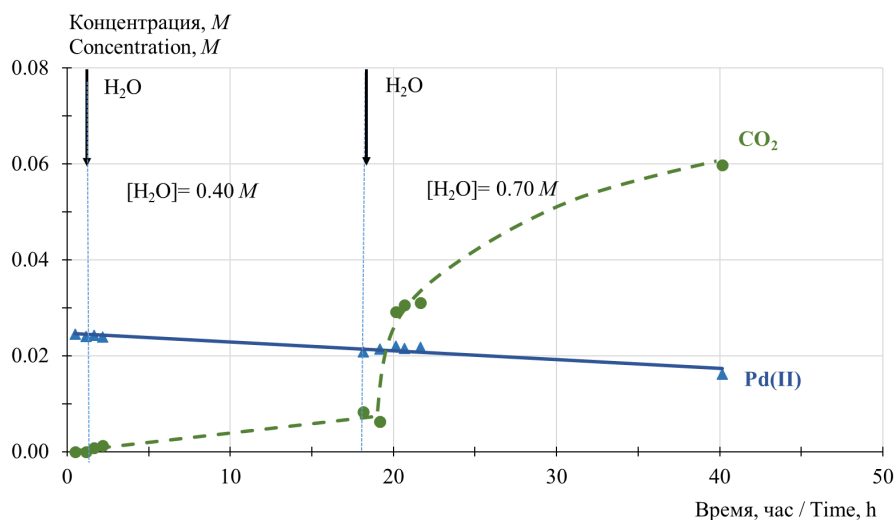
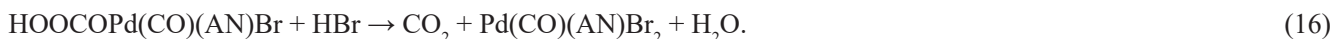
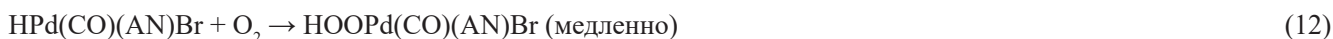


Рис. 8. Изменение концентрации CO_2 и карбонильного комплекса Pd(II) в процессе окисления CO кислородом. Условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$.
Fig. 8. Changes in concentrations of CO_2 and Pd(II) carbonyl complexes during CO oxidation using oxygen. Conditions: $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$.

Применительно к CO такой механизм можно представить стадиями (15) и (16).



В. $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--AN--H}_2\text{O--PcCo}_{\text{тв}}$

В той же каталитической системе проводили измерения с добавленным $\text{PcCo}_{\text{тв}}$ ($[\text{PcCo}]_{\text{тв}} = 0.025 \text{ M}$) (рис. 9). Первые 25 часов опыт проводили только с CO , затем в реактор добавляли 20 мл O_2 (~35%). За первые 5 ч без введения воды не наблюдалось изменений в составе продуктов и интермедиатов. Образуется 13% CO_2 на взятый палладий, вероятно, за счет примеси кислорода в CO и небольшого количества кислорода на поверхности $\text{PcCo}_{\text{тв}}$.

После подачи воды через 5 часов после начала опыта ($[\text{H}_2\text{O}] = 0.55 \pm 0.02 \text{ M}$) начинается образование CO_2 , количество которого не превышает стехиометрии на Pd , со скоростью, незначительно превышающей скорость в отсутствие $\text{PcCo}_{\text{тв}}$. При этом наблюдается падение концентрации карбонильного комплекса Pd(II) и рост концентрации карбонильного комплекса Pd(I) . После введения кислорода процесс становится почти квазистационарным – концентрация карбонильных комплексов меняется с 0.019 до 0.0154 M для Pd(II) и с 0.0054 до 0.0073 M для Pd(I) . Скорость образования CO_2 заметно возрастает и за первые 2 ч после впуска кислорода составляет 0.019 M/ч . Число оборотов катализатора равно 4.3.

Закономерности процесса окисления в присутствии $\text{PcCo}_{\text{тв}}$, наблюдаемые на рис. 9, удовлетворительно соответствуют результатам оп. 16 в проточной системе, представленным на рис. 1. Поскольку при окислении CO кислородом образуется пероксид водорода, было интересно проверить возможность окисления CO пероксидом в той же системе и при тех же условиях (в отсутствие O_2). После введения первой порции H_2O_2 (0.30 ммоль, 0.07 M) при $[\text{H}_2\text{O}] = 0.53 \pm 0.02 \text{ M}$, концентрация CO_2 за 20 часов достигла 0.04 M . Концентрация карбонильного комплекса палладия Pd(II) уменьшилась с 0.025 до 0.0167 M , а комплекса Pd(I) увеличилась от 0 до 0.012 M . После введения второй порции H_2O_2 (0.15 ммоль, 0.04 M) и одновременно увеличения концентрации воды до $0.82 \pm 0.03 \text{ M}$ концентрация CO_2 возросла до 0.054–0.059 M . Концентрации карбонильных комплексов к 45-му часу практически сравнялись: на уровне 0.01–0.012 M . Пероксид водорода может, как было отмечено выше, участвовать в окислении гидридных комплексов палладия типа HPd(CO)Br , комплексов $[\text{Pd}^0](\text{CO})$, а также непосредственно в образовании CO_2 через интермедиат HOOPd(CO)Br , в соответствии со стадиями (15) и (16). Возможность образования гидропероксидного интермедиата по реакции (17) не вызывает сомнений:

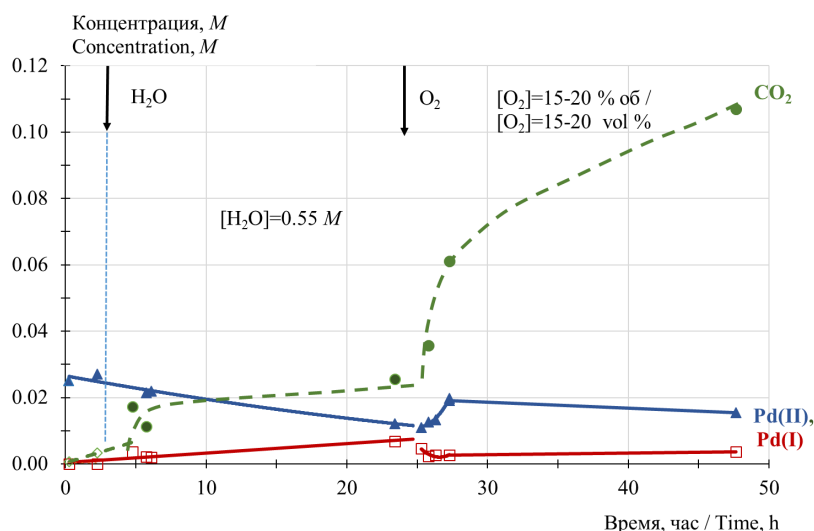


Рис. 9. Влияние PcCo_{TB} на процесс окисления CO. Условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{PcCo}_{\text{TB}}] = 0.025 \text{ M}$.
Fig. 9. Effect of $\text{PcCo}_{\text{solid}}$ on CO oxidation. Conditions: $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{PcCo}_{\text{solid}}] = 0.025 \text{ M}$.



Окисления карбонильного комплекса Pd(I) пероксидом водорода, по-видимому, не происходит, поскольку его концентрация монотонно растет в ходе процесса.

Сравнение активности РсМ в реакциях окисления СО и синтеза МА

Исследование реакции окислительного дикарбонилирования ацетилена в присутствии фталоцианинатов разных металлов (Co, Fe, Mn) показало, что скорость образования и селективность МА по СО и доля МА от суммы ангидридов в растворах PcMnOAc ниже, чем в присутствии PcCo_{TB} и Pc*Fe (табл. 2).

Сравнение кинетических зависимостей реакции окисления СО с ранее полученными кинетическими зависимостями окислительного дикарбонилирования ацетилена до МА [12] показывает, что характер

зависимости определяется природой РсМ и не зависит от типа процесса. Так, в случае PcCo_{TB} скорость обоих процессов увеличивается линейно при увеличении его концентрации в растворах. Кривые «насыщения» с замещенным Pc*Fe получаются также для обоих процессов. Одной из причин понижения скоростей реакций при повышенных концентрациях растворимых РсМ может быть образование в растворах ассоциатов, а также возможное связывание PdBr_2 фталоцианинатами металлов (см. ниже).

При сравнении значений скоростей рассматриваемых процессов получения CO_2 и МА нужно учитывать разные условия проведения исследования. Несмотря на это обстоятельство, ряды активности РсМ при $[\text{PcM}] = 0.05 \text{ M}$ идентичны.

Для R_{MA} : $\text{PcCo}_{\text{TB}} > \text{Pc*Fe} > \text{Pc*Co} \gg \text{PcMnOAc}$.

Для R_{CO_2} : $\text{PcCo}_{\text{TB}} > \text{Pc*Fe} > \text{Pc*Co} \gg \text{PcMnOAc}$.

Таблица 2. Результаты опытов по дикарбонилированию ацетилена до малеинового (МА) и янтарного (ЯА) ангидридов*

Table 2. Synthesis of maleic anhydride (MA) and succinic anhydride (SA) via acetylene dicarbonylation reaction

№ оп./ Exp.	РсМ	[РсМ], М	α	$\frac{[\text{O}_2]_{\text{вых}}}{[\text{O}_2]_{\text{exit}}}, \%$	$R, \text{ M/л·ч} / R, \text{ M/h}$		Селективность МА, % / MA selectivity, %	
					МА / МА	ЯА / SA	МА + ЯА / MA + SA	СО
8	—	—	2	10	0.12	0.36	25.0	27.8
9	$\text{PcCo}_{\text{TB}} / \text{PcCo}_{\text{solid}}$	0.05	2	10	0.60	0.020	96.8	~ 100
10	Pc*Fe	0.04	2	10	0.39	0.01	97.5	82.6
11	Pc*Co	0.02	2	10	0.38	0.19	79.8	90.5
12	Pc*Co	0.05	2	20	0.43	0.01	97.3	85.0
13	$\text{PcMn}(\text{OAc})$	0.025	1	15	0.08	0.03	72.7	28.0
14	$\text{PcCo}_{\text{TB}} / \text{PcCo}_{\text{solid}}$	0.05	1	22	0.58	0.054	91.4	83.4

* Условия / Conditions: $[\text{PdBr}_2] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.1\text{--}0.2 \text{ M}$, $T = 40^\circ \text{C}$.

Низкая активность комплексов PcMn(OAc) объясняется, судя по результатам теоретических расчетов (метод DFT)², большей прочностью супероксидных комплексов марганца по сравнению с PcCoO_2 и PcFeO_2 . Если для PcFe и PcCo изменение энергии Гиббса при образовании PcFeO_2 и PcCoO_2 близки и равны -0.6 и 0.2 ккал/моль, соответственно, то при образовании PcMn(OAc)O_2 значение ΔG_{298}^0 составляет -6.7 ккал/моль. Это указывает на избыточную прочность связи кислорода с Mn, что может проявляться в повышенных активационных барьерах стадий окисления гидридных комплексов и комплексов Pd(0) . На примере незамещенных фталоцианиновых комплексов PcFe , PcCo и PcMn(OAc) было выполнено сравнительное квантово-химическое исследование возможности их участия в реокислении Pd(0) и гидридных комплексов Pd(II) . Как показали расчеты, механизм взаимодействия комплексов PcFeO_2 , PcCoO_2 и PcMn(OAc)O_2 , например, с $\text{Pd(CO)}_2(\text{AN})_2^0$ имеет много общего. На первой стадии образуется интермедиат с фрагментом M-O-O-Pd , далее стадия протонирования атома O, ближайшего к Pd, и, наконец, стадия разрыва связи O-O с образованием оксо-комплексов фталоцианинатов металлов и $\text{Pd(CO)}_2(\text{OH})\text{Br}$. Стадия восстановления промежуточного оксо-фталоцианината PcMn(OAc)=O оксидом углерода в PcMn(OAc) также протекает с очень высоким барьером (20 ккал/моль).

Некоторое отличие PcMn(OAc) от других PcM проявилось и в серии опытов по изучению влияния

концентраций различных PcM на концентрацию карбонильного комплекса Pd(II) (рис. 10). Опыты проводились в системе $[\text{PdBr}_2] = 0.025$ М, $[\text{LiBr}] = 0.0125$ М ($\alpha = 0.5$), $[\text{H}_2\text{O}] = 0.5\text{--}0.7$ М, при $\text{CO/O}_2 = 1:1$. Оказалось, что Pc*Co , Pc*Fe и $\text{PcCo}_{\text{тв}}$ по мере увеличения их концентрации примерно одинаково понижают концентрацию комплекса $[\text{Pd}^{\text{II}}](\text{CO})$. Такой же эффект имеет место и в присутствии комплекса PcMn(OAc) , но понижение концентраций $[\text{Pd}^{\text{II}}](\text{CO})$ происходит менее резко и приводит к незначительно большей его концентрации при больших $[\text{PcM}]$, что согласуется с меньшей скоростью окисления CO.

Для объяснения неожиданных зависимостей, представленных на рис. 10, отметим сразу, что эта серия экспериментов проведена при соотношении $\alpha = [\text{LiBr}]/[\text{Pd}]_{\Sigma} = 0.5$ так же, как и серии опытов, показавших высокие скорости окисления CO (рис. 1 и 3), в отличие от серий опытов при $\alpha = 2$, представленных на рис. 9, при тех же концентрациях палладия ($[\text{Pd}]_{\Sigma} = 0.025$ М). Так, начальная скорость образования CO_2 на рис. 1 равна 0.17 М·ч⁻¹, а в серии опытов, представленных на рис. 3, в случае $\text{PcCo}_{\text{тв}}$ и Pc*Fe скорость реакции равна 0.1 и 0.15 М·ч⁻¹, соответственно. В опытах при $\alpha = 2$ (рис. 9) начальная скорость реакции в зависимости от времени реакции (2.4 или 3.9 ч) при тех же концентрациях PcM ($[\text{PcCo}]_{\text{тв}} = 0.025$ М) составляет 0.004 или 0.009 М·ч⁻¹.

Заметим также, что при больших скоростях окисления (рис. 3) при $\alpha = 0.5$ концентрация карбонильного комплекса Pd(II) (рис. 10) в 5 раз ниже, чем

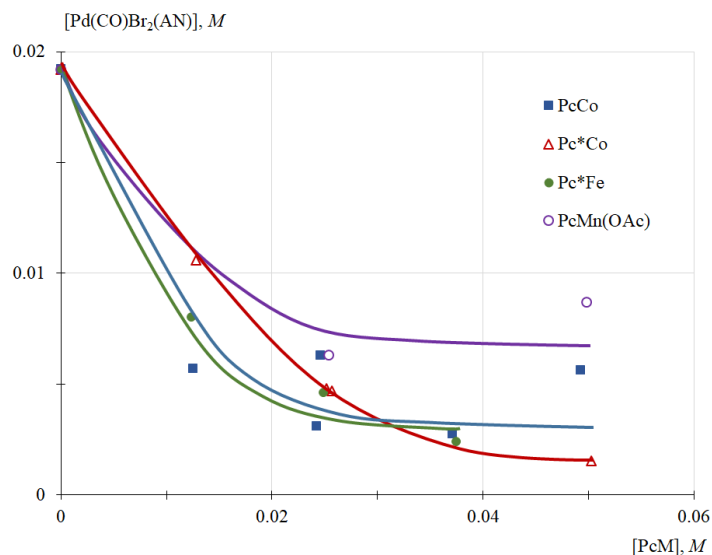


Рис. 10. Влияние природы и концентрации PcM на концентрацию комплекса $[\text{Pd(CO)Br}_2\text{AN}]$ в контактном растворе после завершения 2-х-часовых опытов.

Fig. 10. The effect of PcM nature and concentration on $[\text{Pd(CO)Br}_2\text{AN}]$ concentration in the contact solution after two hours.

² Шамсиев Р.С., Калия О.Л. и др., неопубликованные результаты. Статья Р.С. Шамсиева по результатам квантово-химических расчетов направлена в журнал Известия АН. Сер. химическая, 2019 г. / R.S. Shamsiev, O.L. Kaliya and others; unpublished data. The paper by R.S. Shamsiev, which contains the results of the quantum chemical calculations was submitted to the "Russian Chemical Bulletin" in 2019.

в условиях с $\alpha = 2$ (рис. 9) при той же концентрации PcM 0.025 М. Таким образом, при меньших концентрациях $[\text{LiBr}]$ растет скорость реакции окисления CO , т.е. скорость образования и превращения интермедиатов, включая стадии регенерации Pd(II) , и понижается концентрация карбонильных комплексов Pd(II) . Первым естественным объяснением наблюдаемой зависимости является предположение, что фталоцианинаты Co , Fe и Mn , ускоряя реакцию окисления CO (до концентрации PcM 0.03 М), участвуют не толь-

ко в стадиях окисления интермедиатов – комплексов Pd(0) , $[\text{Pd}]\text{--H}$ и Pd(I) , но и непосредственно в стадиях образования CO_2 , т.е. в появлении нового маршрута реакции окисления CO . Так, например, образование промежуточного комплекса при взаимодействии $\text{PcM}(\text{O}_2)$ с карбонильным комплексом Pd(II) могло бы способствовать нуклеофильной атаке карбонильной группы молекулой H_2O вследствие повышения электрофильности атома C и понижению, соответственно, концентрации комплекса $[\text{Pd}^{\text{III}}](\text{CO})$ (схема 2):

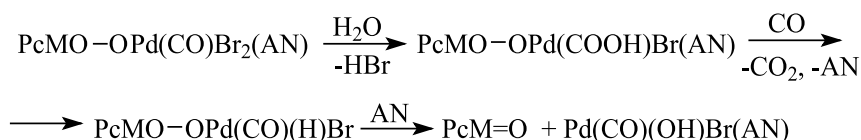


Схема 2

Квантово-химическое моделирование (см. сноску 2) подтверждает возможность образования комплексов PcM--O--O--[Pd] (схема 2) и PcM--[Pd] , что даёт основания и для второй гипотезы, по крайней мере, для растворимых фталоцианинатов комплексов. Таким образом, связывание исходных комплексов Pd(II) растворимыми фталоцианинатами металлов или их оксигенильными комплексами PcMO_2 может понижать концентрацию карбонильных комплексов Pd(II) .

Заключение

В результате проведенных исследований показана важная роль фталоцианинатов переходных металлов в ускорении процесса синтеза МА. Так, например, в сравнимых условиях ($\alpha = [\text{LiBr}]/[\text{PdBr}_2] = 2$, $P_{\text{O}_2} = 0.1$ бар, $[\text{CO}]/[\text{C}_2\text{H}_2] = 2$) при отсутствии $\text{PcCo}_{\text{тв}}$ скорость синтеза МА равна $0.12 \text{ М} \cdot \text{ч}^{-1}$ при селективности 25% по МА, а в присутствии $[\text{PcCo}]_{\text{тв}} = 0.05 \text{ М}$ в тех же условиях $R_{\text{МА}} = 0.60 \text{ М} \cdot \text{ч}^{-1}$ при селективности 96.8%. Главное достоинство фталоцианинатов катализаторов заключается в значительном повышении селективности образования МА при низком содержании кислорода в газовой смеси ($P_{\text{O}_2} \geq 0.05$ бар). Последнее обстоятельство исключительно важно в синтезах с участием ацетилена. Так, например, в присутствии $\text{PcCo}_{\text{тв}}$ при $P_{\text{O}_2} = 0.05$ бар (6.5% об. O_2) синтез МА протекает со скоростью реакции $R_{\text{МА}} = 0.35 \text{ М} \cdot \text{ч}^{-1}$ и селективностью 91%.

Комплексы PcM также значительно повышают и скорость побочной (модельной) реакции окисления CO до CO_2 . Так, например, если при $\alpha = 0.5$ и $P_{\text{O}_2} = 0.38$ бар скорость окисления CO в отсутствие PcM равна $0.013 \text{ М} \cdot \text{ч}^{-1}$, то в присутствии 0.025 М $\text{PcCo}_{\text{тв}}$ скорость равна $0.17 \text{ М} \cdot \text{ч}^{-1}$, т.е. увеличивается в 13 раз.

Сравнение двух процессов – синтеза CO_2 и МА с участием PcM позволило получить ряды активности растворимых и нерастворимых в ацетонитриле фталоцианинатов Co(II) , Fe(II) и Mn(III) , близкие для

обоих процессов. В результате проведенного исследования для оптимизации процесса синтеза МА предлагаются следующие рекомендации, способствующие повышению скорости и селективности синтеза МА и стабильности каталитической системы, которые можно использовать для эффективной технологии процесса получения дважды ^{13}C -меченного МА:

(1) в качестве катализаторов синтеза МА целесообразно использовать $\text{PcCo}_{\text{тв}}$ и растворимый Pc^*Fe при концентрациях 0.3–0.4 М;

(2) концентрация LiBr , обеспечивающая стабильность каталитической системы, высокую скорость окисления и низкую скорость образования CO_2 (скорость расходования ^{13}CO в синтезе диагностиков), должна быть в интервале $[\text{LiBr}]/[\text{PdBr}_2] = 0.5\text{--}2.0$;

(3) для снижения скорости побочной реакции образования CO_2 концентрация воды не должна превышать 0.1–0.2 М.

Выводы

1. В результате изучения кинетических закономерностей реакции окисления CO кислородом и процесса окислительного дикарбонилирования ацетилена до малеинового ангидрида (МА) и сравнения рядов активности фталоцианинатов металлов в обеих реакциях в одной и той же каталитической системе показано, что реакция окисления CO действительно является удачной моделью процесса окислительного дикарбонилирования ацетилена.

2. Изучена кинетика образования CO_2 . Установлены ряды активности PcM в реакции окисления CO и синтеза МА и показана удовлетворительная корреляция характера зависимостей скоростей R_{CO_2} и $R_{\text{МА}}$ от $[\text{PcM}]$ и от природы металла во фталоцианинатовых комплексах в обоих процессах.

3. Проведено исследование электронных спектров в УФ- и видимой областях спектра растворов комплексов Pd(II) в ацетонитриле и адипонитри-

ле и показана важная роль димерных комплексов $[\text{PdBr}_2(\text{AN})_2]$ в процессе окисления CO .

4. По результатам измерения концентраций промежуточных карбонильных комплексов Pd(II) и Pd(I) и концентраций CO_2 в ходе процесса методом ИК-спектроскопии предложены гипотезы о механизме образования CO_2 , а также установлено влияние $[\text{PcM}]$ на концентрацию $[\text{Pd}^{\text{II}}](\text{CO})$ в стационарных условиях в ходе каталитического процесса окисления CO .

5. Предложены рекомендации по условиям синтеза МА для эффективной технологии процесса получения дважды ^{13}C -меченного МА.

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Е.А. Лукьянцу за предоставленные образцы фтало-

цианиновых комплексов и с.н.с. Ф.М. Долгушину за исследование структуры комплекса $\text{PdBr}_2(\text{AN})_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 16-29-10674 офи-м.

Acknowledgments

The authors are grateful to Professor Ye.A. Lukyants for the samples of phthalocyaninate complexes, and to Senior Research Fellow F.M. Dolgushin for the structural analysis of the $\text{PdBr}_2(\text{AN})_2$ complex.

This work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research, project 16-29-10674 ofi-m.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

Список литературы:

1. Klausner A., Jentsch J.D. Oxidative carbonylation. In: Cornils B., Herrmann W.A. (eds.) *Applied homogeneous catalysis with organometallics compounds*. Weinheim: Wiley-VCH; 1996. V. 1. P. 169-187.
2. Temkin O.N., Bruk L.G. Oxidative carbonylation – Homogeneous. In: Horvath I.T. (Ed.) *Encyclopedia of Catalysis*. Hoboken, NJ, USA: Wiley-Int.; 2003. V. 3. P. 394-424.
3. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы палладия(II, I, 0) в реакциях окислительного карбонилирования. *Кинетика и катализ*. 2003;44(5):661-677.
4. Gabrielle B., Salerno G., Costa M. Oxidative carbonylations. In: Beller M. (Ed.) *Catalytic Carbonylation Reactions. Top. Organomet. Chem.* 2006;18:239-272. https://doi.org/10.1007/3418_024
5. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. Окислительное карбонилирование и сопряженные процессы с участием оксида углерода, катализируемые комплексами палладия. *Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006;L(4):103-114.
6. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. Под ред. О.Н. Темкина. М.: Химия, 1991. 415 с.
7. Wu X.-F., Neumann H., Beller M. Palladium-catalyzed oxidative carbonylation reactions. *Chem. Soc. Chem.* 2013;6:229-241. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200683>
8. Quintero-Duque S., Dyballa K.M., Fleischer I. Metal-catalyzed carbonylation of alkynes: Key aspects and recent development. *Tetrahedron Lett.* 2015;56(21):2634-2650. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.04.043>
9. Beller M., Wu X.-F. Transition Metal catalyzed carbonylation reactions. Carbonylative activation of C–X bonds. New York: Springer, 2013; pp. 147-166.
10. Temkin O.N. Homogeneous catalysis with metal complexes: Kinetic aspects and mechanisms. Chichester (UK): Wiley & Sons, 2012. 830 p.
11. Эльман А.Р., Корнеева Г.А., Носков Ю.Г., Хан В.Н., Шишкина Е.Ю., Негримовский В.М., Пономаренко Е.П., Кононов Л.О., Брук Л.Г., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Кузьмин С.Г. Синтез продуктов, меченных изотопом ^{13}C , для медицинской диагностики. *Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2013;LVII(5):3-24.

References:

1. Klausner A., Jentsch J.D. Oxidative carbonylation. In: Cornils B., Herrmann W.A. (eds.) *Applied homogeneous catalysis with organometallics compounds*. Weinheim: Wiley-VCH; 1996. V. 1. P. 169-187.
2. Temkin O.N., Bruk L.G. Oxidative carbonylation – Homogeneous. In: Horvath I.T. (Ed.) *Encyclopedia of Catalysis*. Hoboken, NJ, USA: Wiley-Int.; 2003. V. 3. P. 394-424.
3. Temkin O.N., Bruk L.G. Palladium(II, I, 0) complexes in catalytic reactions of oxidative carbonylation. *Kinetics and Catalysis*. 2003;44(5):601-617. <https://doi.org/10.1023/A:1026161103700>
4. Gabrielle B., Salerno G., Costa M. Oxidative carbonylations. In: Beller M. (Ed.) *Catalytic Carbonylation Reactions. Top. Organomet. Chem.* 2006;18:239-272. https://doi.org/10.1007/3418_024
5. Bruk L.G., Oshanina I.V., Gorodski S.N., Temkin O.N. Palladium complexes catalyzed of oxidative carbonylation and conjugated processes with carbon monoxide. *Rossiiskii khim. zhurnal = Russian Chem. J.* 2006;50(4):103-114 (in Russ.).
6. Temkin O.N., Shestakov G.K., Treger Yu.A. *Atsetilen: Khimiya. Mekhanizmy reaktsii. Tekhnologiya* (Acetylene: Chemistry. Reaction mechanisms. Technology). Temkin O.N. (Ed.). Moscow: Khimiya; 1991. 415 p. (in Russ.).
7. Wu X.-F., Neumann H., Beller M. Palladium-catalyzed oxidative carbonylation reactions. *Chem. Soc. Chem.* 2013;6:229-241. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200683>
8. Quintero-Duque S., Dyballa K.M., Fleischer I. Metal-catalyzed carbonylation of alkynes: Key aspects and recent development. *Tetrahedron Lett.* 2015;56(21):2634-2650. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.04.043>
9. Beller M., Wu X.-F. Transition Metal Catalyzed Carbonylation Reactions. Carbonylative Activation of C–X Bonds. New York: Springer, 2013. P. 147-166.
10. Temkin O.N. Homogeneous catalysis with Metal Complexes: Kinetic Aspects and Mechanisms. Chichester (UK): Wiley & Sons, 2012. 830 p.
11. Elman A.R., Korneeva G.A., Noskov Yu.G., Khan V.N., Shishkina E.Yu., Negrimovsky V.M., Ponomarenko E.P., Konokhov L.O., Bruk L.G., Oshanina I.V., Temkin O.N. Isotope ^{13}C -products synthesized for medicine diagnosis. *Rossiiskii khim. zhurnal = Russian Chem. J.* 2013;57(5):3-24 (in Russ.).

12. Брук Л.Г., Козлова А.П., Маршаха О.В., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Калия О.Л. Новые каталитические системы для окислительного карбонилирования ацетилена в малеиновый ангидрид. *Изв. АН. Сер. Хим.* 1999;10:1899-1905.
13. Nishimura T., Onoue T., Ohe K., Uemura S. Palladium(II)-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by molecular oxygen. *J. Org. Chem.* 1999;64(18):6750-6755. <https://doi.org/10.1021/jo9906734>
14. Stahl S.S. Palladium oxidase catalysis: Selective oxidation of organic chemicals by direct dioxygen-coupled turnover. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2004;43(26):3400-3420. <https://doi.org/10.1002/anie.200300630>
15. Konnick M.M., Guzei I.A., Stahl S.S. Characterization of peroxo and hydroperoxo intermediates in the aerobic oxidation of *N*-heterocyclic-carbene-coordinated palladium(0). *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(33):10212-10213. <https://doi.org/10.1021/ja046884u>
16. Landis C.R., Morales C.M., Stahl S.S. Insights into the spin-forbidden reaction between L_2Pd^0 and molecular oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(50):16302-16303. <http://dx.doi.org/10.1021/ja044674b>
17. Popp B.V., Stahl S.S. Insertion of molecular oxygen into a palladium-hydride bond: Computational evidence for two nearly isoenergetic pathways. *J. Am. Chem. Soc.* 2007;129(14):4410-4422. <https://doi.org/10.1021/ja069037v>
18. Konnick M.M., Stahl S.S. Reaction of molecular oxygen with a Pd(II)-hydride to produce a Pd(II)-hydroperoxide: Experimental evidence for an HX-reductive-elimination pathway. *J. Am. Chem. Soc.* 2008;130(17):5753-5762. <https://doi.org/10.1021/ja7112504>
19. Popp B.V., Stahl S.S. Mechanism of Pd(OAc)₂/pyridine catalyst reoxidation by O₂: Influence of labile monodentate ligands and identification of a biomimetic mechanism for O₂ activation. *Chem. Eur. J.* 2009;15(12):2915-2922. <https://doi.org/10.1002/chem.200802311>
20. Konnick M.M., Decharin N., Popp B. V., Stahl S.S. O₂ insertion into a palladium(II)-hydride bond: Observation of mechanistic crossover between HX-reductive-elimination and hydrogen-atom-abstraction pathways. *Chem. Sci.* 2011;2:326-330. <https://doi.org/10.1039/C0SC00392A>
21. Decharin N., Popp B.V., Stahl S.S. Reaction of O₂ with [(–)-sparteine]Pd(H)Cl: Evidence for an intramolecular [H–L]⁺ “reductive elimination” pathway. *J. Am. Chem. Soc.* 2011;133(34):13268-13271. <https://doi.org/10.1021/ja204989p>
22. Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В. Сопряженные процессы при окислении монооксида углерода: кинетика и механизм окисления СО кислородом в системах PdX₂ – органический растворитель – вода. *Кинетика и катализ.* 2010;51(5):702-714.
23. Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В. Сопряженный процесс окисления монооксида углерода и гидрокарбосилирования ацетилена в циклогексанкарбоновую кислоту. *Вестник МИТХТ.* 2014;9(3):57-63.
24. Bruk L.G., Temkin O.N., Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V. Mechanistic study of acetylene carbonylation to anhydrides of dicarboxylic acids in solution of palladium complexes. *Mol. Catal.* 1995;104(1):9-16. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00108-2](https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00108-2)
25. Голодов В.А., Шелудяков Ю.Л., Ди Р.И., Фоканов В.К. Роль промежуточных карбонильных комплексов в реакции восстановления Pd(II) и Cu(II) окисью углерода. *Кинетика и катализ.* 1977;18(1):234-237.
12. Bruk L.G., Kozlova A.P., Marshakha O.V., Oshanina I.V., Temkin O.N., Kaliya O.L. New catalytic systems for oxidative carbonylation of acetylene to maleic anhydride. *Russian Chem. Bull.* 1999;48(10):1875-1881. <https://doi.org/10.1007/BF02494740>
13. Nishimura T., Onoue T., Ohe K., Uemura S. Palladium(II)-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by molecular oxygen. *J. Org. Chem.* 1999;64(18):6750-6755. <https://doi.org/10.1021/jo9906734>
14. Stahl S.S. Palladium oxidase catalysis: Selective oxidation of organic chemicals by direct dioxygen-coupled turnover. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2004;43(26):3400-3420. <https://doi.org/10.1002/anie.200300630>
15. Konnick M.M., Guzei I.A., Stahl S.S. Characterization of peroxo and hydroperoxo intermediates in the aerobic oxidation of *N*-heterocyclic-carbene-coordinated palladium(0). *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(33):10212-10213. <https://doi.org/10.1021/ja046884u>
16. Landis C.R., Morales C.M., Stahl S.S. Insights into the spin-forbidden reaction between L_2Pd^0 and molecular oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(50):16302-16303. <http://dx.doi.org/10.1021/ja044674b>
17. Popp B.V., Stahl S.S. Insertion of molecular oxygen into a palladium-hydride bond: Computational evidence for two nearly isoenergetic pathways. *J. Am. Chem. Soc.* 2007;129(14):4410-4422. <https://doi.org/10.1021/ja069037v>
18. Konnick M.M., Stahl S.S. Reaction of molecular oxygen with a Pd(II)-hydride to produce a Pd(II)-hydroperoxide: experimental evidence for an HX-reductive-elimination pathway. *J. Am. Chem. Soc.* 2008;130(17):5753-5762. <https://doi.org/10.1021/ja7112504>
19. Popp B.V., Stahl S.S. Mechanism of Pd(OAc)₂/pyridine catalyst reoxidation by O₂: Influence of labile monodentate ligands and identification of a biomimetic mechanism for O₂ activation. *Chem. Eur. J.* 2009;15(12):2915-2922. <https://doi.org/10.1002/chem.200802311>
20. Konnick M.M., Decharin N., Popp B.V., Stahl S.S. O₂ insertion into a palladium(II)-hydride bond: Observation of mechanistic crossover between HX-reductive-elimination and hydrogen-atom-abstraction pathways. *Chem. Sci.* 2011;2:326-330. <https://doi.org/10.1039/C0SC00392A>
21. Decharin N., Popp B.V., Stahl S.S. Reaction of O₂ with [(–)-sparteine]Pd(H)Cl: Evidence for an intramolecular [H–L]⁺ “reductive elimination” pathway. *J. Am. Chem. Soc.* 2011;133(34):13268-13271. <https://doi.org/10.1021/ja204989p>
22. Bruk L.G., Temkin O.N., Abdullaeva A.S., Timashova E.A., Bukina E.Yu., Odintsov K.Yu., Oshanina I.V. Coupled processes in carbon monoxide oxidation: Kinetics and mechanism of CO oxidation by oxygen in PdX₂–organic solvent–water systems. *Kinetics and Catalysis.* 2010;51(5):678-690. <https://doi.org/10.1134/S0023158410050095>
23. Timashova E.A., Putin A.Yu., Bychkova L.G., Bruk L.G., Temkin O.N., Oshanina I.V. The conjugated process of carbon monoxide oxidation and cyclohexane hydrocarboxylation to cyclohexanecarboxylic acid. *Vestnik MITKHT = Fine Chem. Technol.* 2014;9(3):57-63 (in Russ.).
24. Bruk L.G., Temkin O.N., Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V. Mechanistic Study of Acetylene Carbonylation to Anhydrides of Dicarboxylic Acids in Solution of Palladium Complexes. *Mol. Catal.* 1995;104(1):9-16. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00108-2](https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00108-2)
25. Golodov V.A., Sheludyakov, Yu.L., Di R.I. Fokanov V.K. Role of intermediate carbonyl-complexes in reduction of Pd(II) and Cu(II) by carbon monoxide. *Kinetics and Catalysis.* 1977;18(1):193-196.

26. Sheludyakov Yu.L., Golodov V.A. Catalytic copper(II) reduction by carbon monoxide in a hydrochloric acid medium. *J. Mol. Catalysis*. 1980;7(3):383-388. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(80\)80065-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(80)80065-4)
27. Голодов В.А., Куксенко Е.Л., Танеева Г.В. Катализ соединениями Cu(I) реакции восстановления комплексов Pd(II) окисью углерода в водных растворах. *Кинетика и катализ*. 1982;23(1):248-249.
28. Голодов В.А., Куксенко Е.Л., Танеева Г.В., Алексеев А.М., Геминова М.В. Восстановление солей меди(II) окисью углерода в водных растворах комплексов палладия(II). *Кинетика и катализ*. 1984;25(2):268-272.
29. Грузинская Н.Г., Джумакаева Б.С., Голодов В.А. Восстановление комплексов Pd(II) оксидом углерода в водных растворах. Влияние окислителей. *Кинетика и катализ*. 1995;36(2):211-215.
30. Шестакова В.С., Куперман А.Ф., Брайловский С.М., Темкин О.Н. Кинетика и механизм окисления окиси углерода хлоридом трехвалентного железа в водных растворах хлористого палладия. *Кинетика и катализ*. 1981;22(2):370-374.
31. Golodov, V.A., Glubokovskikh, N.G., Taneeva, G.V. Catalytic reduction of Fe(III) by CO in the presence of Pd(II) complexes in aqueous-solutions. *Reaction Kinetics and Catalysis Lett.* 1983;22(1-2):101-105. <https://doi.org/10.1007/BF02064814>
32. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Шестакова В.С., Куперман А.Ф. О механизме присоединения воды к молекулам ацетилена, этилена и оксида углерода, координированным комплексами металлов. *Кинетика и катализ*. 1981;22(6):1446-1149.
33. Golodov, V.A., Jumakaeva, B.S. Catalytic oxidation of CO by heteropolyacids (HPA) and dioxygen in the presence of Pd(II) salt-HPA-H₂O system. *J. Mol. Catalysis*. 1986;35(3):309-315. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(86\)87078-X](https://doi.org/10.1016/0304-5102(86)87078-X)
34. Жижина Е.Г., Кузнецова Л.А., Матвеев К.И. Окисление СО в СО₂ фосфорновольфрамванадиевыми гетерополиоксидными в присутствии аквакомплекса Pd(II). *Кинетика и катализ*. 1988;29(1):130-135.
35. Golodov V.A., Fasman A.V., Sokolsky D.V. Catalytic activation of carbon monoxide in homogeneous and heterogeneous systems. In: *Proceeding of the Fifth International Congress on Catalysis*, Miami Beach, Fla., 20-26 August, 1972. Amsterdam, London, NJ: Elsevier, 1973.
36. Кузнецова Л.И., Матвеев К.И., Жижина Е.Г. Окисление оксида углерода дикислородом в присутствии палладиевых катализаторов. Перспективы создания новых низкотемпературных катализаторов реакции. *Кинетика и катализ*. 1985;26(5):1029-1043.
37. Жижина Е.Г., Матвеев К.И., Кузнецова Л.И. Окисление оксида углерода в диоксид углерода *n*-бензохиноном в присутствии аквакомплекса Pd(II). *Кинетика и катализ*. 1985;26(6):1349-1354.
38. Путин А.Ю., Кацман Е.А., Брук Л.Г. Состояние комплексов палладия в каталитической системе PdBr₂-LiBr-CH₃CN-H₂O, используемой для получения янтарного ангидрида. *Журн. физ. химии*. 2019;93(2):199-207. <https://doi.org/10.1134/S0044453719010230>
39. Ademi L., Constable E.C., Neuburger M., Schaffner S., Housecroft C.E. Trans-Diacetonitriledibromopalladium (II). *Acta Crystallographica. Section E: Structure Reports Online*. 2006;62(5):m1059-m1061. <https://doi.org/10.1107/S1600536806013377>
26. Sheludyakov Yu.L., Golodov V.A. Catalytic copper (II) reduction by carbon monoxide in a hydrochloric acid medium. *J. Mol. Catalysis*. 1980;7(3):383-388. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(80\)80065-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(80)80065-4)
27. Golodov V.A., Kuksenko E.L., Taneeva G.V. Catalysis of the reduction of Pd(II) complexes by carbon-monoxide in aqueous-solutions, by means of Cu(I) compounds. *Kinetics and Catalysis*. 1982; 23(1):212-213.
28. Golodov, V.A., Kuksenko, E.L., Taneeva, G.V., Alekseev, A.M., Geminova, M.V. Reduction of copper(II) salts by carbon monoxide in aqueous solutions of palladium(II) complexes. *Kinetics and Catalysis*. 1984; 25(2):268-272.
29. Gruzinskaya N.G., Jumakaeva, B.S., Golodov, V.A. Reduction of Pd(II) complexes by carbon monoxide in aqueous solutions. The effect of oxidants. *Kinetics and Catalysis*. 1995; 36(2):191-195.
30. Sheludyakova, V.S., Kuperman A.F., Brailovsky S.M., Temkin O.N. Kinetics and mechanism of carbon monoxide oxidation by ferric – chloride aqueous palladium chloride solutions. *Kinetics and Catalysis*. 1981; 22(2):279-283.
31. Golodov, V.A., Glubokovskikh, N.G., Taneeva, G.V. Catalytic reduction of Fe(III) by CO in the presence of Pd(II) complexes in aqueous-solutions. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1983; 22(1-2):101-105. <https://doi.org/10.1007/BF02064814>
32. Brailovsky S.M., Temkin O.N. Shestakova, V.S., Kuperman A.F. Mechanism of the addition of water to molecules of acetylene, ethylene and carbon-monoxide coordinated by metal complexes. *Kinetics and Catalysis*. 1981; 22(6):1149-1152.
33. Golodov, V.A., Jumakaeva, B.S. Catalytic oxidation of CO by heteropolyacids (HPA) and dioxygen in the presence of Pd(II) salt-HPA-H₂O system. *J. of Mol. Catalysis*. 1986; 35(3):309-315. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(86\)87078-X](https://doi.org/10.1016/0304-5102(86)87078-X)
34. Zhizhina E.G., Kuznetsova L.I., Matveev K.I. Oxidation of CO to CO₂ by phosphotungstovanadic heteropolyacids in the presence of Pd(II) aquacomplex. *Kinetics and Catalysis*. 1988; 29(1):113-117.
35. Golodov V.A., Fasman A.V., Sokolsky D.V. Catalytic activation of carbon monoxide in homogeneous and heterogeneous systems. In: *Proceeding of the Fifth International Congress on Catalysis*, Miami Beach, Fla., 20-26 August, 1972. Amsterdam, London, NJ: Elsevier, 1973.
36. Kuznetsova, L.I., Matveev K.I., Zhizhina, E.G. Oxidation of carbon-monoxide by dioxygen in the presence of palladium catalysts – prospects for the creation of new, low-temperature catalysts for the reaction. *Kinetics and Catalysis*. 1985; 26(5):887-900.
37. Zhizhina E.G., Matveev K.I., Kuznetsova L.I. Oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide by *p*-benzoquinone in the presence of an aqua-complexes of Pd(II). *Kinetics and Catalysis*. 1985; 26(6):1161-1167.
38. Putin, A.Y., Katsman, E.A., Bruk, L.G., State of Palladium Complexes in the PdBr₂-LiBr-CH₃CN-H₂O Catalytic System, Used to Obtain Succinic Anhydride. *Russian J. Phys. Chem. A*. 2019; 93(2):222-230. <https://doi.org/10.1134/S0036024419010230>
39. Ademi L., Constable E.C., Neuburger M., Schaffner S., Housecroft, C.E. Trans-Diacetonitriledibromopalladium (II). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. 2006; 62(5), c. m1059-m1061. <https://doi.org/10.1107/S1600536806013377>
40. Volchenskova, I.I., Yatsimirskii, K.B. State of Palladium Chloride in the system of acetonitrile – chloride anion. *Zh. Neorg. Khim. = Russian J. Inorg. Chem.* 1973; 18(7):1875-1882 (in Russ.).

40. Волченкова И.И., Яцимирский К.Б., Состояние хлорида палладия(II) в системе ацетонитрил – хлорид-ион. *Журн. неорган. химии*. 1973;18(7):1875-1882.
41. Andreini B.P., Dellamico D.B., Calderazzo F., Venturi M.G., Pelizzi G. Carbonyl complexes of noble metals with halide ligands. II. Palladium(II): Preparation of $\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{CO})_2$ and $[\text{PdI}_3(\text{CO})]^-$: crystal structures of $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PdX}_3(\text{CO})]$ X : Cl or Br). *J. Organomet. Chem.* 1988;354(3):369-380. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(88\)80662-4](https://doi.org/10.1016/0022-328X(88)80662-4)
42. Стромнова Т.А., Моисеев И.И. Карбонильные комплексы палладия. *Успехи химии*. 1998;67(6):542-572.
43. Colton R., Farthing R.H., McCormick M.J. Carbonyl halides of the group VIII transition metals: VI. Compounds of palladium(I). *Austral. J. Chem.* 1973;26(12):2607-2614. <https://doi.org/10.1071/CH9732607>
44. Goggin P.L., Mink J. Palladium(I) carbonyl halide complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974;(5):534-540. <https://doi.org/10.1039/DT9740000534>
45. Кулик А.В., Темкин О.Н., Брук Л.Г., Заводник В.Е., Бельский В.К., Минин В.В. Карбонилбромидные комплексы палладия(I) и палладия(0). *Изв. АН. Сер. Хим.* 2005;6: 1349-1355.
46. Goggin P.L., Goodfellow R.J., Herbert I.R., Orpen A.G. Bridging by carbonyl vs. halide ligands: X-ray crystal structure of $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]$. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981:1077-1079. <https://doi.org/10.1039/C39810001077>
47. Кулик А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Александров Г.Г., Нефёдов С.Е., Еременко И.Л. Кристаллическая структура Pd(I) карбонилхлоридного комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]$. *Докл. Акад. наук*. 2002;42:218-220.
48. Baig S., Richard B., Serp P., Mijoule C., Hussein K., Gulhery N., Barhelat J., Kalck P. Synthesis and theoretical study of a series of dipalladium(I) complexes containing the $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2$ core. *Inorg. Chem.* 2006;45:1935-1944. <https://doi.org/10.1021/ic050910n>
49. Li H., Chen G.X., Yang H.Y., Wang X.L., Liang J.H., Liu P.X., Chen M., Zheng N.F. Shape-controlled synthesis of surface-clean ultrathin palladium nanosheets by simply mixing a dinuclear Pd(I) carbonyl chloride complex with H_2O . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013;52(32):8368-8372. <https://doi.org/10.1002/ange.201303772>
50. Mimoun H. Oxygen transfer from inorganic and organic peroxides to organic substrates: A common mechanism? *Angew. Chem. Int. Ed.* 1982;21(10):734-750. <https://doi.org/10.1002/anie.198207341>
41. Andreini B.P., Dellamico D.B., Calderazzo F., Venturi M.G., Pelizzi G. Carbonyl complexes of noble metals with halide ligands. II. Palladium(II): preparation of $\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{CO})_2$ and $[\text{PdI}_3(\text{CO})]^-$: crystal structures of $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PdX}_3(\text{CO})]$ X : Cl or Br). *J. Organomet. Chem.* 1988; 354(3):369-380. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(88\)80662-4](https://doi.org/10.1016/0022-328X(88)80662-4)
42. Stromnova T.A., Moiseev I.I. Palladium carbonyl complexes. *Russian Chem. Rev.* 1998;67(6):485-514. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n06ABEH000414>
43. Colton R., Farthing R.H., McCormick M.J. Carbonyl halides of the group VIII transition metals: VI. Compounds of palladium (I). *Austral. J. Chem.* 1973;26(12):2607-2614. <https://doi.org/10.1071/CH9732607>
44. Goggin P.L., Mink J. Palladium (I) carbonyl halide complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974;(5):534-540. <https://doi.org/10.1039/DT9740000534>
45. Kulik A.V., Temkin O.N., Bruk L.G., Zavodnik V.E., Belsky V.K., Minin V.V. Palladium(I) and palladium(0) carbonyl bromide complexes. *Russian Chemical Bulletin*. 2005; 54(6):1391-1397. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0416-z>
46. Goggin P.L., Goodfellow R.J., Herbert I.R., Orpen A.G. Bridging by carbonyl vs. halide ligands: X-ray crystal structure of $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]$. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981:1077-1079. <https://doi.org/10.1039/C39810001077>
47. Kulik, A.V., Bruk, L.G., Temkin, O.N., Aleksandrov, G.G., Nefedov, S.E., Eremenko, I.L. Crystal structure of the Pd(I) carbonyl chloride complex $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]$. *Doklady Chemistry*. 2002;383(2):69-71. <https://doi.org/10.1023/A:1014731323864>
48. Baig S., Richard B., Serp P., Mijoule C., Hussein K., Gulhery N., Barhelat J., Kalck P. Synthesis and theoretical study of a series of dipalladium (I) complexes containing the $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2$ core. *Inorg. Chem.* 2006;45:1935-1944. <https://doi.org/10.1021/ic050910n>
49. Li H., Chen G.X., Yang H.Y., Wang X.L., Liang J.H., Liu P.X., Chen M., Zheng N.F. Shape-controlled synthesis of surface-clean ultrathin palladium nanosheets by simply mixing a dinuclear Pd(I) carbonyl chloride complex with H_2O . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013;52(32):8368-8372. <https://doi.org/10.1002/ange.201303772>
50. Mimoun H. Oxygen transfer from inorganic and organic peroxides to organic substrates: A common mechanism? *Angew. Chem. Int. Ed.* 1982;21(10):734-750. <https://doi.org/10.1002/anie.198207341>

Об авторах:

Ошанина Ирина Валерьевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0003-4986-3010>

Голобородько Софья Игоревна, студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д.86). <https://orcid.org/0000-0001-5390-989X>

Робинова Екатерина Алексеевна, студентка кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0001-9685-8623>

Руснак Илья Николаевич, студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0002-3177-8515>

Никифоров Сергей Александрович, студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0003-0460-4007>

Прохоров Сергей Александрович, студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0001-5917-8362>

Темкин Олег Наумович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0002-5991-1154>

Калия Олег Леонидович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры общей химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д.86). <https://orcid.org/0000-0002-6528-8215>

About the authors:

Irina V. Oshanina, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0003-4986-3010>

Sofya I. Golobrood'ko, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0001-5390-989X>

Ekaterina A. Robinova, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0001-9685-8623>

Ilya N. Rusnak, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0002-3177-8515>

Sergey A. Nikiforov, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0003-0460-4007>

Sergey A. Prokhorov, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0001-5917-8362>

Oleg N. Temkin, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0002-5991-1154>

Oleg L. Kaliya, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor of the Department of General Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0002-6528-8215>

Поступила: 19.08.2019; Получена после доработки: 24.10.2019; Принята к опубликованию: 28.11.2019.

Submitted: August 19, 2019; Reviewed: October 24, 2019; Accepted: November 28, 2019.

Синтез и свойства Cu- и Pd-комплексов конъюгатов циклена с феофорбидом и бактериофеофорбидом

А.С. Смирнов[@], М.А. Грин, А.Ф. Миронов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: a.smir.on.off@yandex.ru

Цели. Фотосенсибилизаторы на основе хлоринов и бактериохлоринов являются эффективными агентами для фотодинамической терапии и флуоресцентной визуализации рака. Кроме того, они представляют собой отличные хелаторы, образующие стабильные металлокомплексы, а изотопы ^{64}Cu и ^{109}Pd могут служить в качестве излучателей для ядерной медицины. Хелатирование таких металлов с конъюгатами циклена с хлориновыми и бактериохлориновыми фотосенсибилизаторами может стать простой и универсальной стратегией синтеза диагностических и терапевтических радиофармацевтических препаратов для ядерной медицины. В настоящем исследовании сообщается о синтезе подобных Cu- и Pd-комплексов конъюгатов циклена с феофорбидом и бактериофеофорбидом и исследовании их фотофизических свойств.

Методы. Металлирование конъюгатов циклена проводилось ацетатами палладия и меди, для бактериохлоринов дополнительно использовали 6-О-пальмитоил-L-аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Структуру полученных соединений подтверждали с помощью MALDI-масс-спектрометрии, которую проводили на время-пролетном масс-спектрометре Bruker Ultraflex TPF/TOF и Bruker Daltonics Autoflex II. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu 3101. Спектры флуоресценции и фосфоресценции были получены на спектрофлуориметре FluoTime 300 PicoQuant.

Результаты. Фотофизические исследования металлокомплексов показали, что введение катионов палладия приводит к тушению флуоресценции и увеличению квантового выхода синглетного кислорода до 0.98 для хлоринового конъюгата, а также уменьшению квантового выхода флуоресценции до 0.10 и увеличению квантового выхода синглетного кислорода до 0.72 для бактериохлоринового конъюгата. Введение катиона меди к конъюгатам циклена с феофорбидом и бактериофеофорбидом приводит к тушению фотофизических характеристик.

Заключение. Устойчивость синтезированных металлокомплексов в кислых средах, а также небольшое время металлирования (5, 20, 10 и 15 мин соответственно) позволяет ожидать успешное создание эффективных визуализирующих агентов для позитронно-эмиссионной томографии и радионуклидной терапии, а остаточная флуоресценция бактериохлоринов делает возможным применение флуоресцентной диагностики в комбинации с данными методами.

Ключевые слова: металлокомплексы, бактериохлорины, хлорины, тераностика, циклен, палладий, медь, ФДТ.

Для цитирования: Смирнов А.С., Грин М.А., Миронов А.Ф. Синтез и свойства Cu- и Pd-комплексов конъюгатов циклена с феофорбидом и бактериофеофорбидом. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):95-103. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-95-103>

Synthesis and properties of Cu- and Pd-complexes of cyclen conjugates with pheophorbide and bacteriopheophorbide

Alexander S. Smirnov[@], Mikhail A. Grin, Andrey F. Mironov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: a.smir.on.off@yandex.ru

Objectives. Chlorin and bacteriochlorin photosensitizers are effective agents for cancer photodynamic therapy and fluorescence imaging. They are also excellent chelators forming stable metal complexes. Besides, ⁶⁴Cu and ¹⁰⁹Pd isotopes can serve as emitters for nuclear medicine. Chelation of these metals with cyclen conjugates with chlorin and bacteriochlorin photosensitizers can become a simple and universal strategy for the synthesis of diagnostic and therapeutic radiopharmaceuticals for nuclear medicine. This article reports on the synthesis of similar Cu and Pd complexes of cyclen conjugates with pheophorbide and bacteriopheophorbide and the study of their photophysical properties.

Methods. Metalation of cyclen conjugates was carried out with palladium and copper acetates. For bacteriochlorins, 6-O-palmitoyl-L-ascorbic acid was additionally used as a reducing agent. MALDI mass spectrometry, which was carried out on a time-of-flight mass spectrometer Bruker Ultraflex TPF/TOF and a Bruker Daltonics Autoflex II confirmed the structure of the compounds obtained. Electronic absorption spectra were obtained on a Shimadzu 3101 spectrophotometer. Fluorescence and phosphorescence spectra were obtained on a FluoTime 300 PicoQuant spectrofluorometer.

Results. Photophysical studies of metal complexes showed that the introduction of palladium cations quenches fluorescence and increases the quantum yield of singlet oxygen generation to 0.98 for the chlorin conjugate. Besides, it decreases the quantum yield of fluorescence to 0.10 and increases the quantum yield of singlet oxygen generation to 0.72 for the bacteriochlorin conjugate. Introducing a copper cation to cyclen conjugates with pheophorbide and bacteriopheophorbide leads to photophysical characteristics quenching.

Conclusions. Due to the stability of the synthesized metal complexes in acidic media, as well as the short metalation time (5, 20, 10, and 15 minutes) it is reasonable to expect the successful development of effective imaging agents for positron emission tomography and radionuclide therapy. In addition, the residual fluorescence of bacteriochlorins makes it possible to use fluorescence diagnostics in combination with these methods.

Keywords: metal complexes, bacteriochlorins, chlorins, theranostics, cyclen, palladium, copper, photodynamic therapy.

For citation: Smirnov A.S., Grin M.A., Mironov A.F. Synthesis and properties of Cu- and Pd-complexes of cyclen conjugates with pheophorbide and bacteriopheophorbide. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):95-103 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-95-103>

Введение

Для молекулярной визуализации злокачественных новообразований могут быть использованы различные физические методы, среди которых заметное место занимают однофотонная эмиссионная компьютерная томография (ОФЭКТ), позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ), магнитно-резонансная томография (МРТ) и флуоресцентная диагностика (ФД). Каждый из этих способов обработки изображений имеет как сильные, так и слабые стороны. Объединение различных методов позволяет преодолеть имеющиеся ограничения. Важную роль при этом

играют соединения, обладающие различными, но взаимодополняющими физическими свойствами. В этом случае возможно объединение двух модальных единиц, например, флуоресцентного красителя и хелатора, содержащего Gd, с образованием бифункционального агента для одновременного применения в ФД/МРТ. Этот тип агентов рассчитан на соотношение 1:1 (например, биметаллический комплекс с соотношением 1: 1 Gd/Cu) [1]. В случае МРТ и ПЭТ из-за различной чувствительности методов эта система может быть использована лишь при разбавлении радиоактивного изотопа «холодными» ионами меди. Той и коллеги сообщили о синтезе гетеродимерного

полиаминокарбоксилатного лиганда DO3A-AAZTA (1,4,7,10-тетраазаацетат-1,4,7-триуксусная кислота – 1,4-бис(карбоксиметил)-6-[бис(карбоксиметил)]-амино-6-метилпергидро-1,4-дiazепин) и его гетеродитопного комплекса Gd(III)-Ga(III) для применения в качестве контрастного агента МРТ/ПЭТ [2]. Гуерих и сотр. описали синтез серии новых бимодальных зондов, объединяющих фталоцианин цинка (ZnPc) для формирования флуоресценции и $^{68}\text{Ga}/1,4,7,10$ -тетраазаацетат- N,N',N'',N''' -тетрауксусную кислоту (DOTA) или $^{64}\text{Cu}/1,4,7$ -триазаацетат-1,4,7-триуксусную кислоту (NOTA) для ПЭТ-изображений [3]. Ким и сотр. описали синтез бимодального зонда Gd(III)/ ^{125}I -RGD-DOTA для ОФЭКТ/МРТ [4]. Десбоис и коллеги получили димерные лиганды с двумя различными хелатирующими макроциклами – один на основе производного DOTA для комплексообразования Gd(III) для усиления контраста в методе МРТ и с использованием коринового макроцикла для ^{64}Cu -комплексообразования в радионуклидной визуализации [1]. Вагхорн и коллеги в своей работе использовали ^{109}Pd в качестве радиоизотопа для радионуклидной терапии (РТ), при этом было показано, что гематопорфирин с изотопами ^{64}Cu и ^{109}Pd обладает значительной тропностью к опухоли, преимущественно с локализацией в митохондриях [5].

Интересно, что хелатирующий DOTA-подобный тетраазамакроцикл может быть использован для комплексообразования различных ионов металлов, обычно приводящих к стабильным гетеробиметаллическим комплексам. Например, гадолиниевый комплекс DOTA в настоящее время используется в качестве венозного контрастного агента для МРТ [6].

Различные хелатирующие лиганды предложены для радиоизотопов меди, такие как полиаминокарбоксилаты, циклические полиамины, тетрааза-макроциклы и бис-тиосемикарбазоны [7]. Выбор реагентов во многом зависит от стабильности образующихся комплексов. Ациклические хелаты не обладают достаточной кинетической стабильностью, поэтому более предпочтительными являются макроциклические лиганды [8]. Термодинамическая устойчивость соответствующих классов лигандов для комплексов Cu(II) уменьшается в следующем порядке: гексааза-кейсы > тетраазамакроциклы > полиаминофосфонаты > полиаминокарбоксилатные макроциклы > открытые аминокислоты [7]. DOTA является наиболее часто используемым макроциклическим хелатором металлов, включая ^{64}Cu , в радиофармацевтических исследованиях [9]. Однако DOTA не является идеальным лигандом для ^{64}Cu из-за медленной кинетики реакции [10]. 1,4,7-Триазаацетат-1,4,7-триуксусная кислота, а также перекрестно-мостиковая 1,4,8,11-тетраазаацетат-тетраацетат-1,4,8,11-тетрауксусная кислота обладают

большой стабильностью по сравнению с DOTA, но требуют жестких условий радиоактивной маркировки [11]. Наиболее распространенным комплексом ^{64}Cu является диацетил-бис-(N -4-метилтиосемикарбазон (ATSM)) [12]. Липофильные молекулы этого комплекса селективно поглощаются гипоксическими тканями и, в связи с этим могут быть использованы для обнаружения подобных областей при нарушениях в сердечной системе.

С другой стороны, быстрое комплексообразование ионов металлов с лигандом является важным критерием при разработке радиофармацевтических препаратов, поскольку в ряде случаев время жизни радиоизотопа соизмеримо со временем приготовления комплекса и его применением. Это серьезное ограничение многих методик радиоактивной маркировки, в которых используется длительное время инкубации (до 1 часа) и избыток лиганда для достижения достаточного выхода комплексообразования. В ряде случаев наличие избытка лиганда в составах является нежелательным, так как многие таргет-агенты обладают собственной биологической активностью.

Среди многочисленных хелатообразующих лигандов заметное место занимает обширный класс природных и синтетических порфиринов. Это связано с высоким сродством этих соединений к различным металлам и повышенной тропностью к злокачественным новообразованиям [13]. Металлокомплексы порфиринов и их гидрированных аналогов (хлорины и бактериохлорины) широко используются в фотодинамической терапии рака (ФДТ). Известный фотосенсибилизатор Padeliporfin (Pd-комплекс бактериохлорина) используется для флуоресцентной диагностики и терапии различных видов опухолей [14]. Порфирины и их гидрированные аналоги являются перспективными хелаторами и транспортными средствами для доставки радиоизотопов меди в пораженные ткани [15]. Они обладают способностью хелатировать ионы металлов за счет системы четырех атомов азота макроцикла с ионным радиусом около 70 пм (ионный радиус Cu^{2+} составляет 72 пм). Комплексы, хотя и характеризуются высокими значениями констант устойчивости, но имеют сравнительно «плохую» кинетику образования. Указанное ограничение было устранено путем использования механизма, включающего образование SAT-комплекса (sitting-a-top) [16]. Хелатирующие свойства существенно не зависят от типа и количества заместителей в кольце, позволяя применять подходящий амфифильный конъюгат для получения ПЭТ-изображений.

В настоящей работе нами были разработаны методы получения палладиевых и медных комплексов с производными природных хлоринов с DOTA, синтез которых был описан нами ранее [17], в качестве потенциальных диагностических и терапевтических

радиофармацевтических препаратов для ядерной медицины. Использование изотопов ^{109}Pd и ^{64}Cu в порфириновом макроцикле с последующим введением Gd или Ga в цикленовую полость позволит получить многофункциональные зонды для сочетания методов диагностики и терапии (ФД/РТ/ПЭТ, ФД/МРТ/ФДТ и т. д.)

Результаты и их обсуждение

Введение катионов металлов в хлориновый и бактериохлориновый макроциклы принципиально меняет свойства полученных структур и является перспективным направлением при создании контрастных агентов для диагностики и терапии. Известно, что в ряду порфирины–хлорины–бактериохлорины батохромное смещение основной полосы

поглощения Q сопровождается снижением собственной флуоресценции этих соединений. Введение металлов в порфирины и хлорины, но не бактериохлорины, тушит флуоресценцию, что сильно ограничивает возможность исследования подобных структур в дальнейших биологических испытаниях. Как было продемонстрировано ранее, наличие двух координационных полостей в конъюгатах **1** и **4** (схема) делает возможным получение гомо- и гетероядерных металлокомплексов, которые могут быть востребованы в флуоресцентной диагностике, магнитно-резонансной и позитронно-эмиссионной томографии, а также радионуклидной терапии и фотодинамической терапии рака [17].

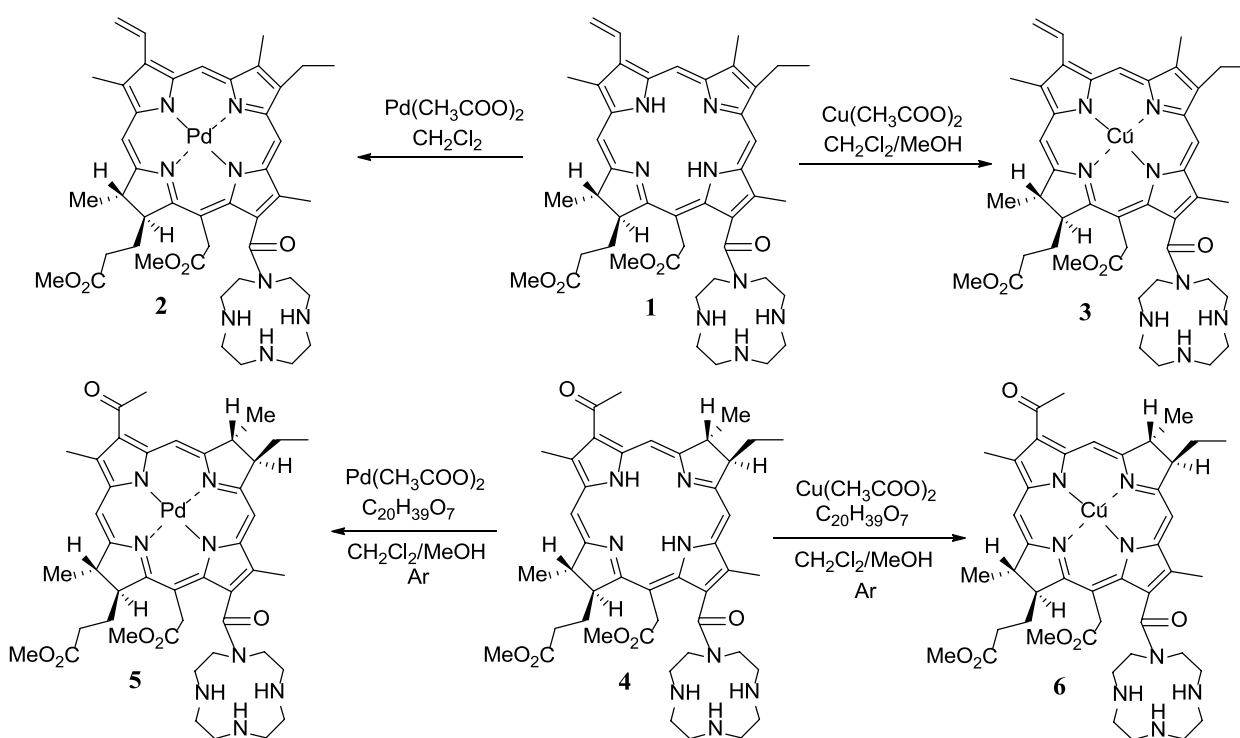


Схема. Введение ионов металла в координационную сферу конъюгатов метилфеофорбида *a* и метилбактериофеофорбида *a* с цикленом.

Scheme. Introduction of metal ions into the coordination sphere for conjugates of methylpheophorbide *a* and methylbacteriopheophorbide *a* with cyclen.

Региоселективное введение катиона палладия в хлориновый макроцикл конъюгата **2** проводили в мягких условиях без нагревания с использованием ацетата палладия (см. схему). За протеканием реакции и образованием металлокомплекса **2** следили по гипсохромному смещению полосы поглощения с 664 до 624 нм. Аналогичным образом была проведена реакция получения медного комплекса **3**. Образованием металлокомплекса контролировали по гипсохромному смещению полосы поглощения с 664 до 640 нм (рис. 1).

Присутствие катионов палладия и меди в конъюгатах **2** и **3** наглядно подтверждалось масс-спектрами MALDI по наличию молекулярных ионов и групп сигналов, соответствующих основным изотопам палладия и меди.

На основании данных табл. 1 следует, что при введении катиона Pd^{2+} в хлориновый макроцикл значительно тушится флуоресценция исходного конъюгата **1**, тогда как фотосенсибилизирующая активность металлокомплекса **2**, которая оценивалась на основании квантового выхода генерации синглетно-

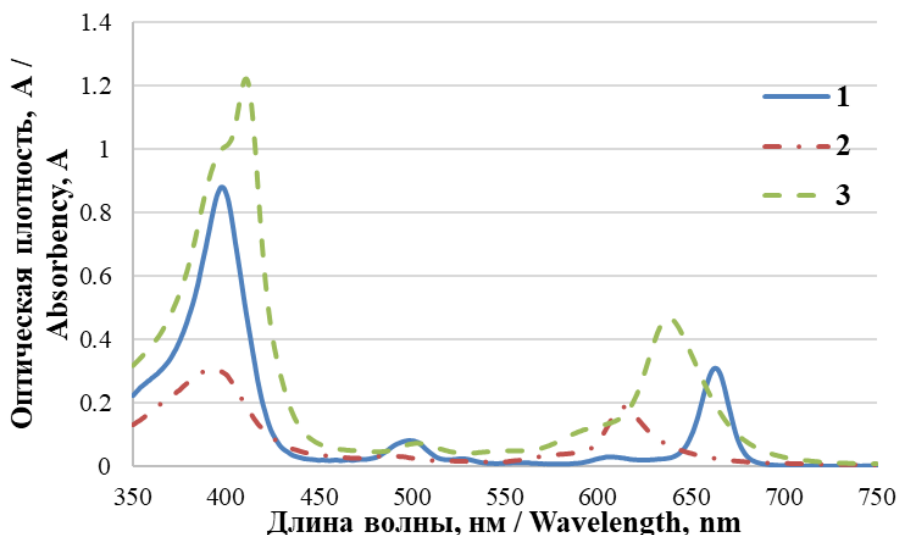


Рис. 1. Спектры поглощения конъюгата метилфеофорбида *a* с цикленом (1), Pd-комплекса хлорин-цикленового конъюгата (2), Cu-комплекса хлорин-цикленового конъюгата (3).

Fig. 1. Absorption spectra for methylpheophorbide *a* conjugate with cyclen (1), Pd complex of chlorin-cyclen conjugate (2), and Cu complex of chlorin-cyclen conjugate (3).

го кислорода (Φ_{Δ}) с использованием 1,3-дифенил-изобензофурана (ДФИБФ) в качестве химической ловушки, увеличивалась до 98%, что позволяет сделать вывод о высоком фотодинамическом потен-

циале данного металлокомплекса. В свою очередь, введение катиона Cu^{2+} приводит к характерному подавлению основных фотофизических характеристик, Φ_{Δ} и Φ_F .

Таблица 1. Квантовые выходы флуоресценции (Φ_F) и генерации синглетного (Φ_{Δ}) кислорода хлорин-цикленового конъюгата и его Pd- комплекса

Table 1. Quantum yields for fluorescence (Φ_F) and singlet oxygen generation (Φ_{Δ}) of the chlorin-cyclen conjugate and its Pd complex

Соединение / Compound	Квантовый выход флуоресценции Φ_F / Fluorescence quantum yield Φ_F	Квантовый выход синглетного кислорода Φ_{Δ} / Singlet oxygen generation quantum yield Φ_{Δ}
1	0.266±0.005	0.71
2	0.0005	0.98
3	—	—

Далее нами были получены палладиевые и медные комплексы конъюгата бактериофеофорбида *a* с цикленом 4. Ранее Шерц с сотр. показали, что введение металла в бактериохлорины проходит гораздо быстрее в присутствии восстановителей [18]. Используя эти данные, мы обрабатывали конъюгат 4 ацетатом палладия в присутствии 6-*O*-пальмитоил-L-аскорбиновой кислоты. Реакцию контролировали спектрофотометрически по гипсохромному смещению основной полосы поглощения с 522 до 515 нм, а также снижению интенсивности флуоресценции, что свидетельствовало об образовании Pd-комплекса 5. Аналогичным образом проводили металлизацию ацетатом меди. Батохромное смещение спектра в полосе с 758 до 767 нм, а также практически полное отсутствие флуоресценции свидетельствует об образовании Cu-комплекса 6 (рис. 2 и рис. 3).

Присутствие катионов палладия и меди в конъюгатах 5, 6 наглядно подтверждалось масс-спектрами MALDI по наличию молекулярных ионов и групп сигналов, соответствующих основным изотопам палладия и меди.

Из данных табл. 2 следует, что при введении катиона Pd^{2+} в бактериохлориновый макроцикл происходит незначительное снижение флуоресценции конъюгата 5, а также остается неизменным время жизни флуоресценции. Сочетание таких параметров у Pd-комплекса 5 сохраняет его терапевтический и диагностический потенциалы. В свою очередь, введение катиона Cu^{2+} приводит к тушению фотофизических характеристик комплекса 6, с сохранением остаточной флуоресценции с максимумом, идентичным соединению 4, что обусловлено частичным введением меди из-за механизма SAT [5].

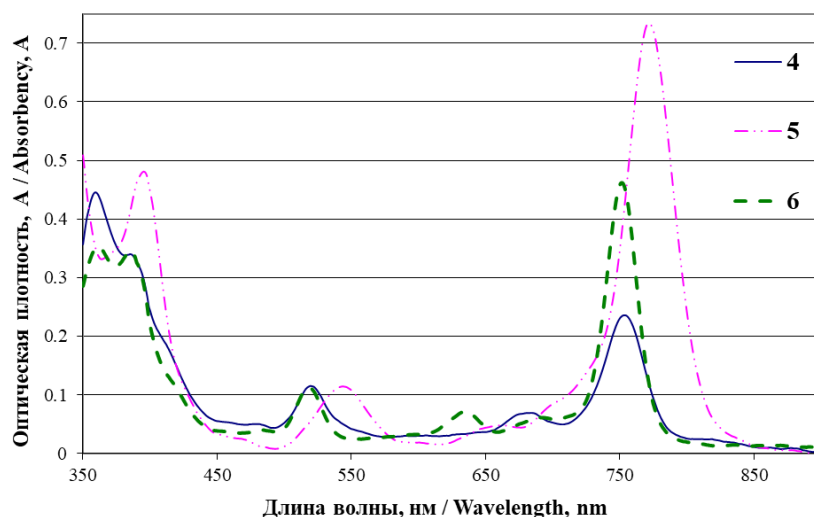


Рис. 2. Спектры поглощения конъюгата метилбактериофеофорбида *a* с цикленом (4), Pd-комплекса бактериохлорин-цикленового конъюгата (5), Си-комплекса бактериохлорин-цикленового конъюгата (6).

Fig. 2. Absorption spectra of methylbacteriopheophorbide *a* conjugate with cyclen (4), of the Pd complex of bacteriochlorin-cyclen conjugate (5), and of the Cu complex of bacteriochlorin-cyclen conjugate (6).

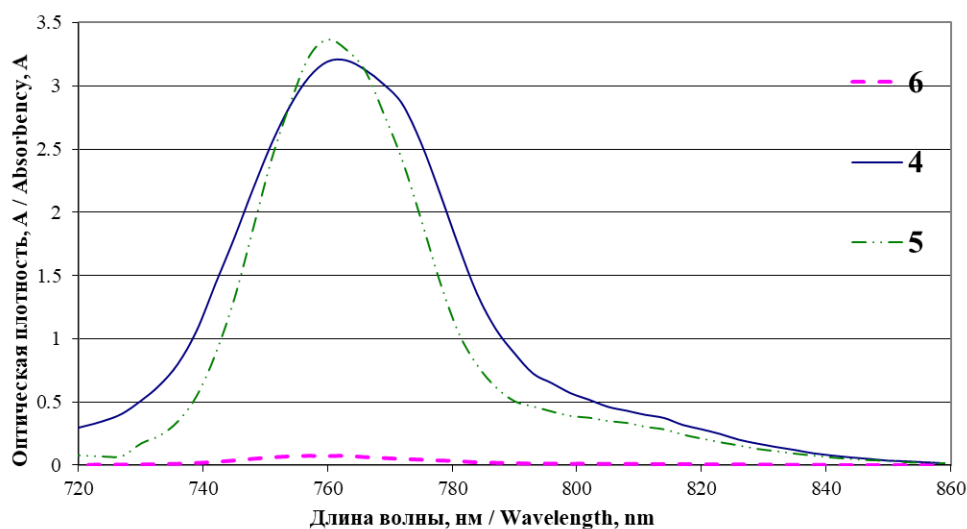


Рис. 3. Спектры флуоресценции конъюгата метилбактериофеофорбида *a* с цикленом (4), Pd-комплекса бактериохлорин-цикленового конъюгата (5), Си-комплекса бактериохлорин-цикленового конъюгата (6).

Fig. 3. Fluorescence spectra of methylbacteriopheophorbide *a* conjugate with cyclen (4), of the Pd complex of bacteriochlorin-cyclen conjugate (5), and of the Cu complex of bacteriochlorin-cyclen conjugate (6).

Таблица 2. Квантовые выходы флуоресценции (Φ_F), синглетного кислорода (Φ_Δ) и времена жизни флуоресценции (τ_s) конъюгата метилбактериофеофорбида *a* с цикленом (4), Pd-комплекса бактериохлорин-цикленового конъюгата (5), Си-комплекса бактериохлорин-цикленового конъюгата (6)

Table 2. Quantum yield of fluorescence (Φ_F), of singlet oxygen generation (Φ_Δ) and fluorescence lifetime (τ_s) for methylbacteriopheophorbide *a* conjugate with cyclen (4), for the Pd complex of bacteriochlorin-cyclen conjugate (5), and for the Cu complex of bacteriochlorin-cyclen conjugate (6)

Соединение/ Compound	Квантовый выход флуоресценции Φ_F / Fluorescence quantum yield Φ_F	Время жизни флуоресценции, τ_s , нс/ Fluorescence lifetime, τ_s , ns	Квантовый выход синглетного кислорода Φ_Δ /Singlet oxygen generation quantum yield Φ_Δ
4	0.13	1.75	0.68
5	0.1	1.79	0.72
6	0.0013	—	—

Выводы

Устойчивость синтезированных металлокомплексов в кислых средах, а также небольшое время металлизации (5, 10, 20 и 15 мин соответственно) позволяет ожидать успешное создание эффективных визуализирующих агентов для ПЭТ и РТ, в то же время фактическое отсутствие флуоресценции исключает применение соединений **2**, **3** и **6** в флуоресцентной диагностике.

Таким образом, сочетание физико-химических, фотофизических и спектральных характеристик с учетом небольшого времени металлизации конъюгатов циклена с феофорбидом и бактериофеофорбидом палладием и медью позволяет рассматривать металлокомплексы природных хлоринов как перспективные для применения в ядерной медицине.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре *Shimadzu 3101*. Спектры флуоресценции и фосфоресценции были получены на спектрофлуориметре *FluoTime 300 300 PicoQuant*. Масс-спектры получены на время-пролетном масс-спектрометре *Bruker Ultraflex TPF/TOF* и *Bruker Daltonics Autoflex II* методом MALDI с использованием в качестве матриц 2,5-дигидроксibenзойной кислоты (DHB) и *транс*-2-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропилиден]малононитрила (DCTB).

Растворители были очищены и подготовлены по стандартным методикам. Все реакции проводили с использованием дегазированных растворителей при защите от прямого света в атмосфере аргона. Для препаративной ТСХ использовали силикагель 60 (*Merck*) на пластинах 20×20 см с толщиной слоя 1 мм. Аналитическую ТСХ проводили на пластинах Kieselgel 60 F245 (*Merck*).

Pd-комплекс метилового эфира феофорбида *a* с цикленом (2). Растворили 25 мг метилового эфира феофорбида *a* с цикленом (**1**) и 10 мг ацетата палладия в 4 мл CH_2Cl_2 . Ход реакции контролировали спектрофотометрически, регистрируя спектры поглощения проб реакционной смеси каждые 5 мин. После завершения реакции смесь переносили в делительную воронку с водой и экстрагировали ДХМ (2×20 мл) для удаления избытка металлирующего агента. Органический слой высушивали безводным сульфатом натрия, растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Полученный продукт был растворен в минимальном количестве ДХМ и очищен методом препаративной ТСХ с применением смеси растворителей: ДХМ/метанол (v/v 30:1). Очищенный конъюгат перекристаллизовали из гексана. Выход: 23.75 мг. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 390 (100), 500 (10), 621 (18). Масс-спектр (MALDI), m/z : 893.157 (M^+).

Cu-комплекс метилового эфира феофорбида *a* с цикленом (3). Растворили 25 мг конъюгата **1** в 4 мл CH_2Cl_2 и 4 мг ацетата меди в 2 мл CH_3OH . Реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона. Ход реакции контролировали спектрофотометрически, регистрируя спектры поглощения проб реакционной смеси каждые 5 мин. Через 10 минут реакция завершалась, после чего смесь переносили в делительную воронку с водой и экстрагировали ДХМ (2×20 мл) для удаления избытка ацетата меди. Органический слой высушивали безводным сульфатом натрия, растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Полученный продукт растворяли в минимальном количестве ДХМ и очищали методом препаративной ТСХ с применением смеси растворителей ДХМ–метанол (v/v 30:1). Очищенный конъюгат перекристаллизовали из гексана. Выход: 22.25 мг. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 388 (100), 502 (12), 638 (35). Масс-спектр (MALDI), m/z : 667.875 (M^+).

Pd-комплекс метилового эфира бактериофеофорбида *a* с цикленом (5). Растворили 25 мг конъюгата метилового эфира бактериофеофорбида *a* с цикленом (**4**) и 17 мг ацетата палладия в 4 мл CH_2Cl_2 и смешали с раствором 76 мг 6-*O*-пальмитоил-*L*-аскорбиновой кислоты в 8 мл CH_3OH . Реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона. Ход реакции контролировали спектрофотометрически. Через 20 мин реакция завершалась, после чего смесь разбавляли водой и экстрагировали ДХМ (2×20 мл) для удаления избытка металлирующего агента. Органический слой высушивали безводным сульфатом натрия, растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса. Полученный продукт растворяли в минимальном количестве ДХМ и очищали методом препаративной ТСХ с применением смеси растворителей ДХМ–метанол (v/v 30:1). Очищенный конъюгат перекристаллизовали из гексана. Выход: 21.25 мг. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 351 (75), 515 (43), 750 (112). Масс-спектр (MALDI), m/z : 900.033 (M^+).

Cu-комплекс метилового эфира бактериофеофорбида *a* с цикленом (6). Растворили 20 мг конъюгата **4** и 7 мг ацетата меди в 4 мл CH_2Cl_2 и смешали с раствором 38 мг 6-*O*-пальмитоил-*L*-аскорбиновой кислоты в 4 мл CH_3OH . Реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона. Ход реакции контролировали спектрофотометрически. Через 15 мин реакция завершалась, после чего смесь переносили в делительную воронку с водой и экстрагировали ДХМ (2×20 мл). Следовые количества воды из органического слоя удаляли с помощью сульфата натрия и растворитель упаривали под вакуумом. Полученный продукт был растворен в минимальном количестве ДХМ и очищен методом препаративной ТСХ с применением смеси растворителей ДХМ–метанол (v/v 30:1). Конъюгат **6** перекристаллизовали из гек-

сана. Выход: 17.2 мг. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, $M^{-1}cm^{-1}$): 389 (100), 542 (75), 767 (245). Масс-спектр (MALDI), m/z : 858.529 (M^+).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00961.

Список литературы / References:

1. Desbois N., Michelin C., Chang Y., Stupar V., Bonnaud M., Pacquelet S., Gros C.P. Synthetic strategy for preparation of a folate corrole DOTA heterobimetallic Cu–Gd complex as a potential bimodal contrast agent in medical imaging. *Tetrahedron Lett.* 2015;56(51):7128–7131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.11.032>
2. Vologdin N., Rolla G.A., Botta M., Tei L. Orthogonal synthesis of a heterodimeric ligand for the development of the GdIII–GaIII ditopic complex as a potential pH-sensitive MRI/PET probe. *Org. Biomol. Chem.* 2013;11:1683–1690. <http://dx.doi.org/10.1039/C2OB27200H>
3. Ranyuk E., Lebel R., Berube-Lauziere Y., Klarskov K., Lecomte R., van Lier J.E., Guerin B. 68Ga/DOTA- and 64Cu/NOTA-phthalocyanine conjugates as fluorescent/PET bimodal imaging probes. *Bioconjug. Chem.* 2013;24:1624–1633. <https://doi.org/10.1021/bc400257u>
4. Park J.-A., Kim J.Y., Lee Y.J., Lee W., Lim S.M., Kim T.-J., Yoo J., Chang Y., Kim K.M. Gadolinium complex of 125I/127I-RGD-DOTA conjugate as a tumor-targeting SPECT/MR bimodal imaging probe. *ACS Med. Chem. Lett.* 2013;4:216–219. <https://doi.org/10.1021/ml3003499>
5. Waghorn P.A., Labrl J., Radiolabelled porphyrins in nuclear medicine. *Compd. Radiopharm.* 2014;57:304–309. <https://doi.org/10.1002/jlcr.3166>
6. Ke T., Feng Y., Guo J., Parker D.L., Lu Z.R. Biodegradable cystamine spacer facilitates the clearance of Gd(III) chelates in poly(glutamic acid) Gd-DO3A conjugates for contrast-enhanced MR imaging. *Magn. Reson. Imaging.* 2006;24:931–940. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2006.03.009>
7. Smith S.V. Molecular imaging with copper-64. *J. Inorg. Biochem.* 2004;98:1874–1901. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.06.009>
8. Shi J., Tracy W.B., Liu, Chen J., Green D., Jaffray D., Wilson B.C., Wang F., Zheng G. Transforming a targeted porphyrin theranostic agent into a PET imaging probe for cancer. *Theranostics.* 2011;1:363–370. <http://dx.doi.org/10.7150/thno.v01p0363>
9. De Leon-Rodriguez L.M., Kovacs Z. The synthesis and chelation chemistry of DOTA-peptide conjugates. *Bioconjug. Chem.* 2008;19:391–402. <http://dx.doi.org/10.1021/bc700328s>
10. Chong H.S., Mhaske S., Lin M., Bhuniya S., Song H.A., Brechbiel M.W., Sun X. Novel synthetic ligands for

Acknowledgment

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research grant No. 18-03-00961.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

targeted PET imaging and radiotherapy of copper. *Bioinorg. Med. Chem. Lett.* 2007;17:6107–6110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2007.09.052>

11. Sprague J.E., Peng Y., Fiamengo A.L., Woodin K.S., Southwick E.A., Weisman G.R., Synthesis, characterization and in vivo studies of Cu(II)-64-labeled cross-bridged tetraazamacrocyclic-amide complexes as models of peptide conjugate imaging agents. *J. Med. Chem.* 2007;50:2527–2535. <http://dx.doi.org/10.1021/jm070204r>

12. Dilworth J.R., Pascu S.I., Waghorn P.A., Vullo D., Bayly S.R., Christlieb M., Sun X., Supuran C.T. Synthesis of sulfonamide conjugates of Cu(II), Ga(III), In(III), Re(V) and Zn(II) complexes: Carbonic anhydrase inhibition studies and cellular imaging investigations. *Dalton Trans.* 2015;44:4859–4873. <http://dx.doi.org/10.1039/C4DT03206C>

13. Mironov A.F. Lanthanide porphyrin complexes. *Russ. Chem. Rev.* 2013;82:333–351. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004300>

14. Josefsen L.B., Boyd R.W. Unique diagnostic and therapeutic roles of porphyrins and phthalocyanines in photodynamic therapy, imaging and theranostics. *Theranostics.* 2012;2:916–966. <http://dx.doi.org/10.7150/thno.4571>

15. Das T., Chakraborty S., Sarma H.D., Banerjee S., Venkatesh M. A novel 177Lu-labeled porphyrin for possible use in targeted tumor therapy. *Nucl. Med. Biol.* 2010;37:655–663. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2010.02.007>

16. Kilian K., Pyrzynska K. The fast method of Cu-porphyrin complex synthesis for potential use in positron emission tomography imaging. *Talanta.* 2003;60:669–678. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.01.045>

17. Grin M.A., Brusov S.S., Shchepelina E.Y., Ponomarev P.V., Khrenova M.K., Smirnov A.S., Lebedeva V.S., Mironov A.F. Calixresorcinarene-capped silver nanoparticles as new supramolecular hybrid nanocontainers. *Mendeleev Commun.* 2017;27:338–340. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2017.07.004>

18. Chen Q., Huang Z., Luck D., Beckers J., Brun P.H., Wilson B.C., Scherz A., Salomon Y., Hetzel F.W. Preclinical studies in normal canine prostate of a novel palladium-bacteriopheophorbide (WST09) photosensitizer for photodynamic therapy of prostate cancer. *Photochem Photobiol.* 2002;76:438–445. http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-4516-6_33

Об авторах:

Смирнов Александр Сергеевич, аспирант кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: a.smir.on.off@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-7012-8016>

Грин Михаил Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: michael_grin@mail.ru. Scopus Author ID 6603356480, <https://orcid.org/0000-0002-4333-4516>

Миронов Андрей Федорович, доктор химических наук, профессор, кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: mironov@mitht.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8353-1904>

About the authors:

Alexander S. Smirnov, Postgraduate Student, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: a.smir.on.off@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-7012-8016>

Mikhail A. Grin, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of the N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: michael_grin@mail.ru. Scopus Author ID 6603356480, <https://orcid.org/0000-0002-4333-4516>

Andrey F. Mironov, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: mironov@mitht.ru. Scopus Author ID 55968884300, <https://orcid.org/0000-0001-8353-1904>

*Поступила 04.06.2019; Получена после доработки 25.10.2019; Принята к опубликованию 18.11.2019.
Submitted June 04, 2019; Reviewed October 25, 2019; Accepted November 18, 2019.*

Релаксационные и физико-механические характеристики полиэтиленов с различной молекулярной массой

Р.А. Алехина^{1,*}, В.А. Ломовской^{1,2}, И.Д. Симонов-Емельянов¹, С.А. Шатохина²

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва 119071, Россия

*Автор для переписки, e-mail: rioraya9@gmail.com

Цель. Определение влияния молекулярной массы полиэтиленов на модуль упругости, текучесть, прочность и процессы ретардации.

Методы. В качестве образцов были взяты лопатки (толщиной 4 мм, длиной 100 мм, шириной 10 мм), полученные методом литья под давлением $p = 60$ МПа при $T = 210$ °С, $\tau = 15$ с, из полиэтилена следующих марок: ПЭВП 277-73 (Ставролен, Лукойл, Россия); BorSafe HE3490-IM (Borealis, Австрия; черный); CRP 100 Hostalen (Basell Polyolefins, Нидерланды; черный); Stavrolen PE4PP-25B (Ставролен, Лукойл, Россия; черный). Использованные образцы соответствовали стандартно-определенным образцам для исследования на разрывной машине AL 7000 LA-5. Исследование релаксационных характеристик проводилось в двух режимах: релаксационном и ретардационном.

Результаты. В результате проведения экспериментов были получены диаграммы «напряжение-деформация» при различных температурах в изотермических режимах ($T = \text{const}$) и определено влияние молекулярной массы на модуль упругости, текучесть и прочность полиэтиленов. Показано, что при напряжениях, равных пределу текучести, в изотермических условиях при снятии внешнего деформирующего воздействия наблюдаются две стадии отклика системы полиэтилена на это воздействие. Первый отклик – процесс релаксации напряжения и второй отклик – область, характеризующая упругие характеристики исследуемого материала при внешнем воздействии $\varepsilon = \text{const}$.

Закключение. Установлено, что повышение температуры неодинаково отражается на физико-механических характеристиках полиэтиленов различной молекулярной массы. Эксперименты показали, что при напряжениях выше предела текучести при постоянстве деформации наблюдается сложная реакция исследуемых полиэтиленов на внешнее воздействие. Эта реакция характеризуется двумя областями зависимости напряжений, возникших при деформации, от времени. Первая область характеризуется асимптотическим снижением напряжения до постоянного значения, а вторая область – постоянством напряжения во времени. Рассчитаны времена релаксации для релаксационной области (участок I), а также рассчитана величина энергии активации. Показано, что увеличение молекулярной массы полиэтиленов ведет к снижению времени релаксации и уменьшению энергии активации.

Ключевые слова: релаксация, неупругость, внутреннее трение, модуль упругости, предел текучести, полиэтилен.

Для цитирования: Алехина Р.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шатохина С.А. Релаксационные и физико-механические характеристики полиэтиленов с различной молекулярной массой. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):104-114. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-104-114>

Relaxation and physicomechanical characteristics of polyethylenes with different molecular weights

Raisa A. Alekhina^{1,*}, Viktor A. Lomovskoy^{1,2}, Igor D. Simonov-Emel'yanov¹, Svetlana A. Shatokhina²

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow 119071, Russia

*Corresponding author, e-mail: rioraya9@gmail.com

Objectives. Determination of the influence of molecular weight on the modulus of elasticity, yield strength, and retardation processes in polyethylene.

Methods. We used vane samples (thickness: 4 mm; length: 100 mm; width: 10 mm) made by injection molding at $p = 60$ MPa, $T = 210$ °C, $\tau = 15$ s from the following polyethylenes: HDPE 277-73 (Stavrolen, Lukoil, Russia); BorSafe HE3490-IM (Borealis, Austria; black); CRP 100 Hostalen (Basell Polyolefins, Netherlands; black); Stavrolen PE4PP-25B (Stavrolen, Lukoil, Russia; black). The samples were in accordance with the defined standards for the AL 7000 LA-5 tensile testing machine. The study of relaxation characteristics was carried out in two modes: relaxation and retardation.

Results. We obtained stress-strain diagrams at various temperatures under isothermal conditions ($T = \text{const}$) and determined the influence of polyethylene molecular weights on the modulus of elasticity, yield, and strength of polyethylenes. We have shown that under isothermal conditions, when the stress equals the yield strength, the removal of the external action results in a two-stage response. The first stage is the stress relaxation. The second stage characterizes the elastic features of the studied materials under the external action $\varepsilon = \text{const}$.

Conclusions. We have established that temperature increase affects the physicomechanical characteristics of polyethylenes differently, depending on their molecular weights. The experiments have shown that when the stress exceeds the yield strength, at constant deformation, there is a complex response of the polyethylenes to external action. This response is characterized by two stress stages throughout the course of time. The first stage is characterized by asymptotic decrease in stress down to a constant value; the second stage is characterized by constant stress throughout the course of time. We have determined relaxation times for the relaxation stage (stage I) and calculated activation energy. We have also established that the activation energy depends on molecular weights of the polyethylenes. It has been shown that an increase in polyethylene molecular weight leads to a decrease in relaxation time and activation energy.

Keywords: relaxation, inelasticity, internal friction, modulus of elasticity, yield strength, polyethylene.

For citation: Alekhina R.A., Lomovskoy V.A., Simonov-Emel'yanov I.D., Shatokhina S.A. Relaxation and physicomechanical characteristics of polyethylenes with different molecular weights. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):104-114 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-104-114>

Введение

Аморфно-кристаллический полиэтилен (ПЭ), несмотря на простое строение полимерной цепи, характеризуется мультиплетными релаксационными свойствами, наблюдаемыми в твердом состоянии, начиная от низких температур и вплоть до температуры плавления $T_{\text{пл}}$ [1–3]. Это объясняется, прежде всего, тем, что структура кристаллических полимеров и, следовательно, их молекулярная подвижность имеют сложный характер. Поэтому при выяснении как

всех возможных релаксационных переходов в ПЭ, так и их природы возникают трудности. В результате до сих пор нет четкого представления о релаксационных переходах этого полимера и влияния на эти процессы молекулярной массы ПЭ. Исследования локальных диссипативных потерь динамическим методом [4] показали, что структура ПЭ состоит из 4-х структурно-кинетических подсистем, квази-независимо реагирующих на внешнее деформирующее воздействие, выводящее все элементы этих структурно-кинетических подсистем из состояния

механического и термодинамического равновесия. Теоретический анализ этих физико-механических характеристик позволяет определить степень релаксационной микронеоднородности элементов той или иной структурно-кинетической подсистемы.

Целью работы является определение влияния молекулярной массы полиэтиленов на модуль упругости, текучесть и прочность, а также на процессы ретардации.

Экспериментальная часть

В качестве образцов были взяты лопатки (толщиной 4 мм, длиной 100 мм, шириной 10 мм), полученные методом литья под давлением $p = 60$ МПа при $T = 210$ °C, $\tau = 15$ с, из полиэтилена следующих марок: ПЭВП 277-73 (Ставролен, Лукойл, Россия); BorSafe HE3490-IM (Borealis, Австрия; черный); CRP 100 Hostalen (Basell Polyolefins, Нидерланды; черный); Stavrolen PE4PP-25B (Ставролен, Лукойл, Россия; черный). Используемые образцы соответствовали стандартно-определенным образцам для исследования на разрывной машине AL 7000 LA-5. Растяжение проводилось со скоростью изменения деформации при $V_{\Delta l} = 100$ мм/мин. Согласно методике приготовления образцов, направление литника к форме для литья лопаточек располагается в направлении ориентации молекул. После усадки все образцы ПЭ с различной молекулярной массой (ММ)

сохранили свою форму. Влияние усадки на ориентацию макромолекул не определялось.

Основные физико-химические и физико-механические характеристики ПЭ исследуемых марок приведены в табл. 1.

Исследование релаксационных характеристик проводилось в двух режимах:

1. Релаксационный:
внешнее воздействие

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 h(t) \begin{cases} 0 & \text{при } t < t_0 \\ \varepsilon_0 & \text{при } t \geq t_0 \end{cases} \quad (1)$$

реакция

$$\sigma(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < t_0 \\ \sigma_0 = E\varepsilon_0 & \text{при } t \geq t_0 \text{ и } \sigma_0 \leq \sigma_{np} \\ \sigma_0 \Psi(t) & \text{при } t \geq t_0 \text{ и } \sigma_{np} \leq \sigma_0 \leq \sigma_{ynp} \end{cases} \quad (2)$$

2. Ретардационный:
внешнее воздействие

$$\sigma(t) = \sigma_0 h(t) \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{при } t < t_0 \\ \sigma_0 & \text{при } t \geq t_0 \end{cases} \quad (3)$$

Таблица 1. Основные характеристики ПЭ исследуемых марок (по данным сайтов фирм-изготовителей)

Table 1. Main characteristics of polyethylenes used in the study

№ п/п	Марка ПЭ / PE type	ПЭВП 277-73 / HDPE 277-73	BorSafe HE3490-IM	CRP 100 Hostalen	Stavrolen PE4PP-25B
1	Молекулярная масса (ММ), г/моль $\times 10^4$ / Molecular weight (MW), g/mol $\times 10^4$	24	67	74	75
2	MMP / Molecular weight distribution (MWD)	Мономодальный / Monomodal	Бимодальный / Bimodal		Мономодальный / Monomodal
3	Показатель текучести расплава, г/10 мин / Melt flow index, g per 10 min при 190 °C и 21.6 кгс / at 190 °C and 21.6 kgf при 190 °C и 5.0 кгс / at 190 °C and 5.0 kgf при 190 °C и 2.16 кгс / at 190 °C and 2.16 kgf	17–25 — 5–7	6.00 0.57 0.40	5.50 0.52 0.38	12–16 0.51 —
4	Показатель растяжения расплава, с / Melt stretching index, s	—	120	215	400
5	Плотность при 23 °C, г/см ³ / Density at 23 °C, g/cm ³	0.957	0.962	0.960	0.952
6	Предел текучести при растяжении, не менее, МПа / Tensile yield strength, not below, MPa	25.5	24	—	16.7
7	Содержание сажи, % / Soot content, %	—	2	2	2
8	Температура плавления, °C / Melting temperature, °C	125–135	125–135	125–135	125–135
9	Тип распределения сажи / Type of soot distribution	—	I-II	I-II	I-II
10	ΔH , Дж/г / ΔH , J/g	157.1	142.6	132.4	107.8
11	Степень кристалличности, α , % / Degree of crystallinity, α , %	53.6	48.7	45.2	36.8

реакция

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < t_0 \\ \varepsilon_0 = \sigma_0 / E & \text{при } t \geq t_0 \text{ и } \sigma_0 \leq \sigma_{np} \\ \varepsilon_0 I(t) & \text{при } t > t_0 \text{ и } \sigma_{np} < \sigma_0 \leq \sigma_{unp} \end{cases} \quad (4)$$

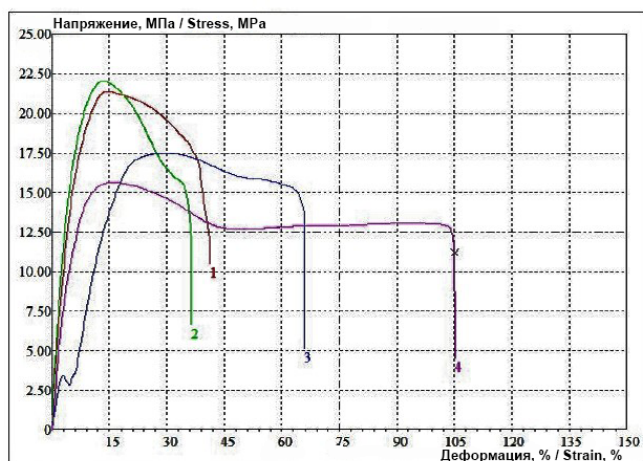
В формулах (1)–(4) и далее использованы следующие обозначения: σ – напряжение, МПа; ε – деформация, %; E – модуль упругости, МПа; t – время, с; t_0 – момент снятия внешнего напряжения; σ_{np} – предел пропорциональности, МПа; σ_{unp} – предел упругости, МПа.

Это позволило определить по диаграммам «напряжение–деформация» зависимость модуля упру-

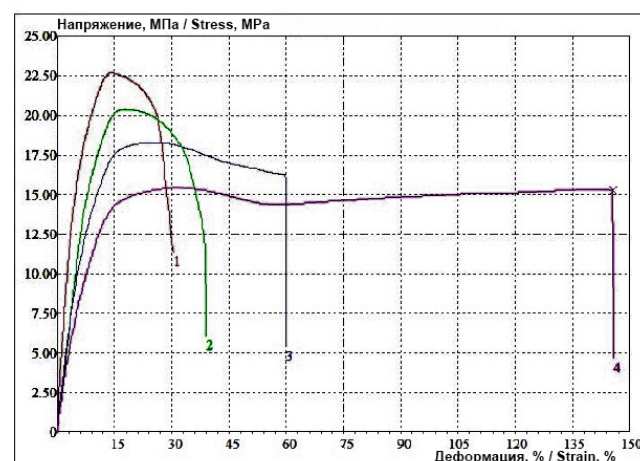
гости и предела текучести от молекулярной массы, а также установить режимы ползучести и упругого последствия (ретардации). Определение этих характеристик и их зависимости от ММ позволяет провести теоретическое исследование той или иной функции для описания области неупругой реакции на внешнее воздействие (соотношения 1–4) в изотермических режимах модельных представлений теории наследственной вязкоупругости.

Результаты и их обсуждение

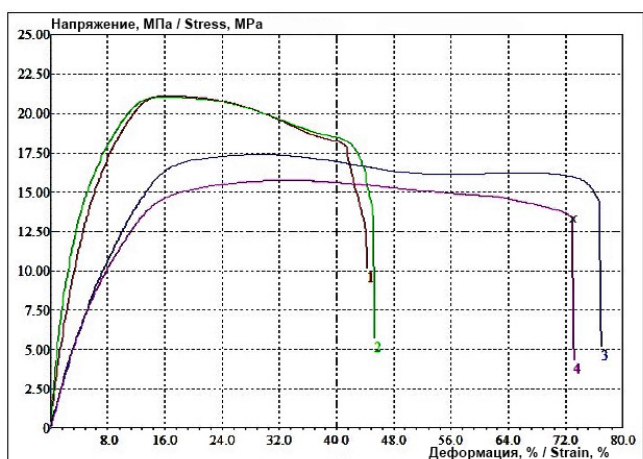
В результате проведения экспериментов были получены диаграммы «напряжение–деформация» при различных температурах в изотермических режимах ($T = \text{const}$), которые представлены на рис. 1.



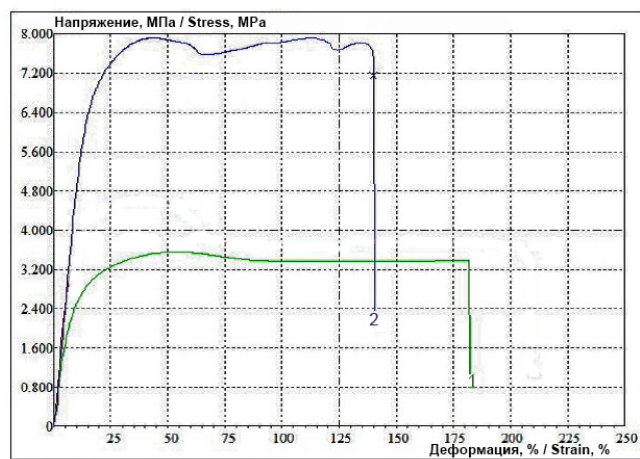
а



б



с



д

Рис. 1. Диаграммы «напряжение–деформация» для полиэтиленов марок BorSafe HE3490-IM (а), CRP 100 Hostalen (б), Stavrolen PE4PP-25B (с) при температурах, °C:

1 – 21; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; для полиэтиленов марок ПЭВП 277-73 (кривая 1), Stavrolen PE4PP-25B (кривая 2) при 100 °C (д).

Fig. 1. Stress–strain diagrams for BorSafe HE3490-IM (a), CRP 100 Hostalen (b), Stavrolen PE4PP-25B (c) polyethylenes at the following temperatures, °C:

1 – 21; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; for HDPE 277-73 (curve 1) and Stavrolen PE4PP-25B (curve 2) polyethylenes at 100 °C (d).

В результате исследований было определено влияние молекулярной массы на модуль упругости, текучесть и прочность ПЭ (табл. 2). В соответствии с полученными экспериментальными данными были построены температурные зависимости модуля упругости, предела текучести (рис. 2) для полиэтиленов, а также зависимости этих характеристик от молекулярной массы (рис. 3).

Полученные экспериментальные данные показывают, что повышение температуры неодинаково отражается на физико-механических характеристиках полиэтиленов различной молекулярной массы. Для самого низкомолекулярного полиэтилена ПЭВП 277-73 ($M = 24 \times 10^4$ г/моль) наблюдается плавное снижение модуля упругости (рис. 2а) и предела текучести (рис. 2б) при повышении температуры исследования.

Таблица 2. Физико-механические характеристики для полиэтиленов с разными молекулярными массами (при $V_{\Delta l} = 100$ мм/мин)
Table 2. Physicomechanical characteristics of polyethylenes with different molecular weights (at $V_{\Delta l} = 100$ mm/min)

Температура проведения эксперимента, °C/ Temperature of the experiment, °C	F_{max}^* , kgf	Прочность при F_{max} , МПа / Tensile strength at F_{max} , MPa	Деформация при F_{max} , % / Strain at F_{max} , %	Предел текучести, МПа / Yield strength, MPa	Деформация предела текучести, % / Strain of yield strength, %	Модуль упругости, МПа / Modulus of elasticity, MPa	Предел прочности, МПа / Ultimate tensile strength, MPa	Деформация при разрыве, % / Strain at breakage point, %
ПЭВП (HDPE) 277-73								
21	88.65	21.71	13.18	21.71	12.35	891.74	12.4	–
30	84.50	20.67	13.83	20.67	12.73	837.26	12.73	–
40	74.36	18.21	14.42	18.21	13.60	742.89	13.6	–
50	59.85	14.67	16.14	14.67	15.47	563.77	15.47	–
BorSafe HE3490-IM								
21	87.25	21.39	14.65	21.38	14.01	731.37	10.99	41.44
30	89.83	22.02	13.62	22.02	13.15	714.99	12.43	36.47
40	71.35	17.49	30.00	17.48	28.37	169.92	13.78	65.89
50	63.86	15.66	15.97	15.66	15.75	231.77	11.18	105.2
CRP 100 Hostalen								
21	92.50	22.63	14.13	22.68	14.06	641.98	11.33	30.40
30	83.14	20.38	17.63	20.38	17.34	166.80	11.35	38.90
40	74.66	18.30	25.76	18.27	22.70	224.34	16.06	59.99
50	63.01	15.45	31.74	15.44	30.38	271.60	15.29	145.84
Stavrolen PE4PP-25B								
21	85.14	21.12	16.16	21.11	15.74	511.40	12.21	44.25
30	85.82	21.04	15.61	21.04	15.55	609.46	13.36	45.27
40	70.94	17.39	28.93	17.36	26.49	205.43	13.96	77.00
50	64.30	15.76	32.79	15.76	31.47	211.81	13.33	73.10
ПЭВП (HDPE) 277-73								
100	14.49	3.55	55.42	3.43	34.45	28.81	3.34	182.33
Stavrolen PE4PP-25B								
100	32.30	7.92	113.39	7.89	38.77	25.17	7.15	140.13

* F_{max} – максимальное напряжение в течение теста / * F_{max} is the maximum stress during the tensile test.

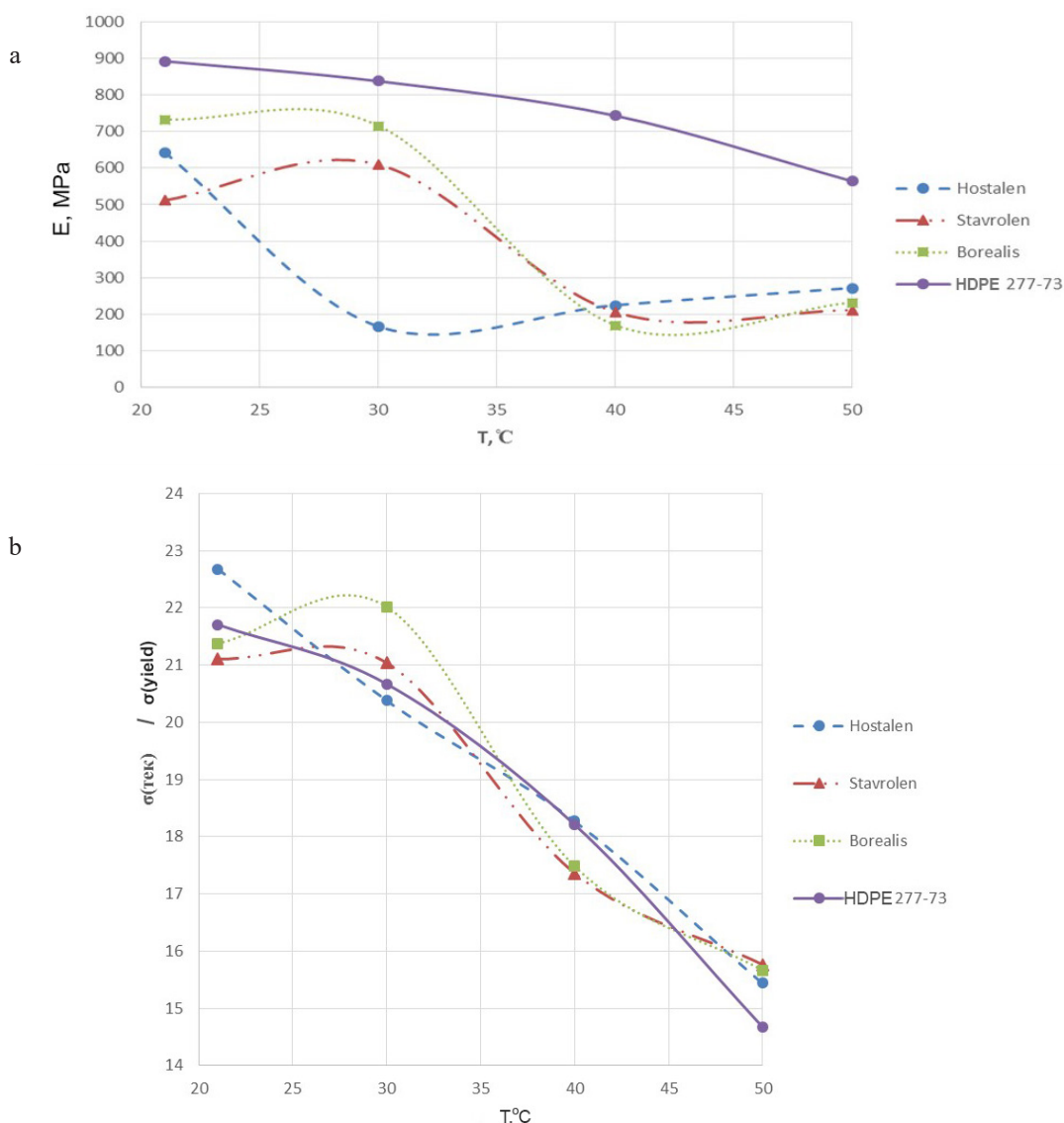


Рис. 2. Температурная зависимость модуля упругости (а) и предела текучести (б) для полиэтиленов различной молекулярной массы.

Fig. 2. Dependency of the modulus of elasticity (a) and the yield strength (b) for polyethylenes of different molecular weights on temperature.

У полиэтиленов с более высокими молекулярными массами происходит экстремальное изменение этих характеристик. Для ПЭ марки Stavrolen ($MM = 75 \times 10^4$ г/моль) и BorSafe ($MM = 67 \times 10^4$ г/моль) имеет место прохождение этих характеристик через максимум своего значения при $T = 30$ °C с дальнейшим снижением и стабилизацией модуля упругости после 40 °C (рис. 2а). При этом для полиэтилена марки Hostalen ($MM = 74 \times 10^4$ г/моль) имеют место понижение модуля упругости при повышении температуры до 30 °C и дальнейшая стабилизация после незначительного возрастания в интервале температур 40–50 °C. При $T = 30$ °C также наблюдается аномальное поведение в значениях предела текучести для полиэтиленов марок Stavrolen и BorSafe (рис. 3б).

Исследования явления неупругости и процесса релаксации напряжения полиэтилена проводилось по

этой же методике при 100 °C при значениях напряжения $\sigma_{упр} < \sigma_{тек}$ ($\sigma_{тек}$ – предел текучести, МПа). Температура 100 °C была выбрана для ускорения проведения исследований, так как повышение температуры приводит к снижению напряжения текучести. Исследование зависимостей времен релаксации от молекулярной массы и температуры представляет собой отдельную задачу и может быть предметом будущих исследований.

Для проведения данного эксперимента образец нагружался до значения напряжения $\sigma = \sigma_{тек}$ и величины деформации $\varepsilon = 42\%$ (Stavrolen) и $\varepsilon = 11\%$ (ПЭВП 277-73) (рис. 4, участок I), после чего внешнее растягивающее воздействие снималось и реализовывался режим $\varepsilon_{ост} = \text{const}$ (рис. 4, участок II).

Возникшее в исследуемом образце напряжение не остается постоянным с течением времени, то есть $\sigma = f(t)$. Область I на рис. 5 – верхняя часть на

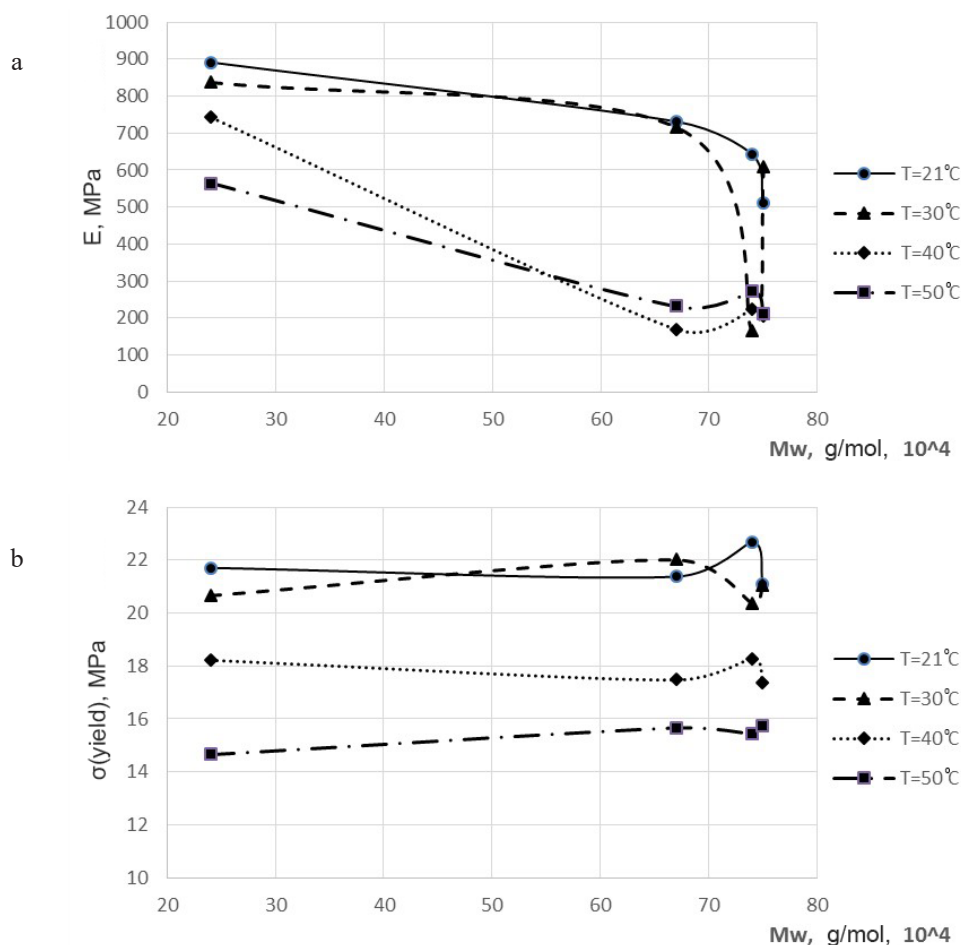


Рис. 3. Зависимость модуля упругости (а) и предела текучести (б) от молекулярной массы полиэтиленов, полученная в изотермических режимах.

Fig. 3. Dependency of the modulus of elasticity (a) and the yield strength (b) on the molecular weight, for polyethylenes of different molecular weights; obtained under isothermal conditions.

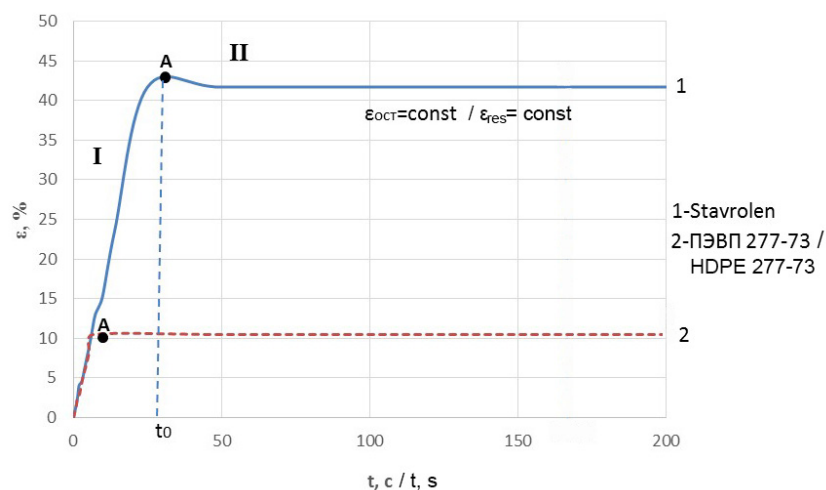


Рис. 4. Зависимость деформации от времени, полученная в изотермическом режиме (T = 100 °C) для ПЭ с ММ = 75×10⁴ г/моль (кривая 1) и ММ = 24×10⁴ г/моль (кривая 2).

Fig. 4. Strain dependency on time, under isothermal conditions (T = 100 °C), for PEс with MW = 75×10⁴ g/mol (curve 1) and MW = 24×10⁴ g/mol (curve 2).

рисунке – описывает процесс релаксации напряжения, а область II – упругую нерелаксирующую часть напряжения в ПЭ. Соответственно, на участке, ограниченном точками А и В (рис. 5а и 5б), для ПЭ с раз-

ной молекулярной массой наблюдается зависимость напряжения от времени, из которой следует, что напряжение не мгновенно и скачкообразно изменяется от точки А до В с течением времени.

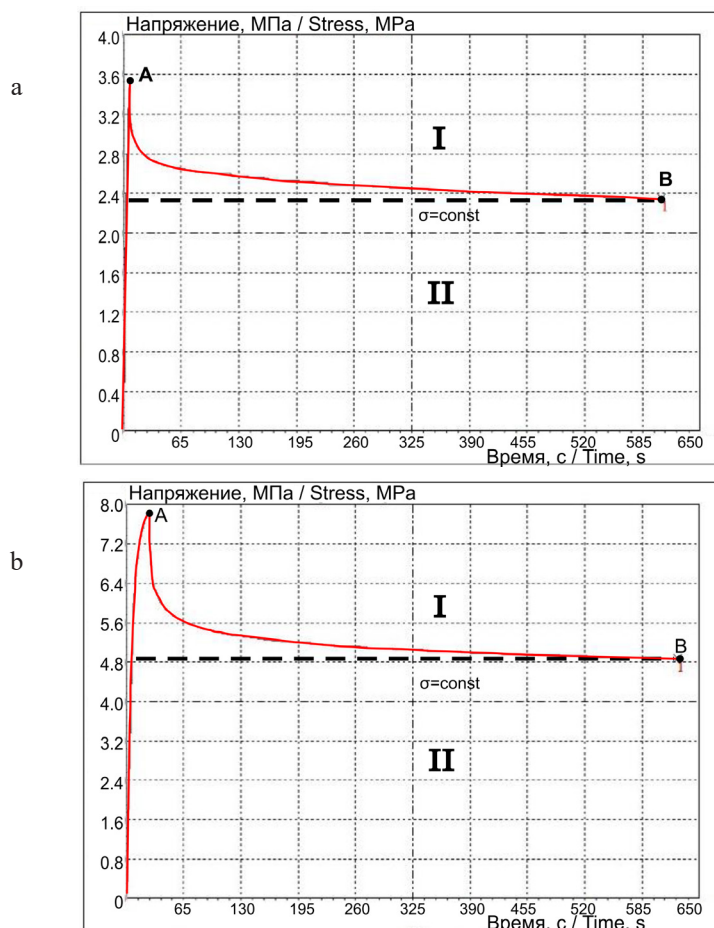


Рис. 5. Зависимость напряжения от времени для ПЭВП 277-73 (а) и Stavrolen PE4PP-25B (б).
Fig. 5. Stress dependency on time for HDPE 277-73 (a) and Stavrolen PE4PP-25B (b).

При этом установлено, что данное напряжение асимптотически приближается к постоянному значению $\sigma = \text{const}$ (рис. 5а и 5б). Показано, что при напряжениях, равных пределу текучести, в изотермических условиях при снятии внешнего деформирующего воздействия, наблюдаются две стадии отклика системы полиэтилена на это воздействие. Первый отклик – процесс релаксации напряжения и второй отклик – область, характеризующая упругие характеристики исследуемого материала при внешнем воздействии $\varepsilon = \text{const}$.

Для характеристики реакции системы ПЭ в процессе релаксации (первый отклик) может быть использована элементарная модель Максвелла:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\tau} = E \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (5)$$

где σ – напряжение, МПа; ε – деформация, %; E – модуль упругости, МПа; t – время, с; τ – время релаксации, с.

Решением дифференциального уравнения этой модели является уравнение, связывающее кривую релаксации напряжения с временем релаксации:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (6)$$

где $\sigma(t)$ – напряжение в момент времени t , МПа; σ_0 – напряжение в момент времени $t = 0$, МПа.

В соответствии с этим уравнением определяется функция релаксации, нормированная к единице (рис. 6):

$$\varphi(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_0}, \quad (7)$$

где $\varphi(t)$ – функция релаксации.

Из теоретического анализа временной зависимости функции релаксации $\varphi(t)$ может быть определено время релаксации τ по построенной кривой $\varphi(t)$ (рис. 6) в соответствии с соотношением:

$$\tau = \frac{1}{e}, \quad (8)$$

где e – число Эйлера.

Полученные значения τ зависят от молекулярной массы ПЭ. Так, для ПЭВП 277-73 ($MM = 24 \times 10^4$ г/моль) $\tau = 10.1$ с; для Stavrolen ($MM = 75 \times 10^4$ г/моль) $\tau = 8.5$ с.

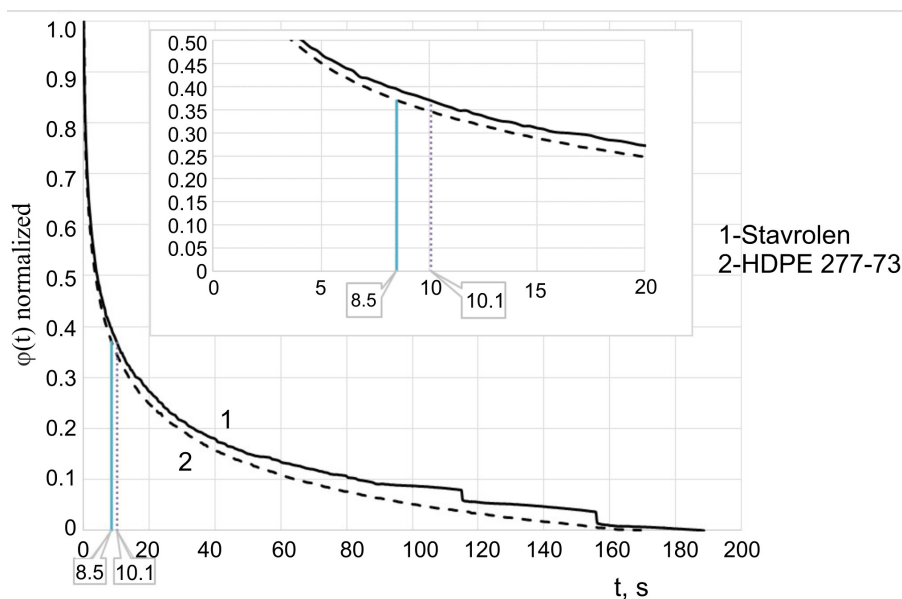


Рис. 6. Зависимость нормированной функции релаксации от времени для ПЭ с ММ = 75×10^4 г/моль (кривая 1) и ММ = 24×10^4 г/моль (кривая 2).

Fig. 6. Dependency of the normalized relaxation function on time, for PEs with MW = 75×10^4 g/mol (curve 1) and MW = 24×10^4 g/mol (curve 2).

Полученные значения времени релаксации показывают зависимость от ММ ПЭ. Для количественного построения графической зависимости $\tau = f(\text{ММ})$ были проведены подобные исследования для промежуточных значений ММ.

Исходя из аррениусовской зависимости времени релаксации

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U}{RT_i}, \quad (9)$$

где τ_i – время релаксации, с (имеет смысл времени перехода частиц из одного положения в другое, происходящее с преодолением потенциального барьера); U – энергия активации, необходимая для преодоления потенциального барьера, кДж/моль; τ_0 – время одной попытки частицы перейти через барьер, с; R – универсальная газовая постоянная; T_i – температура, К, и из того, что $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ с для любого ПЭ [5], определяется энергия активации процесса релаксации по соотношению вида:

$$U = RT_i \ln \frac{\tau_i}{\tau_0} \quad (10)$$

Так, для ПЭВП 277-73 (ММ = 24×10^4 г/моль) $U = 28.6$ кДж/моль; для Stavrolen (ММ = 75×10^4 г/моль) $U = 28.1$ кДж/моль.

Расчет показывает, что энергия активации процесса релаксации мало зависит от молекулярной массы. При повышении молекулярной массы ПЭ происходит незначительное уменьшение энергии активации.

Выводы

Установлено, что после достижения значения напряжения $\sigma = \sigma_{\text{тек}}$ в режиме $\varepsilon_{\text{ост}} = \text{const}$ наблюдается два механизма реакции системы ПЭ на это воздействие: I – область релаксации напряжения – вязкоупругая реакция; II – область упругой реакции, характеризующаяся постоянством величины напряжения $\sigma = \text{const}$. Величина $\sigma = \text{const}$ имеет определенное значение для ПЭ с определенной ММ. Рассчитаны времена релаксации для релаксационной области (участок I), а также рассчитана величина энергии активации, и установлена связь $U = f(\text{ММ})$. Показано, что увеличение молекулярной массы ведет к снижению значений времени релаксации и энергии активации.

Таким образом, эксперименты показали, что при постоянстве деформации, после достижения предела текучести поведение исследуемых полиэтиленов представляет собой сложную реакцию на внешнее воздействие данного режима. Этот режим характеризуется двумя областями зависимости напряжений, возникших при деформации от времени. Первая область характеризуется асимптотическим снижением напряжения до постоянного значения, а вторая область – постоянством напряжения во времени.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-08-00427 и № 19-33-90105.

Acknowledgments

This study was funded by the Russian Foundation for Basic Research as a part of the research project No. 18-08-00427 and No. 19-33-90105.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

Список литературы:

References:

1. Connor T.M., Read B.E., Williams G. The dielectric, dynamic mechanical and nuclear resonance properties of polyethylene oxide as a function of molecular weight. *J. Appl. Chem.* 1964;14(2):74-81. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010140204>
2. Enns J.B., Simha R. Transitions in semicrystalline polymers. I. Poly(vinyl fluoride) and poly(vinylidene fluoride). *J. Macromolec. Sci. Phys.* 1977;13(1):11-24. <https://doi.org/10.1080/00222347708208750>
3. Барте́нев Г.М., Барте́нев А.Г. Релаксационные переходы и молекулярная подвижность в кристаллических полимерах, содержащих метиленовые группы. *Высокомолек. соед. А.* 1988;30(3):629-633.
4. Ломовской В.А., Мазурина С.А., Симонов-Емельянов И.Д., Киселев М.Р., Константинов Н.Ю. Релаксационная спектроскопия полиэтиленов с разной молекулярной массой. *Материаловедение.* 2018;7:9-17. <http://dx.doi.org/10.31044/1684-579X-2018-0-7-9-17>
5. Барте́нев Г.М., Барте́нева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с. ISBN 5-7245-0371-9
6. Гращенко́в Д. В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов. *Авиационные материалы и технологии.* 2012;S:231-242.
7. Уайт Дж. Л., Чой Д.Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2006. С. 97-100.
8. Марихин В. А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полиэтиленов. Л.: Химия. 1977. С. 42-49.
9. Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013;9:Ст. 04. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2019).
10. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Перфилова Д.Н., Бейдер Э.Я., Грязнов В.И. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов. *Авиационные материалы и технологии.* 2010;S:20-25.
11. Кулезнев В.Н., Шершне́в В.А. Химия и физика полимеров. 2-е изд. М.: Колосс, 2007. С. 118-121. ISBN 978-5-9532-0466-8
12. Zhang M.C., Guo B., Xu J. A review on polymer crystallization theories. *Crystals.* 2017;7(1):4-37. <https://doi.org/10.3390/cryst7010004>
13. Li J.Y., Li W., Cheng H., Zhang L.N., Li Y., Han C.C. Early stages of nucleation and growth in melt crystallized polyethylene. *Polymer.* 2012;53(12):2315-2319. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.054>
14. Иванов М.С., Кулезнев В.Н. Метод механической спектроскопии трубных марок полиэтилена. *Труды ВИАМ.* 2016;47(11):68-77.
15. Шардаков И.Н., Голотина Л.А. Моделирование деформационных процессов в аморфно-кристаллических полимерах. *Вычислительная механика сплошных сред.* 2009;2(3):106-113.
1. Connor T.M., Read B.E., Williams G. The dielectric, dynamic mechanical and nuclear resonance properties of polyethylene oxide as a function of molecular weight. *J. Appl. Chem.* 1964; 14(2):74-81. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010140204>
2. Enns J. B., Simha R. Transitions in semicrystalline polymers. I. Poly(vinyl fluoride) and poly(vinylidene fluoride). *J. Macromolec. Sci. Phys.* 1977;13(1):11-24. <https://doi.org/10.1080/00222347708208750>
3. Bartenev G.M., Bartenev A.G. Relaxation transitions and molecular mobility in crystalline polymers containing methylene groups. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A = Polymer Science. Ser. A.* 1988;30(3):629-633 (in Russ.).
4. Lomovskoy V.A., Mazurina S.A., Simonov-Emel'yanov I.D., Kiselev R.R., Konstantinov N. Yu. Relaxation spectroscopy of polyethylenes with different molecular masses. *Materialovedenie = Materials Science.* 2018;(7):9-17 (in Russ.). <http://dx.doi.org/10.31044/1684-579X-2018-0-7-9-17> (in Russ.)
5. Bartenev G.M., Barteneva A.G. *Relaksatsionnye svoystva polimerov* (Relaxation properties of polymers). Moscow: Khimiya; 1992. 384 p. (in Russ.). ISBN 5-7245-0371-9
6. Grashchenkov D.V., Chursova L.V. Development strategy of composite and functional materials. *Aviacionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies.* 2012;S: 231-242 (in Russ.).
7. Uayt Dzh. L., Choy D.D. Polyethylene, polypropylene and other polyolefins. Saint Petersburg: Professiya; 2006. 256 p. (in Russ.).
8. Marikhin V.A., Myasnikova L.P. *Nadmolekulyarnaya struktura polietilenov* (Supramolecular structure of polyethylene). Leningrad: Khimiya; 1977. 240 p. (in Russ.).
9. Larionov S.A., Deyev I.S., Petrova G.N., Beider E.Y. Effect of carbon fillers on the electrical, mechanical and rheological properties of polyethylene. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM: electron. scientific tech. journ.* 2013;(9): Article 4. URL: <http://viam-works.ru> (accessed April 20, 2016) (in Russ.).
10. Petrova G.N., Rumyantseva T.V., Perfilova D.N., Beider E.Y., Gryaznov V.I. Thermoplastic elastomers – a new class of polymeric materials. *Aviacionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies.* 2010;(S):20-25 (in Russ.).
11. Kuleznev V.N., Shershnev V.A. *Khimiya i fizika polimerov* (Chemistry and physics of polymers). 2nd ed. Moscow: Koloss; 2007. 367 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9532-0466-8
12. Zhang M.C., Guo B., Xu J. A review on polymer crystallization theories. *Crystals.* 2017;7(1):4-37. <https://doi.org/10.3390/cryst7010004>
13. Li J.Y., Li W., Cheng H., Zhang L.N., Li Y., Han C.C. Early stages of nucleation and growth in melt crystallized polyethylene. *Polymer.* 2012;53(12):2315-2319. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.054>
14. Ivanov M.S., Kulesenev V.N., Method of mechanical spectroscopy of pipe grades of polyethylene. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM.* 2016;47(11):68-77 (in Russ.).
15. Shardakov I.N., Golotina L.A. Modeling of deformation processes in amorphous-crystalline polymers. *Vychislitel'naya mekhanika sploshnykh sred = Computational Continuum Mechanics.* 2009;2(3):106-113 (in Russ.).

Об авторах:

Алёхина Раиса Ашотовна, магистрант кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Ломовской Виктор Андреевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); заведующий лабораторией структурообразования в дисперсных системах, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4).

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Шатохина Светлана Александровна, младший научный сотрудник Лаборатории структурообразования в дисперсных системах, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4).

About the authors:

Raisa A. Alekhina, Student, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Viktor A. Lomovskoy, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia); Head of the Laboratory of Structure Formation in Dispersed Systems, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow 119071, Russia).

Igor D. Simonov-Emel'yanov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Svetlana A. Shatohina, Junior Researcher, Laboratory of Structure Formation in Dispersed Systems, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow 119071, Russia).

Поступила: 19.03.2019; Получена после доработки: 19.11.2019; Принята к опубликованию: 09.12.2019.

Submitted: March 19, 2019; Reviewed: November 19, 2019; Accepted: December 09, 2019.

Определение катионных ПАВ в дезинфицирующих средствах при совместном присутствии

С.В. Андреев[@], А.Д. Меркульева, Е.С. Беляев

Научно-исследовательский институт дезинфектологии, Москва 117246, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: svandreev.niid@gmail.com

Цели. Катионные поверхностно-активные вещества являются одним из классов веществ, наиболее часто используемых в качестве активноразрушающих в дезинфицирующих средствах. Тенденцией последних лет является использование смесей нескольких биоцидов, что ставит новые задачи перед аналитической химией. В этой работе описан метод для определения при совместном присутствии в дезинфицирующих средствах алкилдиметилбензил-аммоний хлорида (АДБАХ), алкилдиметил(этилбензил)аммоний хлорида (АДЭБАХ), хлоргексидина биглюконата (ХГБГ) и полигексаметиленбигуанид гидрохлорида (ПГМБ).

Методы. Предложенный метод основан на применении обращенно-фазовой и гидрофильной высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием.

Результаты. Наилучшее разделение АДБАХ, АДЭБАХ и ХГБГ было достигнуто при использовании колонки, заполненной модифицированным сферическим силикагелем (5 мкм, 4.6×250 мм) в режиме градиентного элюирования. В качестве элюентов использовали ацетонитрил и ацетатный буфер с pH 5.4 при скорости потока 1 мл/мин. Для определения ПГМБ в присутствии рассматриваемых веществ была использована гидрофильная высокоэффективная жидкостная хроматография. Наилучшее разделение было достигнуто на аминофазной колонке (5 мкм, 4.6 × 250 мм) при использовании тех же элюентов. Для определения всех рассматриваемых веществ использовали диодно-матричный детектор. 3D хроматограммы регистрировали в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм.

Выводы. Проведенные исследования показали, что результат анализа не зависит от соотношения катионных поверхностно-активных веществ в дезинфицирующих средствах. Также отсутствует влияние N,N-бис(3-аминопропил)додециламина (Триамин, ТА) и наиболее часто используемых для изготовления дезинфицирующих средств компонентов, что было подтверждено при апробации метода для анализа реальных объектов. Диапазон линейности для АДБАХ составил от 0.0062 до 0.97 %, для АДЭБАХ – от 0.000726 до 0.201 %, для ХГБГ – от 0.0128 до 0.111 %, для ПГМБ – от 0.00311 до 0.0205 %. Рассчитанная относительная погрешность для всех определяемых веществ составила около 4 %.

Ключевые слова: алкилдиметилбензиламмоний хлорид, алкилдиметил(этилбензил)-аммоний хлорид, хлоргексидина биглюконат, полигексаметиленбигуанид гидрохлорид, катионные ПАВ, дезинфицирующие средства, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Для цитирования: Андреев С.В., Меркульева А.Д., Беляев Е.С. Определение катионных ПАВ в дезинфицирующих средствах при совместном присутствии. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):115-123. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-115-123>

Simultaneous determination of cationic surfactants in disinfectants

Sergey V. Andreev[@], Anna D. Merkuleva, Evgeniy S. Belyaev

Scientific Research Disinfectology Institute, Moscow 117246, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: svandreev.niid@gmail.com

Objectives. Cationic surfactants are one of the classes of substances most commonly used in disinfectants. The trend in recent years has been the use of mixtures of several biocides, which poses new challenges for analytical chemistry. In this study, we describe a method for simultaneous determination in the disinfectants alkyl dimethylbenzylammonium chloride (ADBAC), alkyl dimethyl(ethylbenzyl)ammonium chloride (ADEBAC), chlorhexidine bigluconate (CHG), and polyhexamethylene biguanide hydrochloride (PHMB).

Methods. The proposed method is based on the use of reverse-phase and hydrophilic high-performance liquid chromatography with diode-array detection.

Results. The best separation of ADBAC, ADEBAC, and CHG was achieved using a column filled with modified spherical silica gel (5 μ m, 4.6 $\times$ 250 mm) in gradient elution mode. Acetonitrile and acetate buffer with a pH of 5.4 were used as eluents at a flow rate of 1 ml/min. For the determination of PHMB in the presence of the substances under consideration, hydrophilic high performance liquid chromatography was used. The best separation was achieved on an amine phase column (5 μ m, 4.6 $\times$ 250 mm) using the same eluents. To determine all the substances under consideration, a diode array detector was used. 3D chromatograms were recorded in the wavelength range from 190 to 400 nm.

Conclusions. We have shown that the result of the analysis does not depend on the ratio of cationic surfactants in disinfectants. There is also no influence of *N,N*-bis-(3-aminopropyl)-dodecylamine (Triamine, TA) and the components most commonly used for the manufacture of disinfectants, which was confirmed by testing the method for analyzing real objects. The linearity range for ADBAC was from 0.0062 to 0.97%, for ADEBAC from 0.000726 to 0.201%, for CHG from 0.0128 to 0.111%, and for PHMB from 0.00311 to 0.0205%. The calculated relative error for all determined substances was about 4%.

Keywords: alkyl dimethylbenzylammonium chloride, alkyl dimethyl(ethylbenzyl)ammonium chloride, chlorhexidine digluconate, polyhexamethylene biguanide hydrochloride, cationic surfactants, disinfectants, high performance liquid chromatography.

For citation: Andreev S.V., Merkuleva A.D., Belyaev E.S. Simultaneous determination of cationic surfactants in disinfectants. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):115-123. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-115-123>

Введение

Катионные поверхностно-активные вещества (кПАВ), используемые в качестве активных компонентов в дезинфицирующих средствах, представлены соединениями из классов четвертичных аммониевых соединений, производных гуанидина, третичных аминов. Наибольшее распространение получили алкилдиметилбензиламмоний хлорид (АДБАХ), дидецилдиметиламмоний хлорид, полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, полигексаметиленбигуанид гидрохлорид (ПГМБ), хлоргексидина биглюконат (ХГБГ), *N,N*-бис(3-аминопропил)додециламин.

Основное применение дезинфицирующие средства на основе ПАВ получили в медицинских организациях, где они пришли на замену соедине-

ниям хлора для профилактической дезинфекции в присутствии пациентов [1]. Широкий спектр анти-микробной активности и моющие свойства обеспечили применение этих веществ в средствах для предстерилизационной очистки. Намного реже катионные ПАВ встречаются в других типах дезинфицирующих средств.

Поскольку все перечисленные вещества имеют различные токсикологические характеристики [2], которые могут изменяться при смешивании с другими веществами, то важно иметь возможность количественной оценки их концентрации, особенно на этапе предрегистрационных испытаний дезинфекционных средств, ведь именно на этом этапе рецептуре присваиваются характеристики эффективности и безопасности.

Традиционно для определения четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) используют титриметрические методы, основанные на образовании ионной пары с анионными поверхностно-активными веществами. Для определения конечной точки титрования используют как различные индикаторы, так и ион-селективные электроды. Эти методы не требуют сложного аппаратного оформления, однако не позволяют определять несколько ЧАС одновременно. Для определения хлоргексидина биглюконата и полигексаметиленбигуанид гидрохлорида также описаны титриметрические¹ [3–5] и хроматографические методы² [6–10]. Однако упомянутые методы не позволяют проводить количественный анализ смесей кПАВ. Также на результат анализа могут влиять другие активные ингредиенты, например, *N,N*-бис(3-аминопропил)додециламин, а также некоторые вспомогательные компоненты дезинфицирующих средств.

Для разделения смесей поверхностно-активных веществ описано несколько методов, основанных на применении высокоэффективной жидкостной хроматографии. Используют различные детекторы: масс-спектрометрические и спектрофотометрические (в ультрафиолетовой области спектра). Описано применение детектора заряженных аэрозолей (ДЗА) и ELSD для определения смесей катионных и анионных ПАВ [11], диодно-матричного детектора для определения алкилдиметилбензиламмоний хлорида и триметилтетрадециламмоний хлорида в дезинфицирующих средствах [12]. Большое количество работ посвящено определению остаточных количеств смесей ЧАС в продуктах питания [см., например, 13–15]. Для определения ПГМБ и хлоргексидина биглюконата при совместном присутствии было предложено использование капиллярного электрофореза [16]. В качестве детектора использовали кондуктометр; разделение проводилось на капилляре, заполненном силикагелем, длиной 40 см и внутренним диаметром 0.375 мкм. Чувствительность метода составила 4 мг/л для ПГМБ и 0.4 мг/л для хлоргексидина биглюконата.

Предложено использование ВЭЖХ с УФ- и диодно-матричными детекторами для определения при совместном присутствии алкилдиметилбензиламмоний хлорида, хлоргексидина биглюконата и

триклозана [17]. Разделение компонентов проводили на колонках с привитыми фазами C8 и CN при изократическом элюировании в системе растворителей ацетонитрил – ацетатный буфер с pH 5.0. Лучшая чувствительность наблюдалась для колонки C8.

В рассмотренных работах [2–17] предложены методы определения как индивидуальных ПАВ, так и их смесей. Однако до настоящего времени не разработаны подходы к одновременному определению в дезинфицирующих средствах сложных смесей катионных ПАВ, в частности, алкилдиметилбензиламмоний хлорида, дидецилдиметиламмоний хлорида, полигексаметиленбигуанид гидрохлорида, полигексаметиленбигуанид гидрохлорида, хлоргексидина биглюконата, *N,N*-бис(3-аминопропил)додециламина. В этой работе для разделения смесей упомянутых выше ПАВ рассмотрено применение ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием.

Экспериментальная часть

Реактивы

В работе использовали 20% водный раствор хлоргексидина биглюконата, алкилдиметилбензиламмоний хлорид (>95%), ацетат аммония для ВЭЖХ (*Sigma-Aldrich*, Германия), 20% раствор полигексаметиленбигуанид гидрохлорида (*Vantocil TG, Lonza*, Швейцария), 25% раствор алкилдиметил(этилбензил)аммоний хлорида (*Wuhan Dachu Hexing Technology Co., Ltd.*, Китай), 30% раствор *N,N*-бис(3-аминопропил)додециламина (*Lonza*, Швейцария), ацетонитрил для ВЭЖХ (*Merck*, Германия), деионизованную воду с сопротивлением не менее 18.2 МОм×см, воду дистиллированную по ГОСТ 6709-72. Другие использованные реактивы были квалификации «чда» или выше. Коммерческие реактивы использовались без дальнейшей очистки. Образцы дезинфицирующих средств предоставлены российскими производителями.

Оборудование

Хроматографическое разделение компонентов проводили с помощью системы ВЭЖХ Thermo Ultimate 3000, оборудованной встроенным дегазатором, автоматической системой ввода пробы, термостатом колонки с возможностью поддержания температуры в диапазоне от 15 до 50 °С, диодно-матричным детектором (*Thermo Scientific*, США). Спектры поглощения записывали в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм.

Условия хроматографического анализа смеси АДБАХ, АДЭБАХ и ХГБГ (методика 1)

Наилучшее разделение компонентов было достигнуто при использовании колонки Thermo Acclaim Surfactant 5 мкм (4.6×250 мм) с подвижной фазой, состоящей из ацетонитрила (А) и 0.1 М водного раствора ацетата аммония (Б, значение pH до

¹ МВИ-2-2007-05-3. Методика выполнения измерений содержания хлоргексидина биглюконата в пробах дезинфицирующих средств титриметрическим методом.

[MVI-2-2007-05-3. *Metodika vypolneniya izmerenii soderzhaniya khlorgeksidina biglyukonata v probakh dezinfitsiruyushchikh sredstv titrimetricheskim metodom* (MVI-2-2007-05-3. The method of quantification of chlorhexidine digluconate in samples of disinfectants by a titrimetric method) (in Russ.)]

² The United States Pharmacopeia. USP 31. NF 26. 2008. 1732 p.

5.4 доводили ледяной уксусной кислотой). Соотношение элюентов приведено в табл. 1. Температура термостата колонки 30 °С. Скорость потока 1 мл/мин. Объем вводимой пробы 10 мкл. Хроматограмму записывали в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм. Для расчетов была выбрана длина волны 264 нм.

Таблица 1. Соотношение элюентов при разделении АДБАХ, АДЭБАХ и ХГБГ

Table 1. Gradient elution for ADBAC, ADEBAC, and CHG separation

Время, мин / Time, min	Доля элюента А, % / Eluent A, %	Доля элюента Б, % / Eluent B, %
0	0	100
8.0	0	100
18.0	80	20
24.0	30	70

Условия хроматографического анализа ПГМБ (методика 2)

Наилучшее разделение было достигнуто при использовании колонки Phenomenex Luna NH₂ 5 мкм (250×4.6 мм) с подвижной фазой, состоящей из ацетонитрила (элюент А) и 0.1 М водного раствора ацетата аммония (рН 5.4, элюент Б). Условия градиентного элюирования такие же, как и при разделении АДБАХ, АДЭБАХ и ХГБГ (табл. 1). Хроматограммы записывали в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм. Для расчетов была выбрана длина волны 240 нм. Температура термостата колонки 30 °С. Скорость потока 0.5 мл/мин. Объем вводимой пробы 10 мкл.

Обработка данных

Поверхностно-активные вещества идентифицировали как по времени удерживания, так и по спектру поглощения. После анализа каждого пяти образцов хроматографировали чистый ацетонитрил, чтобы установить возможное загрязнение колонки.

Градуировочные кривые строили по 6 точкам. Диапазон линейности определяли путем построения графика зависимости площади пика от концентрации. Использовали следующие критерии для диапазона линейности: линейная регрессия с коэффициентом корреляции больше, чем 0.99, отклонение от линии тренда не более 15% для всех точек.

Сбор и обработку хроматографических данных осуществляли с использованием программного обеспечения Chromeleon 6 и Chromeleon 7 (Thermo Fischer Scientific Inc., США). Статистическую обработку полученных результатов проводили в соответствии с РМГ 61-2010 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» и «Guideline I.C.N.H.T. Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1)» с использованием программного обеспечения Excel 2016 (Microsoft Inc., США) и OriginPro (OriginLab Corp., США).

Результаты и их обсуждение

Алкилдиметилбензиламмоний хлорид и алкилдиметил(этилбензил)аммоний состоят из нескольких гомологов, различающихся по длине алкильного радикала. Учитывая структурное сходство этих веществ, возникает сложность в их хроматографическом разделении.

При подборе условий в качестве критериев оптимизации метода были выбраны: разрешение пиков R_s , значение которого должно быть не меньше 1.5, и коэффициент асимметрии пика, значение которого должно находиться в диапазоне от 0.8 до 1.5.

Согласно спецификации, использованный АДБАХ состоит из двух компонентов – додецилдиметилбензиламмоний хлорида и тетрадецилдиметилбензиламмоний хлорида. Таким образом, хроматограмма 0.2% раствора АДБАХ имеет два пика с временами удерживания около 7.9 и 9.0 мин. На рис. 1 они обозначены как C12 и C14, соответственно.

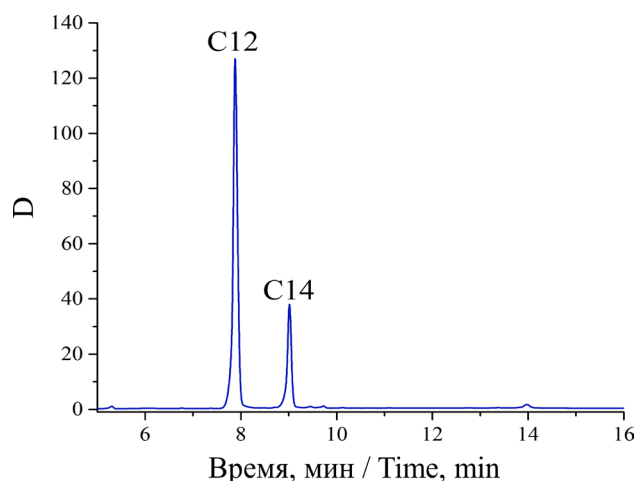


Рис. 1. Фрагмент хроматограммы 0.2% раствора АДБАХ в деионизованной воде (методика 1, колонка Surfactant)

Fig. 1. Chromatogram of a 0.2% ADBAC solution in deionized water (method 1, Surfactant column).

В то же время данные о гомологическом составе АДЭБАХ производителем не предоставлены. В хроматограмме его 0.2% раствора в деионизованной воде было обнаружено четыре пика с временами удерживания около 8.4, 8.7, 9.5 и 9.7 мин. Они были идентифицированы как додецилдиметил(этилбензил)аммоний хлорид, тетрадецилдиметил(этилбензил)аммоний хлорид, гексадецилдиметил(этилбензил)аммоний хлорид и октадецилдиметил(этилбензил)аммоний хлорид. На рис. 2 эти сигналы обозначены как C12, C14, C16 и C18.

Как и следовало ожидать, хроматограмма смеси АДБАХ и АДЭБАХ имеет 6 основных пиков, которые по временам удерживания совпадают с пиками в образцах алкилдиметилбензиламмоний хлорида и алкилдиметил(этилбензил)аммоний хлорида (рис. 3).

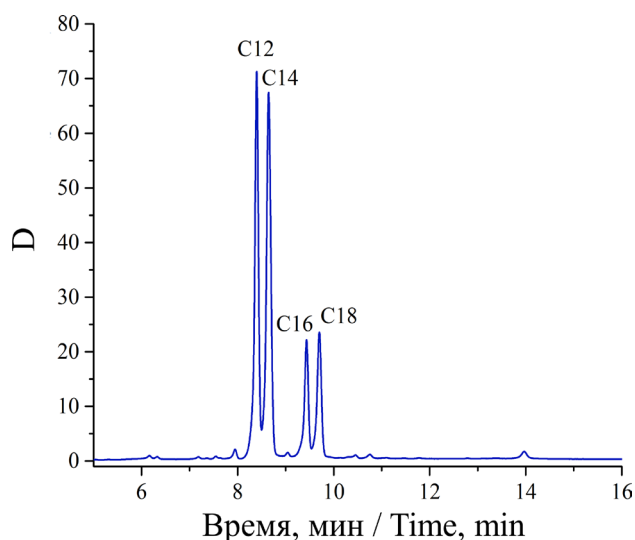


Рис. 2. Фрагмент хроматограммы 0.2% раствора АДЭБАХ в деионизованной воде (методика 1, колонка Surfactant).

Fig. 2. Chromatogram of a 0.2% ADEBAC solution in deionized water (method 1, Surfactant column).

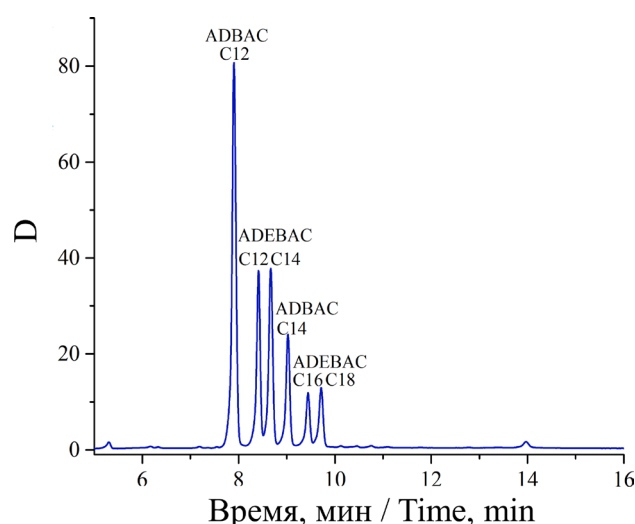


Рис. 3. Фрагмент хроматограммы раствора смеси АДБАХ и АДЭБАХ в деионизованной воде (методика 1, колонка Surfactant).

Fig. 3. Chromatogram of a mixture of ADBAC and ADEBAC in deionized water (method 1, Surfactant column).

При добавлении к смеси алкилдиметилбензил-аммоний хлорида и алкилдиметил(этилбензил)-аммоний хлорида хлоргексидина биглюконата его мешающего влияния обнаружено не было, поскольку ХГБГ в этих условиях имеет время удерживания около 6.5 мин (табл. 2). Из рис. 4 видно, что ПГМБ не удерживается на колонке Surfactant, а *N,N*-бис(3-аминопропил)додециламин (Триамин, ТА) не поглощает в УФ-области, поэтому также не мешает анализу.

Таблица 2. Параметры хроматограмм (методика 1, колонка Surfactant) смеси ХГБГ, АДБАХ и АДЭБАХ*
Table 2. Chromatography parameters (method 1, Surfactant column) for a mixture of ADBAC, ADEBAC, and CHG*

Определяемый компонент / Substance		Время удерживания, мин / Retention time, min	R _s
ХГБГ / CHG		6.5	2.96
АДБАХ / ADBAC	C12	7.9	3.32
	C14	9.0	2.58
АДЭБАХ / ADEBAC	C12	8.4	1.64
	C14	8.7	2.22
	C16	9.5	1.67
	C18	9.7	2.71

* *Примечание:* концентрация каждого компонента 0.2%; рассчитано среднее значение параметра из пяти параллельных измерений. / * *Note:* concentration of each component is 0.2%; average parameter value of five measurements is calculated.

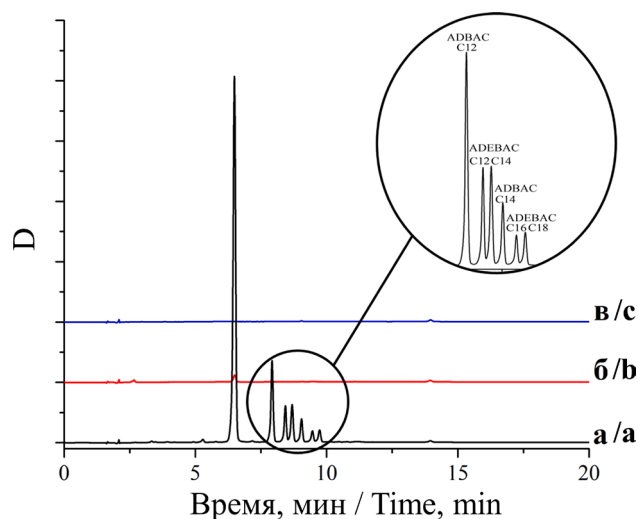


Рис. 4. Методика 1, колонка Surfactant:

а – хроматограмма ХГБГ, АДБАХ и АДЭБАХ;
б – хроматограмма 0.2% раствора ПГМБ в деионизованной воде; **в** – хроматограмма 0.2% раствора ТА в деионизованной воде

Fig. 4. Method 1, Surfactant column: **a** – chromatogram of a mixture of CHG, ADBAC, and ADEBAC; **b** – chromatogram of a 0.2% PHMB solution in deionized water; **c** – chromatogram of a 0.2% solution of *N,N*-bis(3-aminopropyl)-dodecylamine in deionized water.

Коэффициенты асимметрии полученных хроматографических пиков и расстояние между ними соответствует установленным требованиям (табл. 2). Следовательно, предложенные условия позволяют удовлетворительно проводить разделение хлоргексидина биглюконата, алкилдиметилбензил-аммоний хлорида и алкилдиметил(этилбензил)-аммоний хлорида.

В указанных условиях (методика 1, колонка Surfactant) зависимость площади хроматографического пика алкилдиметилбензиламмоний хлорида от концентрации линейна в диапазоне от 0.005 до 1.000%, для алкилдиметил(этилбензил)аммоний хлорида – от 0.06 до 0.33%, для хлоргексидина биглюконата – 0.012 до 0.111%.

Как было показано выше, колонка Surfactant непригодна для определения ПГМБ. Однако, поскольку это вещество имеет максимум поглощения при 240 нм, то применение ВЭЖХ с диодно-матричным детектором для его анализа возможно. Отделить ПГМБ от других кПАВ удалось только при использовании гидрофильной хроматографии на колонке с привитыми аминогруппами. Время удерживания ПГМБ в описанных выше условиях составляет около 6.5 мин. Зависимость площади пика ПГМБ от концентрации линейна в диапазоне от 0.003 до 0.02%. Коэффициент детерминации 0.9961.

При определении полигексаметиленбигуанид гидрохлорида в дезинфицирующих средствах мешающее влияние могут оказывать только алкилдиметилбензиламмоний хлорид, алкилдиметил(этилбензил)аммоний хлорид и хлоргексидина биглюконат. При хроматографировании растворов этих веществ, а также ПГМБ, в деионизованной воде, было установлено, что в описываемом методе время удерживания ПГМБ составляет около 6.5 мин, АДБАХ – около 9.2 мин, ХГБГ – около 9.8 мин, АДЭБАХ – около 11 мин (рис. 5). При этом на этой колонке отчетливо наблюдаются сигналы только додецилдиметилбензиламмоний хлорида и додецилдиметил(этилбензил)аммоний хлорида. Сигналы других гомологов, входящих в состав АДБАХ и АДЭБАХ, хотя и присутствуют, но не могут быть использованы для количественного анализа. Таким образом, мешающего влияния ни одного из компонентов установлено не было.

Описанные методики были применены для определения содержания катионных ПАВ в реальных образцах дезинфицирующих средств. Полученные результаты сравнивали с результатами, полученными при использовании методов двухфазного титрования индивидуальных веществ с метиленовым голубым в щелочной среде для определения алкилдиметилбензиламмоний хлорида³, двухфазно-

³ ГОСТ Р 57474-2017 Дезинфектология и дезинфекционная деятельность. Химические дезинфицирующие средства и антисептики. Методы определения четвертичных аммониевых соединений.

[GOST R 57474-2017 *Dezinfektologiya i dezinfektsionnaya deyatel'nost'*. *Khimicheskie dezinfitsiruyushchie sredstva i antiseptiki. Metody opredeleniya chetvertichnykh ammonievyykh soedinenii*. (GOST R 57474-2017 Disinfectology and disinfection activities. Chemical disinfectants and antiseptics. Methods for determination of quaternary ammonium compounds) (in Russ.)]

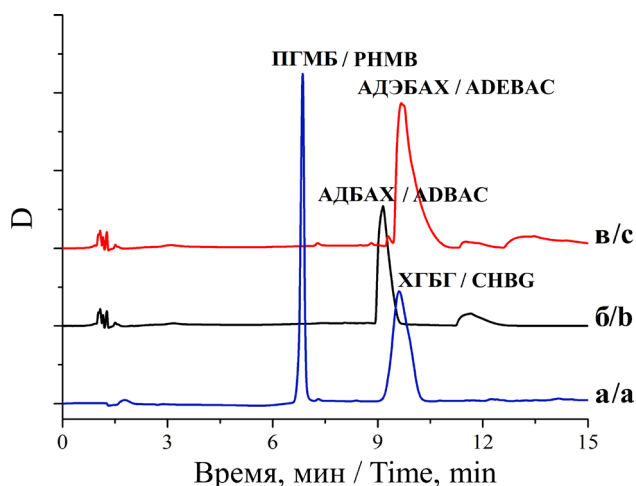


Рис. 5. Хроматограммы (методика 2, колонка Luna NH₂):
а – смеси 0.02% раствора ПГМБ

и 0.05 % раствора ХГБГ в деионизованной воде;

б – 0.2 % раствора АДБАХ в деионизованной воде;

в – 0.2 % раствора АДЭБАХ в деионизованной воде.

Fig. 5. Chromatography by method 2, Luna NH₂ column:

a – chromatogram of a mixture of PHMB (0.02%)

and CHG (0.05%) in deionized water;

b – chromatogram of a 0.2% ADBAC solution in deionized water;

and c – chromatogram of a 0.2% ADEBAC solution in deionized water.

го титрования с бромфеноловым синим для определения полигексаметиленбигуанид гидрохлорида и кислотно-основного титрования соляной кислотой в среде вода-кетон для хлоргексидина биглюконата⁴. Рецептура модельных дезинфектантов приведены в табл. 3. Сравнение полученных результатов при определении кПАВ в этих образцах приведены в табл. 4.

В некоторых случаях, как, например, при исследовании образца 2, титриметрические методы позволяют определять содержание действующих веществ в дезинфицирующих средствах, однако чаще всего это невозможно даже при смеси двух кПАВ, не говоря о большем их количестве. Это подтверждается результатами, полученными при исследованиях образцов 2 и 3 на содержание ПАВ. Из представленных в табл. 3 данных следует также, что проведению анализа предложенными хроматографическими методами не мешают входящие

⁴ МВИ 01.00282-2008/0184.23.12.13 Определение хлоргексидина биглюконата в водных и водно-спиртовых растворах.

[MVI 01.00282-2008/0184.23.12.13 *Opredeleniya khlorgeksidina biglyukonata v vodnykh i vodno-spirovyykh rastvorakh* (MVI 01.00282-2008/0184.23.12.13 Determination of chlorhexidine digluconate in aqueous and aqueous-alcoholic solutions) (in Russ.)]

Таблица 3. Рецепт модельных дезинфицирующих средств
Table 3. Model disinfectants formulations

Наименование компонента / Component	Массовая доля, % / Contains, % (w/w)
<i>Образец 1 / Sample 1</i>	
АДБАХ / ADBAC	2.0
<i>N,N</i> -Бис(3-аминопропил)додециламин / <i>N,N</i> -Bis-(3-aminopropyl)-dodecylamine	13.0
ПГМБ / PHMB	0.4
Кокоамидопропилбетаин / Cocamidopropyl betaine	3.0
Неонол АФ 9-10 / Nonoxynol AF 9-10	4.0
Цитрат калия / Potassium citrate	1.5
Вода / Water	до 100 / To 100
<i>Образец 2 / Sample 2</i>	
ПГМБ / PHMB	0.25
ХГБГ / CHG	0.25
2-Пропанол / 2-Propanol	35.0
1-Пропанол / 1-Propanol	30.0
Пентадециловый спирт / Pentadecanol	0.3
Молочная кислота / Lactic acid	0.5
Лимонная кислота / Citric acid	0.3
Вода / Water	до 100 / To 100
<i>Образец 3 / Sample 3</i>	
АДБАХ / ADBAC	2.5
АДЭБАХ / ADEBAC	2.5
<i>N,N</i> -Бис(3-аминопропил)додециламин / <i>N,N</i> -Bis-(3-aminopropyl)-dodecylamine	10.0
Неонол АФ 9-10 / Nonoxynol AF 9-10	5.0
Лимонная кислота / Citric acid	0.8
Краситель / Dye	0.001
Вода / Water	до 100 / To 100

Таблица 4. Сравнение результатов, полученных при определении катионных ПАВ в реальных образцах дезинфицирующих средств
Table 4. Comparison of supposed and literature described methods for real disinfectants analysis

Определяемое ПАВ / Surfactant	Введено, % / Amount introduced, %	Найдено предложенным методом, % / Found by the proposed method, %	Найдено титриметрическим методом, % / Found by titration method , %
Образец 1 / Sample 1			
АДБАХ / ADBAC	2.0	2.1±0.1	Провести раздельное определение веществ не удалось* / Separate quantification of the substances could not be performed*
ПГМБ / PHMB	0.4	0.39±0.02	
Образец 2 / Sample 2			
ПГМБ / PHMB	0.25	0.24±0.01	0.22±0.02*
ХГБГ / CHG	0.25	0.26±0.02	0.28±0.01**
Образец 3 / Sample 3			
АДБАХ / ADBAC	2.5	2.5±0.1	5.2±0.1* (суммарно для двух ЧАС) / (sum of both QACs)
АДЭБАХ / ADEBAC	2.5	2.4±0.1	

* Найдено двухфазным титрованием, % / Found by two-phase titration, %.

** Найдено кислотно-основным титрованием, % / Found by acid-base titration, %.

Таблица 5. Метрологические характеристики предложенных методик*
Table 5. Metrological parameters of the proposed methods*

Вещество / Substance	S_r , %	S_R , %	r, %	R, %	$\pm\delta$, %
АДБАХ / ADBAC	1.21	1.69	3.98	5.57	3.94
АДЭБАХ / ADEBAC	1.17	1.64	3.24	4.54	3.87
ХГБГ / CHG	1.03	1.44	3.39	4,75	3.84
ПГМБ / PHMB	1.23	1.73	4.07	5.70	3.68

* S_r – показатель повторяемости; S_R – показатель воспроизводимости; r – предел повторяемости; R – предел воспроизводимости; $\pm\delta$ – границы относительной погрешности при $P = 0.95$. / * S_r – repeatability; S_R – reproducibility; r – repeatability limit; R – reproducibility limit; $\pm\delta$ – relative error at $P = 0.95$.

в состав дезинфицирующих средств неионогенные поверхностно-активные вещества и другие функциональные добавки, что позволяет рекомендовать эти методы для внедрения.

Метрологические характеристики предложенных методов приведены в табл. 5.

Заключение

В работе описано использование высокоэффективной жидкостной хроматографии для количественного определения катионных поверхностно-активных веществ в дезинфицирующих средствах. Предложены методики для определения алкилдиметилбензиламмоний хлорида, алкилдиметил(этилбензил)аммоний хлорида, полигексаметиленбигуанид гидрохлорида и хлоргексидина биглюконата.

Описанные методы впервые позволяют сформулировать подход к определению этих четырех веществ в дезинфектантах при совместном присутствии. Использувавшиеся ранее для этих целей титриметрические методы не позволяют получать достаточно надежные результаты, поскольку на результат анализа могут оказывать мешающее влияние компоненты рецептур дезинфицирующих средств.

Список литературы / References

1. Караев А.Л., Бидёвкина М.В., Фёдорова Л.С., Исаева Е.Е., Алексеева Ж.П. Оценка токсичности и эффективности новых четвертичных аммониевых соединений. *Дезинфекционное дело*. 2016;98(4):76.
[Karaev A.L., Bidyovkina M.V., Fedorova L.S., Isaeva E.E., Alekseeva Zh.P. Evaluation of toxicity and efficacy of new quaternary ammonium compounds. *Dezinfektsionnoe Delo = Disinfection Affaire*. 2016;98(4):76 (in Russ.).]
2. Uematsu M., Kumagami T., Shimoda K., Kusano M., Teshima M., Sasaki H., Kitaoka T. Influence of alkyl chain length of benzalkonium chloride on acute corneal epithelial toxicity. *Cornea*. 2010;29(11):1296-1301. <https://doi.org/10.1097/ICO.0b013e3181dc81b6>
3. Hattori T., Nakata Y., Kato R. Determination of biguanide groups in polyhexamethylene biguanide hydrochloride by titrimetric methods. *Analytical Sciences*. 2003;19(11):1525-1528. <https://doi.org/10.2116/analsci.19.1525>

Разработанные методики являются достаточно простыми, что позволяет рекомендовать их к внедрению для производственного контроля, проведения предрегистрационных испытаний дезинфицирующих средств. Их надежность подтверждается отсутствием мешающих влияний других биологически активных ПАВ, которые могут входить в состав дезинфектантов, а также успешным опытом использования при анализе промышленно выпущенных образцов дезинфицирующих средств.

Благодарности

Работа выполнена за счет средств государственного бюджета Российской Федерации в рамках программы научных исследований на 2016–2021 годы (№ 116020550032).

Acknowledgments

This work was carried out with financial support from the State Budget of the Russian Federation within the Program of Scientific Research for 2016-2021 (No. 116020550032).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

4. Masadome T., Miyanishi T., Watanabe K., Ueda H., Hattori T. Determination of polyhexamethylene biguanide hydrochloride using photometric colloidal titration with crystal violet as a color indicator. *Analytical Sciences*. 2011;27(8):817-821. <https://doi.org/10.2116/analsci.27.817>
5. Андреев С.В., Беляев Е.С., Иванова А.О., Новикова Э.А., Ищенко А.А. Количественное определение хлоргексидина биглюконата в дезинфицирующих средствах. *Известия Высших Учебных Заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. 2018;61(8):4-9. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186108.5718>
6. [Andreev S.V., Belyaev E.S., Ivanova A.O., Novikova E.A., Ishenko A.A. Determination of chlorhexidine digluconate in disinfectants. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018;61(8):4-9. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186108.5718>].
6. Cardoso M.A., Fávero M.L.D., Gasparetto J.C., Hess B.S., Stremel D.P., Pontarolo R. Development and validation of an RP-HPLC method for the determination of chlorhexidine and *p*-chloroaniline in various pharmaceutical

formulations. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2011;34(15):1556-1567. <https://doi.org/10.1080/10826076.2011.575979>

7. Gonçalves A.R., Nascimento H.L. do, Duarte G.H.B., Simas R.C., Jesus Soares A. de, Eberlin M.N., Marques L.A. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of p-chloroaniline in gel and aqueous chlorhexidine products used in dentistry. *Chromatographia*. 2016;79(13-14):841-849. <https://doi.org/10.1007/s10337-016-3100-6>

8. Below H., Assadian O., Baguhl R., Hildebrandt U., Jäger B., Meissner K., Leaper D.J., Kramer A. Measurements of chlorhexidine, p-chloroaniline, and p-chloronitrobenzene in saliva after mouth wash before and after operation with 0.2% chlorhexidine digluconate in maxillofacial surgery: a randomised controlled trial. *British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*. 2017;55(2):150-155. <https://doi.org/10.1016/j.bjoms.2016.10.007>

9. Anna H., Barnabás P., Zsolt L., Romána Z. Tracking of the degradation process of chlorhexidine digluconate and ethylenediaminetetraacetic acid in the presence of hyperpure chlorine dioxide in endodontic disinfection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2019;164:360-364. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.11.005>

10. Işık B.D., Acar E.T. Development and validation of an HPLC method for the simultaneous determination of flurbiprofen and chlorhexidine Gluconate. *Chromatographia*. 2018;81(4):699-706. <https://doi.org/10.1007/s10337-018-3485-5>

11. Kim B.H., Jang J.B., Moon D.C. Analysis of ionic surfactants by HPLC with evaporative light scattering detection and charged aerosol detection. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. 2013;36(8):1000-1012. <https://doi.org/10.1080/10826076.2012.683915>

12. Prieto-Blanco M. C., Argente-García A., Campíns-Falcó P. A capillary liquid chromatography method for benzalkonium chloride determination as a component or contaminant in mixtures of biocides. *Journal of Chromatography A*. 2016;1431:176-183. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.073>

13. Arrebola-Liébanas F.J., Abdo M.A.H., Moreno J.L.F., Martínez-Vidal J.L., Frenich A.G. Determination of quaternary ammonium compounds in oranges and cucumbers using QuEChERS extraction and ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International*. 2014;97(4):1021-1026. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.SGEArrebolaLiebanas>

14. Bertuzzi T., Pietri A. Determination of benzalkonium homologues and didecyltrimethylammonium in powdered and liquid milk for infants by hydrophilic interaction liquid chromatography-mass spectrometry. *Food Analytical Methods*. 2014;7(6):1278-1284. <https://doi.org/10.1007/s12161-013-9745-y>

15. Cao H., Kang M., Chen Z., Li L., Cui M., Chen M., Zhang H., Wang Y. Determination of five quaternary ammonium compounds in foodstuffs using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Methods*. 2014;6(13):4790-4796. <https://doi.org/10.1039/c4ay00767k>

16. Abad-Villar E.M., Etter S.F., Thiel M.A., Hauser P.C. Determination of chlorhexidine digluconate and polyhexamethylene biguanide in eye drops by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Analytica Chimica Acta*. 2006;561(1-2):133-137. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.023>

17. Chiapetta S.C., de Oliveira É.C., Olivier B.C., Mercante L.A., Henriques D.M., Pereira Netto A. D. Intralaboratory validation, comparison and application of HPLC-UV-DAD methods for simultaneous determination of benzalkonium chloride, chlorhexidine digluconate and triclosan. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2011;22(10):1913-1920. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011001000012>

Об авторах:

Андреев Сергей Викторович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией химических исследований дезинфекционных средств ФБУН НИИ Дезинфектологии Роспотребнадзора (117246, Россия, Москва, Научный проезд, 18). E-mail: svandreev.niid@gmail.com. ResearcherID R-9798-2016, <https://orcid.org/0000-0003-2405-9931>

Меркульева Анна Дмитриевна, младший научный сотрудник лаборатории химических исследований дезинфекционных средств ФБУН НИИ Дезинфектологии Роспотребнадзора (117246, Россия, Москва, Научный проезд, 18). E-mail: monika94@bk.ru. ResearcherID C-2326-2018, <https://orcid.org/0000-0002-4634-6977>

Беляев Евгений Семенович, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории химических исследований дезинфекционных средств ФБУН НИИ Дезинфектологии Роспотребнадзора (117246, Россия, Москва, Научный проезд, 18). E-mail: cronse@yandex.ru. ResearcherID O-2266-2017, <https://orcid.org/0000-0003-3705-7038>

About the authors:

Sergey V. Andreev, Cand. of Sci. (Chemistry), Head of the Chemical Laboratory, Scientific Research Disinfectology Institute (18, Nauchnyi proezd, Moscow 117246, Russia). E-mail: svandreev.niid@gmail.com. ResearcherID R-9798-2016, <https://orcid.org/0000-0003-2405-9931>

Anna D. Merkulova, Junior Researcher, Chemical Laboratory, Scientific Research Disinfectology Institute (18, Nauchnyi proezd, Moscow 117246, Russia). E-mail: monika94@bk.ru. ResearcherID C-2326-2018, <https://orcid.org/0000-0002-4634-6977>

Evgeniy S. Belyaev, Cand. of Sci. (Chemistry), Junior Researcher of the Chemical Laboratory, Scientific Research Disinfectology Institute (18, Nauchnyi proezd, Moscow 117246, Russia). E-mail: cronse@yandex.ru. ResearcherID O-2266-2017, <https://orcid.org/0000-0003-3705-7038>

Поступила: 29.05.2019; Получена после доработки: 28.11.2019; Принята к опубликованию: 06.12.2019.

Submitted: May 29, 2019; Reviewed: November 28, 2019; Accepted: December 06, 2019.

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом
университете.

119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 27.12.2019 г.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 15.5

Тираж 100 экз. Заказ № 52.

Цена 1061.30 руб.

Printed in MIREA – Russian Technological
University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on December 27, 2019.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 15.5

100 copies. Order No. 52.

Price: RUR 1061.30.

