

ISSN 2410-6593

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
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

4

2017

ТОМ
XII

finechemtech.mirea.ru

Главный редактор:

Проф. А.К. Фролкова

Заместитель главного редактора:

Проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан)

Проф. С.П. Веревкин (Германия)

Проф. Д.В. Дробот (Россия)

Чл.-корр. К.Ю. Жижин (Россия)

Чл.-корр. РАН В.К. Иванов (Россия)

Проф. И.В. Иванов (Россия)

Проф. К.А. Кардона (Колумбия)

Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия)

Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия)

Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь)

Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия)

Проф. Ю.П. Мирошников (Россия)

Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия)

Акад. РАН И.А. Новаков (Россия)

Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия)

Проф. Т. Пакканен (Финляндия)

Проф. А. Помбейро (Португалия)

Проф. Л.А. Серафимов (Россия)

Акад. РАН А.С. Сигов (Россия)

Проф. В.А. Тверской (Россия)

Проф. А.М. Тойкка (Россия)

Проф. А. Трохимчук (Польша)

Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия)

Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

Ответственный секретарь:

Доц. О.В. Есипова

Редакция:

Т.М. Буслаева

А.В. Марков

Л.Г. Семерня

Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,

пр. Вернадского, 86, оф. Л-119

тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Учредитель и издатель:

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования

«Московский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года

(прежнее название «Вестник МИТХТ»).

Выходит один раз в два месяца.

Editor-in-Chief:

Prof. A.K. Frolkova

Deputy Editor-in-Chief:

Prof. V.V. Fomichev

Editorial Board:

Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva (Kazakhstan)

Prof. S.P. Verevkin (Germany)

Prof. D.V. Drobot (Russia)

Corr. Member of RAS K.Yu. Zhizhin (Russia)

Corr. Member of RAS V.K. Ivanov (Russia)

Prof. I.V. Ivanov (Russia)

Prof. C.A. Cardona (Columbia)

Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia)

Prof. V.F. Korniyushko (Russia)

Prof. E.T. Krut'ko (Belarus)

Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia)

Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia)

Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia)

Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia)

Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia)

Prof. T. Pakkanen (Finland)

Prof. A. Pombeiro (Portugal)

Prof. L.A. Serafimov (Russia)

Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia)

Prof. V.A. Tverskoy (Russia)

Prof. A.M. Toikka (Russia)

Prof. A. Trochimczuk (Poland)

Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia)

Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

Executive Editor:

O.V. Esipova

Editorial:

T.M. Buslaeva

A.V. Markov

L.G. Semernya

G.D. Seredina

Address:

Vernadskogo pr., 86,

Moscow, 119571 Russia

phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Founder and Publisher:

Federal State Budget
Educational Institution
of Higher Education

«Moscow Technological University»

Published from February 2006

(former name is «Vestnik MITHT»)

six times per year.

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Научно-технический журнал

СОДЕРЖАНИЕ

Химия и технология неорганических материалов

Ischenko A.A., Tarasov Yu.I., Schäfer L.
Structural dynamics of free molecules and condensed state of matter. Part II. Transient structures in chemical reactions

5

Пешинев Б.В., Филимонов А.С., Баулин С.В., Следзь О.С., Асилова Н.Ю.
Механизм образования пироуглерода в процессе пиролиза углеводородного сырья

36

Теоретические основы химической технологии

Захаров М.К., Писаренко Ю.А.
Теоретическое обоснование выбора оптимальной схемы разделения трехкомпонентной смеси

43

Химия и технология органических веществ

Иванов А.Г., Шелудяков В.Д., Абрамкин А.М., Новоковская Е.А., Кирилин А.Д., Стороженко П.А.
Хлориды полиорганосилоксанов с 1-метилдизолил-метиленовыми группами. Синтез и свойства

50

Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

Мармий Н.В., Есипов Д.С.
Метод препаративного синтеза 8-оксо-2'-дезоксигуанозина для лабораторного применения

58

Шуина Е.Д., Щелик И.С., Себякин Ю.Л.
Синтез и свойства неогликолипидов на основе 2-амино-2-гидроксиметилпропан-1,3-диола

65

CONTENTS

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Ischenko A.A., Tarasov Yu.I., Schäfer L.
Structural dynamics of free molecules and condensed state of matter. Part II. Transient structures in chemical reactions

Peshnev B.V., Filimonov A.S., Baulin S.V., Sledz O.S., Asilova N.Yu.
The pyrocarbon formation mechanism during the hydrocarbon pyrolysis process

Theoretical Bases of Chemical Technology

Zakharov M.K., Pisarenko Yu.A.
Theoretical rationale for the selection of the optimal scheme of separation of a three-component mixture

Chemistry and Technology of Organic Substances

Ivanov A.G., Sheludyakov V.D., Abramkin A.M., Novokovskaya E.A., Kirilin A.D., Storozhenko P.A.
Chlorides of polyorganosiloxanes with 1-methyldiazolyl-methylenic groups. Synthesis and properties

Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances

Marmiy N.V., Esipov D.S.
Method of preparative synthesis of 8-oxo-2'-deoxyguanosine for laboratory use

Shuina E.D., Shchelik I.S., Sebyakin Yu.L.
Synthesis and properties of neoglycolipids based on 2-amino-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

*Бахтина А.В., Сиваев А.А., Левачев С.М., Гусев С.А.,
Лобанова Н.А., Лазов М.А., Грицкова И.А.*

Синтез аминосодержащих полимерных микрофер
затравочной сополимеризацией для применения
в биотехнологии

Дулина О.А., Тарасенко А.Д., Буканов А.М., Ильин А.А.

Влияние способа выделения каучука из латекса
на свойства эластомерных материалов на основе
бутадиен-нитрильных каучуков

Математические методы и информационные системы в химической технологии

Голодная В.В., Савин Е.С.

Нестационарная теплопроводность цепных структур
при низких температурах

Ерушева К.И., Колыбанов К.Ю., Тишаева И.Р.

Функциональное моделирование процесса выбора
наилучшей доступной технологии

Правила для авторов

Synthesis and Processing of Polymeric Composites

*Bakhtina A.V., Sivaev A.A., Levachev S.M., Gusev S.A.,
Lobanova N.A., Lazov M.A., Gritskova I.A.*

75 Synthesis of amine-containing polymeric
microspheres by seed copolymerization
for applications in biotechnology

Dulina O.A., Tarasenko A.D., Bukanov A.M., Ilyin A.A.

85 The influence of the method of rubber isolation from
latex on the properties of elastomeric materials based
on butadiene-nitrile rubbers

Mathematics Methods and Information Systems in Chemical Technology

Golodnaya V.V., Savin E.S.

91 Non-stationary thermal conductivity of chain
structures at low temperatures

Erusheva K.I., Kolybanov K.Yu., Tishaeva I.R.

98 Functional modeling of the process of choosing
the best available technique

106 Recommendations for Authors

STRUCTURAL DYNAMICS OF FREE MOLECULES AND CONDENSED STATE OF MATTER. Part II. TRANSIENT STRUCTURES IN CHEMICAL REACTIONS

Anatoly A. Ischenko^{1,@}, Yury I. Tarasov¹, Lothar Schäfer²

¹Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arkansas, Fayetteville, AR, U.S.A., AR72701

@Corresponding author e-mail: aischenko@yasenevo.ru

Dedicated to the memory of John David Ewbank (23.12.1947–13.10.2002)

Basic knowledge of mankind so far relates to the description of electrons and atoms in the material in a state of equilibrium, where the behavior changes slowly over time. The electron diffraction with a high temporal and space resolution has opened the possibility of direct observation of the processes occurring in the transient state of the substance (molecular movie). Here it is necessary to provide a temporary resolution of the order of 100 fs, which corresponds to the transition of the system through the energy barrier of the potential surface, which describes the chemical reaction – the process of the breaking and the formation of new bonds between the interacting agents. Thus, the possibility of the investigation of the coherent nuclear dynamics of molecular systems and the condensed matter can be opened. In the past two decades, it has been possible to observe the nuclear motion in the temporal interval corresponding to the period of the nuclear oscillation. The observed coherent changes in the nuclear system at such temporal intervals determine the fundamental shift from the standard kinetics of chemical reactions to the dynamics of the phase trajectory of a single molecule, the molecular quantum state tomography.

Keywords: transient structures, chemical reaction dynamics, conical intersections, coherent nuclear dynamics, adiabatic potential energy surface, time-resolved electron diffraction, time-resolved X-ray liquidography, ultrafast spectroscopy, pump-probe experiments.

УДК 537.533/534

СТРУКТУРНАЯ ДИНАМИКА СВОБОДНЫХ МОЛЕКУЛ И КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА. Часть II. ПЕРЕХОДНЫЕ СТРУКТУРЫ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

А.А. Ищенко^{1,@}, Ю.И. Тарасов¹, Л. Шефер²

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Факультет химии и биохимии, Университет штата Арканзас, Фэйтвилл, 72701, Арканзас, США

@Автор для переписки, e-mail: aischenko@yasenevo.ru

Посвящается памяти Джона Дэвида Юбэнка (23.12.1947–13.10.2002)

Базовые знания человечества до сих пор относятся к описанию электронов и атомов в веществе, находящемся в состоянии равновесия, или близком к равновесию и медленно изменяющемуся во времени. В то же время известно, что химические реакции носят динамический характер, а элементарный акт химической реакции происходит в фемтосекундном временном интервале. Дифракция электронов с высоким временным и пространственным разрешением открыла возможность прямого наблюдения процессов, происходящих в переходном состоянии вещества (молекулярный фильм). Здесь необходимо обеспечить

временное разрешение порядка 100 фс, что соответствует переходу системы через энергетический барьер поверхности потенциальной энергии, который описывает химическую реакцию - процесс разрушения и образования новых связей взаимодействующих реагентов. Таким образом, может быть раскрыта возможность исследования когерентной ядерной динамики молекулярных систем и конденсированного состояния вещества, включая его экстремальные состояния. За последние два десятилетия было возможно наблюдать движение ядер в молекулах во временном интервале, соответствующем периоду их колебаний. Наблюдаемые когерентные изменения в ядерной системе в такие временные интервалы определяют фундаментальный переход от стандартной кинетики химических реакций к динамике фазовой траектории отдельной молекулы, томографии молекулярного квантового состояния.

Ключевые слова: переходные структуры, динамика химической реакции, конические пересечения, когерентная ядерная динамика, поверхность потенциальной энергии, дифракция электронов с временным разрешением, временная релаксация, сверхбыстрая дифракция рентгеновского излучения, сверхбыстрая спектроскопия.

CONTENTS

Introduction

1. Dynamics of spectrally invisible structures
2. The Jahn–Teller effect in the photodissociation and ultrafast relaxation of $\text{Fe}(\text{CO})_5$
3. Structure and nuclear dynamics in free radicals: the Jahn–Teller effect and pseudorotation in cyclopentadienyl radicals
4. Unimolecular photodissociation of 1,2-diiodotetrafluoroethane
 - 4.1. Structural dynamics of the elimination reaction of iodine atoms from the free $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ molecules under collisionless conditions
 - 4.2. Structural dynamics of iodine cleavage reaction in $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$ and $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ molecules in solution
- Concluding remarks
- Acknowledgements
- References

Introduction

The direct observation of chemical transformations, i.e. the motions of atoms and functional groups within molecules just while they undergo chemical reactions, has been a long-standing goal. Time-resolved spectroscopy has made considerable advances, especially in the context of small molecules with few atoms. But for larger molecules the density of vibrational states in the vicinity of transition states is often so large that spectra cannot be resolved or interpreted. It is the hope that a structural method, i.e. a diffraction method, provides a fundamentally more promising path, because the number of atomic coordinates is much smaller than the number of vibrational states potentially involved in the chemical transformation. Further, unlike a spectroscopy, there is no uncertainty limitation that would limit the simultaneous measurement of atomic positions and the time resolution of the observation.

To study time-evolving molecular structures, both electron diffraction and X-ray diffraction could be attractive. The cross sections for scattering electrons are much larger than those of X-rays. Consequently, experiments on low-density vapors, where chemical dynamics of isolated molecules unaffected by their surroundings can be observed, are preferentially done using electrons. The feasibility of gas electron diffraction to probe molecular structures has been demonstrated already in 1926 by the experiments of [1, 2]. By the 1980's, gas electron diffraction as a tool to study molecular structures had become a mature and well established field [3, 4].

To expand diffraction to the time domain, a pump-probe scheme is implemented where the chemical dynamics is initiated by a laser pulse and the structural evolution of the photo-excited molecules is probed by an electron pulse. The technique is varyingly called time resolved electron diffraction, TRED [5–12], or Ultrafast Electron Diffraction, UED [13–17].

The development of electron diffraction techniques using picosecond [9, 10, 12, 13, 16, 18] and femtosecond [19, 20] electron pulses contributed to the development of ultrafast X-ray diffraction (UXD) [21–28], ultrafast electron microscopy (UEM) [9, 17, 29–34], and the dynamic transmission electron microscope (DTEM) [9, 31].

The introduction of time resolved diffraction techniques [5, 6, 11, 35, 36] and the development of the principles of investigation of coherent nuclear motions of isolated molecules also aided the observations of molecular dynamics in condensed phases (please, see, e.g. reviews [37, 38]). On the whole, this led to the development of a new way to study matter – coherent structural dynamics [17, 31, 32, 36, 39, 40] or coherent chemistry [41]. They represent a set of spectroscopic and diffraction techniques that are complementary to each other even though they are based on different physical phenomena.

Studying the coherent dynamics of the nuclear subsystem of a molecule, i.e. the time-evolution of a vibrational wave-packet (see, e.g., [17, 36] and references therein) as a chemical reaction unfolds, requires electron pulses with a duration in the sub-picosecond range. This requirement is given by the typical lifetimes of the electronic states involved and the characteristic timescales of dephasing processes. Performing ultrafast studies with picosecond or better time resolution raises numerous questions related to the concept of the dynamic parameters of the molecular system as determined from the analysis of the time-dependent intensity of scattering electrons [42, 43].

On the technical side, pump-probe electron diffraction experiments pose high demands on the signal-to-noise ratio. While this could be achieved by increasing the number of electrons per pulse, ultrashort electron pulses are affected by the Coulomb repulsions between the electrons within each pulse. These space-charge interactions can lead to a distortion of diffraction patterns and/or to an increase in the electron pulse duration. Alternative approaches take advantage of high repetition rate electron sources producing electron pulses containing only a few electrons per pulse [17, 30, 31], electron gun and interaction geometries that minimize path lengths [37], or electrons with relativistic velocities where space-charge effects are diminished [44].

1. DYNAMICS OF SPECTRALLY INVISIBLE STRUCTURES

Radiationless transitions take place in chemical, physical and biological systems, leading to such diverse phenomena as the conversion of radiation into heat and photoaging, and photocarcinogenesis of DNA [45–47]. Following absorption of light, the molecules can undergo two main types of non-radiative processes: (1) photochemical, including breaking bonds or isomerization, (2) photophysical, including transitions between electronic states with spin conservation (internal conversion) or with spin change (intersystem crossing). For more than eight decades ([48] and references therein), our understanding of these non-radiative processes stems from indirect observations based on measuring the rates with which the populations of electronic states change. In turn, theoretical studies have introduced the concept of "thermostat" in the molecule and the conical intersection in the energy landscape [49–51], Fig. 1.

Experimentally, the presence of non-radiative electronic relaxation processes was first determined from the steady reduction of quantum yield of molecules at low pressures [52]. With the development of pulsed laser systems it became possible to study nonradiative processes directly. Even so, the structural dynamics of the molecular system, which accompanies these processes, remained inaccessible. These "dark" structures cannot be

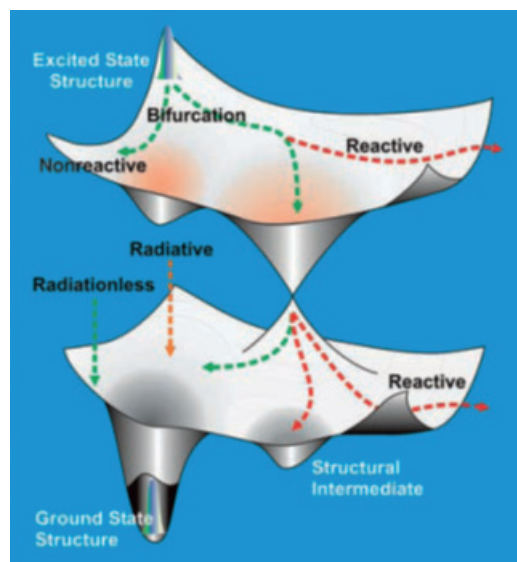


Fig. 1. The landscape of the potential surface of the ground and excited states in complex molecular systems. The equilibrium structure of the ground state determines the initial wave packet produced by a femtosecond pulsed excitation. The excited state evolves either along a radiative or a nonradiative channel. Radiationless transitions may result in the bifurcation of a chemical reaction or physical process (internal/intersystem crossing) [17].

detected via light absorption or emission, even though they can be probed by ionization spectroscopy. Using electron diffraction or X-ray diffraction, structures of molecules in optically "dark" states can be probed (please, see review article [17]).

Ihee [et al.] [53] and Srinivasan [et al.] [17] studied the molecular structures involved in radiationless transitions that are accelerated by vibrational excitation of the molecules in the so-called "channel-three region" [54] and/or the proximity of electronic states [55]. They investigated four prototypical heteroaromatic compounds: pyridine, 2-methylpyridine, 2,6-dimethylpyridine and benzaldehyde. The cleavage and formation of new bonds in the transition states of the molecules of pyridine and 2-methylpyridine, the formation of highly vibrationally excited structures of 2,6-dimethylpyridine and of the triplet state of quinoid form benzaldehyde allowed them to clarify the effect of the original structure on the dynamic evolution of the molecules, Fig. 2.

Pyridine, 2-methylpyridine and 2,6-dimethylpyridine.

Photoexcited molecules can react in several ways: the valence isomerization, fragmentation, ring opening, as shown in scheme at the top of Fig. 2 for pyridine molecule. Using TRED the dominant isomerization pathway and the structure of the intermediates were determined [17].

For registration of structural changes as a chemical reaction unfolds there were acquired diffraction patterns for several time delays from –90 ps to 185 ps for pyridine and from –90 ps to 215 ps for the 2,6-dimethylpyridine.

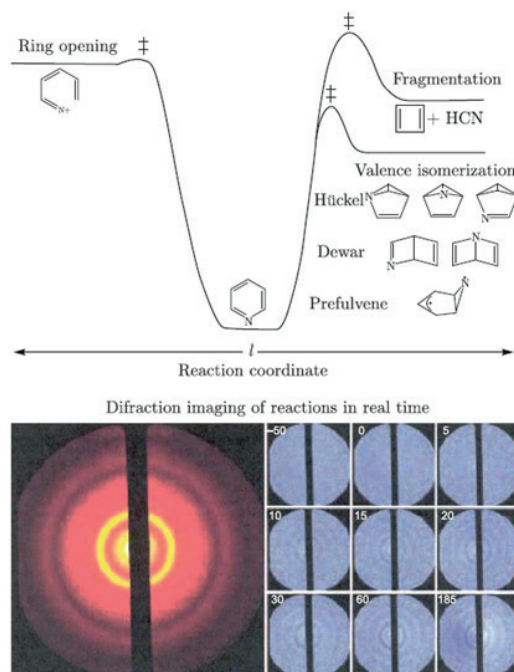


Fig. 2. Possible pathways of photochemical transformations of pyridine (top panel). TRED diffraction patterns of pyridine (lower panel). The left side – the diffraction pattern of the ground electronic state, the right one – 2D difference diffraction patterns obtained for different time delays between pump and probe (in ps) [17].

2D difference diffraction patterns (image at a negative delay, -90 ps is chosen as the reference) clearly demonstrate the change in the diffraction pattern, which is increasing with time. These rings in the difference diffraction patterns directly reflect the changes in the molecular structure. The corresponding difference radial

distribution curves – $f(t; t_{ref}; r)$ shown in Fig. 3 contain peaks with positive and negative amplitude: negative amplitude (highlighted in blue) is positioned near 1.3 Å and 2.5 Å, which is attributed to breakage of bonds. Peaks with positive amplitude (in red) correspond to the formation of new bonds.

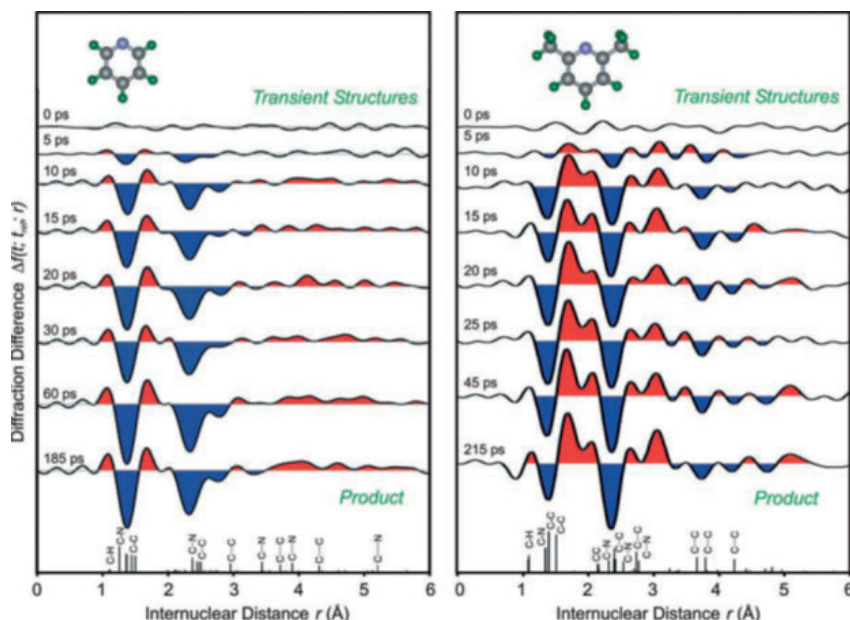


Fig. 3. Structural dynamics of pyridine and 2,6-dimethylpyridine. The radial distribution of the ground state (upper panel) and difference curves $\Delta f(t; t_{ref}; r)$ (lower panel). Vertical lines on the scale of internuclear distances r indicate the relative contribution of the different pairs of nuclei (ij), which amplitude is normalized to produce the nuclear charges (Z) devoted by the value of internuclear distance $Z_i Z_j / r_{ij}$, multiplied by the multiplicity of the corresponding term. Peaks with positive and negative amplitudes: negative amplitude (highlighted in blue) represents the breakage of the bonds. Peaks with positive amplitudes (in red) correspond to the formation of new bonds [56].

For pyridine a more pronounced dynamics of the reduction of the contributions of the covalently-bonded atoms is observed, whereas for 2,6-dimethylpyridine the contribution of the unbound atoms decreases. In addition, for pyridine an increase in the contribution of unbound atoms at the distances of more than 3.5 Å is registered, which are absent for the pyridine molecule in the ground state. Please note that at these large distances, at $t = 0$ only slight noises can be seen, and

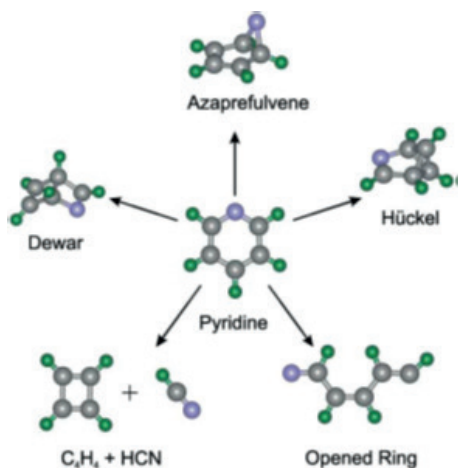


Fig. 4. Possible pyridine phototransformation pathways (please, see Fig. 1) [17].

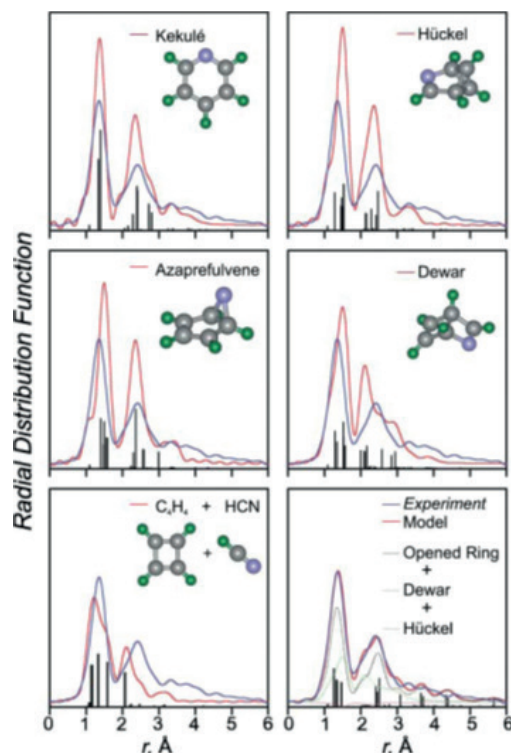


Fig. 5. Determination of the reaction pathway. Comparison of experimental (blue) and calculated (red) normalized radial distribution curves for the isolated transition structures. There is a strong mismatch for all proposed reaction channels except for the ring opening reaction with little contribution of isomeric structures of pyridine (please, see text). From ref. [17].

they transform into a sharp signal at longer time. For 2,6-dimethylpyridine the positive and the negative peaks occur as a result of the dispersion contribution from hot molecule of the relatively cold structure of the original ground state [56]. In order to distinguish between the possible reactions channels, UED data were processed for a number of structural models. Fig. 4 shows some of the structures proposed in the literature for these aromatic molecules [56].

Fig. 5 shows the experimental radial distribution curves $f(r)$ for the isolated transition structures corresponding to four time slices (from 60 to 185 ps for pyridine and theoretical curves for different models (with account of an excess internal energy). Curves were calculated for the vibrationally excited molecules – Kekulé, Dewar, Hückel isomer formation and fragmentation to ($C_4H_4 + HCN$) are in poor agreement with experiment. It was therefore concluded that, in the time scale of the UED experiment, those reaction channels cannot be dominant. A mixture of Dewar and Hückel isomers and vibrationally "cold" (403 K) structures with an open ring shows good agreement with the experimental data. Therefore, the ring opening reaction is the main channel. Isomerization of the intermediate into the Dewar structure is not a major channel; Hückel isomer contribution is negligible.

The best agreement was reached for the ring-opening reaction of pyridine and 2-methylpyridine. The average values for amplitudes of vibrations of transition structures are 70–100% higher compared with the calculated values for the "cold" molecules (403 K). Perhaps this is due to non-thermal (non-Boltzmann) distribution of vibrational energy in the molecule. Contribution of Kekulé and Dewar structures is extremely small. Thus, the ring opening reaction leading to formation of vibrationally excited acyclic transition structures [17] is the primary reaction pathway.

Fig. 6 illustrates the results of a least-squares refinement of internuclear distances and mean vibrational amplitudes for the molecular component of the scattering intensity $sM(s)$ and the radial distribution function $f(r)$ for the acyclic structure of the transition state of laser-induced pyridine ring-opening reaction. The obtained structural parameters match the observed structural dynamics of the reaction. For example, the appearance of large internuclear distances $r_a[C(1) - N] = 5.23$ Å and $r_a[C(1) - C(5)] = 4.33$ Å.

The satisfactory agreement between all structural parameters and calculated quantum-chemical values was obtained except for the nuclear separation $r_a[C(1) - C(2)] = 1.366$ (11) Å (the corresponding value from the quantum-chemical DFT calculations is 1.318 Å), as well as one of skeletal torsion angles. The experimental data correspond to the value of the torsion angle $\phi[NC(5)-C(4)C(3)] = 123^\circ$, while the quantum-chemical calculation gives a value of 180° . This discrepancy may be due to the fact that quantum-chemical calculation gives the equilibrium geometric

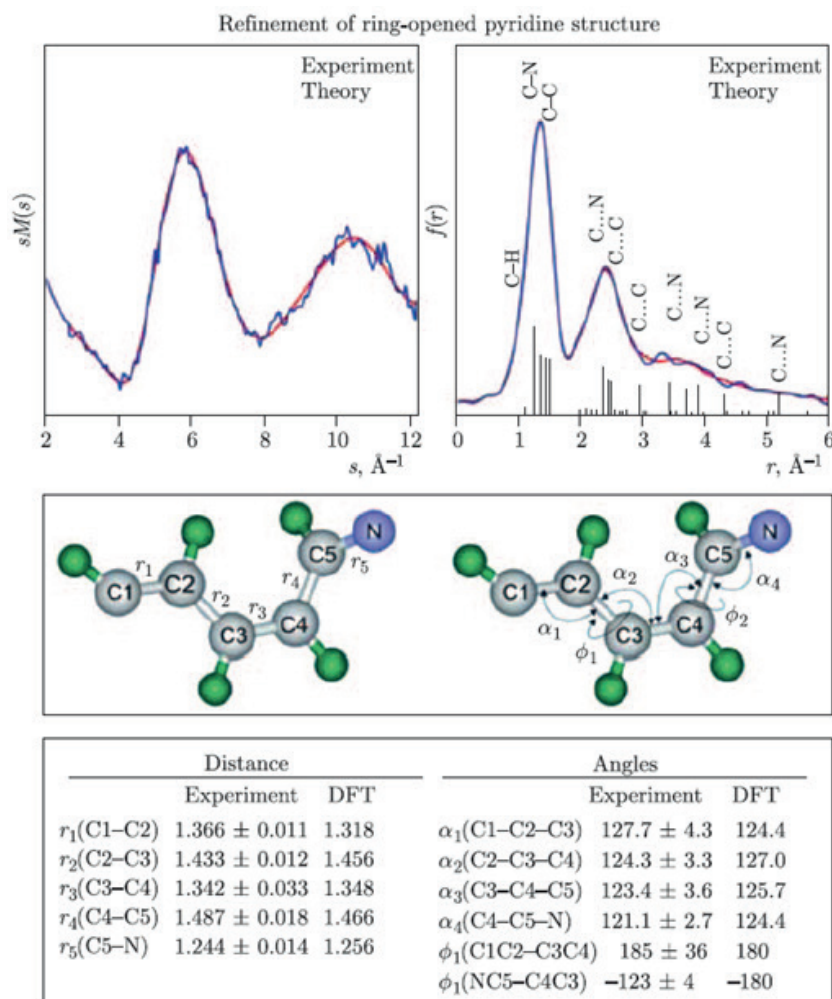


Fig. 6. Structure of acyclic transition state, which is formed by photoexcitation of pyridine molecules with 266 nm photons in the gas phase in collisionless environment. The experimental (blue) and theoretical (red) molecular scattering intensity curves $sM(s)$ and the radial distribution $f(r)$ for the isolated transition state are shown. The values of interatomic distances (in Å) and angles (in degrees) obtained using Ultrafast Electron Diffraction and quantum-chemical calculations using DFT [17] are given. Possible causes of mismatch are discussed in the text.

parameters of the molecule, while the data of the ultrafast electron diffraction demonstrate the vibrational effects, the nonequilibrium distribution of vibrational energy among the various vibrational modes of the transient state, which is essentially manifested in the diffraction data. Neglecting this factor can lead to the significant distortions of the parameters of the studied transient structure. Similar results, showing a ring opening and the formation of acyclic transient state, were obtained for the molecules of 2-methylpyridine. For a molecule of 2,6-dimethylpyridine it was shown with time resolution of ~ 1 ps that the ring opening didn't occur in the temporal interval of up to 215 ps. The transient state corresponds to the highly vibrationally-excited cyclic structure [17].

Further, the data on the structural evolution of the isolated transient state was obtained as shown in the time-dependent radial distribution curves in Fig. 7. Except for their relative intensities, the forms of the radial distribution $f(r)$ are almost unchanged over time.

It means that the structure of the transient state remains essentially constant on the timescale of the experiment. Only the value of the population of this state changes. When elaborating the value of the population by the least squares method, the time constant of 17(1) ps was determined (Fig. 7). These results combined with the analysis of the difference intensity curves, show that the ring-opening leads to the disruption of its aromaticity, and the subsequent increase in the population of the acyclic transient state occurs with the time constant of 17(1) ps. In this condition, the internuclear distance C–C of the aromatic ring of pyridine should transform into the distance of C=C characteristic for aliphatic compounds.

The corresponding time constants were determined for 2-methylpyridine and 2,6-dimethylpyridine as 28(7) ps and 16(2) ps, respectively [56]. Thus, for the molecules of pyridine and 2-methylpyridine there is a formation of so-called "three-channel" [55] due to the ring opening and the formation of acyclic biradical

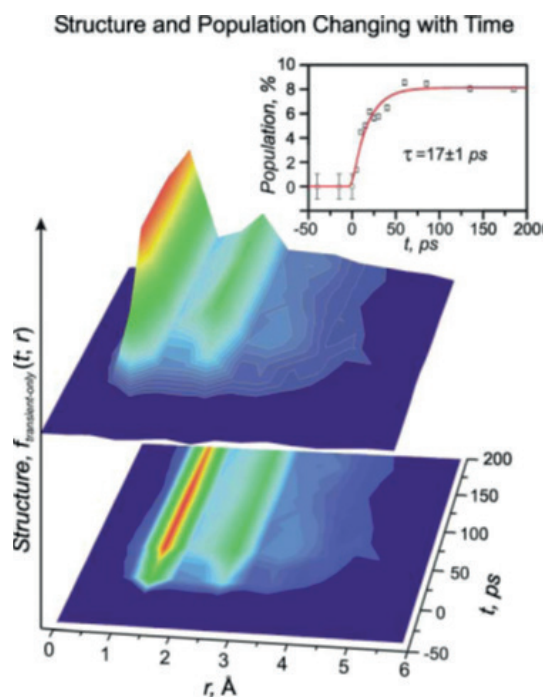


Fig. 7. The structure of pyridine and the population of acyclic transition state as a function of time. Radial distribution curve $f(t, r)$ shows the formation of an acyclic transition state. The inset shows the time dependence of the population of the transition state that corresponds to the time of 17 (1) ps. 2D images indicate the range of interatomic distances (0–6 Å), and their changes over time (see text). From ref. [17].

structure, while for 2,6-dimethylpyridine a highly excited cyclic transition state is observed. This explains the significant differences observed in the study of this group of molecules by transition-state spectroscopy with femtosecond time resolution [57].

2. THE JAHN–TELLER EFFECT IN THE PHOTODISSOCIATION AND ULTRAFAST RELAXATION OF $\text{Fe}(\text{CO})_5$

It has long been known that metal carbonyl compounds eliminate a CO group upon photolysis in the UV [58, 59]. It was not known however, whether this reaction proceeds as a simple bond breaking on a directly repulsive potential energy surface, such as is the case in some organic iodides, for instance. Some of the unsaturated reaction products are formed as triplets, raising the question where intersystem crossing occurs [60]. The dissociation was believed to occur via a directly repulsive potential energy curve [58, 59] to produce the ground state of an unsaturated carbonyl (sometimes a triplet). It has also been claimed that several CO groups can be more or less synchronously eliminated [61]. Modern femtosecond spectroscopy [60] and UED can investigate the dynamics during the photodissociation and provide information about the potential energy surfaces [62].

Among the transition metal carbonyls, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ is one of the most extensively studied molecular systems (please, see refs. [63, 64] and references therein). $\text{Fe}(\text{CO})_5$ can dissociate into five different products $\text{Fe}(\text{CO})_x$, $x = 4, 3, 2, 1, 0$, depending on the excitation wavelength [60, 65, 66]. In these reactions, $\text{Fe}(\text{CO})_4$ is the primary intermediate and serves as a doorway molecule for various subsequent reactions, such as decomposition, recombination with the carbonyl ligand, and coordination with solvent molecules [67].

The first GED study of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ was performed by Ewens and Lister in 1939 [68], but numerous further studies followed [69–73]. In the GED study of Beagley and Schmidling [72] at 303 K the average distances for the trigonal bipyramidal (TBP, D_{3h}) structure of the $\text{Fe}(\text{CO})_5$ were determined to be: $r_g(\text{Fe–C})_{\text{average}} = 182.1(3)$ pm; $r_g(\text{C–O})_{\text{average}} = 115.3(3)$ pm. It was also shown that equatorial distances $r_g(\text{Fe–C})_{\text{eq}}$ are longer than axial ones, $r_g(\text{Fe–C})_{\text{ax}}$ with the difference being $\Delta(\text{FeC}_{\text{eq}} - \text{FeC}_{\text{ax}}) = 2.0(6)$ pm.

In 2001 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ was reinvestigated in K. Hedberg's laboratory with a focus on the question: "Are the axial or the equatorial Iron–Carbon Bonds Longer in the Gaseous Molecule?" [73]. The structure of iron pentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, was studied at 295–298 K using an experimental rotational constant available from the literature as a constraint on the structural parameters. The study utilized a B3LYP/6-311+G(d) *ab initio* quadratic force field, scaled to fit the observed infrared wavenumbers, from which corrections were calculated for the effects of vibrational averaging. The Hedberg results confirmed that the equatorial Fe–C bonds are longer than the axial ones, an important difference to the structure in crystalline phases where the equatorial Fe–C bonds are shorter. Some distance (r_g /pm) and vibrational amplitude (l /pm) parameter values (with estimated 2σ uncertainties) based on the assumption of D_{3h} symmetry are: $[r(\text{Fe–C})]_{\text{average}} = 182.9(2)$, $[r(\text{Fe–C})_{\text{eq}} - r(\text{Fe–C})_{\text{ax}}] = 3.2(2.0)$, $[r(\text{C–O})]_{\text{average}} = 114.6(2)$, $r(\text{C–O})_{\text{eq}} - r(\text{C–O})_{\text{ax}} = 6(27)$, $r(\text{Fe–C})_{\text{ax}} = 181.0(1.6)$, $r(\text{Fe–C})_{\text{eq}} = 184.2(1.1)$, $r(\text{C–O})_{\text{ax}} = 114.2(2.3)$, $r(\text{C–O})_{\text{eq}} = 114.9(1.6)$, $l(\text{Fe–C})_{\text{ax}} = l(\text{Fe–C})_{\text{eq}} = 4.7(5)$, and $l(\text{C–O})_{\text{ax}} = l(\text{C–O})_{\text{eq}} = 3.6(3)$.

Pseudorotation in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ was not studied by GED. In 1998 Jang [et al.] [74] calculated the barrier to pseudorotation suggesting a Berry mechanism (i.e., a C_{4v} transient state). The results give the energy difference between D_{3h} and C_{4v} configurations of the $\text{Fe}(\text{CO})_5$ equal to: 2.25 (DZ B3LYP), 2.28 (DZP BP86), 2.33(DZP B3LYP) kcal/mol.

The electronic structure of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ was studied with quantum-chemical calculations at different levels by a number of groups (please, see [75] and references therein). They found that $\text{Fe}(\text{CO})_5$ is a D_{3h} symmetry with a closed-shell $^1A'$ ground state corresponding to a formal $\text{Fe } 3d_8$ occupation.

In 1998 Hoffmann and co-workers calculated decomposition energies, fragment orbital overlaps, and fragment orbital populations for $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AB}$ ($\text{AB} = \text{N}_2, \text{CO}, \text{BF}, \text{SiO}$), at the NL-SCF/TZ(2P) computational level [76]. Arguably, the main reason for the special character of CO (especially important to the experimentalist) is the excellent balance within this diatomic between its internal stability and its excellent binding. CO has an intermediate HOMO-LUMO gap, which makes it stable (one can handle the stable gas easily in a laboratory) yet moderately reactive [76]. The HOMO of CO, 5σ , is an orbital relatively high in energy that is most suitable for M–CO bonding. But, as shown in the case of $\text{Fe}(\text{CO})_5$, back-bonding into $2\pi(\text{CO})$ orbitals is in many cases even more important than σ -donation. It is this balance

between donating and accepting capabilities that makes CO a special ligand for transition metal chemistry. CO is in many cases strongly bound and inert, a good spectator ligand, but not so inert as to never react. The 2π acceptor orbital is low enough in energy to enable reactions at the CO ligand, depending on the metal and the ligand environment involved [76].

Two types of covalent interactions between Fe 3d and CO are important for the bonding in this organometallic complex: a σ donation from the CO σ into the formally empty Fe $3d_{z^2}$ orbital of a_1' symmetry, and a concomitant π -back-donation from the four doubly occupied Fe 3d orbitals of symmetry e' and e'' into the CO π^* orbitals [75] (Pierloot, 2003). A qualitative MO scheme representing both bonding types is shown in Fig. 8.

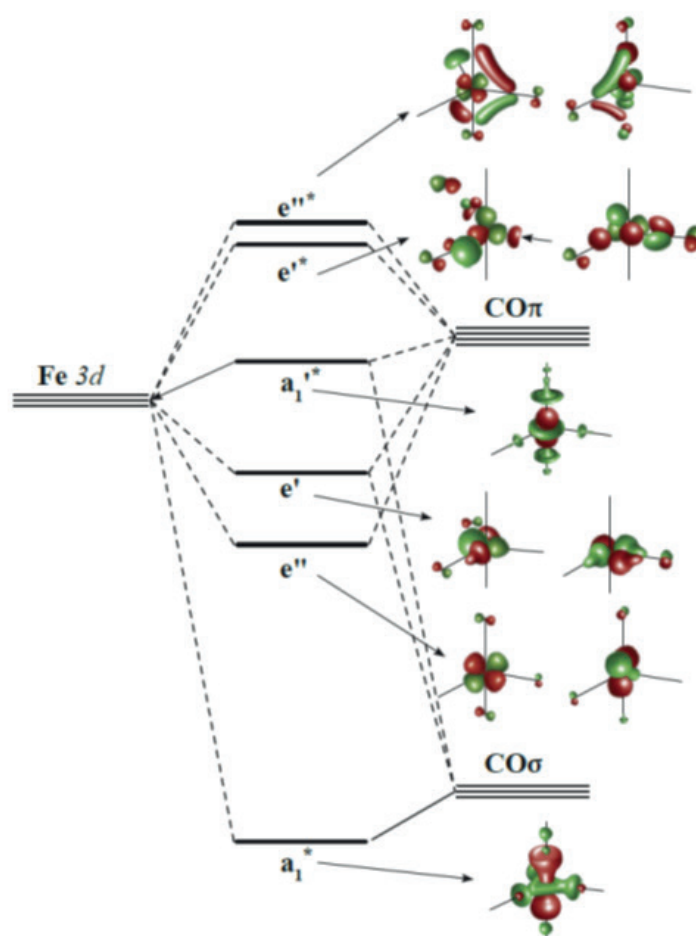


Fig. 8. Qualitative MO energy-level scheme for $\text{Fe}(\text{CO})_5$, showing the ten orbitals involved in covalent σ -donation from CO σ to Fe 3d and π -back-donation from Fe 3d to CO π^* [75].

Excitations from the bonding orbitals e' and e'' into the antibonding a_1' orbital give rise to four LF excited states ${}^3E'$, ${}^3E''$, ${}^1E'$ and ${}^1E''$, with CASPT2 excitation energies ranging between 28,000 and 42,000 cm^{-1} . The qualitative MO energy-level scheme for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ shows the ten orbitals involved in covalent σ -donation from CO σ to Fe 3d and π -back-donation from Fe 3d to CO π^* [75].

In a UED study of the photodecomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ published in 2001 [77] the determination of the molecular structure of transient $\text{Fe}(\text{CO})_4$ was reported, and the primary photodecomposition reaction pathway was identified. The major issue resolved in the UED study of the photodissociation of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [77] was indeed the dissociation pathway problem. Based on the evidence of

UED experimental data, Ihee [et al.] concluded that the gas-phase structure of the transient $\text{Fe}(\text{CO})_4$ was in good agreement with that predicted for $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($^1\text{A}_1$, C_{2v}). Moreover, Ihee [et al.] stated that “the $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ structure in the $^1\text{A}_1$ state is very similar to that of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ with one equatorial carbonyl group removed, while the structure of $\text{Fe}(\text{CO})_4$ in the $^3\text{B}_2$ state is significantly distorted” [77]. This also supports the equatorial CO elimination. The diffraction-difference curves $\Delta s\text{M}(+200 \text{ ps}; -180 \text{ ps}; s)$ and $\Delta f(+200 \text{ ps}; -180 \text{ ps}; r)$, Fig. 9, and GED patterns of isolated $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($^1\text{A}_1$, D_{3h}), $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($^1\text{A}_1$, C_{2v}), and $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($^3\text{B}_2$, C_{2v}), Fig. 9, were simulated at $T = 341 \text{ K}$ using different codes for the diffraction fitting [77]. The fraction of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($^1\text{A}_1$, D_{3h}) was set equal to 1.0 and 0.86 at -180 and $+200 \text{ ps}$, respectively [77], which scales the amplitude of the difference signal. In agreement with what was stated in ref. [77], the diffraction-difference curves characterizing $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($^1\text{A}_1$, C_{2v}) and $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($^3\text{B}_2$, C_{2v}) turned out to be very different (Figs. 9e and 9f).

Though the singlet–triplet diffraction difference obtained using the UED approach decreased significantly upon the inclusion of more realistic vibrational amplitudes (Figs. 9c and 9d), there was hardly any change in the inner r- and s-regions of the diffraction-difference curves where it could be detected experimentally with a sufficient degree of reliability. In the UED study, the exact temperature of reactants and products can only be roughly estimated. Though the temperature change of $\sim 200 \text{ K}$ appears to have a certain impact on the molecular intensity and radial distribution curves, the overall shape of the diffraction pattern does not seem to be significantly affected within the framework of the model (Fig. 9).

On the basis of an extensive testing and analyses of both UED models and software, it was concluded [77] that the challenging task of distinguishing between the singlet and the triplet states of transient $\text{Fe}(\text{CO})_4$ in an electron diffraction experiment has been successfully resolved.

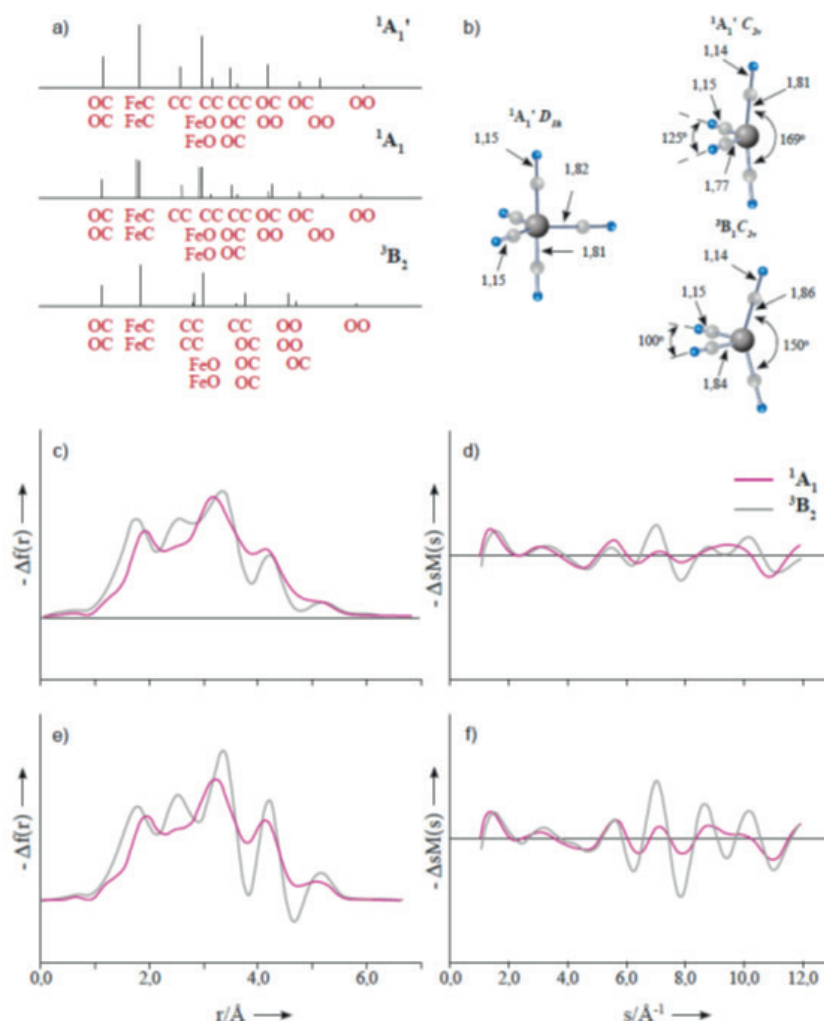


Fig. 9. a) Schematically represented scattering terms of the gas-phase structures (b) of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($^1\text{A}_1$, D_{3h}), $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($^1\text{A}_1$, C_{2v}), and $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($^3\text{B}_2$, C_{2v}); bond distances in Angstroms, valence angles in degrees. c)–f) Diffraction-difference curves $\Delta s\text{M}(+200 \text{ ps}; -180 \text{ ps}; s)$, (right) and $\Delta f(+200 \text{ ps}; -180 \text{ ps}; r)$ (left) for $^1\text{A}_1$ and $^3\text{B}_2$ states of $\text{Fe}(\text{CO})_4$ using I_{ij} obtained from ASYM99 (c, d), and estimated empirically (e, f). Please, see text from ref. [66].

Photochemical reactions may involve many electronic states, each of different character, and they may be coupled strongly at certain geometrical arrangements of the nuclei. In these regions, the vibronic coupling allows vibrational motion of nuclei to change the nature of the electronic wavefunctions. Such regions therefore involve a breakdown of the Born–Oppenheimer approximation, a cornerstone of modern computational chemistry [78]. Experimental advances using femtosecond laser pulses have seen detailed studies of fundamental molecular processes occurring on an ultrafast (sub-picosecond) timescale [60, 62, 65, 77, 79–82]. Concomitant with experimental spectroscopic advances have been the development of computational methods to explore the nature of the electronic states involved [83, 84], and the subsequent dynamical motion of nuclei across multiple potential energy surfaces [85].

The development of experimental techniques such as time-resolved femtosecond spectroscopy allows [82, 83] to follow photochemical reactions in “real time”, resulting in greater insight into the mechanisms of light-induced chemistry. However, the chemistry investigated can be very complex, and the analysis of data sets can be very challenging [83]. After photodissociation of a single carbonyl ligand, the resulting unsaturated complex may be capable of achieving geometry of nonabelian symmetry (and degenerate irreducible representations of the point group) [86]. Such degenerate states are Jahn–Teller active, the geometry being on a conical intersection seam as discussed above. Two aspects need to be considered: (i) Are there Jahn–Teller geometries that connect the excited and ground electronic states? (ii) If there are, are they accessible on the excited reaction path following the photodissociation? [87].

Multiconfigurational methods are required to describe different geometries with partial orbital occupancies and possible degenerate states. CASSCF is the method of choice to model reactive potential energy surfaces as degeneracies and quasi-degeneracies are automatically accounted for, and by virtue of the orbital optimization, the mixing of metal and ligand orbitals as the geometry changes is also included [86]. In considering what orbitals are needed in the CASSCF active space, the metal 3d orbitals are perhaps the most obvious choice, as the different arrangements of electrons in these orbitals gives rise to the textbook examples of Jahn–Teller instabilities [87]. This gives an active space (8,5) for the $\text{Fe}(\text{CO})_4$ unsaturated complex. However, such active space does not converge well, and the wavefunctions obtained are prone to spurious symmetry breaking, which can cause inaccurate energetics and geometries. It is important to realize that metal carbonyls are paradigm systems for dative bonding involving electron pair donation from the ligand

[87]. Thus, if an active space only includes a single set of orbitals, the electrons are unable to dynamically correlate their respective motions and are on average too close together. A successful technique to handle this is to augment the active space with a set of empty orbitals with an extra node in the internuclear M–L region. These orbitals are notionally the 4d counterparts of the occupied 3d orbitals. For example, for $\text{Cr}(\text{CO})_5$, the active space would increase from (6,5) to (6,10). Such active spaces now give accurate barrier heights relative to correlated single-configuration methods [78], but crucially are also capable of treating excited states and degeneracies as well in a balanced manner. A related active-space augmentation has been successfully used in CASPT2 calculations of metal carbonyl bonding in the ground state [88] and for the electronic spectroscopy of metal carbonyls [89]. From the optimized CASSCF wavefunctions it is found that the occupancy of the 4d orbitals (as obtained from the diagonal elements of the one electron-density matrix) is non-negligible: about 0.1 in the ground electronic state relative to their occupied counterparts (~ 1.9). For $\text{Cr}(\text{CO})_5$, a smaller active space is actually possible by dropping both a 3d orbital and its 4d counterpart. This is because there is one unoccupied 3d orbital at all geometries for $\text{Cr}(\text{CO})_5$ in the ground and lowest electronic excited states [90, 91]. For further discussion please, see ref. [78]. The work of Fuss and co-workers [60] has shown that $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, and $\text{Fe}(\text{CO})_4$ return to the lowest electronic states of the initially excited multiplicity within several hundred femtoseconds of the photodissociation of the parent carbonyl. This timescale precludes a spin–orbit induced change from the low-spin manifold and anticipates the accessibility of a conical intersection seam to facilitate radiationless population transfer to the ground state [86].

Trushin [et al.] studied the femtosecond dynamics of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ photodissociation at 267 nm by transient ionization [65]. The photodissociation of the trigonal bipyramidal $\text{Fe}(\text{CO})_5$, whose photochemistry is one of the most investigated of the binary transition metal carbonyls [92], forms $\text{Fe}(\text{CO})_4$. This photoproduct has been found to be generated on an ultrafast timescale (Fig. 10) with a Jahn–Teller conical intersection inferred to be at a tetrahedral geometry [65].

Five consecutive processes with time constants 21, 15, 30, 47, and 3300 fs were found in the photodissociation of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ after excitation at 267 nm in the gas phase [65]. The first four represent a continuous pathway of the molecule from the Franck–Condon region down to the lowest singlet state (S_0) of $\text{Fe}(\text{CO})_4$ through a chain of Jahn–Teller-induced conical intersections. The motion before dissociation initially involves more than one of the equatorial ligands, but it eliminates only one CO. The product

$\text{Fe}(\text{CO})_4$ is initially generated in its first excited singlet state S_1 , but subsequently relaxes to S_0 in 47 fs via a triply degenerate conical intersection at tetrahedral geometry. The pathway for this process

involves pseudorotation of the ligands. The fifth step is assigned to the thermal elimination of a second CO. Intersystem crossing to the triplet ground states of $\text{Fe}(\text{CO})_4$ and $\text{Fe}(\text{CO})_3$ takes more than 500 ps (Fig. 11).

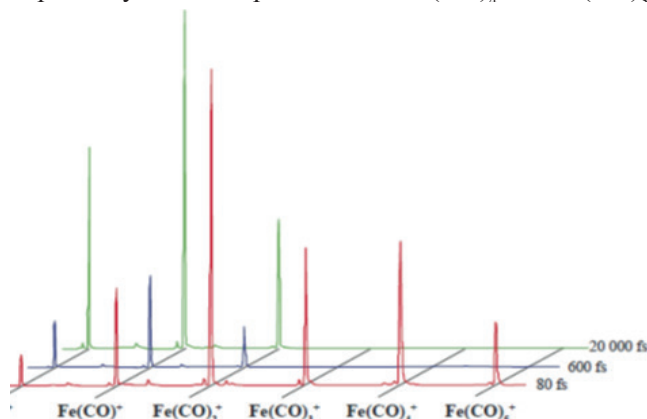


Fig. 10. Transient time-of-flight spectra obtained after irradiation of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ with 267 nm pump pulses and 800 nm probe pulses delayed by 80, 600, and 20,000 fs. The background, which is due to ionization by the probe pulses alone, is subtracted [65].

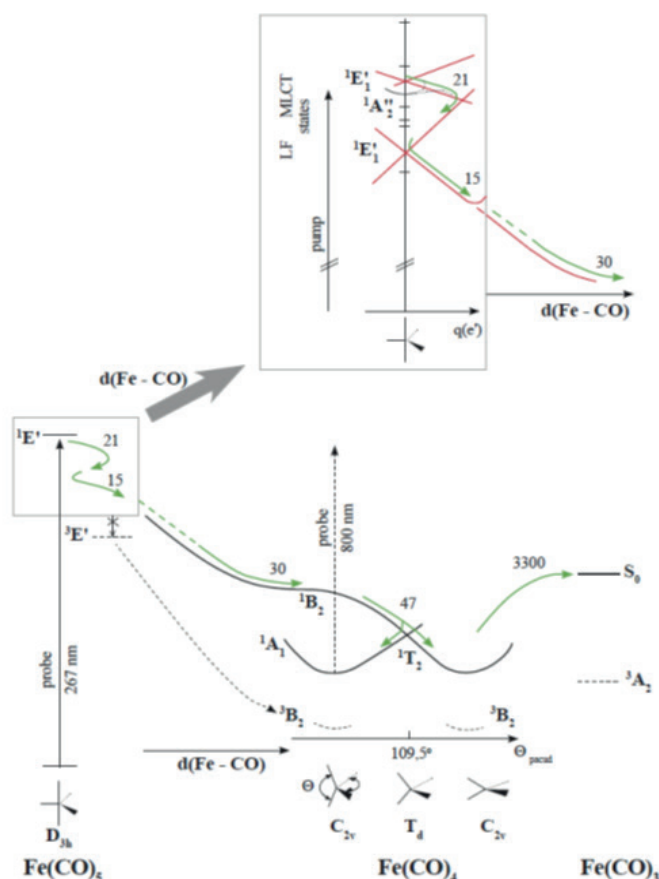


Fig. 11. The potential energy surfaces and pathways (times indicated near the arrows in femtoseconds) of the UV photodecomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Excited levels of the parent molecule, which are probably not involved in the process, are only indicated by short lines. The inset shows details of the processes in the parent molecule. The symmetry species $^1E'$ in the inset designates the states before Jahn-Teller splitting, i.e., on the axis q . The broken line in the inset indicates an $A_2'' \rightarrow E'$ pathway displaced along an e'' direction outside the drawing plane. The drawing is not to scale. The following energies (in electronvolts) of the product levels relative to the ground state of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ are derived from experimental dissociation energies and, for the excited states, from calculations: $(\text{Fe}(\text{CO})_4) \ ^3B_2$, 1.8; 1A_1 , 2.56; 1B_2 , 3.08; $(\text{Fe}(\text{CO})_3) \ ^3A_2$, 2.3; S_0 , 3.5. MLCT: metal to ligand charge transfer; LF: ligand field. From ref. [65].

The dissociation of the first CO of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ with its individual steps is remarkably fast. The sum of the first three time constants ($21 + 15 + 30$ fs) is below 100 fs. As argued in [65] this implies that the acceleration already begins in the Franck-Condon region, a statement that is not self-evident. If the excited state were nondegenerate, the potential energy curve along Fe-CO dissociation coordinate would begin with zero slope, since there are symmetry-equivalent ligands. Jahn-Teller splitting of a degenerate state, however, gives rise to a nonvanishing slope. It thus explains the initial fast acceleration and predicts that it involves more than one CO ligand. (Superposition with a totally symmetric stretch coordinate, which involves several ligands, is not excluded.) Such a degenerate ($2E'$) state is available in the right wavelength region; due to its metal-to-ligand charge transfer character the corresponding absorption is intense and, due to its short lifetime (steep slope), also broad so that it can overlap with the pump wavelength [65]. On the other hand, a nondegenerate 1A_2 MLCT state has also been predicted in this region [93]. To explain the lack of anisotropy, Trushin [et al.] also assumed an intermediate population of the 1A_2 state (via the $2E'/{}^1A_2$ conical intersection), which then rapidly returns to the main relaxation path [65].

In previous experiments with high-intensity nanosecond UV laser pulses, it has been suggested that resonant two-photon excitation could populate states with energies above the ionization limit and that the neutral molecule subsequently loses all its ligands explosively [94]. However, the ultrafast dissociation found in [65] hardly leaves time for absorption of a second photon with the pulses employed. Possibly further excitation took place after the dissociation. The observed fast rates imply not only real crossings, but also that they are accessible without barriers. In view of the closely spaced upper states, an absence of barriers is natural. As for the dissociation product, it was concluded [65] from the easy accessibility, that the singlet T_2 state of tetrahedral $\text{Fe}(\text{CO})_4$ lies energetically between the S_0 and S_1 states of the molecule in the equilibrium C_{2v} geometry. The fast rate through this conical intersection is also remarkable for another reason. As in all cases with a triply degenerate state, the intersection space is only $(f - 5)$ -dimensional [95], where $f = 23$ is the number of internal coordinates. The branching space is then 5-dimensional and is spanned by two e and three t_2 coordinates. The common case is a 2-fold degeneracy with an $(f - 2)$ -dimensional intersection space. Although it has been shown that a conical intersection presents no bottleneck for the molecular trajectories [96], it is often asked whether the molecule can find such a small "point" ($(f - 2)$ -dimensional space) as the tip of the cone. The results show that even an $(f - 5)$ -dimensional space presents no problem. The reason is, of course, that the wave packet

has a nonzero extension in f dimensions and can already cross over in the surrounding of the "point" [65].

The work of Fuss and co-workers [60] has shown that $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, and $\text{Fe}(\text{CO})_4$ return to the lowest electronic states of the initially excited multiplicity within several hundred femtoseconds of the photodissociation of the parent carbonyl. This timescale precludes a spin – orbit induced change from the low-spin manifold and anticipates the accessibility of a conical intersection seam to facilitate radiationless population transfer to the ground state.

A very useful tool to predict suitable stable geometries around the point of a Jahn–Teller conical intersection is the epikernel principle of Ceulemans and Vanquickenbourne [97]. This states that the highest-ranking epikernels are the point groups of minima, and that lower-ranking epikernels, and kernels will be point groups for saddle points for any Jahn–Teller distortion. Kernels are the groups of symmetry elements that are preserved when distorting along a vector spanning an irreducible representation of a given point group. Epikernels are groups of higher symmetry that are selectively preserved in part of the distortion space [78, 97, 98].

The $\text{Fe}(\text{CO})_5$ molecule presents further challenges: either an axial or an equatorial ligand may be initially ejected. Although the axial path is likely to be favored, both need to be considered and modeled. The tetrahedral geometry has triply degenerate irreducible representations leading to possible three-state Jahn–Teller conical intersections and associated five-dimensional branching spaces [99]. Roos [84] has studied the $\text{Fe}(\text{CO})_4$ Jahn–Teller surface using CASSCF with an (8,10) active space. $\text{Fe}(\text{CO})_4$ at tetrahedral geometries is $d^8(e^4t_2^4)$, which leads to the following electronic states: $t_2 \otimes t_2 = {}^1A_1 \oplus {}^1E \oplus {}^1T_2 \oplus {}^3T_1$. The 3T_1 state can be discarded due to the timescales involved in the radiationless relaxation [65]. The only way to determine the energetic ordering of the singlet states is via a high-level computation. In their spectroscopic analysis, Fuss [et al.] [60, 65] proposed a pathway through a Jahn–Teller conical intersection imposed by the 1T_2 state. Furthermore, this intersection explains the nature of the photoproduct, which was previously determined using ultrafast electron diffraction by Zewail [et al.] [77, 100] C_{2v} $\text{Fe}(\text{CO})_4$ in a singlet electronic state. Geometrically, they find that one of the pair of (CFeC) angles is $169^\circ \pm 2^\circ$, and the other $125^\circ \pm 3^\circ$ (see Fig. 9 and Fig. 12). CASSCF calculations have found Jahn–Teller geometries present in the photodissociation pathways for these systems, with tetrahedral symmetry for singlet $\text{Fe}(\text{CO})_4$, and a D_{3h} trigonal bipyramid for singlet $\text{Cr}(\text{CO})_5$ and doublet $\text{Mn}(\text{CO})_5$. The topology on the lower surface around the point of intersection has a number of symmetry-equivalent minima separated by equivalent transition states (see Fig. 12). In the

case of $\text{Cr}(\text{CO})_5$ and $\text{Mn}(\text{CO})_5$ the surfaces are very similar, involving three C_{4v} square pyramidal minima separated by three C_{2v} transition states. For $\text{Fe}(\text{CO})_4$

this has six equivalent C_{2v} symmetry minima separated by 12 equivalent C_s symmetry transition states (shown schematically in Fig. 12).

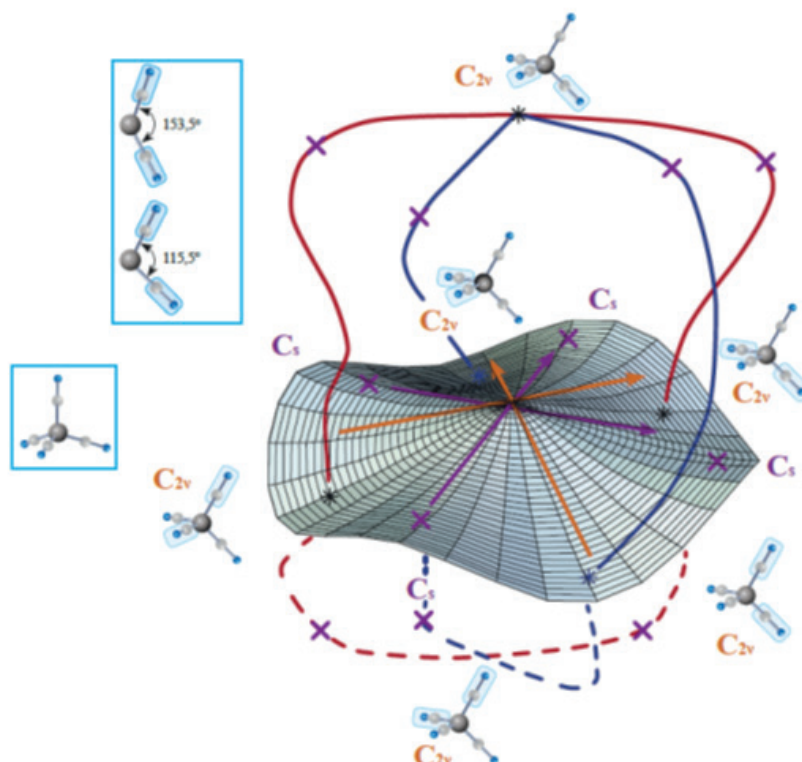


Fig. 12. Surface topology around triply degenerate Jahn–Teller conical intersections for $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Colours indicate pathways connecting minima and transition states. The $\text{Fe}(\text{CO})_4$ cross section is for the Jahn–Teller surface around a tetrahedral geometry (T_d), which has a triply degenerate singlet electronic state. The surface is a two-dimensional cross section through the three-dimensional Jahn–Teller surface. There are four equivalent C_{2v} minima connected via four equivalent C_s transition structures. The CASSCF (CFeC) angles are given to the left. Further C_{2v} minima and C_s transition structures exist in the remaining orthogonal coordinate [78].

The C_{4v} square pyramidal minima are separated by three C_{2v} transition states. For $\text{Fe}(\text{CO})_4$ this has six equivalent C_{2v} symmetry minima separated by 12 equivalent C_s symmetry transition states (shown schematically in Fig. 12). The barrier height for $\text{Fe}(\text{CO})_4$ is less than $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicating effectively free pseudorotation in the vibrational hot photoproducts. For $\text{Cr}(\text{CO})_5$ there is a more substantial barrier $\sim 12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, and dynamics simulations indicate that the pseudorotation may become trapped around a single minimum. This is consistent with experimental observation of coherent oscillations with a frequency of a magnitude that matches an OC–M–CO bending vibration (which is a linear combination of the branching modes).

Further information on each surface and how they were calculated can be found elsewhere [78, 86]. An important point to note is that this type of behaviour appears common to binary carbonyls and it is suggested that such a photodissociation scheme should be applicable to most binary carbonyls (with an unfilled d-shell, thus excluding $\text{Ni}(\text{CO})_4$).

The simplest Jahn–Teller intersection is of $T \otimes t_2$ type (i.e., a triply degenerate electronic state whose components are coupled via a triply-degenerate vibration). Optimization of a triply degenerate conical intersection is not routinely possible at present. The vibrational modes of T_d $\text{Fe}(\text{CO})_4$ span $Q_{3N-6} \in 2A_1 \oplus 2E \oplus T_1 \oplus 4T_2$, so, there are clearly several candidate vibrations. This $T \otimes t$ type of intersection has received much attention in the triplet manifold ($T \oplus t_1$ in this case) [63, 101, 102], as this corresponds to the global minimum of $\text{Fe}(\text{CO})_4$.

Bending of the CO ligands in a pairwise fashion leads from T_d to C_{2v} , and both the triplet and singlet Jahn–Teller surfaces are similar. The epikernel principle [97] predicts that the number of equivalent C_{2v} minima will be given by the quotient of the size of the T_d group and the C_{2v} group ($nT_d/nC_{2v} = 24/4 = 6$). Fig. 12 shows a two-dimensional cross section of the full three-dimensional surface, using a pair of orthogonal bending coordinates, each obtained as a linear combination of the three triply degenerate (CFeC) bending modes. Note that the full triply degenerate Jahn–Teller problem is $T \otimes (t_2 \oplus e)$, where the branching space is five dimensional in keeping

with the von Neumann–Wigner theorem [103]. Only the $T \otimes t_2$ interaction has been considered in any detail for $\text{Fe}(\text{CO})_4$ in either the singlet or triplet manifolds. In the 2D cross section shown in Fig. 12 there are four C_{2v} minima (two per bending coordinate), connected by four C_s transition structures. The total number of C_{2v} minima is given by the quotient of the size of the T_d group and the C_s group ($nT_d/nC_s = 24/2 = 12$). An attractive visual representation of this is given by the octahedral model of Poliakoff [et al.] [103], in which each minimum is placed at the vertex of an octahedron. As depicted in Fig. 12, the barrier to pseudo-rotation between C_{2v} minima is quite small (about $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Although the CASSCF Jahn–Teller surface in the singlet manifold helps to explain the experimental data relating to the ultrafast relaxation of $\text{Fe}(\text{CO})_4$, there is a remaining issue that reminds us of the complexity of this system. CASSCF and MRCI predict that the 1T_2 state is, in fact, not the lowest singlet electronic state at T_d geometries. For example, CASSCF predicts that the 1E state is $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ below the 1T_2 state. However, an $E \otimes e$ Jahn–Teller intersection does not correctly give the observed photoproduct. A complete Jahn–Teller model will involve both Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller coupling: $(T \oplus E) \otimes (t_2 \oplus e) -$ a five-state, five-mode model [63, 101, 102]. This is due to the proximity of the 1E and 1T_2 states; the components of these states can strongly pseudo-Jahn–Teller couple via the same vibrations that are separately Jahn–Teller active within each degenerate manifold.

Having established that conical intersections are accessible to connect excited state with ground-state potential energy surfaces, the next stage in modeling the reactive photochemistry is to simulate the dynamical motion of the nuclei on those coupled potential energy surfaces. Guillaumont [et al.] [104] performed a large number of dynamics simulations in inorganic photochemistry using quantum wave packet approaches [104–106]. The majority of these studies used one- or two-dimensional simulations that are appropriate for studying phenomena such as direct photodissociation [78].

Fuss [et al.] [60] investigated $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ and $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) by femtosecond spectroscopy. The molecules were pumped by one photon at 267 nm and then probed by multiphoton ionization at 800 nm and mass selective detection of the resulting parent and fragment ions. Whereas it was previously believed that such metal carbonyls are excited to a repulsive potential, leading to elimination of one or several CO, it was concluded [60] that only one CO is photochemically split off at times below 100 fs and that this is already a multistep process involving relaxation between excited-state surfaces. The elimination of the second CO takes place in the ground state of the unsaturated carbonyl and requires a much longer time ($>1 \text{ ps}$ with a pump wavelength of 267 nm).

The unsaturated carbonyl is initially generated in its first excited singlet state S_1 . If this molecule has four-fold coordination, it can relax from this S_1 state to S_0 within about 50 fs, the pathway leading through a symmetry-induced conical intersection involving pseudorotation of the ligands. Coherent oscillations along such coordinates were observed in several molecules. In the case of three-fold coordination ($\text{Ni}(\text{CO})_3$), however, there is no such relaxation pathway. Therefore, this photofragment shows a beautiful luminescence with $>10 \text{ ps}$ lifetime. All the described processes only involve the singlet manifold.

Fuss [et al.] also observed oscillations with periods of 400 to 700 fs, which is in the range of bending vibrations [60]. The authors assign them to pseudorotation, since along this coordinate the $S_0 \rightarrow S_1$ transition is tuned from conical intersection via a resonance with the probe laser (800 nm, 1.55 eV) to a larger energy distance (e.g. 2 eV in $\text{Cr}(\text{CO})_5$). Using a 400 nm (3.1 eV) probe, the oscillations remain invisible. And in $\text{Fe}(\text{CO})_4$, where the $S_0 \rightarrow S_1$ transition energy is about 0.5 eV, no oscillations are detected either [60]. Excitation of the vibrations is plausible since it proceeds along the coordinate that leads with steepest descent from S_1 to S_0 .

It has repeatedly been assumed that dissociation takes place via a triplet state formed via intersystem crossing (ISC). In particular, this was suggested for the case of $\text{Fe}(\text{CO})_5$, where the ground state of the $\text{Fe}(\text{CO})_4$ product is a triplet, and for the splitting of the Mn–Mn bond in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, where only the triplet excited state 3B_2 correlates with the ground state of the products $\text{Mn}(\text{CO})_5$. In the $\text{Fe}(\text{CO})_5$ system, singlet $\text{Fe}(\text{CO})_4$ and $\text{Fe}(\text{CO})_3$ were observed by IR absorption even after nanoseconds [107, 108]. This suggests that ISC cannot take place in a time much shorter than 1 ns. Additionally, the times until dissociation (typically $<100 \text{ fs}$ for each step) are too short for ISC. Furthermore, dissociation was found to be slower for the carbonyls of heavier metals in a group than of lighter ones. The opposite would be expected if ISC played a role. After the dissociation, in the group-6 pentacarbonyls, pseudorotation would have no counterpart in the triplet manifold. With ISC thus excluded, the only remaining process for the elimination of a second CO in the sequential dissociation of metal carbonyls involves the thermal reaction of the hot molecules on the ground state surface S_0 . If this were the process, the rate should depend on the excess energy and thus on the pump-laser wavelength. Experiments to explore this option remain to be done.

The range of photochemical dynamics phenomena in simple metal carbonyls is surprisingly rich. Although some of the possible steps are not yet definitely identified, it is anticipated that future studies may contribute to a better understanding of the photochemistry of the metal carbonyls and their derivatives, including the stereochemistry (*cis*- and *trans*-effect of substituents) or photocatalysis.

One interesting effect observed at resonance of sufficiently intense IR radiation with the vibrations of polyatomic molecules is their multiphoton excitation until the molecule falls apart, above the dissociation threshold. Research in IR multiphoton excitation showed that with durations of the IR pulses in the range of 10–100 ns, the randomization of vibrational energy leads to excitement of all vibrations. The subsequent monomolecular reactions (dissociation, isomerization) are statistical in nature. The fast redistribution of energy from the pumped mode to other vibrations of the molecule (intramolecular vibrational redistribution, IVR (see review articles: [109–112]) also limits the possibility of selective vibrational multiphoton excitation of the selected modes of polyatomic molecules above the randomization threshold. Research on intramolecular relaxation, i.e. the measurement of the characteristic time scales, is the subject of a large number of studies. This interest is motivated, in part, by the idea of implementing non-statistical reactions by the use of laser pulses with a duration shorter than the characteristic times of the intramolecular relaxation. A recently released review discusses the research methods used and the results obtained in those studies [112].

Photoprocesses induced by resonant vibrational excitation were studied in free $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and its molecular clusters [113, 114]. Intense femtosecond pulsed radiation in the region of 5 μm was used to excite the intense vibrational bands (the ν_6 and ν_{10} modes) of the CO-bonds of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Analysis of the results led to the conclusion that the IR pulse selectively excites the CO vibrational modes. This excitation decreases the multiphoton ionization cross section for the probe pulse, which leads to a reduction of the signal from the molecular ion $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$. A relaxation of the signal was found that is described by two characteristic times, a fast component $\tau_1 = 10 \pm 2$ ps and a slow component $\tau_2 = 670 \pm 40$ ps. The slow relaxation with τ_2 is ascribed to intramolecular energy relaxation that transfers the excitation of the CO vibrational energy into other vibrations of the molecule. The time τ_1 it is probably associated with a Berry-type intramolecular pseudorotation.

In experiments on $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ clusters, relaxation of vibrational energy stored by individual cluster molecules leads to an increase in the temperature of the clusters and subsequent evaporation of molecules. Free $\text{Fe}(\text{CO})_5$ molecules formed as a result of the cluster dissociation were ionized by femtosecond laser radiation at $\lambda = 400$ nm and detected with a time-of-flight mass-spectrometer. The yield of free molecules from clusters is determined by the magnitude of the energy absorbed by the cluster, and its temporal dependence is described by a sequential evaporation of molecules (Fig. 13) [113].

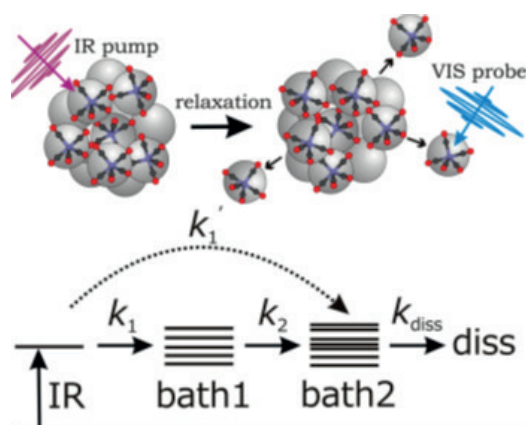


Fig. 13. Schematic diagram of the energy flow during cluster dissociation. Two relaxation schemes are shown: single-bathmode scheme (k_1') and sequential two-bath-mode scheme (k_1 and k_2). From ref. [113].

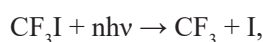
3. STRUCTURE AND NUCLEAR DYNAMICS IN FREE RADICALS: THE JAHN–TELLER EFFECT AND PSEUDOROTATION IN CYCLOPENTADIENYL RADICALS

Many radicals are sufficiently stable to isolate, handle, and store without any special precautions. The diversity in molecular architectures of these *stable radicals* is sufficiently large that common factors governing radical stability/persistence, geometric and electronic structure, association/dimerization preferences, and reactivity have generally not been well articulated or appreciated [115]. Techniques such as spin labeling, spin trapping and EPR imaging can provide a wealth of information about systems into which stable radicals have been introduced. There have been widespread efforts aimed at developing new materials with technologically relevant properties (magnetism, conductivity) for which stable radicals are excellent building blocks simply by virtue of having unpaired electrons [115].

Pioneering studies of persistent, long-lived radicals [116] by GED were performed in 1968 by L. Schäfer [117] (please, see also [118]). In these studies, a high temperature nozzle tip was used to decompose diindenylcobalt, $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ to produce indenyl radicals, C_9H_7 . An analysis of the experimental data showed the presence of indenyl free radical in the gaseous phase in a purity of at least 80%. This made possible a structural investigation of indenyl which produced the following results: $(\text{C1–H1})_{\text{av}} = 107.2(2.0)$ pm and $(\text{C1–C2})_{\text{av}} = 141.5(1.0)$ pm. The C–C bond-length average is found in good agreement with quantum chemical calculations. Experimental evidence was found that the molecule possesses different C–C bonds, some of which seem to deviate more from the average than is predicted by calculations. Schäfer's experiment represents the first example of an investigation of an unstable compound

by GED. It proves that the method may be expected to be a powerful tool in the study of similar cases. Other achievements in the study of persistent [116] radical structures by GED are described in a review article [35].

The first study of the short-lived CF_3 radical by TRED was published in 1983 by A. Ischenko [et al.] The gaseous target of CF_3I molecules was excited by a TEA CO_2 laser. The multiphoton infrared excitation dissociates the CF_3I molecules,



and diffraction patterns of CF_3 free radicals were recorded. For the experimental integrity of the studies [5, 6] it was important that almost all of the CF_3I molecules dissociated under the effect of a single 10^{-7} s IR laser pulse [119]. This means that the scattering pattern was recorded from the bulk (inside the IR laser beam) containing no molecular components besides CF_3 , so that the resulting diffraction pattern was unambiguously associated with CF_3 radicals. To record the diffraction pattern with the use of a secondary electron multiplier, the pulse-resonance method was employed [8, 29].

The cyclopentadienyl radical (Cp) plays an important role in different areas of chemistry, and was intensively studied by theoretical [120–128] and experimental methods [129–132].

In 2002 TRED was applied to study the photodissociation reaction of cyclopentadienyl cobalt dicarbonyl, $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, which proceeds to give product structures (Ihee [et al.], 2002) that were probed by picosecond electron pulses. Three conceivable reaction channels for the dissociation reaction of $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ are illustrated in Fig. 14 [133]. Femtosecond and nanosecond multi-photon excitation was found to result in a total detachment of all ligands from the cobalt center thereby leaving a bare Cp ring.

The experimental TRED results were compared with theory to explore the dynamics of the structural changes [133], Figs. 15 and 16. The dynamic nature of the radical was best represented by a pentagonal molecular structure having D_{5h} symmetry with elevated mean amplitudes of vibration. Comparisons between theory and experiment [133] suggested that the structure of the transition state between the compressed (dienylic) and the elongated (allylic) conformations reflect the dynamics of the pseudorotary surface [133].

To analyze the data, a DFT electronic structure of D_{5h} Cp was used as the starting condition for the refinement. The best fit of the data [133] was obtained when the C–C bond of the D_{5h} ring was $r_e = 146(3)$ pm. DFT gave $r_e = 142$ pm, which is consistent with the results from rotationally resolved laser-induced fluorescence spectroscopy [131]. The DFT calculations refer to the bond distance of 142 pm of the D_{5h} transition

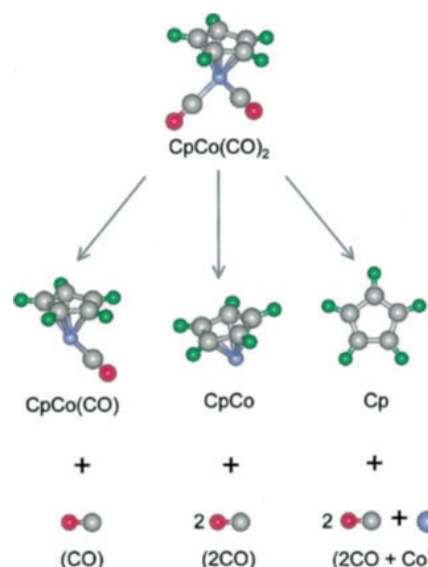


Fig. 14. Three possible fragmentation pathways of $\text{CpCo}(\text{CO})_2$. From ref. [133].

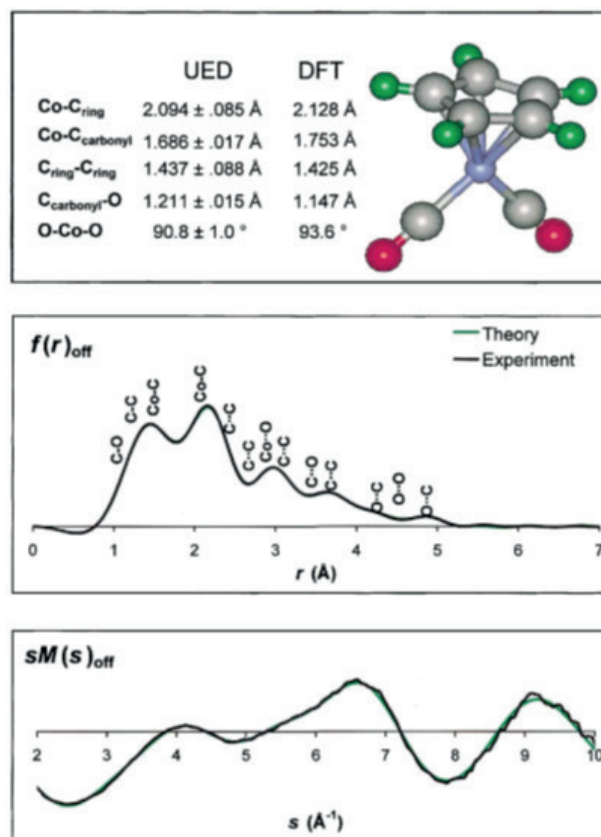


Fig. 15. The refined structure (top) of the parent molecule $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ along with the modified molecular scattering intensity (bottom) and the radial distribution function (center) obtained with the pump laser off. Black lines are experimental curves, and green lines are the least-squares fits. Shown also at the top are our average refined parameters compared with the average parameters from DFT. From ref. [133].

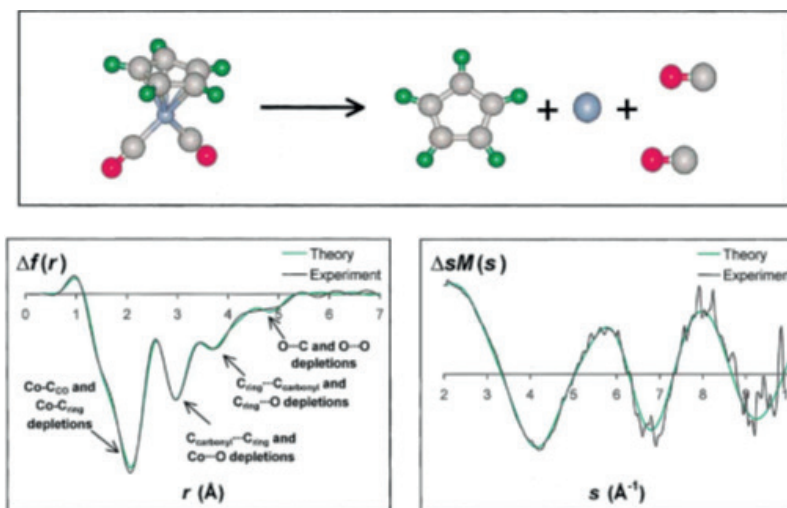


Fig. 16. Refined best fits obtained for the difference curves for the indicated reaction at the top. The bottom-right panel shows the diffraction–difference modified molecular scattering curve, and the bottom-left panel shows the diffraction–difference radial distribution curve. Black lines are experimental curves, and green lines are the least-squares fits. The top panel shows the molecular structures involved in the reaction. From ref. [133].

state (Fig. 17), so that the observed 4 pm extension of the equilibrium bond length was attributed to the pseudorotary dynamics about the Cp ring [133].

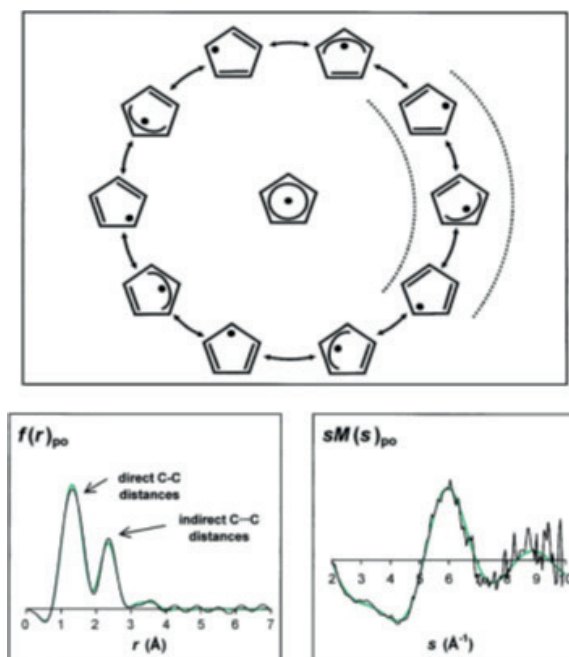


Fig. 17. Top: A representation of pseudorotation in the Cp radical. In the center is the D_{5h} transition state 3.5 kcal/mol (ref. [122]) above the circular pseudorotary surface connecting the elongated and compressed Jahn–Teller isomers of Cp. The transition states along the circular path are estimated to be elevated by energies ranging from zero to ~ 2 kcal/mol [130]. The dotted circles indicate two of the many other possible paths. Bottom: The refined best fits obtained for the product-only modified molecular scattering curve ($sM(s)_{po}$) and radial distribution curve ($f(r)_{po}$) of the D_{5h} molecular structure of Cp at 2600 K. The dynamic nature of the radical was best represented by a stretched structure having D_{5h} symmetry with elevated mean amplitudes of vibration. From ref. [133].

The Cp radical has a degenerate electronic 2E_1 ground state, if it is planar, of D_{5h} symmetry. The degeneracy is lifted by Jahn–Teller distortion, and the bonds become unequal in length. Due to the near energetic degeneracy of the two Jahn–Teller isomers and the low barrier to pseudorotation on the surface connecting them, the two structures among the many in Fig. 17 are not static. Estimates of the pseudorotary barrier around the circular landscape (not across the center) in Cp range between zero and ~ 2 kcal/mol [130]. If no energy is channeled into the translational energies of the fragments, a maximum of ~ 104 kcal/mol in internal energy for the products is available. If this energy is then completely thermalized between and among all modes of Cp, the vibrational ensemble temperature would be ~ 2900 K. In reality, however, a significant fraction of the available energy would go into translational kinetic energy of the fragments and the equilibrium temperature of Cp would be lower than this value [133]. A refinement of the molecular temperature, based on the mean-amplitudes of vibration (I) of the bonds, was also performed and the best-fit temperature of the D_{5h} product was 2600(150) K [133], Fig. 17. This apparent high temperature is a consequence of the highly entropic phase space, which results from the many vibrations involved in the transformations of the structures shown (and not shown) in Fig. 17; note that the arrowed circle represents just one path in the basin of the energy landscape, and a few of the many others are represented by dotted circles. The long bonds of the structure and the high vibrational temperature are in agreement with the dynamic nature of pseudorotation. An active pseudorotary state involves many bonds, changing lengths as the molecule constantly converts between elongated and compressed isomers. The rapid movement of Cp through these pathways at

high internal energy is represented by a hot and enlarged D_{5h} structure as obtained by TRED, from bond lengths and mean amplitudes of vibration [133].

It is tempting to ascribe some of the stability of Cp radicals to delocalization of the spin around the five positions of the ring (as represented canonically by the structure in Fig. 18, left). However, the fully

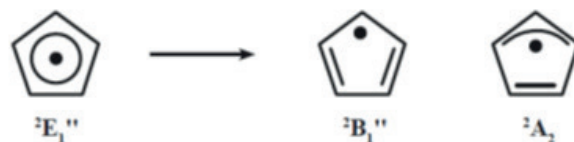


Fig. 18. Electronic states of the cyclopentadienyl radical before (left) and after (right) Jahn–Teller distortion.

The cyclopentadienyl radical consists of essentially (within experimental crystallographic error) symmetric (D_{5h}) Cp rings. However, this structure may represent a dynamic average, because the barrier to interconversion between distorted structures is low, and the magnitude of the distortion may just be within the crystallographic error limits. Interestingly, the X-ray structure shows a distinctly localized Cp ring: the two “double bonds” depicted in Fig. 18, average 138.5 pm, the two “single bonds” flanking the radical site are nearly identical at 145 pm, and the remaining single bond is 148 pm. Computational studies accurately reproduce the X-ray structure and suggest that the radical is in a distorted 2B_1 state with the allyl moiety centered at the *t*-butyl substituent position, creating an essentially localized cyclopentadienyl radical [115, 127].

The D_{5h} Jahn–Teller crossing and associated C_{2v} minima and saddle points in cyclopentadienyl have been optimized at the CASSCF: cc-pVDZ level of theory. The C_{2v} structures were characterized by computing analytic force constants. Zero point energies calculated for all C_5H_4D and C_5HD_4 isomers of the C_{2v} minima suggest an alternative interpretation of the experimentally observed degeneracy resolution [131].

The cyclopentadienyl radical provides an example of a conical intersection enforced by symmetry: a Jahn–Teller crossing [134–136]. The degenerate 2E_1 ground state at D_{5h} geometries was predicted to distort along an $e'2$ coordinate, leading to the alternating C_{2v} minima M (2B_2 electronically) and saddle points TS (2A_2) illustrated in Fig. 19 [137].

However, early ESR spectra at 120 K suggested that the spin distribution around the ring was uniform [138], implying that the barrier height for pseudorotation [139] between the five equivalent minima was of the order of cm^{-1} , leading to a time-averaged D_{5h} structure.

Carrington [et al.] [140] predicted that static distorted geometries might be observed as a result of deuterium substitution (e.g. C_5H_4D or C_5HD_4): if previously equivalent minima now differed in zero point energy, the time-averaged structure would be biased

delocalized, symmetric (D_{5h}) structure of the parent cyclopentadienyl radical is known to be unstable with respect to a first order Jahn–Teller distortion. Two possible distorted states both have C_{2v} symmetry (Fig. 18); one of these (2B_1) is essentially a localized radical, while the other (2A_2) state can be described as an allyl-type radical.

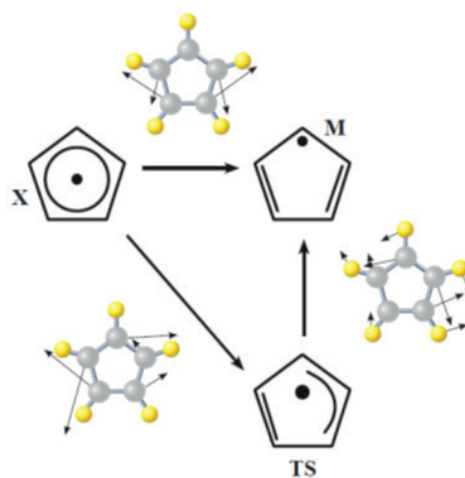


Fig. 19. Cyclopentadienyl D0:D1 surface topology. At the D_{5h} Jahn–Teller crossing X, there are two vectors – the derivative coupling (top) and gradient difference (left) – which lift the degeneracy. One each of the surrounding five minima M and transition structures TS are shown, linked by the transition vector (right). From ref. [124].

towards those that are most stable. Degenerate vibronic levels would then be split and might be resolved at sufficiently low temperatures. Such an effect has been observed for cyclopentadienyl radicals in matrices [141, 142] and for the isolated radical in a supersonic jet [130, 131, 143, 144]. The observed splitting is *ca.* 8–9 cm^{-1} , smaller than the barrier to pseudorotation predicted by previous ab initio studies [120, 145].

From rotational constants derived from spectra recorded at 3 and 10 K [131] deduced that the most stable isomer of C_5HD_4 has a dienylic geometry like that of M in Fig. 19. By contrast, the most stable isomer of C_5H_4D was found to have the allylic ring structure of TS), Fig. 20. Used to thinking in terms of APESs – which are unchanged by the H:D substitution – this interpretation did not appear to be consistent with the suggestion of Carrington [et al.] [140]. Furthermore, the size of the $D_{5h} - C_{2v}$ distortion calculated from the rotational constants was less than that suggested by ab initio calculations [120, 145].

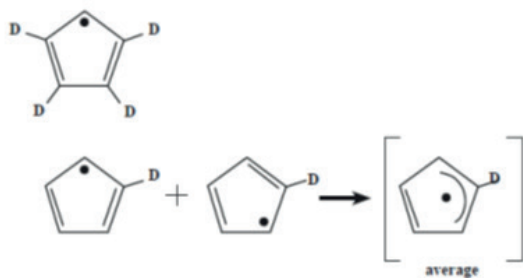


Fig. 20. For C_5H_4D , the two equivalent isotopically-substituted minima with the lowest zero point energy lead to a time-averaged C_{2v} structure that resembles the transition structure TS in the moat around the Jahn–Teller intersection (Fig. 19). The unique lowest energy structure C_{2v} for C_5HD_4 is also shown. From ref. [124].

Optimized CASSCF/cc-pVDZ structures are shown in Fig. 21. The energy difference between the minima M and the transition structure TS is found to be 3.6 cm^{-1} , much smaller than the 2100 cm^{-1} stabilization energy due to the static Jahn–Teller distortion from the D_{5h} geometry X, and an order of magnitude smaller than the lowest previous ab initio value of 44 cm^{-1} [120]. Bearpark [et al.] [124] found a dienylic geometry with electronic symmetry B_2 to be the D_0 minimum M in agreement with [120, 145]. As a test of the method for calculating energy differences, [124] have also optimized the D_{5h} minimum structure (labeled M(D_2)) on D_2 ($^2A'_2$). The value for the 0–0 electronic transition was calculated as $86.6\text{ kcal mol}^{-1}$, in good agreement with the experimental value of $84.6\text{ kcal mol}^{-1}$ ($29,573\text{ cm}^{-1}$) [146, 147].

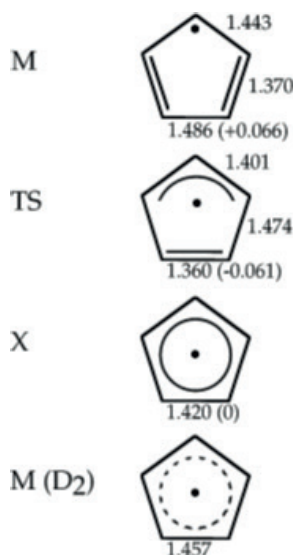


Fig. 21. Cyclopentadienyl structures optimized at the CASSCF: cc-pVDZ level of theory: the diene-like C_{2v} minimum M (D_0); allylic C_{2v} transition structure TS (D_0); D_{5h} Jahn–Teller crossing X (D_0 ; D_1); and D_{5h} minimum on D_2 M(D_2). Corresponding energies are given in Table 1 of ref. [124]. All bond lengths are in Å. Relative lengths of the basal bond (Å) are also indicated. From ref. [124].

The interrelationships between M, TS and X are emphasized in Fig. 19. The transition vector determined by the frequency calculation at TS is shown at the right, and in this direction clearly points towards one of the five equivalent M [134], (pp. 48 and 443). One of the five possible pairs of directions that lift the degeneracy at X are also shown, one leading towards M, the other to TS. For the D_{5h} Jahn–Teller crossing X, the value for the C–C bond length of 1.420 Å [124] is almost identical to that of 1.421 Å given by [131]. The corresponding value of 1.457 Å for the D_{5h} minimum on D_2 is within 910 mÅ of the experimental value of 1.449 Å , [131]. These results (together with the 92 kcal mol^{-1} difference between calculated and experimental O–O transition energies) suggest that the CASSCF:cc-pVDZ method used is a reliable one for the $^2E'_1$ and $^2A'_2$ states of cyclopentadienyl at these geometries. However, the values for the change of the C–C bond length at the base of the pentagon (~ 66 , $\sim 61\text{ mÅ}$, Fig. 21) are significantly larger than the 937 mÅ determined experimentally [131].

The D_{5h} Jahn–Teller intersection is ‘peaked’: the lowest point on the potential energy surface of the upper state, but one at which the energy gradient does not go to zero overall. At this point there are two directions (Fig. 22) that lift the degeneracy (nonzero gradient), and 3N-8 that preserve it (zero gradient). Since the gradient at the D_{5h} geometry is not zero in the full 3N-6 coordinates, a conventional frequency calculation is meaningless. However, for those 3N-8 coordinates that preserve the degeneracy (and along which the gradient is zero) frequencies and normal modes could be calculated in principle by a projection similar to that used for modes orthogonal to a reaction path [124].

Recently, the ionization energy (IE), electron affinity (EA), and heats of formation for cyclopentadienyl radical, cation, and anion, $C_5H_5/C_5H_5^+/C_5H_5^-$, have been calculated by wave function-based ab initio CCSDT/CBS approach, which involves approximation to a complete basis set (CBS) limit at the coupled-cluster level with up to full triple excitations (CCSDT) [128]. The zero-point vibrational energy correction, core-valence electronic correction, scalar relativistic effect, and higher-order corrections beyond the CCSD(T) wave function are included in these calculations. The allylic [$C_5H_5(^2A_2)$] and dienylic [$C_5H_5(^2B_1)$] forms of cyclopentadienyl radical were considered: the ground state structure exists in the dienylic form, and it is about 30 meV more stable than the allylic structure. Both structures are lying closely and are interconvertible along the normal mode of b_2 in-plane vibration.

The $C_5H_5(^2E'_1, D_{5h})$ normally undergoes Jahn–Teller distortion along the degenerate e'_2 -type vibration, and its electronic configuration $[...(a_2'')^2(e_1'')^2(e_1')^1]$ is split into two nearly degenerate electronic states: 2B_1 $[...(b_1')^2(a_2')^2(b_1')^1]$ (dienylic form) and 2A_2 $[...(b_1')^2(b_1')^2(a_2')^1]$

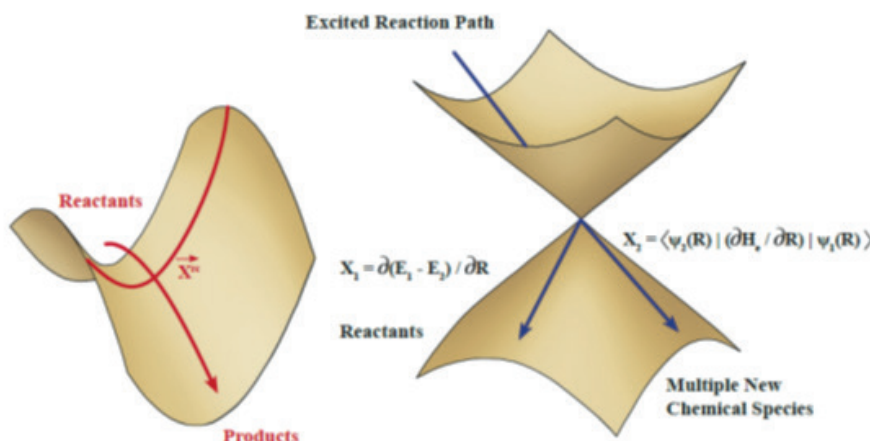


Fig. 22. Comparison of reaction paths through a transition state vs. a conical intersection. E_1 and E_2 are the two electronic eigenvalues, H_e is defined as electronic Hamiltonian, R is a vector of nuclear Cartesian displacements, and ψ_1 and ψ_2 are solutions of the electronic Schrödinger equation in a configuration interaction problem, i.e., any standard representation of electronic states expanded in a basis of electron configurations. From ref. [148].

(allylic form), where the doubly degenerate e_1'' orbitals (in D_{5h} symmetry) correspond to a_2 and b_1 orbitals (C_{2v} symmetry). The highest (doubly) occupied molecular orbital (HOMO) in the dienylic form [$C_5H_5(^2B_1)$] possesses a_2 symmetry, and the singly occupied molecular orbital (SOMO) is in b_1 symmetry. The order of HOMO and SOMO are swapped in the allylic form [$C_5H_5(^2A_2)$]. The SOMOs in $C_5H_5(^2A_2)$ and $C_5H_5(^2B_1)$ have identical orbital energies of -0.199 au, which lie above the HOMOs by ~ 0.035 au (please, see ref. [128]), Fig. 23.

The ground state of cyclopentadienyl radical is found by Lo and Lau [128] to be the $C_5H_5(^2B_1)$ form, and it is about 30 meV more stable than the $C_5H_5(^2A_2)$ structure. Both structures lie very closely on the APES, and they are interconvertible via the normal mode of b_2 in plane vibration.

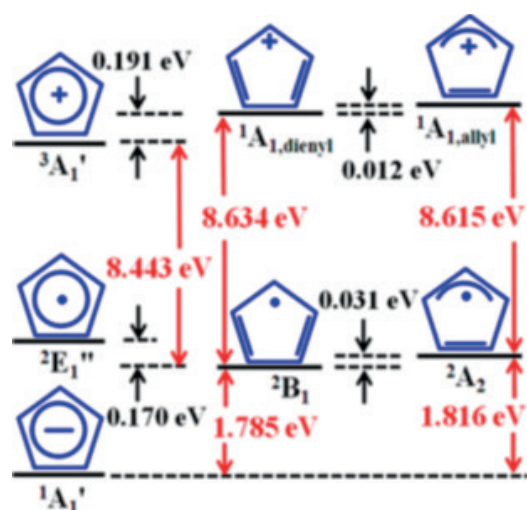


Fig. 23. Schematic illustration of the relative energy levels of $C_5H_5(^2B_1$ and $^2A_2)$, $C_5H_5^+(^1A_1$ and $^3A_1')$, and $C_5H_5^-(^1A_1')$ at the CCSDT/CBS level. All optimized bond lengths (Å) are at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level. From ref. [128].

4. UNIMOLECULAR PHOTODISSOCIATION OF 1,2-DIODOTETRAFLUORO-ETHANE

Photofragmentation of haloalkanes are of particular interest, because the final position of the functional groups in the products of reaction are stereochemically controlled with respect to the formed double bond $C=C$ [149]. Halogen radicals, such as CH_2ICH_2 and CF_2ICF_2 , are intermediates in elimination reactions of halogens. There are often made some assumptions about their structures to explain the observed stereoselectivity. In the symmetric bridge structure halogen is connected by the equivalent halogen bonds to two carbon atoms, whereas in the classical structure represented by a mixture of anti and gauche conformers halogen is located predominantly near one carbon atom [150]. Bridge structures of intermediate prevents rotation around the $C=C$ bond, and therefore supports the position of functional groups in the final product providing stereochemical control. However, despite numerous experimental and theoretical studies of these reactions, the structure of the intermediates remained to be unknown.

4.1. Structural dynamics of the elimination reaction of iodine atoms from the free $C_2F_4I_2$ molecules under collisionless conditions

Ihee [et al.] has investigated the reaction of elimination of two iodine atoms from $C_2F_4I_2$ using UED (Fig. 24) [151, 152]. Structures of all the intermediates are unknown, and the problem is to determine the structural dynamics of the reaction as a whole.

The molecular structure of the intermediate C_2F_4I was determined from the difference curves $\Delta sM(s,t)$. The theoretical curves $\Delta sM(s,t)$ and $\Delta f(r,t)$ for classical structures are in agreement with the experimental data, while the line, provide a theoretical bridge structure (the iodine atom is

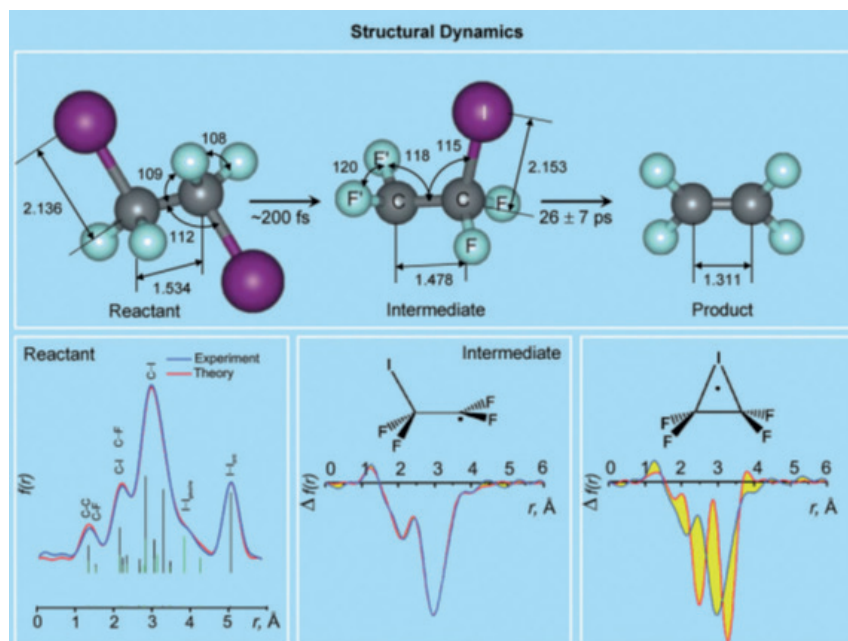


Fig. 24. Structural dynamics of $C_2F_4I_2$ dissociation reaction: the structure of the reactant, the intermediate and the products of reaction were determined in collisionless environment (upper panel). The values of average interatomic distances (Å) and bond angles (degrees) are given. UED data for a mixture of anti-gauche conformations of the molecule in their ground states. Internuclear distance for the anti (black) and gauche (green) isomers are shown by vertical lines. The analysis of the diffraction data revealed that the structure of the transition state is not a bridge structure (lower right panel) and corresponds to the classical concepts of structural theory (lower center panel). The mismatch between theoretical and experimental radial distribution curves of internuclear distances, $f(r)$ and given by difference curves, $\Delta f(r)$ in yellow). From ref. [153]; please, see also ref. [152].

symmetrically connected to two carbon atoms) is not in agreement with experimental data (Fig. 25). Therefore, the structure of the C_2F_4I intermediate is classical.

In the intermediate the interatomic distance C–I is longer, and C–C distance is shorter than those in the reagent, while the internuclear distance C–F' in the radical ($-CF'_2$) is shorter than that in CF_2I . These results

explain the increased bond multiplicity of C–C and reduced bond multiplicity of C–I as a result of formation of a transitional structure CF_2I . Moreover, the angles CCF' and $F'CF'$ are larger than the corresponding angles in the reagent (by $\sim 9^\circ$ and $\sim 12^\circ$, respectively). This suggests that the radical center ($-CF'_2$) of C_2F_4I intermediate relaxes with subsequent loss of the first atom

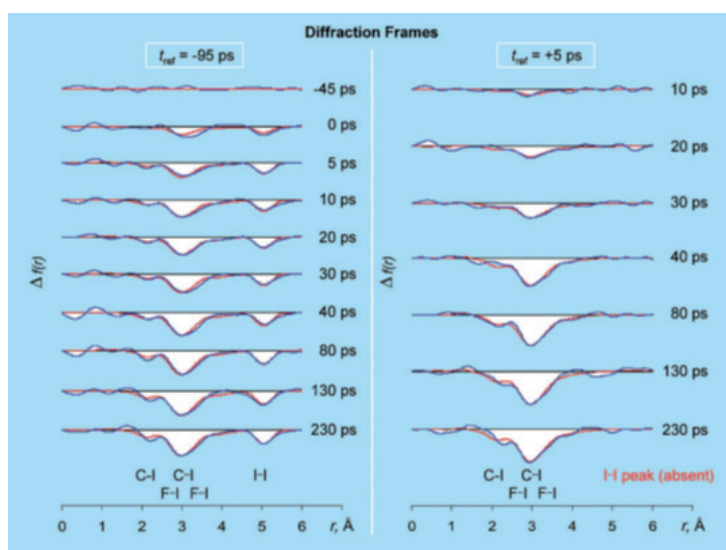


Fig. 25. Time dependence of difference radial distribution curves, $\Delta f(r,t)$ for two different starting points: before the arrival of the exciting laser radiation ($t_{\text{ref}} = -95$ ps, left) and after the arrival of the laser pulse ($t_{\text{ref}} = +5$ ps, right). Peak corresponding to unbound atoms of iodine, I ... I does not exist, as is seen from the right side of the figure. From ref. [153]; please, see also ref. [152].

I. Structure and dynamics studied by TRED are required for understanding the conservation of the stereochemistry of this class of reactions [151, 152, 154], and this is the first example of the determination of these structures.

4.2. Structural dynamics of iodine cleavage reaction in $C_2H_4I_2$ and $C_2F_4I_2$ molecules in solution

As discussed above, cleavage of iodine atoms from the free molecules of 1,2-diiodo-tetrafluoroethane in collisionless environment takes place via two steps and results in formation of tetrafluoroethylene (Fig. 24). Cleavage of the first atom of iodine occurs in ~ 200 fs with formation of an intermediate product – the radical monoiiodinetetrafluoroethane which has classical structure. The second stage – the splitting of the second atom of iodine goes up to 25 (7) ps and ends at 26 (7) ps with formation tetrafluoroethylene [151, 152].

It would be interesting to study the elimination reaction in solution and compare the results to those obtained for free molecules. This will provide information on the effect of the solvent. Some information may be provided by XANES and EXAFS. However, compared with the data provided by time resolved X-ray diffraction these methods yield much less precise information about the structure of molecules.

Recently, elimination reactions of halogen molecules from haloalkanes were studied using TRXL (Time-Resolved X-ray Liquidography) – X-ray diffraction with a time resolution of ~ 100 ps in solution (see reviews [24, 26]). It was found that as in the gas phase in collision-free conditions, the elimination reaction of iodine atoms in the solution passes through the intermediate $I-CF_2CF_2$ which has a classical structure. However, the next stage – the splitting of the second atom of iodine – is about six times slower than that observed for free molecules in collisionless conditions. The authors attribute this result to the influence of a polar solvent – methanol. The presence of solvent molecules environment may lead to increased rate of redistribution of energy, change in the barrier height of the reaction, and/or isolation of the fragments in the solvation shell. Kim [et al.] proposed a mechanism for the elimination iodine atoms in $C_2H_4I_2$, similar to that for isolated $C_2F_4I_2$ molecules [24, 26]: the cleavage of the first atom of iodine leads to the bridge structure of the radical CH_2ICH_2 . Then atom I joins to CH_2ICH_2 resulting in C_2H_4I-I , an isomer of $C_2H_4I_2$. The next step is the dissociation of C_2H_4I-I molecules and formation of C_2H_4 and iodine molecules (Fig. 26).

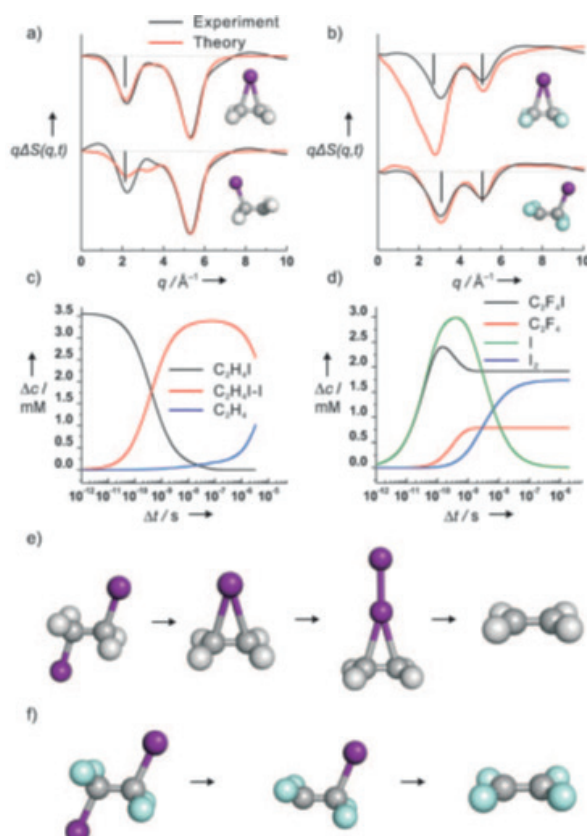


Fig. 26. Structural dynamics of iodine elimination reaction from $C_2H_4I_2$ and $C_2F_4I_2$ molecules probed using TRXD in methanol solution. The time-dependent diffraction patterns of (a) C_2H_4I and (b) C_2F_4I radicals. $q\Delta S(q, t)$ were obtained by subtracting the diffraction patterns of $C_2H_4I_2$ and $C_2F_4I_2$ in electronic state, diffraction patterns of solvent, and accounting for effects caused by heating of solvent by laser radiation. This data representation allowed comparing structural dynamics in solution and in the gas phase for the two configurations of the intermediate C_2H_4I and C_2F_4I – classical and bridged. From ref. [26].

The experimental data on Fig. 26 (black) and theoretical (red) show time-dependent differences of the radial distribution curves, RDF (c, d), for two reaction channels and the molecular structures of (I: purple, C: black, H: white, F: green). The upper and lower curves correspond to the bridging and classical structures, respectively. The kinetics of the reactions and the changes in the populations of intermediate particles and the reaction products of the photoelimination of the molecules $C_2H_4I_2$ (c) and $C_2F_4I_2$ (d) depend on the temporal delay between the excitation pulses and the probe. Figure (c) with the black curve corresponds to the bridged structure C_2H_4I , red – to the isomeric form, and blue – to the final reaction product, C_2H_4 . The figure (d) with green curve corresponds to the atom I, black – to the classic structure C_2F_4I , red – to C_2F_4 , and blue – to the molecule I_2 . e) The model of the reaction of $C_2H_4I_2$. After the photoexcitation, one atom splits off from iodine molecules, and the radical C_2H_4I has a bridging configuration. C_2H_4I then recombines with the atom I separated from the molecule and forms the isomeric of the ground state: $I \dots I-C_2H_4$. Furthermore, the isomer decays into the molecule C_2H_4 and I_2 . f) The model of the reaction of $C_2F_4I_2$. After the photoexcitation one iodine atom is cleaved from the molecule, and the intermediate radical C_2F_4I has a classical structure. A part of the radicals C_2F_4I decay into the molecules C_2F_4 , and the atoms of I. Finally, the nongeminal I atoms recombine to form the molecules of I_2 [26].

For interpretation of the experimental data Ihee [et al.] [24, 26] reviewed all the previously proposed structures. It was found that the reaction of elimination of iodine molecules from $C_2H_4I_2$ and $C_2F_4I_2$ have different mechanisms (Fig. 26). Elimination of iodine from $C_2H_4I_2$ results in formation of C_2H_4I and I and $C_2H_4I \dots I$ (as measured at a time delay of 100 ps) and formation of the final products – C_2H_4 and I_2 – is not observed. C_2H_4I does not dissociate into C_2H_4 and atom I, but rather reacts with iodine atoms to form $C_2H_4I \dots I$. The rate constants of bimolecular reaction leading to formation of isomer was estimated as $k = 7.9 (3.5) \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$, which appeared to be two orders of magnitude higher than the rate of recombination of molecular iodine in a solution of CCl_4 . This implied that the isomer $C_2H_4I \dots I$ is mainly formed in the "cage" formed by the solvent shell. This isomer dissociates into $C_2H_4 + I_2$ on a microsecond time scale with a rate constant of $k = 2.0 (1.4) \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$. On the contrary, C_2F_4I and I are the primary particles that are detected after the first 100 ps and apparently formed on a few picosecond time scale, 20(1)% of radicals C_2F_4I dissociate into C_2F_4 and I with a time constant of 306 (48) ps. These values can be compared with the data [151, 152] for the gas phase: 55(5)% and 26 (7) ps. This clearly illustrates the effect of the solvent molecules, which significantly reduce the rate and the yield of the second

stage of the elimination reaction. This is not surprising, since the residual internal energy in the radical C_2F_4I after the first stage of molecular decay of $C_2F_4I_2$ in solution is much lower than that in the gas phase as a result of the transfer of the excess energy to the solvent. Molecular iodine, I_2 is formed via recombination of two iodine atoms in $\sim 100 \text{ ns}$ with a rate constant of $4.4(1.2) \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$, which is comparable with the rate constant for recombination of molecular iodine in the solution. Of particular interest in the study of the structural dynamics is the structure of the transient species. As already noted, the method TRXL can answer the question whether the structure of the radical is bridged or classical? It is possible to make a calculation of the diffraction intensities for the proposed intermediates and compare with experimental data, making correction for the scattering of the solvent. The results of calculation are presented in Figs. 26(a) and 26(b). The intensities of scattering of the intermediate species are determined after subtracting the contribution from the solvent, "cage" of the shell, and other structures and comparing the calculated data of alleged molecules. This "fingerprint method" is similar to the approach used in TRED. Comparison of the data for 100 ps and the alleged intermediates demonstrate that radical C_2H_4I has bridged structure, while C_2F_4I is represented by a mixture of classical and anti-gauche conformers. This conclusion is supported by the results of quantum chemical calculations, which show a significant effect of the fluorine atoms. A large number of photodissociation reactions of free molecules were studied (see review articles [17, 32, 36, 38, 155]). However, it should be noted that the solution of the inverse scattering problem in the determination of intermediate products of both the photo-excitation and the photo-dissociation in the most of the studies carried out to date was conducted using the theoretical counterpart of the scattering intensity of the electrons in the assumption of an equilibrium distribution of the vibrational and rotational degrees of freedom of the molecules. As was shown in the case of the study of the photo-dissociation reaction of CS_2 , even with nanosecond time resolution this assumption may be inaccurate [35, 36, 38, 156, 157].

Concluding remarks

In 1927, Davisson and Germer [158] and independently Thomson and Reid [159] discovered the phenomenon of diffraction of electrons on crystals. This finding relates to the "static" diffraction. After the first experiments performed by Mark and Wierl in 1930 [1, 2] the method of electron diffraction remained conceptually unchanged until the early 80's of the last century. Only 50 years later it became possible to introduce fourth dimension in the technique – time, introducing the concept of structural dynamics and research in 4D

space – time continuum. Development of the electron diffraction with a time resolution is presented in Fig. 27 (taken from review article [160]), a more detailed description of the history of development is given in the review articles [31, 36] and monograph [161].

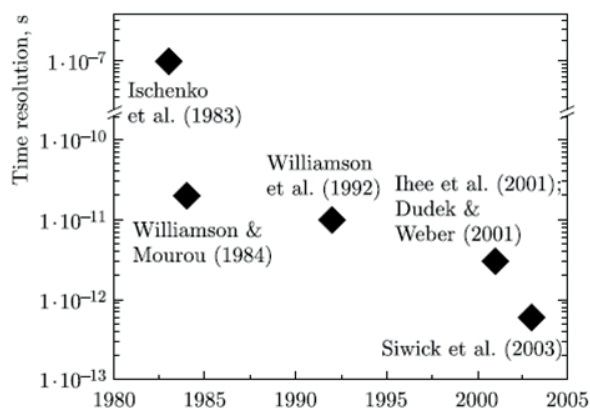


Fig. 27. The development of time resolved electron diffraction. Studies in which structural changes were not observed are not included. The first experimental result and the description of the electron diffraction method with a time resolution (stroboscopic electron diffraction), which recorded the change in the diffraction pattern during the laser dissociation of CF_3I molecules in the gas phase under the influence of radiation CO_2 – laser [5]. The first experiment with subnanosecond temporal resolution: the melting of a thin aluminum film in the laser field [12]. The photo-dissociation of CF_3I [13]. The process of the photodissociation of $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ [151]. The disclosure of the cycle in the molecular cyclohexadiene [162]. The investigation of the melting process of Al exposed to a laser radiation [163]. A more detailed historical overview is presented in the paper [31]. From ref. [160].

The nuclear motion as a chemical reaction unfolds can be probed using TRED (UED). Breaking of chemical bonds, their formation and change in the geometry of the molecule occurs at a rate of ~ 1000 m/s (please, see, e.g., [164, 165]). Consequently, for the registration of nuclear dynamics the time resolution of <100 fs is required. Regardless of whether the molecule is isolated or not the ultrafast changes involve coordinated rearrangement of the electron and nuclear subsystems of reacting molecules.

According to the transition state theory [166–169], for the unimolecular reaction we have a frequency factor equal to kT/h – namely with this frequency the transition to the final products occurs through the energy barrier of the chemical reaction [41, 170–173]. At room temperature, its value is $\sim 6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, which corresponds to the time of ~ 150 fs. Typical intramolecular vibrations occur in the time interval of the order of hundreds of femtoseconds. That is why to some extent the term "ultrafast electron diffraction" is justified. In this case, it is clear that the diffraction process of electrons is

determined by the accelerating voltage, and single scattering event for 100-keV-electron occurs in a few attoseconds.

The electron diffraction with a high time resolution has opened the possibility of direct observation of the processes occurring in the transient state of the substance. Here it is necessary to provide a temporary resolution of the order of 100 fs, which corresponds to the transition of the system through the energy barrier of the potential surface, which describes the chemical reaction – the process of the breaking and the formation of new bonds between the interacting agents. Thus, the possibility of the investigation of the dynamics of coherent nuclear molecular systems and the condensed matter can be opened [10, 12, 35–38, 161, 174, 175]. In the past two decades it has been possible to observe the nuclear motion in the temporal interval corresponding to the period of the nuclear oscillation. The observed coherent changes in the nuclear system at such temporal intervals determine the fundamental shift from the standard kinetics to the dynamics of the phase trajectory of a single molecule, the molecular quantum state tomography [36, 38, 157, 161, 175, 176].

At present, the method of ultrafast diffraction is intensively developing. The great opportunities for the study of the structural dynamics are opened by 4D methods of ultrafast electron crystallography and electron microscopy with high temporal resolution from micro- to femtoseconds (please, see review articles [31, 37, 160, 177, 178] and the monograph [34]). The recent advances in the formation of ultrashort electron pulses allow us to go to the area of attosecond temporal resolution and to observe the coherent dynamics of the electrons in the molecule [22, 179, 180].

It is rather impressive that laser alignment of the molecules in the gas phase helps to restore the molecular structure by observing the multiple patterns of the ultrashort electron beam diffraction [181]. In these conditions, in principle, no additional parameters are necessary for the elucidation of complex molecular structures and intermediate states in molecular dynamics. It should be noted that in [181] the first UED experiment with subpicosecond temporal resolution was done in the gas phase. In this experiment the molecules of CF_3I were aligned impulsively with a femtosecond laser pulse and probed with a 500-fs electron pulse two picoseconds later, when the degree of the molecular alignment reaches a maximum.

Acknowledgements

The authors acknowledge support by RFBR Grant No. 16-29-1167 OFI_m and partial support by Grant No. 14-22-02035 OFI_m. We would like to thank Prof. I.B. Bersuker (Austin University, Texas, USA) and Prof. V.R. Flid (Moscow Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Russia) for helpful discussions and valuable comments.

References:

1. Mark H., Wierl R. *Über Elektronenbeugung am einzelnen Molekül*. Naturwissenschaften. 1930. V. 18, № 9. P. 205–205.
2. Mark H., Wierl R. *Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung*. Berlin: Verlag von Gebrüder Borntraeger, 1931.
3. Stereochemical applications of gas-phase electron diffraction. Part A. The electron diffraction technique: book / ed. Hargittai I., Hargittai M. VCH Publishers, 1988.
4. Stereochemical applications of gas-phase electron diffraction. Part B. Structural information for selected classes of compounds: book / ed. Hargittai I., Hargittai M. VCH, 1988.
5. Ischenko A.A. [et al.] A stroboscopic gas-electron diffraction method for the investigation of short-lived molecular species. *Appl. Phys. B Photophysics Laser Chem.* 1983. V. 32, № 3. P. 161–163.
6. Ischenko A.A. [et al.] The observation of electron diffraction from free radicals – products of the IR multiphoton dissociation of CF₃I molecules by stroboscopic gas electron diffraction. *Bull. Moscow Univ. Ser. 2. Chem.* 1985. V. 26, № 2. P. 140–143.
7. Ischenko A.A. [et al.] The study of short-lived intermediate species and structural kinetics of photoexcited molecules by stroboscopic electron diffraction. *Interuniversity Collection of Scientific Papers. The Structure and Properties of Molecules*. Ivanovo, 1988. P. 63–77.
8. Golubkov V.V. [et al.] New methods for the registration of the signal in gas electron diffraction. *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* 1983. V. 47. P. 1115–1121. (in Russ.).
9. Akhmanov A.S. [et al.] Pulsed picosecond electron source. VIII-th European Conference on Electron Microscopy. Budapest, September 1984. Abstracts. P. 61–62.
10. Akhmanov S.A. [et al.] Generation of the picosecond electron pulses of fast electrons in the EMR-100 electron diffraction apparatus by photoemission in the laser field. *Russ. J. Techn. Phys. Lett.* 1985. V. 11, № 3. P. 157–161.
11. Rood A.P., Milledge J. Combined flash-photolysis and gas-phase electron-diffraction studies of small molecules. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 1984. V. 80, № 9. P. 1145–1153.
12. Williamson S., Mourou G., Li J.C.M. Time-resolved laser-induced phase transformation in aluminum: *JOUR. Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 1984. V. 52, № 26. P. 2364–2367.
13. Williamson J.C. [et al.] Ultrafast diffraction and molecular structure. *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 196, № 6. P. 529–534.
14. Williamson J.C. [et al.] Clocking transient chemical changes by ultrafast electron diffraction: *JOUR. Nature.* 1997. V. 386, № 6621. P. 159–162.
15. Williamson J.C., Zewail A.H. Ultrafast electron diffraction. 4. Molecular structures and coherent dynamics. *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98, № 11. P. 2766–2781.
16. Weber P.M., Carpenter S.D., Lucza T. Reflectron design for femtosecond electron guns. *Proc. SPIE 2521, Time-Resolved Electron and X-Ray Diffraction*, 23 (September 1, 1995) / ed. Rentzepis P.M. 1995. № 2521. P. 23–30.
17. Srinivasan R. [[et al.]] Ultrafast electron diffraction (UED). A new development for the 4D determination of transient molecular structures. *Helv. Chim. Acta.* 2003. V. 86, № 6. P. 1761–1799.
18. Dantus M. [et al.] Ultrafast electron diffraction. 5. Experimental time resolution and applications. *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, 1994. V. 98, № 11. P. 2782–2796.
19. Schelev M.Y. 500-fs photoelectron gun for time-resolved electron diffraction experiments. *Opt. Eng.* 1998. V. 37, № 8. P. 2249–2254.
20. Monastyrski M. [et al.] Dynamics of electron bunches in subpicosecond streak tubes. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 1999. V. 427, № 1-2. P. 225–229.
21. Time-resolved diffraction / ed. Helliwell J.R., Rentzepis P.M. *Oxford Series on Synchrotron Radiation*, No. 2, Clarendon Press, 1997. 454 p.
22. Ben-Nun M., Cao J., Wilson K.R. Ultrafast X-ray and electron diffraction: Theoretical considerations. *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101, № 47. P. 8743–8761.
23. Ihee H. [et al.] From the cover: Visualizing reaction pathways in photoactive yellow protein from nanoseconds to seconds. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2005. V. 102, № 20. P. 7145–7150.
24. Ihee H. [et al.] Ultrafast X-ray scattering: structural dynamics from diatomic to protein molecules. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2010. V. 29, № 3. P. 453–520.
25. Cammarata M. [et al.] Tracking the structural dynamics of proteins in solution using time-resolved wide-angle X-ray scattering. *Nat. Methods.* 2008. V. 5, № 10. P. 881–886.
26. Kim T.K. [et al.] Spatiotemporal kinetics in solution studied by time-resolved X-Ray liquidography (solution scattering). *ChemPhysChem.* 2009. V. 10, № 12. P. 1958–1980.
27. Kim J. [et al.] Anisotropic picosecond X-ray solution scattering from photoselectively aligned protein molecules. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2, № 5. P. 350–356.
28. Kim T.W. [et al.] Protein structural dynamics of photoactive yellow protein in solution revealed by pump-probe X-ray solution scattering. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134, № 6. P. 3145–3153.
29. Golubkov V.V. [et al.] Pulse-resonance signal

method for the recording of signal in a stroboscopic electron microscopy. XII Vsesoyuz. Konf. po Elektronnoi Mikroskopii, Sumy, Oktyabr' 1982. Tezisy Dokladov (XII All-Union Conf. on Electron Microscopy, Sumy, October 1982, Abstracts) (Moscow: Nauka). 1982. P. 62. (in Russ.).

30. Lobastov V.A., Srinivasan R., Zewail A.H. Four-dimensional ultrafast electron microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2005. V. 102, № 20. P. 7069–7073.

31. King W.E. [et al.] Ultrafast electron microscopy in materials science, biology, and chemistry. *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97, № 11. P. 111101, 1–27.

32. Zewail A.H. 4D ultrafast electron diffraction, crystallography and microscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2006. V. 57, № 1. P. 65–103.

33. Zewail A.H. Four-dimensional electron microscopy. *Science* (80-.). 2010. V. 328, № 5975. P. 187–193.

34. Zewail A.H., Thomas J.M. 4D electron microscopy. Imaging in space and time. Imperial College Press, 2010. 360 p.

35. Ischenko A.A. [et al.] The stroboscopic gas electron diffraction method for investigation of time-resolved structural kinetics in photoexcitation processes. *J. Mol. Struct. Elsevier*, 1993. V. 300. P. 115–140.

36. Ewbank J.D., Schäfer L., Ischenko A.A. Structural and vibrational kinetics of photoexcitation processes using time resolved electron diffraction. *J. Mol. Struct.* 2000. V. 524, № 1. P. 1–49.

37. Sciaini G., Miller R.J.D. Femtosecond electron diffraction: heralding the era of atomically resolved dynamics. *Reports Prog. Phys.* 2011. V. 74, № 9. P. 096101 (1–36).

38. Ischenko A.A., Bagratashvili V.N., Avilov A.S. Methods for studying the coherent 4D structural dynamics of free molecules and condensed state of matter. *Crystallogr. Reports*. 2011. V. 56, № 5. P. 751.

39. Ischenko A.A., Schäfer L., Ewbank J.D. Structural kinetics by time-resolved gas electron diffraction: coherent nuclear dynamics in laser excited spatially anisotropic molecular ensembles. *J. Mol. Struct.* 1996. V. 376, № 1–3. P. 157–171.

40. Hastings J.B. [et al.] Ultrafast time-resolved electron diffraction with megavolt electron beams. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89, № 18. P. 184109.

41. Buchachenko A.L. Chemistry on the border of two centuries – achievements and prospects. *Russ. Chem. Rev.* 1999. V. 68, № 2. P. 85–102.

42. Ischenko A.A. [et al.] Ultrafast transmission electron microscopy. *Fine Chem. Technol.* 2017. V. 12, № 1. P. 5–25.

43. Ischenko A.A., Tarasov Y.I., Schäfer L. Structural dynamics of free molecules and condensed state of matter. Part I. Theory and experimental technique. *Fine Chem. Technol.* 2017. V. 12, № 2. P. 5–33.

44. Rudakov F.M.M. [et al.] Megavolt electron

beams for ultrafast time-resolved electron diffraction. *AIP Conference Proceedings* / ed. M.D. Furnish, M. Elert, T.P. Russell C.T.W. AIP, 2006. V. 845. P. 1287–1292.

45. Kibble T.W.B. Refraction of Electron Beams by Intense Electromagnetic Waves. *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 1966. V. 16, № 26. P. 1233–1233.

46. Friedberg E.C. DNA damage and repair. *Nature*. 2003. V. 421, № 6921. P. 436–440.

47. Crespo-Hernández C.E. [et al.] Ultrafast Excited-State Dynamics in Nucleic Acids. *Chem. Rev.* 2004. V. 104, № 4. P. 1977–2020.

48. Henry B.R., Kasha M. Radiationless molecular electronic transitions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1968. V. 19, № 1. P. 161–192.

49. Robinson G.W., Frosch R.P. Electronic excitation transfer and relaxation. *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38, № 5. P. 1187–1203.

50. Bixon M., Jortner J. Intramolecular Radiationless Transitions. *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48, № 2. P. 715–726.

51. Yarkony D.R. Conical intersections: their description and consequences. *Conical intersections: electronic structure, dynamics and spectroscopy* / ed. Domcke W., Yarkony D.R., Koppel H. Singapore: World Scientific, 2004. P. 41–127.

52. Kistiakowsky G.B., Parmenter C.S. Effects of pressure on fluorescence and intersystem crossing in benzene vapor. *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42, № 8. P. 2942–2948.

53. Ihee H. [et al.] Direct imaging of transient molecular structures with ultrafast diffraction. *Science. American Association for the Advancement of Science*, 2001. V. 291, № 5503. P. 458–462.

54. Callomon J.H., Parkin J.E., Lopez-Delgado R. Non-radiative relaxation of the excited $\tilde{A}$ 1B_{2u} state of benzene. *Chem. Phys. Lett.* 1972. V. 13, № 2. P. 125–131.

55. Lim E.C. Photophysics of gaseous aromatic molecules: excess vibrational energy dependence of radiationless processes. *Advances in Photochemistry, Volume 23* / ed. Neckers D.C., Volman D.H., Von Büнау G. John Wiley & Sons, Inc., 1997. P. 165–211.

56. Srinivasan R. [et al.] Dark structures in molecular radiationless transitions determined by ultrafast diffraction. *Science* (80-.). 2005. V. 307, № 5709. P. 558–563.

57. Zewail A.H. Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000. V. 39, № 15. P. 2586–2631.

58. Wrigton M. Photochemistry of metal carbonyls. *Chem. Rev.* 1974. V. 74, № 4. P. 401–430.

59. Geoffroy G.L., Wrigton M.S. Organometallic photochemistry. New York: Academic Press, 1979.

60. Fuß W., Trushin S.A., Schmid W.E. Ultrafast photochemistry of metal carbonyls. *Res. Chem. Intermed.* 2001. V. 27, № 4–5. P. 447–457.

61. Bañares L. [et al.] Femtosecond photodissociation

dynamics of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in the gas phase. *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 267, № 1–2. P. 141–148.

62. Zewail A.H. Femtochemistry. Past, present, and future. *Pure Appl. Chem.* 2000. V. 72, № 12. P. 2219–2231.

63. Poliakoff M., Turner J.J. The structure of $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ – an important new chapter in a long-running story. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2001. V. 40, № 15. P. 2809–2812.

64. Apostolova E.S., Tikhonov A.P., Sendyurev O.A. Studies of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ formation in the thermolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ using ab initio calculations of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Fe}(\text{CO})_4$. *Russ. J. Coord. Chem.* 2002. V. 28, № 1. P. 38–45.

65. Trushin S.A. [et al.] Femtosecond dynamics of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ photodissociation at 267 nm studied by transient ionization. *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104, № 10. P. 1997–2006.

66. Shorokhov D., Park S.T., Zewail A.H. Ultrafast electron diffraction: Dynamical structures on complex energy landscapes. *ChemPhysChem.* 2005. V. 6, № 11. P. 2228–2250.

67. Portius P. [et al.] Unraveling the photochemistry of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in solution: Observation of $\text{Fe}(\text{CO})_3$ and the conversion between $^3\text{Fe}(\text{CO})_4$ and $^1\text{Fe}(\text{CO})_4$ (solvent). *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126, № 34. P. 10713–10720.

68. Ewens R.V.G., Lister M.W. The structure of iron pentacarbonyl, and of iron and cobalt carbonyl hydrides. *Trans. Faraday Soc.* 1939. V. 35. P. 681–691.

69. Donohue J., Caron A. The crystal structure of iron pentacarbonyl: Space group and refinement of the structure. *Acta Crystallogr.* 1964. V. 17, № 6. P. 663–667.

70. Davis M.I., Hanson H.P. Reply to bond lengths in iron pentacarbonyl. *J. Phys. Chem.* 1967. V. 71, № 3. P. 775–777.

71. Beagley B. [et al.] The molecular structure of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in the gas phase. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1969. V. 25, № 4. P. 737–744.

72. Beagley B., Schmidling D.G. A re-evaluation of the molecular structure of iron pentacarbonyl. *J. Mol. Struct.* 1974. V. 22, № 3. P. 466–468.

73. McClelland B.W. [et al.] Iron pentacarbonyl: Are the axial or the equatorial iron–carbon bonds longer in the gaseous molecule? *Inorg. Chem.* 2001. V. 40, № 6. P. 1358–1362.

74. Jang J.H. [et al.] Molecular structures and vibrational frequencies of iron carbonyls: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, and $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102, № 27. P. 5298–5304.

75. Pierloot K. The CASPT2 method in inorganic electronic spectroscopy: from ionic transition metal to covalent actinide complexes. *Mol. Phys.* 2003. V. 101, № 13. P. 2083–2094.

76. Radius U. [et al.] Is CO a special ligand in organometallic chemistry? Theoretical investigation of AB , $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AB}$, and $\text{Fe}(\text{AB})_5$ ($\text{AB} = \text{N}_2$, CO, BF, SiO). *Inorg. Chem.* 1998. V. 37, № 5. P. 1080–1090.

77. Ihee H., Cao J., Zewail A.H. Ultrafast electron diffraction of transient $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$: determination of molecular structure and reaction pathway. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2001. V. 40, № 8. P. 1532–1536.

78. McKinlay R.G., Paterson M.J. The Jahn–Teller effect in binary transition metal carbonyl complexes. The Jahn–Teller effect: Fundamentals and implications for physics and chemistry / ed. Köppel H., Yarkony D.R., Barentzen H. Heidelberg: Springer, 2009. P. 311–344.

79. Kim S.K., Pedersen S., Zewail A.H. Femtochemistry of organometallics: dynamics of metal-metal and metal-ligand bond cleavage in $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$. *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 233, № 5–6. P. 500–508.

80. Trushin S.A. [et al.] Femtosecond dynamics and vibrational coherence in gas-phase ultraviolet photodecomposition of $\text{Cr}(\text{CO})_6$. *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102, № 23. P. 4129–4137.

81. Trushin S.A., Fuß W., Schmid W.E. Conical intersections, pseudorotation and coherent oscillations in ultrafast photodissociation of group-6 metal hexacarbonyls. *Chem. Phys.* 2000. V. 259, № 2–3. P. 313–330.

82. Turro N.J., Ramamurthy V., Scaiano J.C. Principles of molecular photochemistry: An introduction: book / ed. Turro N.J., Ramamurthy V., Scaiano J.C. Sausalito, CA: University Science Books, 2009. 495 p.

83. Roos B.O. [et al.] Multiconfigurational perturbation theory: Applications in electronic spectroscopy. *Advances in chemical physics: New methods in computational quantum mechanics. Volume 93* / ed. Prigogine I., Rice S.A. 1996. P. 219–331.

84. Roos B.O. Multiconfigurational quantum chemistry. Theory and applications of computational chemistry: The first forty years. Elsevier, 2005. P. 725–764.

85. Worth G.A., Cederbaum L.S. Beyond Born–Oppenheimer: Molecular dynamics through a conical intersection. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2004. V. 55, № 1. P. 127–158.

86. McKinlay R.G., Žurek J.M., Paterson M.J. Vibronic coupling in inorganic systems: Photochemistry, conical intersections, and the Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller effects. *Advances in Inorganic Chemistry. Theoretical and Computational Inorganic Chemistry.* 2010. P. 351–390.

87. Jean Y., Marsden C.T. Molecular orbitals of transition metal complexes: book. OUP Oxford, 2005. 288 p.

88. Persson B.J., Roos B.O., Pierloot K. A theoretical study of the chemical bonding in $\text{M}(\text{CO})_x$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$, and Ni). *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101, № 8. P. 6810–6821.

89. Pierloot K., Tsokos E., Vanquickenborne L.G. Optical spectra of $\text{Ni}(\text{CO})_4$ and $\text{Cr}(\text{CO})_6$ revisited. *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100, № 41. P. 16545–16550.

90. Paterson M.J. [et al.] Non-adiabatic direct dynamics study of chromium hexacarbonyl

photodissociation. *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106, № 44. P. 10494–10504.

91. Worth G.A., Welch G., Paterson M.J. Wavepacket dynamics study of $\text{Cr}(\text{CO})_5$ after formation by photodissociation: relaxation through an $(\text{E} \oplus \text{A}) \otimes \text{e}$ Jahn–Teller conical intersection. *Mol. Phys.* 2006. V. 104, № 5–7. P. 1095–1105.

92. Leadbeater N. Enlightening organometallic chemistry: the photochemistry of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and the reaction chemistry of unsaturated iron carbonyl fragments. *Coord. Chem. Rev.* 1999. V. 188, № 1. P. 35–70.

93. Rubner O. [et al.] A CASSCF/MR-CCI study of the excited states of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 302, № 5–6. P. 489–494.

94. Jackson R.L. Mechanisms of metal atom formation in the multiphoton dissociation of organometallic molecules. *Acc. Chem. Res.* 1992. V. 25, № 12. P. 581–586.

95. Longuet-Higgins H.C. The intersection of potential energy surfaces in polyatomic molecules. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1975. V. 344, № 1637. P. 147–156.

96. Manthe U., Köppel H. Dynamics on potential energy surfaces with a conical intersection: Adiabatic, intermediate, and diabatic behavior. *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93, № 3. P. 1658–1669.

97. Ceulemans A., Vanquickenborne L.G. The epikernel principle. *Stereochemistry and Bonding. Structure and Bonding*, Vol 71. Berlin, Heidelberg: Springer, 1989. P. 125–159.

98. Bersuker I.B. [et al.] Pseudo Jahn–Teller origin of instability of molecular high-symmetry configurations: Novel numerical method and results. *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117, № 23. P. 10478–10486.

99. Neumann von J., Wigner E.P. Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen. *Phys. Zeitschr.* 1929. V. 30. P. 467–470.

100. Ihee H., Cao J., Zewail A. Ultrafast electron diffraction: structures in dissociation dynamics of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281, № 1–3. P. 10–19.

101. Poliakoff M., Ceulemans A. IR laser induced isomerization of iron tetracarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_4$): a unique example of the Jahn–Teller effect. *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106, № 1. P. 50–54.

102. Poliakoff M., Weitz E. Shedding light on organometallic reactions: the characterization of tetracarbonyliron ($\text{Fe}(\text{CO})_4$), a prototypical reaction intermediate. *Acc. Chem. Res.* 1987. V. 20, № 11. P. 408–414.

103. Demkov Y.N., Kurasov P.B. Von Neumann–Wigner theorem: Level repulsion and degenerate eigenvalues. *Theor. Math. Phys.* 2007. V. 153, № 1. P. 1407–1422.

104. Guillaumont D., Vlček, A., Daniel C. Photoreactivity of $\text{Cr}(\text{CO})_4$ (2,2'-bipyridine): Quantum chemistry and photodissociation dynamics. *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105, № 7. P. 1107–1114.

105. Costa P.J. [et al.] Photochemistry of methyltrioxorhenium revisited: A DFT/TD-DFT and CASSCF/MS-CASPT2 theoretical study. *Organometallics*. 2006. V. 25, № 22. P. 5235–5241.

106. Ben Amor N. [et al.] Photodissociation dynamics of trimethyltin iodide. *Chem. Phys.* 2007. V. 338, № 2–3. P. 81–89.

107. Ryther R.J., Weitz E. Reaction kinetics of coordinatively unsaturated iron carbonyls formed on gas-phase excimer laser photolysis of iron pentacarbonyl. *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95, № 24. P. 9841–9852.

108. Ryther R.J., Weitz E. Diode laser probes of the product distribution of coordinatively unsaturated iron carbonyls produced following excimer laser photolysis of iron pentacarbonyl in the gas phase. *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96, № 6. P. 2561–2567.

109. Laser spectroscopy of highly vibrationally excited molecules: book / ed. Letokhov V.S. Bristol: Adam Hilger, 1989. 396 p.

110. Lehmann K.K., Scoles G., Pate B.H. Intramolecular dynamics from eigenstate-resolved infrared spectra. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1994. V. 45, № 1. P. 241–274.

111. Nesbitt D.J., Field R.W. Vibrational energy flow in highly excited molecules: Role of intramolecular vibrational redistribution. *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100, № 31. P. 12735–12756.

112. Makarov A.A., Malinovsky A.L., Ryabov E.A. Intramolecular vibrational redistribution: from high-resolution spectra to real-time dynamics. *Physics-Uspekhi*. 2012. V. 55, № 10. P. 977–1007.

113. Poydashev D.G. [et al.] Ultrafast dissociation dynamics of $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_n$ clusters induced by femtosecond IR radiation. *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118, № 47. P. 11177–11184.

114. Kompanets V.O. [et al.] Dynamics of photoprocesses induced by femtosecond infrared radiation in free molecules and clusters of iron pentacarbonyl. *J. Exp. Theor. Phys.* 2016. V. 122, № 4. P. 621–632.

115. Hicks R.G. What's new in stable radical chemistry? *Org. Biomol. Chem.* 2007. V. 5, № 9. P. 1321–1338.

116. Griller D., Ingold K.U. Persistent carbon-centered radicals. *Acc. Chem. Res.* 1976. V. 9, № 1. P. 13–19.

117. Schäfer L. Electron diffraction studies of free radicals. I. Indenyl. *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90, № 15. P. 3919–3925.

118. Southern J.F. [et al.] Structural comparison of indene and indenyl using electron diffraction. *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55, № 5. P. 2418–2421.

119. Bagratashvili V.N. [et al.] Isotopic selectivity of IR laser photodissociation of CF_3I molecules. *Appl. Phys.* 1979. V. 20, № 3. P. 231–235.

120. Borden W.T., Davidson E.R. Potential surfaces for the planar cyclopentadienyl radical and cation. *J. Am.*

Chem. Soc. 1979. V. 101, № 14. P. 3771–3775.

121. Ha T.-K., Meyer R., Günthard H.H. Ab initio ci potential surface and vibronic states of the C_5H_5 radical. Chem. Phys. Lett. 1980. V. 69, № 3. P. 510–513.

122. Pierloot K., Persson B.J., Roos B.O. Theoretical study of the chemical bonding in $[Ni(C_2H_4)]$ and ferrocene. J. Phys. Chem. 1995. V. 99, № 11. P. 3465–3472.

123. Wang H., Brezinsky K. Computational study on the thermochemistry of cyclopentadiene derivatives and kinetics of cyclopentadienone thermal decomposition. J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102, № 9. P. 1530–1541.

124. Bearpark M., Robb M., Yamamoto N. A CASSCF study of the cyclopentadienyl radical: conical intersections and the Jahn–Teller effect. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 1999. V. 55, № 3. P. 639–646.

125. Zhou X., Hrovat D.A., Borden W.T. Calculations of the effects of substituents on bond localization in annelated cyclopentadienyl radicals. J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129, № 35. P. 10785–10794.

126. Zeng T. [et al.] Effects of spin–orbit coupling on covalent bonding and the Jahn–Teller effect are revealed with the natural language of spinors. J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7, № 9. P. 2864–2875.

127. Zou W., Filatov M., Cremer D. Bondpseudorotation, Jahn–Teller, and pseudo-Jahn–Teller effects in the cyclopentadienyl cation and its pentahalogeno derivatives. Int. J. Quantum Chem. 2012. V. 112, № 20. P. 3277–3288.

128. Lo P.-K., Lau K.-C. High-level ab initio predictions for the ionization energy, electron affinity, and heats of formation of cyclopentadienyl radical, cation, and anion, $C_5H_5/C_5H_5^+/C_5H_5^-$. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118, № 13. P. 2498–2507.

129. Liebling G.R., McConnell H.M. Study of molecular orbital degeneracy in C_5H_5 . J. Chem. Phys. 1965. V. 42, № 11. P. 3931–3934.

130. Yu L. [et al.] Rotationally resolved electronic spectrum of jet-cooled cyclopentadienyl radical. J. Phys. Chem. 1988. V. 92, № 15. P. 4263–4266.

131. Yu L. [et al.] High resolution laser spectroscopy of asymmetrically deuterated cyclopentadienyl radicals: A study of vibronic degeneracy resolution and Jahn–Teller distortion. J. Chem. Phys. 1993. V. 98, № 4. P. 2682–2698.

132. Korolev V.A., Nefedov O.M. Direct IR spectroscopic study of the cyclopentadienyl radical. Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42, № 8. P. 1436–1437.

133. Ihee H. [et al.] Ultrafast electron diffraction of transient cyclopentadienyl radical: A dynamic pseudorotary structure. Chem. Phys. Lett. 2002. V. 353, № 5–6. P. 325–334.

134. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules: book. Van Nostrand, 1966. 784 p.

135. Jahn H.A., Teller E. Stability of degenerate electronic states in polyatomic molecules. Phys. Rev. 1936. V. 49. P. 874–880.

136. Jahn H.A., Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 1937. V. 161, № 905. P. 220–235.

137. Salem L. The molecular orbital theory of conjugated systems: book. W.A. Benjamin, 1966. 576 p.

138. Ohnishi S., Nitta I. ESR study of free radicals produced in irradiated cyclopentadiene and cyclohexene: The cyclopentadienyl and cyclohexenyl radicals. J. Chem. Phys. 1963. V. 39, № 11. P. 2848–2849.

139. Liehr A.D. Topological aspects of the conformational stability problem. Part I. Degenerate electronic states. J. Phys. Chem. 1963. V. 67, № 2. P. 389–471.

140. Carrington A. [et al.] Isotope effects in electron spin resonance: the negative ion of cyclo-octatetraene-1-d. Mol. Phys. 1965. V. 9, № 2. P. 187–190.

141. Kira M., Watanabe M., Sakurai H. Chemistry of organosilicon compounds. 131. Substituent effects by deuterium and alkyl groups and carbon-13 hyperfine coupling constants of cyclopentadienyl radicals as studied by electron spin resonance. J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102, № 16. P. 5202–5207.

142. Barker P.J., Davies A.G., Tse M.-W. The photolysis of cyclopentadienyl compounds of tin and mercury. Electron spin resonance spectra and electronic configuration of the cyclopentadienyl, deuteriocyclopentadienyl, and alkylcyclopentadienyl radicals. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1980. № 6. P. 941–948.

143. Yu L., Williamson J.M., Miller T.A. Rotationally resolved electronic spectrum of jet-cooled deuterated cyclopentadienyl radical. Chem. Phys. Lett. 1989. V. 162, № 6. P. 431–436.

144. Cullin D.W. [et al.] High-resolution spectroscopy of jet-cooled substituted cyclopentadienyl radicals. J. Phys. Chem. 1992. V. 96, № 1. P. 89–94.

145. Meyer R. [et al.] Jahn–teller effect in cyclopentadienyl radical: delocalized vibronic valence isomerisation. Chem. Phys. Lett. 1979. V. 66, № 1. P. 65–71.

146. Engleman Jr. R., Ramsay D.A. Electronic absorption spectrum of the cyclopentadienyl radical (C_5H_5) and its deuterated derivatives. Can. J. Phys. 1970. V. 48, № 8. P. 964–969.

147. Sun S., Bernstein E.R. Vibronic structure of the cyclopentadienyl radical and its nonrigid van der Waals cluster with nitrogen. J. Chem. Phys. 1995. V. 103, № 11. P. 4447–4454.

148. Almeida N.M.S., McKinlay R.G., Paterson M.J. Computation of excited states of transition metal complexes. Computational Studies in Organometallic Chemistry. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, 2014. P. 107–138.

149. Fossey J., Lefort D., Sorba J. Free radicals in organic chemistry. Wiley, 1995. 322 p.
150. Skell P.S., Tuleen D.L., Read P.D. Stereochemical evidence of bridged radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85, № 18. P. 2849–2850.
151. Ihee H. [et al.] $\text{CF}_2\text{XCF}_2\text{X}$ and $\text{CF}_2\text{XCF}_2\cdot$ radicals ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): ab initio and DFT studies and comparison with experiments. *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105, № 14. P. 3623–3632.
152. Ihee H. [et al.] Ultrafast electron diffraction and structural dynamics: transient intermediates in the elimination reaction of $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$. *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106, № 16. P. 4087–4103.
153. Shorokhov D., Zewail A.H. 4D electron imaging: principles and perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10, № 20. P. 2879–2893.
154. Ihee H., Zewail A.H., Goddard W.A. Conformations and barriers of haloethyl radicals (CH_2XCH_2 , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): Ab initio studies. *J. Phys. Chem. A*. 1999. V. 103, № 33. P. 6638–6649.
155. Baskin J.S., Zewail A.H. Ultrafast electron diffraction: oriented molecular structures in space and time. *ChemPhysChem*. 2005. V. 6, № 11. P. 2261–2276.
156. Ischenko A.A., Ewbank J.D., Schäfer L. Structural and vibrational kinetics by time-resolved gas electron diffraction: stochastic approach to data analysis. *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99, № 43. P. 15790–15797.
157. Ischenko A.A., Schäfer L., Ewbank J.D. Manifestation of chaotic nuclear dynamics of highly excited polyatomic molecules in time-resolved electron diffraction data. *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102, № 37. P. 7329–7332.
158. Davisson C.J., Germer L.H. Reflection of electrons by a crystal of nickel: *JOUR. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1928. V. 14, № 4. P. 317–322.
159. Thomson G.P., Reid A. Diffraction of cathode rays by a thin film. *Nature*. 1927. V. 119, № 3007. P. 890–890.
160. Dwyer J.R. [et al.] Femtosecond electron diffraction: “making the molecular movie”. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2006. V. 364, № 1840. P. 741–778.
161. Ischenko A.A., Girichev G.V., Tarasov Y.I. Electron diffraction: structure and dynamics of free molecules and condensed matter. Moscow: FIZMATLIT, 2013. 616 p.
162. Dudek R.C., Weber P.M. Ultrafast diffraction imaging of the electrocyclic ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene. *J. Phys. Chem. A. American Chemical Society*, 2001. V. 105, № 17. P. 4167–4171.
163. Siwick B.J. [et al.] An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction. *Science. American Association for the Advancement of Science*, 2003. V. 302, № 5649. P. 1382–1385.
164. Ischenko A.A. [et al.] Structural and vibrational kinetics by stroboscopic gas electron diffraction: the 193 nm photodissociation of CS_2 . *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98, № 35. P. 8673–8678.
165. Ischenko A.A., Schäfer L., Ewbank J. Time-resolved electron diffraction: a method to study the structural vibrational kinetics of photoexcited molecules. Time-resolved diffraction. Ch. 13 / ed. Helliwell J.R., Rentzepis P.M. Oxford University Press, 1997. P. 323–390.
166. Polanyi M., Wigner E. Über die Interferenz von Eigenschwingungen als Ursache von Energieschwankungen und chemischer Umsetzungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie*. 1928. V. 139A, № 1. P. 439–451.
167. Evans M.G., Polanyi M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.* 1935. V. 31. P. 875–894.
168. Evans M.G., Polanyi M. Further considerations on the thermodynamics of chemical equilibria and reaction rates. *Trans. Faraday Soc.* 1936. V. 32. P. 1333–1360.
169. Evans M.G., Polanyi M. On the introduction of thermodynamic variables into reaction kinetics. *Trans. Faraday Soc.* 1937. V. 33. P. 448–452.
170. Arrhenius S. Zur Theorie der Chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. *Z. Phys. Chem.* 1899. V. 28. P. 317–335.
171. Emmanuel N.M., Knorre D.G. *Kurs khimicheskoi kinetiki (A course in chemical kinetics)*. Moscow: Higher School, 1984. 462p. (in Russ.).
172. Levine R.D. *Chemical reaction dynamics. Looks to the understanding of complex systems. Chemistry for the 21st Century* / ed. Keinan E., Schechter I. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. P. 209–218.
173. Levine R.D. *Molecular reaction dynamics: book*. Cambridge University Press, 2009. 555 p.
174. Lobastov V.A. [et al.] Instrumentation for time-resolved electron diffraction spanning the time domain from microseconds to picoseconds. *Rev. Sci. Instrum.* 1998. V. 69, № 7. P. 2633–2643.
175. Ischenko A.A. Molecular tomography of the quantum state by time-resolved electron diffraction. *Phys. Res. Int.* 2013. V. 2013. P. 1–8.
176. Ischenko A.A. The study of coherent dynamics of the nuclei by time-resolved electron diffraction. III. Molecular quantum state tomography. *Russ. J. Chem. Chem. Technol.* 2009. V. 52, № 9. P. 62–66.
177. Schäfer L. [et al.] Ultrafast electron crystallography and nanocrystallography: for chemistry, biology and material science. Part I. Ultrafast electron crystallography. *Russ. J. Chem. Chem. Technol.* 2017. V. 60, № 5. P. 3.
178. Schäfer L. [et al.] Ultrafast electron crystallography and nanocrystallography: for chemistry, biology and material science. Part II. Ultrafast electron nanocrystallography. *Russ. J. Chem. Chem. Technol.* 2017. V. 60, № 6. P. 3.

179. Shao H.-C., Starace A.F. Detecting electron motion in atoms and molecules. Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2010. V. 105, № 26. P. 263201 (1-4).

180. Shao H.-C., Starace A., Madsen L. Ultrafast electron pulse (e,2e) processes. Bull. Am. Phys. Soc.

43rd Annu. Meet. APS Div. At. Mol. Opt. Phys. 2012. V. 57, № 5. P. Abstract: N3.00008.

181. Hensley C.J., Yang J., Centurion M. Imaging of isolated molecules with ultrafast electron pulses. Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109, № 13. P. 133202.

About the authors:

Anatoly A. Ischenko, Dr.Sci. (Chemistry), Professor, Head of Alimarin Department of Analytical Chemistry, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Yury I. Tarasov, Dr.Sci. (Phys.-Mathematics), Professor, Head of Department of Physics and Technical Mechanics, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Lothar Schäfer, Professor, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arkansas (Fayetteville, AR, U.S.A., AR72701).

Об авторах:

Ищенко Анатолий Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Тарасов Юрий Игоревич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и технической механики Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Шефер Лотар, профессор, Факультет химии и биохимии, Университет штата Арканзас (Фэйтвилл, 72701, Арканзас, США).

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Б.В. Пешнев, А.С. Филимонов, С.В. Баулин[@], О.С. Следзь, Н.Ю. Асилова

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

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

Представлены экспериментальные результаты, подтверждающие механизм образования пироуглерода через стадии возникновения в газовой фазе высокомолекулярных продуктов пиролиза, их адсорбции на активных центрах подложки, локализуемых на границах контактов ее кристаллитов, и последующей карбонизации. Показано, что сокращение протяженности границ контактов кристаллитов подложки приводит к увеличению содержания в газе высокомолекулярных соединений и снижению концентрации водорода. Взаимосвязь между составом отходящего газа и поверхностью уплотняемого материала создает предпосылки для управления процессом пироуплотнения по составу отходящего газа. Идентифицирован состав высокомолекулярных жидких продуктов пиролиза. Установлено различие в составах высокомолекулярных продуктов пиролиза пропан-бутановой фракции и газа электрокрекинга. Показано влияние сырья и условий пиролиза на групповой состав образующихся высокомолекулярных продуктов пиролиза.

Ключевые слова: пироуглерод, пиролиз, смолы пиролиза, высокомолекулярные соединения, гетерогенный фактор, активные центры.

THE PYROCARBON FORMATION MECHANISM DURING THE HYDROCARBON PYROLYSIS PROCESS

B.V. Peshnev, A.S. Filimonov, S.V. Baulin[@], O.S. Sledz, N.Yu. Asilova

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

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

Experimental results confirming the mechanism of pyrocarbon formation through the steps of high-molecular pyrolysis products forming in the gas phase are presented. Adsorption of high-molecular pyrolysis products on the active centers of the substrate localized at the boundaries of the contacts of its crystallites and their subsequent carbonization is confirmed. The decreasing in the length of the substrate crystallites contact boundaries leads to the increase in the content of high-molecular compounds in the gas and to the decrease in the hydrogen concentration is shown. The relation between the composition of the exhaust gas and the surface of the sealing material creates the prerequisites for controlling the pyro-consolidation process according the composition of the off-gas. The composition of high-molecular liquid pyrolysis products was identified. The difference in the composition of high-molecular pyrolysis products of the propane-butane fraction and the electric cracking gas was established. The influence of raw materials and pyrolysis conditions on the group composition of high-molecular pyrolysis products formed is shown.

Keywords: pyrocarbon, pyrolysis, pyrolysis resins, high-molecular compounds, heterogenetic factor, active centers.

Введение

Изучению закономерностей формирования отложений пироуглерода уделяется большое внимание. Это обусловлено тем, что только осаждением пироуглерода в порах матрицы можно обеспечить максимальное уплотнение углерод-углеродных материалов. Формирование пироуглеродного слоя также является необходимой стадией в производстве высокоэффективных углеродных материалов семейства сибунита, нашедших применение в качестве сорбентов и носителей катализаторов, накопителей электрической энергии [1–3]. Среди работ, посвященных выявлению механизма образования пироуглерода, представляется целесообразным выделить публикации [4–7].

Авторы [4–6] рассматривают образование пироуглерода как ряд последовательных превращений:

- возникновение в газовой фазе высокомолекулярных соединений (продуктов пиролиза углеводородов);
- адсорбция этих соединений на поверхности (подложке);
- последующие полимеризация и дегидрогенизация адсорбированных продуктов.

В то же время в работе [7] выдвинуто предположение, что формирование пироуглеродных отложений происходит не по всей поверхности подложки одновременно, а начинается с возникновения зародышей, локализуемых на активных центрах. По мере роста зародыши объединяются и формируют сплошной слой пироуглерода.

Обобщение представленной информации позволяет предположить, что адсорбция высокомолекулярных соединений (ВМС) происходит не по всей поверхности подложки. Наши исследования [8, 9] подтвердили справедливость модели образования пироуглерода П.А. Теснера [7] и показали, что активными центрами образования пироуглерода являются дефекты кристаллической решетки подложки, локализованные на границах контактов ее кристаллитов. Полученные сведения позволяют считать, что количество активных центров, на которых происходит адсорбция ВМС, не постоянно во времени, что согласуется с результатами работы [11]. В таком случае логично предположить, что при образовании пироуглерода концентрация ВМС в газовой фазе будет изменяться во времени, и, фиксируя ее, можно контролировать ход процесса пироуплотнения.

Целью работы явилось подтверждение предположения об изменении содержания ВМС в газообразных продуктах пиролиза во времени, взаимосвязи концентрации ВМС со скоростью отложения пироуглерода и идентификация ВМС.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в кварцевом реакторе диаметром 10–12 мм и длиной ~250 мм в диапазоне температур 650–900 °С.

Принципиальная схема лабораторной установки приведена на рис. 1.

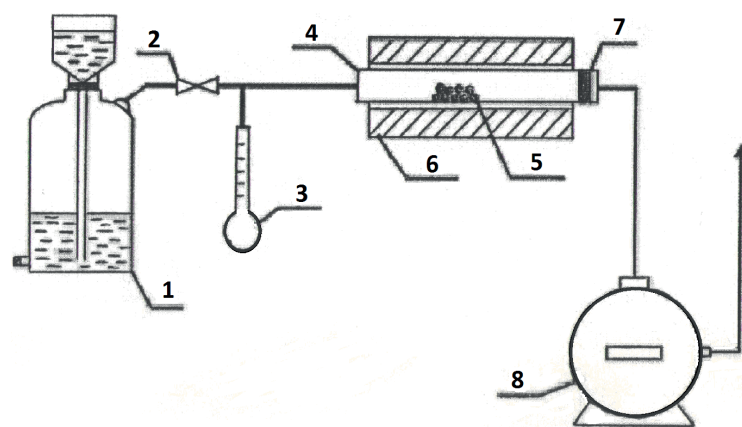


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки: 1 – газометр; 2 – вентиль регулировки расхода газа; 3 – реометр; 4 – реактор; 5 – тестируемый образец; 6 – электропечь; 7 – фильтр; 8 – газовый барабанный счетчик ГСБ-400.

Газ из газометра (1) подавали в кварцевый реактор (4), обогреваемый электропечью (6). Расход газа контролировали реометром (3) и регулировали вентилем (2). Температуру в печи регистрировали хромель-алюмелевой термопарой в комплекте с ТРМ «Овен» и варьировали путем изменения напряжения, подаваемого на клеммы печи. В центральной части реактора располагался тестируемый образец (5), по изменению массы которого судили о количестве от-

ложившегося пироуглерода. На выходе из реактора установлен фильтр (7) для улавливания ВМС, выходящих из реактора. Количество отходящего газа фиксировали газовым счетчиком ГСБ-400 (8).

Подложкой, на которую осаждали пироуглерод, служил технический углерод (ТУ) марки N234 (исходный) и подвергнутый предварительной графитации (N234гр). Графитацию ТУ проводили его термообработкой в течение 4 ч при температурах

2300–2400 °С в неокислительной среде в присутствии галогенов. В результате графитации увеличивались размеры кристаллитов углерода, размеры сажевых частиц при этом практически не изменялись, что согласуется с данными [10]. Средний размер сажевых частиц, рассчитанный по описанной в [11–13] методике, составлял ~32 нм. Параметр кристаллитов углерода L_a , который рассчитывали по формуле Шеррера, исходя из данных рентгеновской порошковой дифракции образцов [14], составлял 3.1 нм для образца N234 и 7.5 нм для N234гр. Заметим, что изменение размеров кристаллитов углерода при условии постоянства внешней поверхности сажевой частицы позволяло варьировать протяженность границ их контактов и количество активных центров, на которых могут адсорбироваться ВМС, образующиеся при пиролизе. Удельная поверхность образцов, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, составляла ~130 м²/г; навески образцов ~0.05 и 0.10 г. Такой подбор образцов и их загрузок в реакционную зону позволял установить взаимосвязь между гетерогенным фактором, поверхностью, на которой осаждается пироуглерод (количеством активных центров, на которых формируются зародыши пироуглерода) и содержанием ВМС в газовой фазе. Результаты экспериментов сопоставляли с результатами, полученными на «пустом» реакторе, не содержащем подложки.

Гетерогенный фактор находили как отношение поверхности реакционной зоны к ее объему. Для

«пустого» реактора он был равен 300–400 м⁻¹. В присутствии ТУ вклад стенок реактора (0.008–0.009 м²) в поверхность реакционной зоны был ничтожен, а объем реакционной зоны при этом практически не менялся (объем навески составлял 0.03–0.05 см³). При загрузке в реактор ~0.05 г ТУ гетерогенный фактор составлял 250000–300000 м⁻¹, а при загрузке ~0.10 г ТУ – 460000–650000 м⁻¹.

О содержании ВМС в газовой фазе судили по изменению массы фильтра, установленного на выходе из реактора. По окончании эксперимента ВМС удаляли с фильтра растворителем, а их состав определялся на хроматографе Кристалл 5000.1 UniChrom с пламенно-ионизационным детектором. Делительная колонка Rtx-1 PONA 100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм. Температура термостата колонок: начальная 40 °С, конечная – 220 °С, скорость подъема температуры 1.8 °С/мин.

ВМС и пироуглерод получали пиролизом пропан-бутановой фракции (ПБФ) или ацетиленсодержащего газа электрокрекинга, состав которого приведен в табл. 1. Расходы газов подбирали таким образом, чтобы суммарное содержание углерода в углеводородах сырья было сопоставимо. Составы исходного и конечного газов определяли на хроматографе 3700. Детектор – катарометр, ток моста 90 мА. Хроматографическая фаза – γ -Al₂O₃, промотированный NaOH. Длина колонки 7 м, диаметр 3 мм. Температура термостата колонок: начальная 60 °С, конечная 100 °С, скорость подъема температуры 5 °С/мин. Газ-носитель – азот, расход 4 л/ч.

Таблица 1. Изменение состава отходящего газа в процессе пироуплотнения. Температура пироуплотнения 700 °С, гетерогенный фактор в начале процесса ~260000 м⁻¹

Время от начала процесса, мин	Содержание компонента в газе, % об.								
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈
0 (исходный газ)	32.1	5.9	1.5	10.2	1.4	1.1	24.8	9.9	13.1
3	45.0	12.9	2.6	12.1	2.7	4.2	12.4	4.7	3.4
40	43.8	12.7	2.4	13.4	2.0	3.9	13.3	4.9	3.6
80	42.2	11.5	2.4	13.6	1.8	4.0	14.6	4.8	5.1
120	39.1	11.3	2.1	13.5	1.9	3.6	17.6	5.7	5.2
160	37.4	10.4	1.9	12.8	1.5	3.9	19.2	6.1	6.8
с 5 по 90 (эксперимент проводили в «пустом реакторе»)	36.8	10.0	1.7	12.5	1.6	3.8	20.3	6.2	7.1

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показано изменение массы смол, уловленных, установленным на выходе из реактора фильтром.

Очевидно, что повышение температуры пиролиза приводит к возрастанию содержания ВМС в газовой фазе. Следует отметить, что содержание ВМС в газовом потоке зависит не только от температуры пиролиза, но и от гетерогенного фактора. Увеличение гетерогенного фактора (появление в реакционной

зоне дополнительной осадительной поверхности) приводит к возрастанию доли ВМС, осаждающихся в реакционной зоне, и снижению их концентрации в газовом потоке, выходящем из реактора.

Образовавшиеся при пиролизе продукты уплотнения адсорбируются в порах подложки (навески ТУ) и карбонизируются, образуя слой пироуглерода. В результате адсорбционная поверхность подложки и гетерогенный фактор снижаются, что, в свою очередь, влечет увеличение содержания ВМС в газовой фазе (рис. 3).

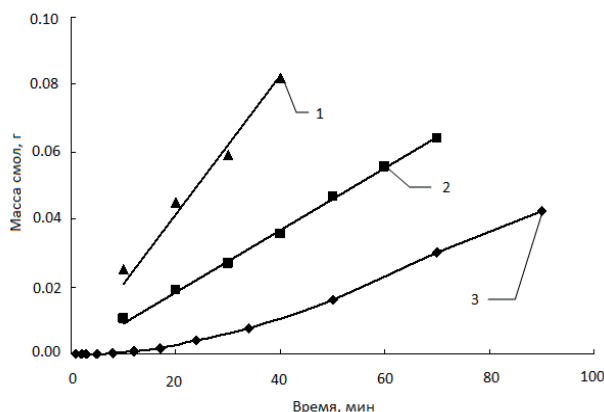


Рис. 2. Изменение массы смол, уловленных фильтром в процессе пиролиза ПБФ:

- 1 – температура пиролиза 900 °C, «пустой» реактор;
2 – температура пиролиза 735 °C, «пустой» реактор;
3 – температура пиролиза 735 °C, масса подложки (N234) 0.0464 г.

Необходимо обратить внимание на результаты, полученные при пироуплотнении графитированного и неграфитированного образцов ТУ (зависимости 1 и 2 на рис. 3). При одинаковой массе загрузки образца в реакционную зону (~0.05 г) и сопоставимой адсорбционной поверхности (~6.5 м²) динамика изменения гетерогенного фактора в процессе их пироуплотнения и содержание ВМС в газовой фазе существенно различаются. При пироуплотнении образца технического углерода марки N234 (вне зависимости от массы исходной навески) на первых этапах процесса отмечается некоторое увеличение гетерогенного фактора, и только затем он начинает снижаться. В случае пироуплотнения образца N234гр гетерогенный фактор снижается сразу после начала пиролиза, однако в этом случае на последних стадиях процесса его значения были наибольшими. Подобное изменение гетерогенного фактора в процессе пироуплотнения образцов N234 и N234гр соответствует изменению их удельной поверхности и может быть объяснено с точки зрения двухстадийной модели механизма образования пироуглерода [7–9].

Большого внимания заслуживает факт, что содержание ВМС в газовом потоке пиролиза, проходящем над образцом N234гр, выше, чем содержание ВМС в потоке, проходящем над образцом N234 (температуры пиролиза, расходы газов и гетерогенные факторы сопоставимы). Это подтверждает предположение об адсорбции ВМС на активных центрах, локализованных на границах контактов кристаллитов подложки. Увеличение размеров кристаллитов подложки L_a от 3.1 нм (образец N234) до 7.5 нм (образец N234гр) сопровождается сокращением протяженности границ их контактов [9] (снижением количества дефектов, как центров адсорбции) и приводит к увеличению содержания ВМС в газовом потоке.

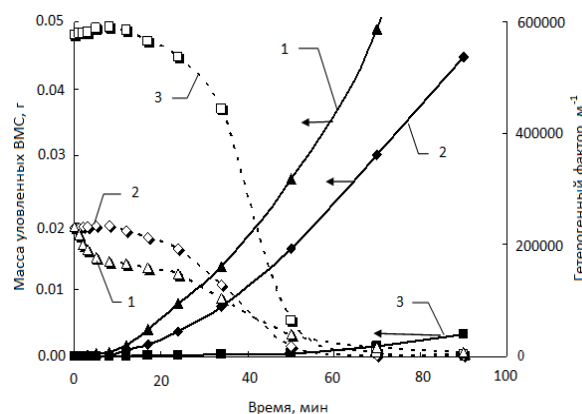


Рис. 3. Изменение гетерогенного фактора и массы уловленных ВМС в процессе пиролиза ПБФ. Температура 735 °C; подложка: 1 – образец N234гр, масса ~0.05 г; 2 – образец N234, масса ~0.05 г; 3 – образец N234, масса ~0.10 г.

В качестве подтверждения предположения об адсорбции ВМС на активных центрах и их последующей карбонизации с образованием пироуглерода служит взаимосвязь динамики изменения массы отложившегося пироуглерода и уловленных ВМС (рис. 4). Снижение скорости отложения пироуглерода сопровождается повышением содержания ВМС в газовой фазе.

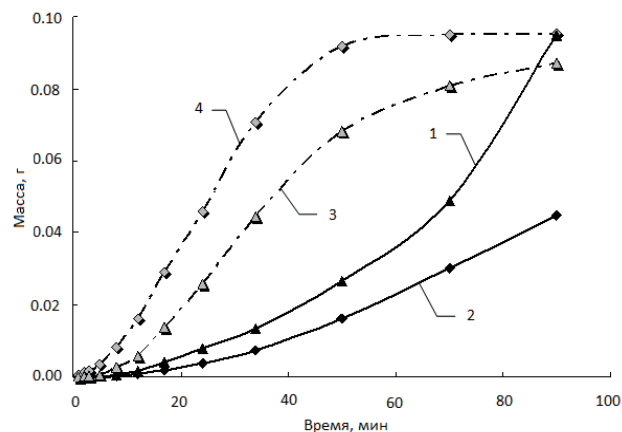


Рис. 4. Динамика изменения массы уловленных ВМС (1, 2) и отложившегося пироуглерода (3, 4) в процессе пироуплотнения образцов N234гр (1, 3) и N234 (2, 4). Исходный газ – ПБФ, температура 735 °C, начальные значения гетерогенного фактора ~260000 м⁻¹.

В связи с тем, что формирование пироуглерода на подложке происходит в результате карбонизации адсорбированных ВМС, состав отходящего газа должен зависеть от гетерогенного фактора. Известно [15, 16], что на заключительных стадиях коксования твердых горючих ископаемых и нефтяных остатков основными компонентами отходящего газа являются водород и метан. Поэтому логично допустить, что состав отходящего газа, полученного на «пустом» реакторе, будет отли-

чатся от состава газа, образующегося в присутствии подложки, большим содержанием этих компонентов. В табл. 1 представлены данные о составе газа электрокрекинга, составе газа, полученного на «пустом» реакторе, и динамике изменения состава газа, образующегося в процессе пироуплотнения образца N234.

На начальных этапах пироуплотнения, при больших значениях гетерогенного фактора ВМС, образовавшиеся при пиролизе, преимущественно адсорбируются на подложке и подвергаются «вторичному» разложению (карбонизации). В результате отходящий газ обогащается дополнительными количествами водорода и метана, а содержание в нем других компонентов меньше, чем в составе газа, полученного на «пустом» реакторе. По мере заполнения пор подложки пироуглеродом и блокировки им активных центров адсорбция ВМС снижается, соответственно, снижается и эмиссия водорода, метана, этена в газовую фазу, и состав газа постепенно приближается к составу газа, полученному на «пустом» реакторе.

Некоторые результаты анализа ВМС, образующихся в процессе пиролиза ПБФ и газа электрокрекинга, полученные методом хромато-масс-спектрометрии, приведены в табл. 2. Стоит обратить внимание на существенное влияние состава сырья на групповой состав образующихся ВМС. Продукты уплотнения, образовавшиеся при пиролизе газа электрокрекинга, содержат значительно больше аренов и гибридных углеводородов, чем высокомолекулярные продукты пиролиза ПБФ. При этом 2/3 из этих углеводородов содержат в молекуле два и более колец. Более высокая степень ароматизации высокомолекулярных продуктов пиролиза газа электрокрекинга по сравнению с высокомолекулярными продуктами пиролиза ПБФ объясняет большую скорость образования пироуглерода (на ~30%) в том случае, когда его получают разложением ацетиленсодержащего газа по сравнению с результатами, достигнутыми при пиролизе ПБФ.

Таблица 2. Влияние сырья и условий пиролиза на групповой состав образующихся ВМС

Групповой состав ВМС	Газ, подаваемый на пиролиз		
	Пропан-бутановая фракция		Газ электрокрекинга
	Температура пиролиза, °C		
	735	900	720
Алканы	33.4	36.3	6.6
Алкены и диены	16.6	18.2	13.4
Углеводороды циклического строения:	50.0	45.5	80.0
из них			
Бензола и его гомологов	66.6	60.0	33.3
Нафталина и его гомологов	16.7	20.0	16.7
Антрацена, фенантрена и их гомологов	-	-	16.7
Тетрациклических ареновых углеводородов	-	-	8.3
Полициклических углеводородов гибридного строения	16.7	20.0	25.0

Заключение

Представленные данные подтвердили предположение о механизме образования пироуглерода через стадии возникновения в газовой фазе высокомолекулярных продуктов пиролиза, их адсорбции на активных центрах, локализуемых на границах контактов фаз кристаллитов, и последующей карбонизации.

Особо следует отметить установленную взаимосвязь между поверхностью пироуплотняемого материала и составом отходящего газа. В настоящее время при создании углерод-углеродных материалов подачу углеводорода в реакционный объем ведут в

течение регламентированного времени (при непрерывной организации процесса) или заполняют автоклав углеводородом регламентированное количество раз (в случае периодического процесса), после чего определяются характеристики материала и, при необходимости, операции повторяются. Установленные закономерности создают предпосылки для управления процессом пироуплотнения по содержанию в отходящем газе ВМС, водорода и алканов C1÷C3. По мере заполнения пористого пространства подложки пироуглеродом содержание в отходящих газах ВМС увеличивается, а водорода и алканов C1÷C3 – снижается.

Список литературы:

1. Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Суровикин Ю.В., Аношкина Е.А., Темерев В.Л., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г. Влияние углеродного носителя на каталитические характеристики Pd/сибунит и Pd-

References:

1. Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Surovikin Yu.V., Anoshkina E.A., Temerev V.L., Shitova N.B., Tsyruльников P.G. The influence of the carbon support on the catalytic characteristics of Pd / sibunit and Pd-Ga / sibunit during

Ga/сибунит в процессе жидкофазного гидрирования ацетилена // Химия Твердого Топлива, 2015. № 1. С. 17–22.

2. Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В. Электропроводность частиц нанокompозита на основе технического углерода // Динамика систем, механизмов и машин. 2016. Т. 3. № 1. С. 296–300.

3. Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А., Сырьева А.В. Свойства пироуглеродной матрицы гранулированного нанокompозита // Динамика систем, механизмов и машин. 2016. Т. 3. № 1. С. 288–295.

4. Grisdale R.O. The formation of black carbon // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. № 9. P. 1082–1091.

5. Grisdale R.O. The formation of carbon black // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. № 9. P. 1288–1296.

6. Костиков В.И. Углерод-углеродные композиционные материалы // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 5. С. 492–501.

7. Теснер П.А., Городецкий А.Е., Бородин Л.М., Денисевич Е.В., Ляхов А.Г. Двухстадийная модель образования пироуглерода и ее экспериментальная проверка // ДАН СССР. 1977. Т. 235. № 2. С. 410–413.

8. Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Асилова Н.Ю. Механизм образования пироуглерода на поверхности технического углерода // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С. 112–116.

9. Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Суровикин Ю.В., Трофимова Н.Н., Асилова Н.Ю. Влияние углеродной поверхности на закономерности образования пироуглерода // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 6. С. 99–102.

10. Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Сырьева А.В., Резанов И.В. Свойства частиц нанодисперсного технического углерода после термического воздействия // В сб.: Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Материалы 5-й Междунар. науч.-техн. конф. 2015. С. 119–120.

11. Эстрин Р.И. Разработка метода комплексного анализа сажа (технического углерода): дис. ... канд. техн. наук. М., 1988. 173 с.

12. Песин О.Ю., Эстрин Р.И. Метод комплексного анализа сажа (КомпАС) и перспективы его использования // Химия твердого топлива. 1997. № 3. С. 14–28.

13. Эстрин Р.И. Информационные возможности метода комплексного анализа сажа // Наука и технология углеводородов. 2000. № 4 (11). С. 92–101.

14. Гусев А.И. Наноструктуры, наноматериалы, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.

15. Химические вещества из угля / под ред. Фальбе Ю. М.: Химия, 1980. 616 с.

16. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 271 с.

the liquid phase hydrogenation of acetylene // Khimiya tverdogo topliva (Solid Fuel Chemistry). № 1. P. 17–22. (in Russ.).

2. Surovikin Yu.V., Shaytanov A.G., Rezanov I.V. Electrical conductivity of nanocomposite particles based on carbon black // Dinamika system, mekhanizmov i mashin (The dynamics of Systems, Mechanisms and Machines). 2016. V. 3. № 1. P. 296–300. (in Russ.).

3. Surovikin Yu.V., Lykholobov V.A., Syrieva A.V. Properties of the pyrolytic matrix of a granular nanocomposite // Dinamika system, mekhanizmov i mashin (The dynamics of Systems, Mechanisms and Machines). 2016. V. 3. № 1. P. 288–295. (in Russ.).

4. Grisdale R.O. The formation of black carbon // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. № 9. P. 1082–1091.

5. Grisdale R.O. The formation of carbon black // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. № 9. P. 1288–1296.

6. Kostikov V. I. Carbon-carbon composite materials // ZhVHO im. D.I. Mendeleeva (Mendeleev Chemistry Journal). 1989. V. 34. № 5. P. 492–501. (in Russ.).

7. Tesner P.A., Gorodetsky A.E., Borodina L.M., Denisevich E.V., Lyahov A.G. Two-stage model of pyrocarbon formation and its experimental verification // DAN SSSR (Reports of the Academy of Sciences of the USSR). 1977. V. 235. № 2. P. 410–413. (in Russ.).

8. Filimonov A.S., Peshnev B.V., Asilova N.Yu. The mechanism of pyrolytic carbon formation on the carbon black surface // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2013. V. 8. № 3. P. 112–116. (in Russ.).

9. Filimonov A.S., Peshnev B.V., Surovikin Yu.V., Trofimova N.N., Asilova N.Yu. Influence of the carbon surface on the pattern of pyrolytic carbon formation // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2014. V. 9. № 6. P. 99–102. (in Russ.).

10. Surovikin Yu.V., Shaytanov A.G., Syreva A.V., Rezanov I.V. The properties of particles of nanodispersed technical carbon after thermal exposure // In book: Tekhnika i tekhnologiya nephtekhimicheskogo i nephtegazovogo proizvodstva (Technique and technology of petrochemical and oil and gas production). The Materials of the 5th Int. scientific and technical conf. 2015. P. 119–120. (in Russ.).

11. Estrin R.I. Development of a method for the integrated analysis of soot (carbon black): The diss. ... Ph.D. (Engineering). Moscow, 1988. 173 p. (in Russ.).

12. Pesin O.Yu., Estrin R.I. The method of complex analysis of soot (CompAS) and the prospects for its use // Khimiya tverdogo topliva (Solid Fuel Chemistry). 1997. № 3. P. 14–28. (in Russ.).

13. Estrin R.I. Information capabilities of the method of complex analysis of soot // Nauka i tehnologiya uglevodorodov (Science and Technology of Hydrocarbons). 2000. № 4 (11). P. 92–101. (in Russ.).

14. Gusev A.I. Nanostructures, nanomaterials, nanotechnologies. Moscow: Phisimatlit Publ., 2007. 416 p. (in Russ.).

15. Chemicals from coal / Ed. by Falbe Yu. Moscow: Khimiya Publ., 1980. 616 p. (in Russ.).

16. Sunyaev Z.I. Oil carbon. Moscow: Khimiya, Publ., 1980. 271 p. (in Russ.).

Об авторах:

Пешнев Борис Владимирович, доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Филимонов Алексей Сергеевич, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Баулин Сергей Вячеславович, аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Следзь Ольга Сергеевна, студентка кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Асилова Нина Юрьевна, доцент кафедры органической химии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОЙ СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

М.К. Захаров[@], Ю.А. Писаренко

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

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

Теоретически обосновано, что для схемы разделения трехкомпонентных смесей с выделением высококипящего компонента в первой колонне существует область исходных составов, для которой тепловые затраты оказываются наименьшими. Приведено выражение, описывающее границу областей оптимальности различных схем разделения. Выполненный с использованием программного пакета Aspen Plus расчет затрат теплоты для обеих схем ректификации трехкомпонентных смесей подтвердил теоретическое обоснование наличия областей оптимальности для каждой из них. С помощью понятия внутреннего энергосбережения объяснено преимущество той или иной схемы разделения трехкомпонентной смеси.

Ключевые слова: *ректификация, тройные смеси, флегмовое число, минимальный паровой поток, внутреннее энергосбережение при ректификации.*

THEORETICAL RATIONALE FOR THE SELECTION OF THE OPTIMAL SCHEME OF SEPARATION OF THE THREE-COMPONENT MIXTURE

M.K. Zakharov[@], Yu.A. Pisarenko

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

[@] Corresponding author e-mail: mkzakharov@gmail.com

It is theoretically justified that for the scheme of separation of three-component mixtures with the release of the high-boiling component in the first column there is a region of initial compositions for which the heat costs are the least. An expression describing the boundary of the optimality regions of different separation schemes is given. The calculation of the heat costs for both rectification schemes of the three-component mixtures performed using the Aspen Plus software package confirmed the theoretical justification for the existence of optimality regions for each of them. With the help of the concept of internal energy saving, the advantage of one or another scheme of separation of a three-component mixture is explained.

Keywords: *rectification, three-component mixtures, reflux ratio, minimum vapor flow, internal energy saving.*

Затраты теплоты при разделении жидких смесей методом ректификации связаны, естественно, с необходимостью испарять жидкость для образования парового потока по колонне и отражают трудность разделения смесей различного состава. При оценке трудности разделения жидкой смеси часто принимается во внимание, прежде всего, способность (легкость) разделения **исходной смеси**. В полной ректификационной колонне, как известно, испаряется

кубовая жидкость, а не исходная смесь. Поэтому актуальным является вопрос о взаимосвязи трудности разделения смеси методом ректификации и необходимых для этого затрат теплоты в кипятильнике ректификационной колонны.

Анализу затрат теплоты при ректификации жидких смесей и разработке способов энергосбережения и оптимальных схем ректификации бинарных и многокомпонентных смесей уделено большое внимание

как в зарубежной [1–7], так и в отечественной научной литературе [8–14]. Выбор оптимальной технологической схемы ректификации многокомпонентных смесей обычно базировался на эвристических правилах [9–11]. Как отмечено в работе [10], «ни одно из них не может быть рекомендовано для выбора оптимальной схемы разделения. Особенно плохие результаты дало правило дихотомии и информационно-энтропийный подход». В работе [9] предложен метод выбора оптимального варианта технологической схемы ректификации трехкомпонентных эзотропных смесей по критерию, пропорциональному суммарным энергетическим затратам теплоты в обеих колоннах, но не учитывающему различие теплот парообразования компонентов. Тем не менее, автору [9] удалось разработать алгоритмы и комплекс машинных программ для синтеза и анализа технологических схем, с помощью которых достаточно точно определены границы областей исходных составов, в которых энергетически выгодна схема «а» или «б» (рисунок). По схеме «а» (первое заданное разделение) в первой колонне в виде дистиллята выделяется наиболее низкокипящий компонент (НКК), а два других – во второй. По схеме «б» (второе заданное разделение) в первой колонне в качестве кубового продукта выделяется наиболее высококипящий компонент (ВКК), а два других – во второй. В треугольной диаграмме составов область оптимальности схемы «б» расположена вблизи самого высококипящего компонента и составляет от 12.1

до 25% от общей площади для разных смесей: бензол (Б) – толуол (Т) – изопропилбензол (ИПБ) – 12.1%; Б – Т – этилбензол (ЭБ) – 18.0%; Б – ЭБ – ИПБ – 21.8%; Т – ЭБ – ИПБ – 25%.

Целью данной работы является научное обоснование существования областей оптимальности схем «а» и «б» при разделении трехкомпонентных смесей на основе анализа трудности разделения смеси и внутреннего энергосбережения в ректификационных колоннах. Под внутренним энергосбережением понимается многократная «работа» парового потока на тарелках ректификационных колонн, а именно, его конденсация с выделением теплоты для испарения встречного жидкостного потока [12–14].

Зависимость затрат теплоты от чистоты продуктов разделения при ректификации удобно проанализировать сначала для бинарных смесей с допущением о равенстве теплоты парообразования компонентов смеси ($r_{\text{НКК}} \approx r_{\text{ВКК}} = r$) и равенстве энтальпий потоков с исходной смесью $L_1 c_1 t_1$ на входе в колонну и с продуктами разделения ($D c_2 t_2 + L_0 c_0 t_0$) – на выходе. С такими допущениями затраты теплоты в кипятильнике ректификационной колонны равны отводу теплоты в конденсаторе и составляют

$$Q_k = D(R+1)r, \quad (1)$$

где D – поток дистиллята, R – флегмовое число.

Минимальные затраты теплоты имеют место в режиме работы колонны с минимальным флегмовым числом $R_{\text{мин}}$:

$$Q_k^{\text{мин}} = D(R_{\text{мин}} + 1)r. \quad (2)$$

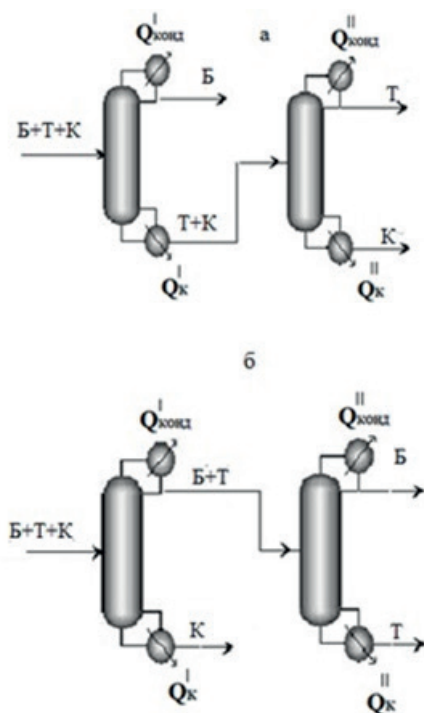
Минимальные удельные затраты теплоты (на разделение 1 кмоль/с исходной смеси) равны:

$$q_k^{\text{мин}} = \frac{Q_k^{\text{мин}}}{L_1} = \frac{D}{L_1} (R_{\text{мин}} + 1)r. \quad (3)$$

В отличие от предложенного в [9] критерия здесь согласно формуле (3) минимальные удельные затраты теплоты учитывают теплоту парообразования дистиллята, которая при поиске оптимальной схемы разделения многокомпонентной смеси может существенно повлиять на результат расчета.

Доля получаемого верхнего продукта зависит от состава бинарной исходной смеси x_1 и чистоты продуктов: x_2 – верхнего и x_0 – нижнего. Из материального баланса колонны следует [8]:

$$\frac{D}{L_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \quad (4)$$



Возможные схемы разделения трехкомпонентной смеси на примере бензол (Б) – толуол (Т) – *о*-ксилол (К):
а – первое заданное разделение;
б – второе заданное разделение.

Из формулы (3) видно, что минимальные удельные затраты теплоты зависят только от флегмового числа и доли отбираемого верхнего продукта. Заметим, что формула (3) применима и к процессу разделения смесей с большой относительной летучестью компонентов, когда флегмовое число близко к нулю. Данное условие соответствует процессу выпаривания растворов солей, где затраты теплоты определяются лишь долей выпаренного растворителя.

Удельные затраты теплоты при ректификации с рабочим флегмовым числом R пропорциональны $(R+1)$. Увеличение затрат теплоты при ректификации в $(R+1)$ раз (по сравнению с выпариванием) связано с созданием потока флегмы по колонне, необходимого для обеспечения противоточного тепломассообмена между паровой и жидкой фазами. Следует особо отметить, что при $R = 0$ (перегонка без флегмы) затраты теплоты, пропорциональные 1, одноразовые, то есть без какого-либо энергосбережения. Доля этих затрат (без многократной «работы» пара на тарелках ректификационной колонны) при флегмовых числах $R < 1$ превышает 50%. А при флегмовых числах $R > 10$ доля «бесполезных» затрат теплоты становится менее 10%. Это еще одно доказательство того, что с увеличением флегмового числа процесс ректификации становится более энергосберегающим. Другими словами, увеличивается **внутреннее энергосбережение** [12] при ректификации.

Таким образом, трудность разделения жидкой смеси на требуемые продукты, а следовательно, и затраты теплоты в кипятильнике зависят от двух параметров: доли верхнего продукта D/L и флегмового числа R .

Затраты теплоты в кипятильниках обеих ректификационных колонн при разделении **трехкомпонентных** смесей зависят, также как и в случае разделения бинарных смесей, от доли отбираемых верхних продуктов и флегмовых чисел в каждой колонне.

В обоих вариантах разделения трехкомпонентных смесей вторая колонна предназначена для ректификации бинарной смеси. Существенные отличия имеются в работе первых колонн. Так, в случае эквимольного состава исходной смеси для выделения бензола (схема «а») требуется значительно большее минимальное (и рабочее) флегмовое число, чем при получении в дистилляте бензола и толуола по схеме «б» [8].

При разделении 1 кмоль/с эквимольного состава исходной смеси Б+Т+К с выделением всех трех компонентов одинаковой чистоты величины продуктовых потоков также будут равными. Несмотря на глубокий теоретический анализ режима минимальной флегмы при ректификации многокомпонентных смесей [15], отсутствуют надежные методы расчета минимальных флегмовых чисел в первых колоннах схем «а» и «б». Поэтому сначала применен прибли-

женный метод расчета [8], основанный на выборе ключевой пары. Трудность разделения исходной смеси Б+Т+К, а, следовательно, и затраты теплоты в первой колонне можно оценить с помощью выражения (3). Так, при разделении по схеме «а» доля отбираемого бензола (чистота 8%) равна 0.333, и при концентрации НКК (бензола) в бинарной смеси, также равной 0.333 кмоль Б/кмоль смеси минимальное флегмовое число при разделении смеси бензол–толуол составляет 2.01. Трудность разделения такой смеси согласно выражению (3) оценивается величиной минимального удельного парового потока, равной $0.333(2.01+1) = 1.002$.

При разделении той же исходной трехкомпонентной смеси в первой колонне схемы «б» доля отбираемого верхнего продукта составит 0.667 кмоль (Б+Т)/кмоль смеси, а минимальное флегмовое число равно 0.867 при разделении ключевой пары Т–К. Трудность разделения смеси на заданные составы продуктовых потоков оценивается в этом случае минимальным удельным паровым потоком в колонне, равным $0.667(0.867+1) = 1.245$. А, следовательно, и затраты теплоты по этой схеме разделения будут больше. Этот тривиальный вывод общеизвестен. Важно другое: при разделении по схеме «а» паровой поток в первой колонне меньше, чем в первой колонне схемы «б». При этом большее флегмовое число (схема «а») обеспечивает большее внутреннее энергосбережение на тарелках ректификационной колонны (коэффициент использования пара, характеризующий долю его конденсации на каждой ступени для испарения встречного потока флегмы) [12]. Именно это и обеспечивает меньшие суммарные (в двух колоннах) затраты теплоты по схеме «а» (в сравнении со схемой «б») при получении одинаковой чистоты всех трех продуктовых потоков по обеим схемам.

Внутреннее энергосбережение $\mathcal{E}_n$ в ректификационной колонне при подаче исходной смеси при температуре кипения можно рассчитать по формуле [12], учитывающей флегмовое число R и число теоретических тарелок в укрепляющей n_y и отгонной n_o секциях:

$$\mathcal{E}_n = \frac{R}{R+1} \frac{n_y}{n_y + n_o} + \frac{n_o}{n_y + n_o} \quad (5)$$

Среднее внутреннее энергосбережение $\mathcal{E}_n$ ректификационной установки, состоящей из двух колонн, можно рассчитать по значениям внутреннего энергосбережения $\mathcal{E}_{n1}$ (в колонне 1) и $\mathcal{E}_{n2}$ (в колонне 2) по формуле, учитывающей долю паровых потоков V в каждой колонне от суммарного в системе из двух колонн:

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_{H_1} \frac{V_1}{V_1 + V_2} + \mathcal{E}_{H_2} \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (6)$$

Наличие области исходных составов трехкомпонентных смесей, для которых при разделении по схеме «б» требуются меньшие затраты теплоты в кипятильнике, чем по схеме «а» [9, 16], объясняется достаточно просто с помощью понятий трудности разделения (или минимального удельного парового потока) и внутреннего энергосбережения при рек-

тификации. Обычно это область с малыми концентрациями НКК, когда для его выделения (в нашем примере это бензол или сумма концентраций бензола и толуола) требуются большие флегмовые числа при работе первых колонн в обеих схемах.

Из представленных в табл. 1 результатов расчета минимальных удельных паровых потоков по колонне при различных концентрациях Б, Т и К в исходной смеси видно, что при малых концентрациях бензола и толуола ректификацию необходимо проводить с большими флегмовыми числами.

Таблица 1. Минимальные флегмовые числа и удельные потоки пара в колоннах схем «а» и «б» при разных составах исходной смеси

Содержание компонентов в исходной смеси, % мол.			Минимальное флегмовое число		Минимальный удельный паровой поток	
Б	Т	К	Схема «а»	Схема «б»	Схема «а»	Схема «б»
33.3	33.3	33.4	2.01	0.867	1.002	1.245
15.0	15.0	70.0	4.67	2.21	0.850	0.963
5.0	5.0	90.0	14.1	6.84	0.754	0.784

Из табл. 1 также видно, что с уменьшением концентраций летучих (НКК) компонентов в исходной смеси преимущество схемы «а» по величине минимального удельного парового потока в первых колоннах практически исчезает. Так, в случае малых концентраций бензола (5% мол.) и толуола (5% мол.) минимальный удельный паровой поток в первой колонне схемы «б» (0.784) всего лишь на 3.9% превышает таковой (0.754) в схеме «а». Если учесть, что в этом случае затраты теплоты во второй колонне схемы «б» существенно меньше, чем во второй колонне схемы «а», из-за меньшего потока питания, поступающего во вторую колонну, то суммарные затраты теплоты по схеме «б» будут меньше, чем по схеме «а». В представленной ниже табл. 2 видно, что тепловые затраты во второй колонне схемы «б» всего 43.8 кВт по сравнению с 246.3 кВт – в схеме «а».

Теоретическое обоснование существования областей оптимальности схем «а» и «б» разделения трехкомпонентных смесей возможно путем сравнения суммарных (в двух колоннах) удельных затрат теплоты, определяемых в соответствии с формулой (3).

При разделении по схеме «а» суммарные удельные затраты теплоты в двух колоннах составляют

$$q_{\Sigma}^a = \frac{D_B}{L_1} (R_1^a + 1) r_B + \frac{D_T}{L_1} (R_2^a + 1) r_T$$

При допущении, что доля отбора дистиллята в каждой колонне равна содержанию компонента в ис-

ходной смеси, то есть $D_i/L_1 = x_1^i$, где индекс $i = Б$ (бензол), $Т$ (толуол) или $К$ (о-ксилол), получаем:

$$q_{\Sigma}^a = x_1^B (R_1^a + 1) r_B + x_1^T (R_2^a + 1) r_T \quad (7)$$

Аналогично можно получить выражение для суммарных удельных затрат теплоты в кипятильниках обеих колонн по схеме «б»:

$$q_{\Sigma}^b = (x_1^B + x_1^T) (R_1^b + 1) r_{BT} + x_1^K (R_2^b + 1) r_B \quad (8)$$

Граница раздела областей оптимальности для схем «а» и «б» соответствует равенству выражений (7) и (8). Аналитическое решение этого уравнения вряд ли возможно из-за сложных зависимостей флегмовых чисел (даже минимальных) от составов разделяемых смесей во всех колоннах.

Предлагаемый ниже расчет суммарных минимальных (при $R_{\min}$) удельных (на 1 кмоль исходной смеси) затрат теплоты по формулам (7) для схемы «а» и (8) – для схемы «б» подтверждает наличие областей оптимальности схем «а» и «б».

При разделении эквимолярной смеси Б – Т – К при найденных выше минимальных удельных паровых потоках в первых колоннах, значениях $R_2^a = R_2^b = 1.35$ при разделении эквимолярных бинарных смесей во вторых колоннах обеих схем и мольных теплотах парообразования $r_B = 30700$ кДж/кмоль, $r_T = 33400$ кДж/кмоль, $r_{BT} = 31000$ кДж/кмоль, получаем:

$$q_{\Sigma}^a = 0.333(2.01 + 1)30700 + 0.333(1.35 + 1)33400 = 56900 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}}$$

$$\text{или } q_{\Sigma}^a = 618 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

$$q_{\Sigma}^{\circ} = (0.333 + 0.333)(0.867 + 1)31000 + 0.333(1.35 + 1)30700 = 38500 + 24000 = 62500 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}}$$

$$\text{или } q_{\Sigma}^{\circ} = 679 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Схема «а» менее затратная ($618 < 679$).

При разделении смеси Б – Т – К исходного состава $x_1^B = 0.05$ мол. д., $x_1^T = 0.05$ мол. д. и $x_1^K = 0.90$ мол. д. суммарные минимальные удельные затраты теплоты по схеме «а» равны

$$q_{\Sigma}^a = 0.05(14.1 + 1)30700 + 0.05(10 + 1)33400 = 23200 + 18400 = 41600 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}}$$

$$\text{или } q_{\Sigma}^a = 400 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

и по схеме «б»

$$q_{\Sigma}^{\circ} = (0.05 + 0.05)(6.84 + 1)31000 + 0.05(1.35 + 1)30700 = 24300 + 3600 = 27900 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}}$$

$$\text{или } q_{\Sigma}^{\circ} = 286 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Схема «б» при таком составе исходной смеси существенно менее затратная.

Вышеприведенные теоретические положения и результаты предварительных расчетов подтверждены расчетами затрат теплоты и внутреннего энергосбережения (в обеих колоннах обеих схем) при разделении 1 кг/с трехкомпонентной смеси бензол–толуол–*о*-ксилол различного состава, выполненными с помощью модуля DSTWU программы Aspen Plus. Для расчета были выбраны исходные составы: эквимолярный (0.333 – мол. д. бензола, 0.333 – мол. д. толуола и 0.334 – мол. д. *о*-ксилола) и с малым содержанием бензола и толуола в смеси с *о*-ксилолом, а именно: 0.05, 0.05 и 0.90 мол. д., соответственно.

Результаты компьютерного расчета затрат теплоты и внутреннего энергосбережения в отдельных колоннах и системах из двух колонн представлены в табл. 2.

Из результатов, приведенных в табл. 2, следует, что при разделении эквимолярной исходной смеси с получением продуктовых потоков 98% мол. чистоты суммарные затраты теплоты для разделения, осуществляемого по схеме «а» (**605.6 кВт**) меньше, чем для разделения по схеме «б» (**770.7 кВт**). Объясняется это, как было отмечено ранее, большим внутренним энергосбережением в системе колонн схемы «а» (**0.820**), чем в колоннах по схеме «б» (**0.746**). Подчеркнем, что удельные (на 1 кг исходной смеси) суммарные затраты теплоты в кипятильниках двух колонн лишь в 1.5–2 раза превышают теплоту испарения

исходной смеси. А какие были бы затраты теплоты при одинаковом качестве разделения, но методами дистилляции? Ведь там отсутствует внутреннее энергосбережение, присущее только ректификации. Такое сравнение затрат приведено в [17].

Еще раз отметим, что внутреннее энергосбережение в колонне улучшается с увеличением флегмового числа согласно формуле (5). Это в полной мере подтверждают результаты расчета затрат теплоты и внутреннего энергосбережения при разделении исходной смеси с небольшим содержанием бензола и толуола в смеси с *о*-ксилолом: 0.05, 0.05 и 0.90 мол. д. *о*-ксилола (см. нижнюю половину табл. 2). Здесь флегмовые числа значительно больше (за исключением колонны 2 схемы «б»), чем при разделении эквимолярной смеси. Отсюда и затраты теплоты во всех кипятильниках существенно меньше (**за счет повышенного внутреннего энергосбережения в колоннах**) и, конечно, меньше суммарные затраты на выделение отдельных компонентов (в 1.5 раза в схеме «а» и в 3 раза – в схеме «б») даже при получении продуктов разделения более высокой чистоты (на уровне 0.998 мол. доли вместо 0.980 при разделении эквимолярной исходной смеси). Выделенные полужирным шрифтом в табл. 2 внутренние энергосбережения в первых колоннах схем «а» (**0.927**) и «б» (**0.934**) объясняют причину меньших затрат теплоты в схеме «б». И, конечно, для разделения небольшого потока смеси Б и Т во второй колонне схемы «б» необходимы малые затраты теплоты (всего **43.8 кВт**).

Таблица 2. Результаты компьютерного расчета удельных затрат теплоты при ректификации смеси бензол (Б) – толуол (Т) – *o*-ксилол (К)

Характеристики	Схема «а»						Схема «б»					
	Колонна 1			Колонна 2			Колонна 1			Колонна 2		
Исходная смесь: $x_1^Б = 0.333, x_1^Т = 0.333, x_1^К = 0.334$												
	Б	Т	К	Б	Т	К	Б	Т	К	Б	Т	К
Содержание целевого компонента	0.981	0.000	0.000	0.000	0.978	0.980	0.000	0.000	0.980	0.980	0.981	0.000
Флегмовое число, R	1.64			1.35			0.56			1.35		
Число тарелок	30			30			30			30		
Тарелка питания	13-ая			14-ая			13-ая			15-ая		
Энергосбережение, Δn	0.837			0.803			0.725			0.787		
Среднее Δn в двух колоннах	0.820						0.746					
Затраты теплоты, кВт	313.0			292.6			505.1			265.6		
Суммарные затраты, кВт	605.6						770.7					
Исходная смесь: $x_1^Б = 0.05, x_1^Т = 0.05, x_1^К = 0.90$												
Содержание целевого компонента	0.999				0.998	0.998			0.998	0.998	0.997	
Флегмовое число, R	5.86			13.95			5.0			1.8		
Число тарелок	30			30			30			28		
Тарелка питания	15-ая			15-ая			12-ая			14-ая		
Энергосбережение, Δn	0.927			0.966			0.934			0.822		
Среднее Δn в двух колоннах	0.952						0.915					
Затраты теплоты, кВт	121.3			246.3			208.5			43.8		
Суммарные затраты, кВт	367.6						252.3					

В заключение необходимо отметить, что анализ затрат теплоты в кипятильниках ректификационных колонн схем «а» и «б» подтверждает сделанный ранее в теоретическом анализе и выполненном приближенном расчете вывод о том, что при разделении

трехкомпонентных смесей с малым содержанием двух наиболее летучих компонентов энергетически менее затратной становится схема «б». Меньшие затраты теплоты всегда объясняются повышенным внутренним энергосбережением в колоннах.

Список литературы:

1. Halvorsen I.J., Skogestad S. Energy efficient distillation // J. Natural Gas Sci. and Eng. 2011. V. 3. № 4. P. 571–580. doi:10.1016/j.jngse.2011.06.002
2. Koehler J., Poellmann P., Blass E., A review on minimum energy calculations for ideal and nonideal distillations model // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 1003–1020.
3. Nakaiwa M., Ohmori T. Process intensification for energy savings through concept of «detuning» from ideal state // Translation from Synthesiology. 2009. V. 2. № 1. P. 51–59.
4. Nakaiwa M., Huang K., Endo A., Ohmori T., Akiya T., Takamatsu T. Internally heat-integrated distillation columns: a review // Chem. Eng. Res. Design. 2003. V. 81 (1). P. 162–177.
5. Kim Y.H. Design and control of energy-efficient distillation columns // Korea J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 2513–2521.
6. Sun L., Li J., Liu X., Li Q. Research on configurations of thermally integrated distillation column (TIDC) // China University of Petroleum. 2011. V. 1.

References:

1. Halvorsen I.J., Skogestad S. Energy efficient distillation // J. Natural Gas Sci. and Eng. 2011. V. 3. № 4. P. 571–580. doi:10.1016/j.jngse.2011.06.002
2. Koehler J., Poellmann P., Blass E., A review on minimum energy calculations for ideal and nonideal distillations model // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 1003–1020.
3. Nakaiwa M., Ohmori T. Process intensification for energy savings through concept of «detuning» from ideal state // Translation from Synthesiology. 2009. V. 2. № 1. P. 51–59.
4. Nakaiwa M., Huang K., Endo A., Ohmori T., Akiya T., Takamatsu T. Internally heat-integrated distillation columns: a review // Chem. Eng. Res. Design. 2003. V. 81 (1). P. 162–177.
5. Kim Y.H. Design and control of energy-efficient distillation columns // Korea J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 2513–2521.
6. Sun L., Li J., Liu X., Li Q. Research on configurations of thermally integrated distillation column (TIDC) // China University of Petroleum. 2011. V. 1.

№ 143. P. 335–339

7. Saxena N., Mali N., Satpute S. Study of thermally coupled distillation systems for energy-efficient distillation // Indian Academy of Sciences. 2017. V. 42. P. 119–128.

8. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 166 с.

9. Корабельников М.М. Синтез и анализ технологических схем ректификации многокомпонентных зеотропных смесей: дис. ... канд. техн. наук. М., МИТХТ, 1978. 110 с.

10. Бувев Д.Л., Тимошенко А.В. Оптимальные схемы разделения синтетических жирных кислот C_5 - C_{20} // Хим. пром. 2000. № 10. С. 24–27

11. Тимошенко А.В., Тимофеев В.С., Паткина О.Д. Оптимальные по энергозатратам схемы ректификации смесей бензола и алкилбензолов // Хим. пром. 1998. № 4. С. 41–44.

12. Захаров М.К., Швеиц А.А. Выбор оптимальной схемы ректификационной установки для разделения трехкомпонентных смесей // Хим. технология. 2016. Т. 17. № 6. С. 256–262.

13. Захаров М.К., Швеиц А.А., Бойчук А.А. Расчет минимального флегмового числа при ректификации некоторых реальных бинарных смесей // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 53–57.

14. Захаров М.К. Оценка трудности разделения жидких смесей методами ректификации // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 4. С.

15. Данилов Р.Ю., Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Режим минимальной флегмы в простых ректификационных колоннах // ТОХТ. 2007. Т. 41. № 4. С. 394–406.

16. Мавлеткулова П.О., Серафимов Л.А., Архипова Л.А. Сравнение режимов первого и второго заданного разделения при ректификации трехкомпонентных зеотропных смесей // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 54–58.

17. Захаров М.К., Мартынова М.М., Прусаченкова М.И. Сравнение затрат теплоты при разделении бинарных смесей методами дистилляции и ректификации // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 1. С. 43–48.

№ 143. P. 335–339

7. Saxena N., Mali N., Satpute S. Study of thermally coupled distillation systems for energy-efficient distillation // Indian Academy of Sciences. 2017. V. 42. P. 119–128.

8. L'vov S.V. Some issues of rectification of binary and multicomponent mixtures. Moscow: the USSR Academy of Sciences Publ., 1960. 166 p. (in Russ.).

9. Korabel'nikov M.M. Synthesis and analysis of technological schemes of rectification of multicomponent zeotropic mixtures: Diss. ... Ph.D. (Eng.). Moscow. MITHT, 1978. 110 p. (in Russ.)

10. Buev D.L. Timoshenko A.V. Optimal schemes of separation of synthetic fatty acids C_5 - C_{20} // Khim. Prom. (Chemical Industry). 2000. № 10. P. 24–27. (in Russ.).

11. Timoshenko A.V., Timofeev V.S., Patkina O.D. Optimum energy consumption schemes for the rectification of mixtures of benzene and alkylbenzenes // Khim. Prom. (Chemical Industry). 1998. № 4. P. 41–44. (in Russ.).

12. Zakharov M.K., Shvets A.A. Selection of the optimal scheme of the distillation plant for the separation of ternary mixtures // Khim. Tekhnologiya (Chemical Technology). 2016. V. 17. № 6. P. 256–262. (in Russ.).

13. Zakharov M.K., Shvets A.A., Boychuk A.A. Calculation of the minimum reflux ratio for actual binary mixtures. // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2015. V. 10. № 6. P. 53–57. (in Russ.).

14. Zakharov M.K. Estimation of the difficulty of separation of liquid mixtures by rectification methods // Khimich. Technologia (Chemical Technology) 2017. V. 18. № 4. P. 167–176. (in Russ.).

15. Danilov R.Yu., Petliuk F.B., Serafimov L.A. Minimum-reflux regime of simple distillation columns. // Teoret. Osnovy khimicheskoi tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 2007. V. 41. № 4. P. 394–406.

16. Mavletkulova P.O., Serafimov L.A., Arkhipova L.A. Comparison of the first and second specified separation regimes during rectification of three-component zeotropic mixtures // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2013. V. 8. № 6. P. 54–58 (in Russ.).

17. Zakharov M.K., Martynova M.M., Prusachenkova M.I. Comparison of heat costs for separation of binary mixtures by distillation and rectification methods // Khim. tekhnologiya (Chemical Technology). 2017. V. 18. № 1. P. 43–48 (in Russ.).

Об авторах:

Захаров Михаил Константинович, доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Писаренко Юрий Андрианович, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

ХЛОРИДЫ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ С 1-МЕТИЛДИАЗОЛИЛ-МЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

А.Г. Иванов¹, В.Д. Шелудяков¹, А.М. Абрамкин¹, Е.А. Новоковская², А.Д. Кирилин^{2,@}, П.А. Стороженко¹

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва 111123, Россия

²Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова), Москва 119571, Россия

@Автор для переписки, e-mail: kirilinada@rambler.ru

Реакцией кватернизации поли(хлорметил)органосилоксанов с 1-метилимидазолом синтезированы хлориды полиорганосилоксанов с 1-метилдiazолилметиленовыми группами. Определена степень завершенности данной реакции и продукты охарактеризованы данными элементного анализа, ЯМР-спектроскопии (¹H и ²⁹Si), ТГА и ДТА. Показана принципиальная возможность получения статистических полиорганосилоксанов с [1-(метил)-имидазолил]-метильным заместителем в обрамлении силоксановой макромолекулы реакцией кватернизации соответствующих хлорметилзамещенных кремнийорганических полимеров 1-метилимидазолом. Методом ТГА и ДТА обнаружено, что деструкция полученных ионных жидкостей наступает при нагревании на воздухе выше 265 °С. Установлена возможность фиксировать образование соли имидазолия по появлению химсдвига в области ~10 м.д. в ¹H-ЯМР-спектре.

Ключевые слова: ионные жидкости, соли имидазолия, диазолы, кремнийорганические соединения, полисилоксаны.

CHLORIDES OF POLYORGANOSILOXANES WITH 1-METHYLDIAZOLYL-METHYLENIC GROUPS. SYNTHESIS AND PROPERTIES

A.G. Ivanov¹, V.D. Sheludyakov¹, A.M. Abramkin¹, E.A. Novokovskaya², A.D. Kirilin^{2,@}, P.A. Storozhenko¹

¹State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow 111123, Russia

²Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: kirilinada@rambler.ru

Chlorides of polyorganosiloxanes with 1-methyldiazolylmethylene groups were synthesized using the reaction of quaternization of poly(chloromethyl)organosiloxanes with 1-methylimidazole. The degree of completeness of this reaction was determined, and the products were characterized by the data of elemental analysis, NMR spectroscopy (¹H and ²⁹Si), TGA and DTA. The possibility in principle of obtaining statistical polyorganosiloxanes with the [1-(methyl)imidazolyl]methyl substituent in the frame of the siloxane macromolecule by quaternization of the corresponding chloromethyl-substituted organosilicon polymers with 1-methylimidazole is shown. By the method of TGA and DTA, it was found that the destruction of the obtained ionic liquids occurs when heating them in air above 265 °C. The possibility of fixing the formation of an imidazolium salt by the appearance of a chemical shift in the region ~10 ppm in the ¹H-NMR spectrum has been established.

Keywords: ionic liquids, imidazolium salts, diazoles, organosilicon compounds, polysiloxanes.

Известно, что применение ионных жидкостей позволяет решать многие вопросы, связанные со снижением энергетических затрат и загрязнений окружающей среды [1–11]. В органическом синтезе ионные жидкости стабилизируют органические катионы, проявляют каталитическую активность и используются в качестве среды [12, 13]. Обладая низкой летучестью, ионные жидкости не наносят вреда окружающей среде и здоровью человека – именно поэтому они широко используются в «зеленой химии» [14].

В конце XX века были получены новые ионные жидкости: имидазолиевые, пиридиниевые, полиалкиламмониевые, гуанидиниевые, пиперидиниевые, пиперазиниевые и др. [2, 15, 16].

Сдерживающими факторами в крупномасштабном применении ионных жидкостей и, в частности, имидазолиевых солей, являются дороговизна, недостаточная гидролитическая стабильность и ограниченный выбор необходимых реагентов. В этой связи ведется активный поиск солей имидазолия, лишенных указанных недостатков.

В частности, проводится поиск путей модификации катиона в солях имидазолия за счет введения в диазолы объемных, разветвленных, функциональных, способных к полимеризации и т.п. заместителей. Представляется рациональным использовать технически легко реализуемую реакцию кватернизации диазолов с использованием мономерных, олигомерных и полимерных органических и кремнийсодержащих сореагентов с активной $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$ -группировкой. Что касается анионной части молекул «ионных жидкостей», то достигнутый уровень гидролитической стабильности, где их роль выглядит определяющей, достаточно высок за счет использования анионов типа BF_4^- , PF_6^- .

Целью данной работы является синтез статистических полисилоксанов, содержащих сочлененный с силоксановой цепью посредством связи Si–C фрагмент ионной жидкости – хлорид 1-метилимидазолия.

Экспериментальная часть

В работе были использованы: 1-метилимидазол фирмы Acros, ледяная уксусная кислота и толуол производства фирмы «Компонент-Реактив», марки «х.ч.».

ЯМР-спектры регистрировали на радиоспектрометре AM-360 фирмы Bruker с рабочей частотой 360.13 МГц в CDCl_3 .

ТГА и ДТА проводили на приборе Mettler Toledo TGA/SDTA 851.

Синтез полиорганосилоксанов VI–X

Полимер VI. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 23.4 г (0.11 моль) хлорметил-

триэтоксисилана, 60.2 г (0.33 моль) метил(фенил)диметоксисилана, 30 г (0.5 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.26 мл 36%-ной соляной кислоты и перемешивали при 90 °С в течение 3 ч до достижения полной конверсии исходных реагентов, которую определяли методом ГЖХ. От реакционной массы постепенно отгоняли летучие компоненты до 140 °С и получали 55.4 г (98.7%) полимера VI в виде смолы, окрашенной в светло-желтый цвет. Найдено, %: C, 51.82; H, 5.80; Si, 20.19; Cl, 6.37. Вычислено, %: C, 51.79; H, 5.14; Si, 22.02; Cl, 6.95.

Полимер IX синтезировали аналогично из 21.25 г (0.1 моль) хлорметилтриэтоксисилана, 13.8 г (0.133 моль) триметилметоксисилана, 22.7 г (0.167 моль) метилтриметоксисилана, 26.4 г (0.133 моль) фенилтриметоксисилана, 40.1 г (0.668 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.3 мл 36%-ной соляной кислоты. Получили 51.7 г (99.4%) полимера IX в виде желтой смолы. Найдено, %: C, 35.96; H, 5.17; Si, 29.92; Cl, 7.08. Вычислено, %: C, 35.72; H, 5.25; Si, 30.37; Cl, 7.19.

Полимер X синтезировали аналогично из 23.2 г (0.15 моль) хлорметил(метил)диметоксисилана, 27.4 г (0.15 моль) метил(фенил)диметоксисилана, 10.2 г (0.075 моль) метилтриметоксисилана, 24.8 г (0.125 моль) фенилтриметоксисилана, 36 г (0.6 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.31 мл 36%-ной соляной кислоты. Получали 60.6 г (99.1%) полимера X в виде светло-коричневой смолы. Найдено, %: C, 44.77; H, 5.22; Si, 23.16; Cl, 8.77. Вычислено, %: C, 45.12; H, 4.87; Si, 24.25; Cl, 9.18.

Полимер VII синтезировали из 30.9 г (0.2 моль) хлорметил(метил)диметоксисилана, 36.5 г (0.2 моль) метил(фенил)диметоксисилана, 6.9 г (0.05 моль) метилтриметоксисилана, 16.6 г (0.084 моль) фенилтриметоксисилана, 10.8 г (0.6 моль) дистиллированной воды. Получали 64.9 г (99.8%) полимера VII в виде смолы, окрашенной в светло-коричневый цвет. Найдено, %: C, 44.61; H, 5.19; Si, 23.32; Cl, 11.04. Вычислено, %: C, 44.74; H, 5.06; Si, 23.74; Cl, 11.24.

Полимер VIII синтезировали из 20.8 г (0.15 моль) хлорметил(диметил)метоксисилана, 13.6 г (0.113 моль) диметилдиметоксисилана, 27.4 г (0.15 моль) метил(фенил)диметоксисилана, 10.2 г (0.075 моль) метилтриметоксисилана, 29.7 г (0.15 моль) фенилтриметоксисилана, 11.3 г (0.628 моль) дистиллированной воды. Получали 67.3 г (98.8 %) полимера VIII в виде смолы, окрашенной в желтый цвет. Найдено, %: C, 45.85; H, 5.89; Si, 25.02; Cl, 7.42. Вычислено, %: C, 45.97; H, 5.79; Si, 25.39; Cl, 7.54.

Синтез хлоридов полиорганосилоксанов с 1-метилдиазолилметиленовыми группами

Полимер I. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром,

тром, загружали 8.5 г (0.1 моль) 1-метилимидазола, 54.5 г поли(хлорметил)органосилоксана **VI** и 34 г толуола. Реакционную массу при перемешивании нагревали до 70 °С и выдерживали при этой температуре 1 ч. Получали 94.8 г толуольного раствора продукта **I** красно-желтого цвета. После отгонки толуола и летучих компонентов на ротаторном испарителе при 180 °С и вакууме 1-2 мм рт. ст. в остатке получали 58.2 г (92.4%) продукта **I** в виде густой неперегоняющейся жидкости красного цвета.

Полимер II синтезировали аналогично из 16.5 г (0.2 моль) 1-метилимидазола, 64.3 г поли(хлорметил)органосилоксана **VII** в среде 43.5 г толуола. Получали 121.8 г толуольного раствора продукта **II** красно-желтого цвета. После отгонки толуола получали 75.5 г (93.5%) продукта **II** в виде густой неперегоняющейся жидкости красного цвета.

Полимер III синтезировали аналогично из 11.3 г (0.137 моль) 1-метилимидазола, 60.9 г поли(хлорметил)органосилоксана **VIII** в среде 39 г толуола. Получали 108.0 г толуольного раствора продукта **III** красно-желтого цвета. После отгонки толуола получали 68.4 г (94.7%) продукта **III** в виде масла красного цвета.

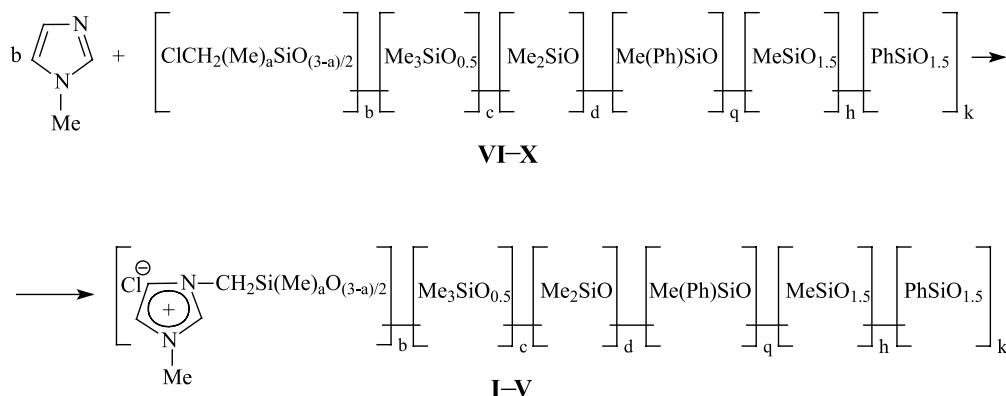
Продукт IV синтезировали аналогично из 7.3 г (0.089 моль) 1-метилимидазола, 45 г поли(хлорметил)органосилоксана **IX** в среде 28.2 г толуола. Получали 78.7 г толуольного раствора продукта **IV** красно-жел-

того цвета. После отгонки толуола получали 50.1 г (95.7%) продукта **IV** в виде густого масла красного цвета.

Продукт V синтезировали аналогично из 10.4 г (0.126 моль) 1-метилимидазола, 50.3 г поли(хлорметил)органосилоксана **X** в среде 33 г толуола. Получали 92.1 г толуольного раствора продукта **V** красно-желтого цвета. После отгонки толуола получали 56.7 г (93.4%) продукта **V** красного цвета.

Результаты и их обсуждение

Поли(хлорметил)органосилоксаны для последующей кватернизации получали управляемой ацидогидролитической сополиконденсацией [18–21] смеси хлорметилтриэтоксисилана и метил(фенил)диметоксисилана – полимер **VI**; смеси хлорметилтриэтоксисилана, триметилметоксисилана, метилтриметоксисилана, фенилтриметоксисилана – полимер **IX**; смеси хлорметил(метил)диметоксисилана, метил(фенил)диметоксисилана, метилтриметоксисилана, фенилтриметоксисилана – полимер **X** и гидролитической сополиконденсацией смеси хлорметил(метил)диметоксисилана, метил(фенил)диметоксисилана, метилтриметоксисилана, фенилтриметоксисилана – полимер **VII**; смеси хлорметил(диметил)метоксисилана и диметилдиметоксисилана, метил(фенил)диметоксисилана, метилтриметоксисилана, фенилтриметоксисилана – полимер **VIII** (схема).



где

$a=0$; $b=8$; $q=24$; $c=d=h=k=0$ (**I**, **VI**);

$a=1$; $b=12$; $c=d=0$; $q=12$; $h=3$; $k=5$ (**II**, **VII**);

$a=2$; $b=4$; $c=0$; $d=3$; $q=4$; $h=2$; $k=4$ (**III**, **VIII**);

$a=0$; $b=3$; $c=4$; $d=q=0$; $h=5$; $k=4$ (**IV**, **IX**);

$a=1$; $b=6$; $c=d=0$; $q=6$; $h=3$; $k=5$ (**V**, **X**).

Реакция кватернизации поли(хлорметил)органосилоксанов.

При полной завершенности процессов сополиконденсации, то есть при участии всех функциональных групп мономеров в процессе гидролиза–конденсации, следовало ожидать образование полидисперсной смеси поли(хлорметил)органосилоксанов – полимеров **VI–X** со степенью конденсации (α),

равной 100%. Однако исследование полимеров **VI**, **VII**, **VIII** методом ^{29}Si -ЯМР-спектроскопии (табл. 1) показало наличие в них фрагментов, содержащих HO-, MeO- и EtO-группы: $\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{EtO})_2\text{CH}_2\text{Cl}$ [$\text{M}^{(\text{EtO})2\text{CH}_2\text{Cl}}$], $\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{EtO})(\text{HO})\text{CH}_2\text{Cl}$ [$\text{M}^{(\text{EtO})(\text{HO})\text{CH}_2\text{Cl}}$], $\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{HO})_2\text{CH}_2\text{Cl}$ [$\text{M}^{(\text{HO})2\text{CH}_2\text{Cl}}$], $\text{OSi}(\text{EtO})\text{CH}_2\text{Cl}$

$[D^{(EtO)CH_2Cl}]$, $OSi(HO)CH_2Cl$ $[D^{(HO)CH_2Cl}]$, $O_{0.5}(MeO)Si(Me)Ph$ $[M^{Me(Ph)MeO}]$ и $O_{0.5}(HO)Si(Me)Ph$ $[M^{Me(Ph)HO}]$ в полимере **VI**, $O_{0.5}(MeO)Si(Me)CH_2Cl$ $[M^{Me(MeO)CH_2Cl}]$, $O_{0.5}(HO)Si(Me)CH_2Cl$ $[M^{Me(HO)CH_2Cl}]$, $[M^{Me(Ph)MeO}]$, $[M^{Me(Ph)HO}]$, $O(Me)SiOMe$ $[D^{Me(MeO)}]$, $O(Me)SiOH$ $[D^{Me(HO)}]$, $O(Ph)SiOMe$ $[D^{Ph(MeO)}]$ и $O(Ph)SiOH$ $[D^{Ph(HO)}]$ – в полимере **VII**, $[M^{Me(Ph)MeO}]$, $[M^{Me(Ph)HO}]$, $[D^{Me(MeO)}]$, $[D^{Me(HO)}]$, $[D^{Ph(MeO)}]$ и $[D^{Ph(HO)}]$ – в полимере **VIII**, что указывает на неполную завершенность реакции сополиконденсации.

В ^{29}Si -ЯМР-спектрах также обнаружено наложение химических сдвигов для следующих пар структурных фрагментов: $*M^{Me(MeO)CH_2Cl}$ и $*M^{Me(Ph)MeO}$; $**D^{Me(CH_2Cl)}$ и $**D^{Me(Ph)}$. Поскольку структурные фрагменты в указанных парах проявляют одинаковую функциональность, то возможно использование общих значений интегральных интенсивностей пар для расчета степени конденсации полимеров (табл. 1, 2).

Таблица 1. Химические сдвиги в ^{29}Si -ЯМР-спектрах полихлорметилорганосилоксанов **VI–VIII**

Фрагмент	Полимер VI	Полимер VII	Полимер VIII
	$\delta \text{ } ^{29}Si, \text{ м.д.}$		
$M^{Me_2(CH_2Cl)}$			1.5÷6
$M^{Me(MeO)CH_2Cl}$ $M^{Me(HO)CH_2Cl}$		-26÷-20*	
$M^{(EtO)2CH_2Cl}$ $M^{(EtO)(HO)CH_2Cl}$ $M^{(HO)2CH_2Cl}$	-73÷-66.5		
$M^{Me(Ph)MeO}$ $M^{Me(Ph)HO}$	-25.5÷-22	-26÷-20*	-24.5÷-23
D^{Me_2}			-21.5÷-15
$D^{Me(CH_2Cl)}$		-34÷-27**	
$D^{Me(Ph)}$	-34.5÷-29	-34÷-27**	-34.5÷-30
$D^{Me(MeO)}$ $D^{Me(HO)}$		-57÷-55	-58÷-55
$D^{(EtO)CH_2Cl}$ $D^{(HO)CH_2Cl}$	-76÷-73.5		
$D^{Ph(MeO)}$ $D^{Ph(HO)}$		-72÷-67.5	-74÷-68
T^{Me}		-67÷-60	-68÷-61.5
T^{Ph}		-81÷-75.5	-82÷-75.5
T^{CH_2Cl}	-80.5÷-76		

* Наложение хим. сдвигов для пар фрагментов M.

** Наложение хим. сдвигов для пар фрагментов D.

Вычисленные по данным интегральных интенсивностей структурных фрагментов ^{29}Si -ЯМР-спектров

степени конденсации (α , %) полимеров **VI**, **VII** и **VIII**, взятых на кватернизацию, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Степень конденсации полихлорметилорганосилоксанов **VI–VIII**, вычисленная по их фрагментным составам

Полимер	Фрагментный состав полимеров, вычисленный по значениям их интегральных интенсивностей в ^{29}Si -ЯМР-спектрах	Степень конденсации, α , %
VI	$[M^{Me(Ph)MeO}M^{Me(Ph)HO}]_{0.059} [M^{(EtO)2CH_2Cl}M^{(EtO)(HO)CH_2Cl}M^{(HO)2CH_2Cl}]_{0.062} D^{Me(Ph)}_{0.694} [D^{(EtO)CH_2Cl}D^{(HO)CH_2Cl}]_{0.04} T^{CH_2Cl}_{0.145}$	90.09
VII	$[M^{Me(MeO)CH_2Cl}M^{Me(HO)CH_2Cl}M^{Me(Ph)MeO}M^{Me(Ph)HO}]_{0.037} [D^{Me(CH_2Cl)}D^{Me(Ph)}]_{0.706} [D^{Me(MeO)}D^{Me(HO)}]_{0.013} [D^{Ph(MeO)}D^{Ph(HO)}]_{0.036}$ $T^{Me}_{0.081} T^{Ph}_{0.127}$	96.18
VIII	$M^{Me_2(CH_2Cl)}_{0.22} [M^{Me(Ph)MeO}M^{Me(Ph)HO}]_{0.01} D^{Me}_{20.18} D^{Me(Ph)}_{0.22} [D^{Me(MeO)}D^{Me(HO)}]_{0.01} [D^{Ph(MeO)}D^{Ph(HO)}]_{0.04} T^{Me}_{0.1} T^{Ph}_{0.21}$	97.17

Получение полиорганосилоксанов с 1-метилдиазолилметиленовыми группами при атомах кремния осуществляли действием 1-метилимидазола на поли(хлорметил)органосилоксаны VI–X. Было установлено, что реакция кватернизации поли(хлорметил)органосилоксанов с 1-метилимидазолом протекает при ~ 70 °С в среде толуола и приводит к образованию хлоридов 1-метил-3-[(полиорганосилокси)силилметил]имидазолия I–V (схема), хорошо растворимых в бензоле, толуоле, диоксане, эфире, ацетоне и не растворимых в воде.

По существующей классификации [17] эти соединения относятся к классу так называемых «ионных жидкостей» диазолиевого ряда (соли имидазола или пиразола). Они не летучи, существуют в виде густых, некристаллизующихся смол, которые при минусовых температурах переходят в стеклообразное состояние. Их отличает хорошая растворимость как в полярных, так и в неполярных растворителях.

Факт образования хлоридов 1-метил-3-[(полиорганосилокси)силилметил]имидазолия подтвер-

ждают наличие характеристического сигнала в их ^1H -ЯМР-спектрах в области от 10 до 11 м.д.: 10.54 (I), 10.40 (III), 10.30 (IV), 10.42 (V) и отсутствие соответствующего сигнала протона $^2(\text{C})\text{-H}$ исходного имидазола в области ~ 7.5 м.д.

Степень завершенности реакции кватернизации, рассчитанная по содержанию азота в полимерах I–V, и их элементный состав приведены в табл. 3.

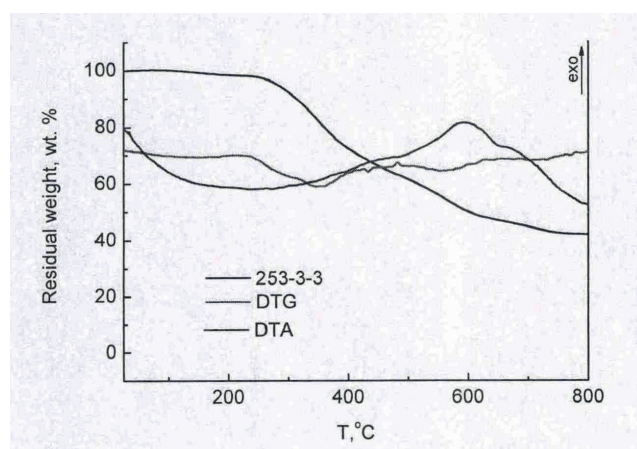
Оказалось, что наибольшая степень завершенности реакции кватернизации составляет 93.5% (полимер V), а наименьшая – 30.3% (полимер III).

Следует отметить, что легче поддаются кватернизации те поли(хлорметил)органосилоксаны (VII и X), в которых ClCH_2 -группировка входит в состав диорганосилоксанового звена – $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{O}$ (см. схему).

Методом ТГА и ДТА была исследована термическая устойчивость продуктов кватернизации I–V на воздухе. Данные ТГА и ДТА приведены на рис. 1–6. Видно, что активное термическое разложение полимеров I–V начинается только при температуре 265 °С.

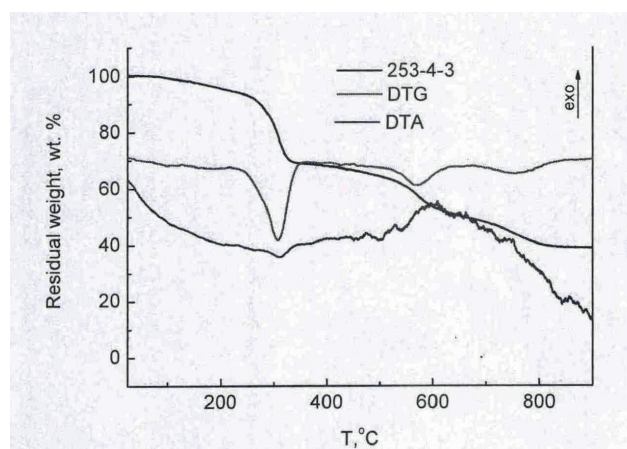
Таблица 3. Данные элементного анализа продуктов I–V реакции кватернизации и ее степень завершенности

Полимер	Найдено/вычислено, %					Степень завершенности, %
	C	H	Si	N	Cl	
I	52.95	5.82	20.36	1.74	4.57	48.3
	52.75	5.41	18.93	4.73	6.00	
II	47.22	5.97	19.64	4.28	6.73	80.6
	47.50	5.72	18.76	7.04	8.92	
III	46.29	6.08	24.62	1.26	5.32	30.3
	47.87	5.98	21.58	5.08	6.44	
IV	39.96	6.09	28.23	2.19	4.73	58.7
	40.30	5.10	26.87	5.04	6.39	
V	46.78	6.07	20.69	3.32	4.50	93.5
	47.59	5.07	20.01	6.00	7.61	



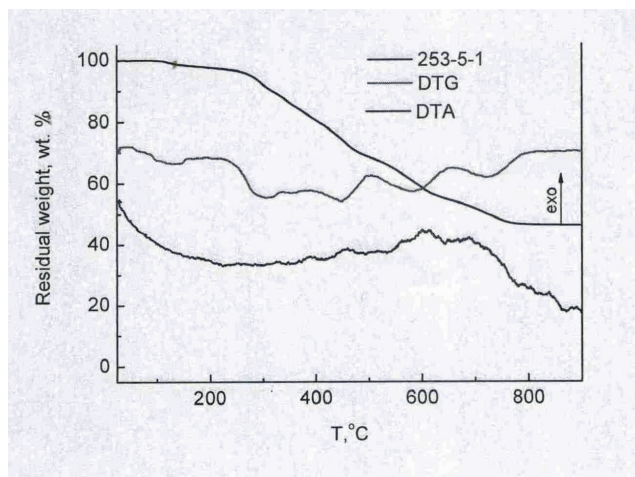
253-3-3 – I

Рис. 1. Результаты ТГА и ДТА для полимера I.



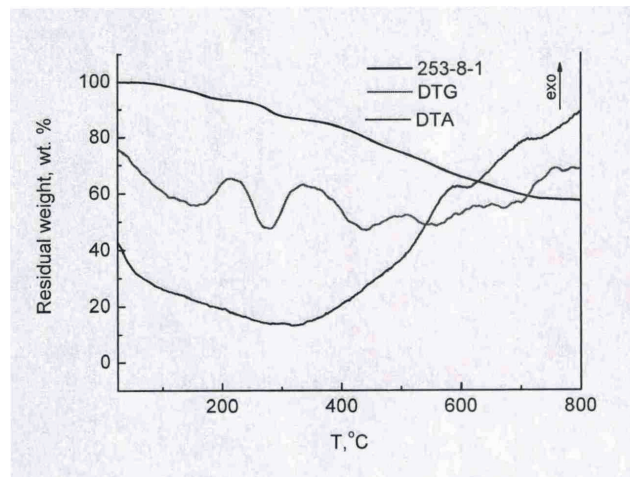
253-4-3 – II

Рис. 2. Результаты ТГА и ДТА для полимера II.



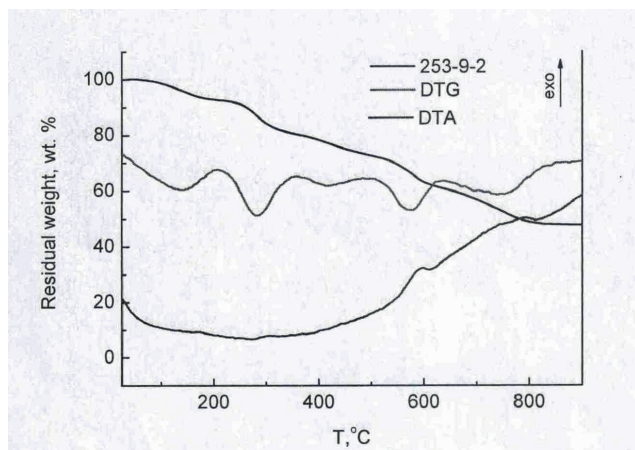
253-5-1 – III

Рис. 3. Результаты ТГА и ДТА для полимера III.



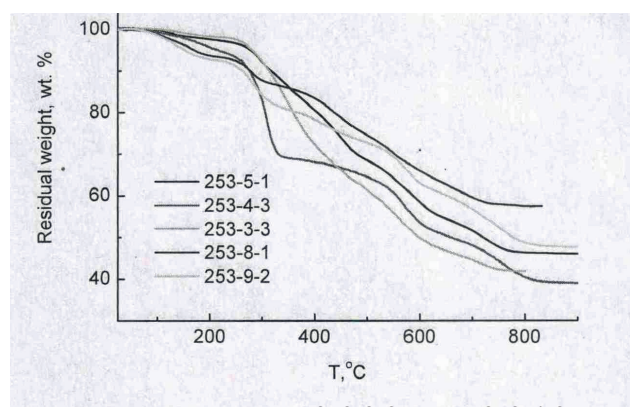
253-8-1 – IV

Рис. 4. Результаты ТГА и ДТА для полимера IV.



253-9-2 – V

Рис. 5. Результаты ТГА и ДТА для полимера V.



253-3-3 – I 253-4-3 – II
253-5-1 – III 253-8-1 – IV
253-9-2 – V

Рис. 6. Результаты ТГА и ДТА для полимеров I–V.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения статистических полиорганосилоксанов с [1-(метил)имидазолил]метильным заместителем в обрамлении силоксановой макромолекулы реакцией кватернизации соответствующих хлорметилзамещенных кремнийорганических полимеров 1-метилимидазолом.

Список литературы:

- Игнат'ев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. Новые перспективные ионные жидкости // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 36–39.
- Кузов Л.М. Ионные жидкости – прорыв в новое измерение // Химия и жизнь. 2007. № 11. С. 36–41.
- Черникова Е.А., Глухов Л.М., Красовский

References:

- Ignat'ev N.V., Vel'ts-Birman Y., Vil'ner H. New promising ionic liquids // Ros. khim. zhurn. (Zhurn. Ros. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva) (Chem. Jour. (Journal of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society)). 2004. V. XLVIII. № 6. P. 36–39. (in Russ.).
- Kystov L.M. Ionic liquids – a breakthrough in a new dimension // Khimiya i zhizn' (Chemistry and Life). 2007. № 11. P. 36–41. (in Russ.).

- В.Г., Кустов Л.М., Воробьева М.Г., Коротеев А.А. Ионные жидкости как теплоносители: сравнение с известными системами, возможные области применения, преимущества и недостатки // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 5. С. 875–890.
4. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic Ionic liquids: Evolving structure – property relationships and expanding application // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. № 20. P. 11379–11448.
5. Handy S.T. Applications of Ionic Liquids in Science and Technology. Rijeka: InTech Publ., 2011. 516 p.
6. Kokorin A. Ionic Liquids: Applications and Perspectives. InTech Publ., 2011. 674 p.
7. Kokorin A. Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches. Rijeka: InTech Publ., 2011. 738 p.
8. De Maria P.D. Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis. Solvents and Beyond. New Jersey: Wiley Publ., 2012. 435 p.
9. Ohno H. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. (Sec. Ed.). New Jersey: Wiley Publ., 2011. 485 p.
10. Endres F., MacFarlane D., Abbott A. Electrodeposition from Ionic Liquids. Weinheim: Wiley Publ., 2008. 387 p.
11. Plechkova N.V., Seddon K.R. Ionic liquids UnCoiled. Critical Expert Overviews. New Jersey: Wiley Publ., 2013. 413 p.
12. Adams C.J., Earle M.J., Roberts S.G., Seddon K.R. Friedel–Crafts reactions in room temperature ionic liquids // *Chem. Commun.* 1998. № 9. P. 2097–2098.
13. Earle M.J., McCormac P.B., Seddon K.R. Regioselective alkylation in ionic liquids // *Chem. Commun.* 1998. № 20. P. 2245–2248.
14. Кустов Л.М., Белецкая И.П. «Green Chemistry» – новое мышление // *Рос. хим. журн.* (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 3–12.
15. Zhang S., Lu X., Zhou Q., Li X., Zhang X., Li S. Ionic Liquids. Physicochemical Properties. Amsterdam: Elsevier Publ., 2009. 478 p.
16. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: Изд-во МГУ, 2005. 272 с.
17. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis (Second Edition). Weinheim: Wiley Publ., 2008. 721 p.
18. Иванов А.Г., Копылов В.М., Иванова В.Л., Ковязин В.А., Сокольская И.Б., Хазанов И.И. Получение органоалкоксилосанов частичным ацидолизом органоалкоксиланов // *Журн. общей химии*. 2012. Т. 82. Вып. 1. С. 69–75.
19. Иванов А.Г., Копылов В.М., Киреев В.В., Борисов Р.С., Федотова Т.И., Биличенко Ю.В. Исследование состава продуктов частичного ацидолиза $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ методом MALDI-масс-спектрометрии // *Высокомолек. соед. Серия Б*. 2014. Т. 56.
3. Chernikova E.A., Glukhov L.M., Krasovskij V.G., Kustov L.M., Vorob'eva M.G., Koroteev A.A. Ionic liquids as heat carriers: comparison with known systems, possible applications, advantages and disadvantages // *Uspekhi himii* (Success of Chemistry). 2015. V. 84. № 5. P. 875–890. (in Russ.).
4. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic Ionic liquids: Evolving structure – property relationships and expanding application // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. № 20. P. 11379–11448.
5. Handy S.T. Applications of Ionic Liquids in Science and Technology. Rijeka: InTech Publ., 2011. 516 p.
6. Kokorin A. Ionic Liquids: Applications and Perspectives. InTech Publ., 2011. 674 p.
7. Kokorin A. Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches. Rijeka: InTech Publ., 2011. 738 p.
8. De Maria P.D. Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis. Solvents and Beyond. New Jersey: Wiley Publ., 2012. 435 p.
9. Ohno H. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. (Sec. Ed.). New Jersey: Wiley Publ., 2011. 485 p.
10. Endres F., MacFarlane D., Abbott A. Electrodeposition from Ionic Liquids. Weinheim: Wiley Publ., 2008. 387 p.
11. Plechkova N.V., Seddon K.R. Ionic liquids UnCoiled. Critical Expert Overviews. New Jersey: Wiley Publ., 2013. 413 p.
12. Adams C.J., Earle M.J., Roberts S.G., Seddon K.R. Friedel–Crafts reactions in room temperature ionic liquids // *Chem. Commun.* 1998. № 9. P. 2097–2098.
13. Earle M.J., McCormac P.B., Seddon K.R. Regioselective alkylation in ionic liquids // *Chem. Commun.* 1998. № 20. P. 2245–2248.
14. Kustov L.M., Beleckaya I.P. «Green Chemistry» - new thinking // *Ros. Khim. zhurn.* (Zhurn. Ros. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva) (Chem. Jour. (Journal of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society)). 2004. V. XLVIII. № 6. P. 3–12. (in Russ.).
15. Zhang S., Lu X., Zhou Q., Li X., Zhang X., Li S. Ionic Liquids. Physicochemical Properties. Amsterdam: Elsevier Publ., 2009. 478 p.
16. Aslanov L.A., Zaharov M.A., Abramychева N.L. Ionic liquids in a series of solvents // Moscow: Izd. MGU (Publishing house MGU). 2005. 272 p. (in Russ.).
17. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis (Second Edition). Weinheim: Wiley Publ., 2008. 721 p.
18. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Ivanova V.L., Kovyazin V.A., Sokol'skaya I.B., Khazanov I.I. The preparation of organoalkoxysiloxanes by partial acidolysis of organoalkoxysilanes // *Zhurnal obshchey khimii* (Russian Journal of General Chemistry). 2012. V. 82. Iss. 1. P. 69–75. (in Russ.).
19. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Borisov R.S., Fedotova T.I., Bilichenko Yu.V. Study

№ 1. С. 54–59.

20. Иванов А.Г., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Иванова В.Л., Федотова Т.И., Кожевников Б.Е. Способ получения поли(органо)(алкокси)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью поликонденсации: пат. 2524342 Рос. Федерация. № 2013113140/04; заявл. 26.03.2013; опублик. 27.07.2014, Бюл. № 21. 10 с.

21. Иванов А.Г., Копылов В.М., Киреев В.В., Борисов Р.С., Герасимов К.Л., Биличенко Ю.В. Состав и строение олигосилоксанов, образующихся при частичном ацидолизе $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ // Высокомолек. соедин. Серия Б. 2015. Т. 57. № 1. С. 1–7.

of the composition of products of partial acidolysis of $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ by MALDI-mass spectrometry // *Vysokomolekulyarnye soedineniya (Polymer Science). Series B.* 2014. V. 56. № 1. P. 54–59. (in Russ.)

20. Ivanov A.G., Storozhenko P.A., Polivanov A.N., Ivanova V.L., Fedotova T.I., Kozhevnikov B.E. Method for the preparation of poly (organo) (alkoxy) (hydroxy) siloxanes with a predetermined degree of polycondensation: pat. 2524342 Russian Federation (RF). № 2013113140/04; appl. 26.03.2013; filled. 27.07.2014, Bull. № 21. 10 p. (in Russ.).

21. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Borisov R.S., Gerasimov K.L., Bilichenko Yu.V. The composition and structure of oligosiloxanes formed by partial acidolysis of $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ // *Vysokomolekulyarnye soedineniya (Polymer Science). Series B.* 2015. V. 57. № 1. P. 1–7. (in Russ.).

Об авторах:

Иванов Анатолий Григорьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38).

Шелудяков Виктор Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, начальник сектора АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38).

Абрамкин Александр Михайлович, кандидат химических наук, младший научный сотрудник АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38).

Новоковская Екатерина Александровна, студентка кафедры химии и технологии элементоорганических соединений Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Кирилин Алексей Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Стороженко Павел Аркадьевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, временный генеральный директор АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38).

МЕТОД ПРЕПАРАТИВНОГО СИНТЕЗА 8-ОКСО-2'-ДЕЗОКСИГУАНОЗИНА ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Н.В. Мармий[@], Д.С. Есипов

Биологический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва 117449, Россия

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

Предложен препаративный метод синтеза 8-оксо-2'-дезоксигуанозина (8-охо-dG), дающий высокий, до 80%, выход и подходящий для лабораторного применения. Актуальность разработки этого метода связана с возникшей необходимостью получения больших количеств 8-охо-dG для исследования биологической и фармацевтической активности. Свидетельства о наличии таковой были получены в последние десятилетия, когда были открыты механизмы сопряжения репарации ДНК с внутриклеточной сигнализацией через 8-охо-dG и обнаружено его противовоспалительное и протекторное действие. Предложенный нами метод основывается на схеме, используемой для получения 8-охо-dG-содержащих олигонуклеотидов, но имеет ряд важных модификаций. Использование N,N-диметилформамида в качестве растворителя позволяет увеличить выход реакции нуклеофильного замещения и обойтись без применения дорогостоящего и осложняющего дальнейшую очистку ацетата серебра. Контроль кинетики реакции позволяет добиться максимальных выхода и чистоты продукта. Щелочной гидролиз, в отличие от аммонолиза, обеспечивает полное и быстрое удаление ацильных групп, а обращенно-фазовая хроматография на силанизированном силикагеле является эффективным и недорогим методом очистки. Такая схема очистки сводит к минимуму загрязнение продукта остаточными органическими растворителями, что немаловажно для биологических экспериментов. С экономической точки зрения, она выгодна из-за отсутствия дорогостоящих растворителей и возможности многократного использования носителя. Метод позволяет получать чистый 8-охо-dG в препаративных количествах и превышает по итоговому выходу как свой прототип, так и иные существующие методики. Описаны некоторые промежуточные соединения и значимые методические особенности проведения реакции.

Ключевые слова: 8-оксо-2'-дезоксигуанозин, 8-охо-dG, синтез, модифицированные нуклеозиды.

METHOD OF PREPARATIVE SYNTHESIS OF 8-OXO-2'-DEOXYGUANOSINE FOR LABORATORY USING

N.V. Marmiy[@], D.S. Esipov

Faculty of Biology, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 117449, Russia

[@]Corresponding author e-mail: marmiynv@gmail.com

A preparative method for the synthesis of 8-oxo-2'-deoxyguanosine (8-охо-dG) giving a high yield up to 80% and suitable for laboratory use is suggested. The urgency of the development of this method is associated with the need to obtain large quantities of 8-охо-dG for the study of biological and pharmaceutical activity. Evidence of this need was obtained in the last decades, when the mechanisms of the interface of DNA repair with intracellular signaling through 8-охо-dG were discovered and its anti-inflammatory and protective effects were revealed. The suggested method is based on the scheme used to prepare 8-охо-dG-containing oligonucleotides, but has a number of important modifications. The use of N,N-dimethylformamide as a solvent makes it possible to increase the yield of the nucleophilic substitution reaction and avoid expensive and

complicated further purification of silver acetate. Control of the reaction kinetics allows achieving the maximum yield and purity of the product. Alkaline hydrolysis, in contrast to ammonolysis, provides complete and rapid removal of acyl groups, and reversed-phase chromatography on silanized silica gel is an effective and inexpensive method of purification. Such a purification scheme minimizes contamination of the product with residual organic solvents, which is important for biological experiments. From the economic point of view, it is advantageous because of the absence of expensive solvents and the possibility of reusing the carrier. The method makes it possible to obtain pure 8-oxo-dG in preparative amounts and exceeds both its prototype and other existing techniques in the final output. Some intermediate compounds and significant methodological features of the reaction are described.

Keywords: 8-oxo-2'-deoxyguanosine, 8-oxo-dG, synthesis, modified nucleosides.

Введение

8-Оксо-2'-дезоксигуанозин (8-оксо-dG) – окисленное производное гуанозина, которое в течение длительного времени используется в качестве биомаркера окислительного стресса [1]. Его содержание в клеточной ДНК и биологических жидкостях возрастает на фоне воспалительных, аллергических, онкологических, нейродегенеративных и некоторых других заболеваний [2].

Измерение содержания 8-оксо-dG в биоматериале пациентов в таких случаях полезно для оценки прогрессирования заболевания и эффективности лечения. В ряде стран подобный анализ уже внедрен в клиническую практику. Это вызвало необходимость синтеза высокочистого 8-оксо-dG в качестве стандарта для хроматографии и иммунохимических методов. Однако калибровка высокоточного аналитического оборудования требует очень малых количеств 8-оксо-dG, для получения которых пригодны методы синтеза даже с невысоким выходом. Например, в некоторых работах [3, 4] 8-оксо-dG в качестве аналитического стандарта получают путем окисления dG в реакции Фентона, дающего выход около 5%.

В последнее десятилетие появились исследования, сообщающие о вероятной значимой биологической роли 8-оксо-dG [5] и открывающие перспективы применения его в качестве лекарственного препарата. В частности, были показаны выраженные противовоспалительный [6] и иммунорегулирующий [7] эффекты этого соединения, а также выдвинута гипотеза о его важной роли в регуляции репарации ДНК и ее сопряжении с внутриклеточной сигнализацией [8].

В своих биологических экспериментах по изучению влияния этого соединения на культуры клеток [9] мы столкнулись с необходимостью быстрого получения 8-оксо-dG в препаративных (граммовых) количествах. Так, эффективные дозировки для мышей составляют примерно 30 мг/кг массы тела, а в экспериментах с клеточными культурами используется 1 мкМ раствор. В ближайшей перспективе, так как 8-оксо-dG обладает выраженными биологическими эффектами, может потребоваться и масштабный его

синтез для испытаний в качестве потенциального лекарственного препарата.

Существующие методы синтеза 8-оксо-dG оказались для этого неудобны. Самый первый из предложенных для данного соединения метод получения [10, 11] основан на превращении 8-Br-dG в 8-бензилокси-dG с последующим гидрированием на палладиевом катализаторе. Этот метод не дает высокого выхода, кроме того, используются металлический натрий и газообразный водород, применение и хранение которых сопряжено с высокими производственными рисками. Методы, основанные на окислении производных гуанозина [3, 4] в водных средах, дают крайне низкие выходы из-за быстрой дальнейшей деградации 8-оксо-dG. Это соединение имеет еще более низкий потенциал окисления, нежели dG (0.7 В против 1.3), поэтому нередко оказывается нестабильным в реакционной смеси. При этом гидантоины, продукты дальнейшего окисления с раскрытием цикла, плохо поддаются детекции электрохимическими и спектрофотометрическими методами. Это осложняет контроль степени протекания подобных реакций и чистоты полученного продукта. В целом, реакцию Фентона [3, 4] и используемую для получения 8-оксо-dA реакцию с меркаптоэтанолом [12] сложно назвать перспективными путями препаративного синтеза 8-оксо-dG.

Представляющим интерес нам показался метод ацилирования, который ранее предлагался для получения 8-оксо-dG-содержащих олигонуклеотидов [13]. Он основан на ацилировании 8-Br-dG смесью уксусного ангидрида и ацетата натрия в безводном пиридине, при кипячении, в присутствии *N*-метилимидазола и ацетата серебра. Следующей стадией является аммонолиз ацильных групп. Авторы применяли методику для получения *N*-ацилированного 8-оксо-dG с последующим включением его в олигонуклеотиды. Цели получить препаративные количества соединения перед ними не стояло. При попытках реализовать метод в граммовых масштабах мы столкнулись со сложностью выделения и очистки продуктов на всех стадиях, а также с низкими суммарными выходами.

Кроме того, использование ацетата серебра в препаративных масштабах сильно удорожает синтез.

Целью нашей работы было создание лабораторного метода препаративного и полупрепаративного синтеза 8-охо-dG, который давал бы максимальные выход и чистоту продукта при минимальных рисках и затратах.

Результаты и их обсуждение

Для получения 8-охо-dG мы использовали реакцию ацилирования 8-бromo-2'-дезоксигуанозина смесью ацетата натрия и уксусного ангидрида (см. рис. 1). Авторы предшествующей методики [13] рекомендуют внесение в реакционную смесь эквива-

лента ионов одновалентного серебра для повышения выхода. Связывая и выводя из реакции бромид, последние должны сдвинуть константу равновесия в сторону продуктов реакции. Однако в препаративных масштабах использование солей серебра не окупается как из-за его дороговизны, так и из-за проблем с дальнейшей очисткой и детекцией продукта. Серебро импрегнирует носители на хроматографических колонках и затрудняет качественное разделение продуктов. В еще одной похожей методике [14] авторы предлагают сдвигать равновесие с помощью добавления уксусной кислоты спустя 3 ч после начала реакции. Однако это приводит к образованию значительных количеств побочных продуктов и низкому (12%) выходу целевого соединения.

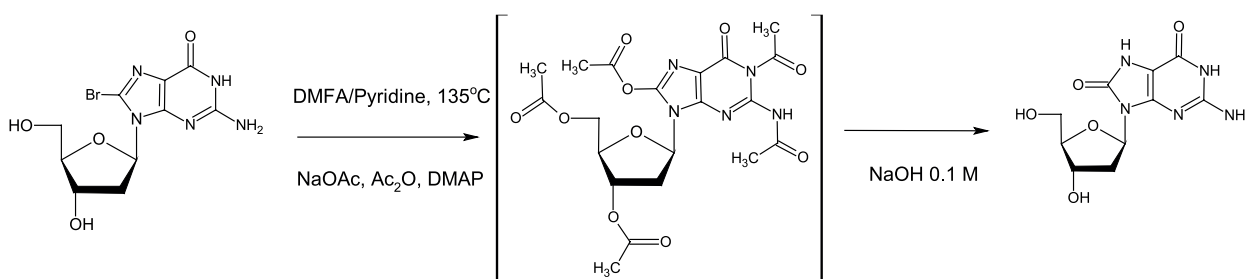


Рис. 1. Схема получения 8-оксо-2'-дезоксигуанозина.

Отказавшись от использования серебра и уксусной кислоты, мы пошли по пути увеличения выхода продукта за счет повышения температуры реакционной смеси.

Для этого взамен пиридина в качестве растворителя был взят *N,N*-диметилформамид. Он имеет более высокую температуру кипения (153 °C по сравнению со 114 °C для пиридина) и, являясь полярным апротонным растворителем, сам по себе обеспечивает более высокие скорости нуклеофильного замещения галогена. Однако у пиридина есть одно важное преимущество – он проявляет выраженную основность и способен связывать уксусную кислоту, которая образуется при разложении ангидрида. Присутствие в реакционной смеси кислоты легко приводит к отщеплению остатка углевода от ацилированного дезоксигуанозина, в результате чего продуктом реакции становится окисленное основание, а не нуклеозид. Экспериментально мы выяснили, что для протекания реакции требуются и ацетангидрид, и ацетат натрия, в отсутствие любого из этих компонентов целевого продукта не образуется. Поэтому, небольшое количество пиридина (2 экв. по отношению к ангидриду) мы добавляли в реакционную смесь. Были протестированы и варианты смесей пиридин – ДМФА в пропорциях 1:1 или 1:2. Реакция в них шла медленнее, чем в ДМФА с минимальным присутствием пиридина.

Оптимальным температурным диапазоном по результатам экспериментов оказался интервал 125–

135 °C. При более высоких температурах возрастало количество побочных продуктов, при более низких – снижались скорость реакции и выход.

Полноту протекания реакции оценивали с помощью тонкослойной хроматографии и обращенно-фазовой ВЭЖХ со спектрофотометрической детекцией. По данным ТСХ ацилированный по восьмому положению продукт имеет большее значение R_f , нежели bromированный, по данным ОФ-ВЭЖХ – меньшее время удерживания (см. табл. 1, рис. 2). Следует отметить, что данные ВЭЖХ показывают несколько пиков как ацилированного 8-Br-dG (полупродукты 1–5 из табл. 1), так и предшественника 8-охо-dG (полупродукты 6–7 из табл. 1). Каждая группа полупродуктов характеризуется практически идентичными спектрами поглощения, но различными временами выхода. После удаления ацильных групп вещества 1–5 дают 8-Br-dG, а предшественники 6 и 7 – 8-охо-dG. Можно предположить, что различаются они только количеством ацильных остатков.

Пояснения к обозначениям и спектральные характеристики соединений см. табл. 1.

Динамику ацилирования 8-Br-dG несложно проследить с помощью ВЭЖХ. На ход реакции большое влияние оказывает температура. Зафиксировать полупродукты 1–3 (вероятно, моно-, ди- и триацильные производные) при температуре 50 °C можно в течение 20–30 мин с момента начала реакции, к 40-ой минуте в реакционной смеси, как правило, присутствуют

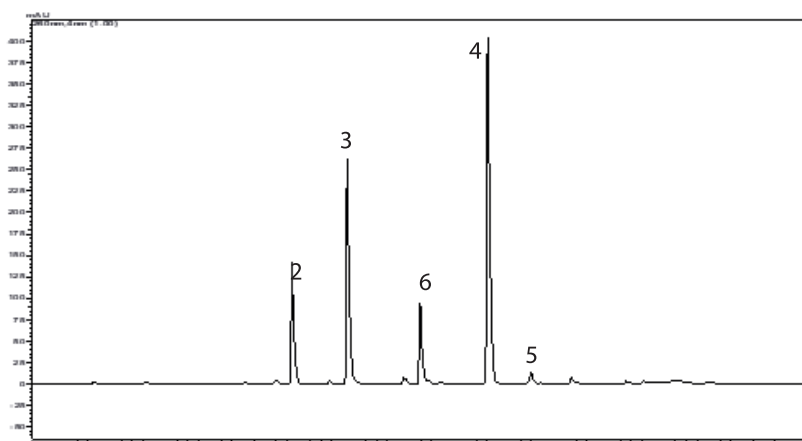


Рис. 2. Пример ВЭЖХ-хроматограммы продуктов и полупродуктов стадии ацилирования. Элюент А – 0.05 М ортофосфорная кислота, В – ацетонитрил. Градиент: 5–40% CH_3N за 35 мин. Колонка: Phenomenex Luna C18 (2), скорость потока – 1 мл /мин. «6» – предшественник 8-охо-dG, «2», «3», «4», «5» – продукты ацилирования 8-Br-dG.

Таблица 1. Хроматографические и спектральные характеристики продуктов, полупродуктов и реагентов

Обозначение	Продукт	На какой стадии синтеза наблюдается	Время удерживания, мин	УФ-спектр, λ_{max} нм
8-Br-dG	8-Br-dG	Исходное соединение	8.75	262
dG	dG	Исходное соединение	4.8	$\lambda_{\text{max1}} = 256$ λ_{max2} («плечо») = 280
8-охо-dG	8-Охо-dG	Конечный продукт	5.7	$\lambda_{\text{max1}} = 247$ $\lambda_{\text{max2}} = 294$
1	Ацилированный 8-Br-dG *	Ацилирование, начальный этап	10.5	$\lambda_{\text{max1}} = 262$
2	Ацилированный 8-Br-dG *	Ацилирование, начальный этап	12.2	262
3	Ацилированный 8-Br-dG *	Ацилирование, начальный этап	14.8	262
4	Ацилированный 8-Br-dG *	Ацилирование, 125 °C	20.5	262
5	Ацилированный 8-Br-dG *	Ацилирование, 125 °C	22.5	$\lambda_{\text{max1}} = 262$ $\lambda_{\text{max2}} = 288$
6	Предшественник 8-охо-dG (вероятно, 8-ацил)**	Ацилирование, 125 °C	17.5	$\lambda_{\text{max1}} = 258$, λ_{max2} («плечо») = 283
7	Предшественник 8-охо-dG (вероятно, 8-ацил)**	Ацилирование, 125 °C	18.5	$\lambda_{\text{max1}} = 256$ λ_{max2} («плечо») = 283
8	Ацилированный 8-охо-dG (не до конца удалены защиты) **	Аммолиз/щелочной гидролиз	10.0	$\lambda_{\text{max1}} = 256$ $\lambda_{\text{max2}} = 295$
9	Ацилированный 8-охо-dG (не до конца удалены защиты) **	Аммолиз/щелочной гидролиз	6.6	$\lambda_{\text{max1}} = 247$ $\lambda_{\text{max2}} = 299$

* Структура веществ не определена, но при аммолизе/щелочном гидролизе они дают 8-Br-dG.

** Структура веществ не определена, но при аммолизе/щелочном гидролизе они дают 8-охо-dG.

только соединения **3** и **4**. При более высоких температурах реакционной смеси к моменту проведения анализа (первые минуты с того времени, как установится необходимая температура) детектируется уже только полупродукт **4**. Дополнительное ацилирование триацил-8-Br-dG (образование соединения **5**), так же как и замещение бромидов на ацилы (с образованием предшественников **6** и **7**), происходит только при температурах свыше 100 °C. Полиацелированный продукт (соединение **5**), по-видимому, более склонен к апуринизации под действием кислой среды и высокой температуры.

При 135 °C в реакционной смеси его в среднем в три раза меньше, чем триацелированного 8-Br-dG, и он также подвергается замещению брома на ацил (с образованием предшественника **7**). Но при доведении растворителя до кипения он становится преобладающим и распадается с образованием многочисленных побочных продуктов.

После того, как ВЭЖХ и ТСХ показывали исчезновение исходного соединения, реакцию завершали. Излишки ангидрида нейтрализовали водным раствором триэтиламоний бикарбоната, после чего растворитель отгоняли на ротаторном испарителе.

После этого реакционную смесь подвергали щелочному гидролизу. Исходная методика предполагала аммонолиз, однако даже при температуре 60 °C он не обеспечивает эффективного снятия ацильного остатка с аминогруппы во втором положении (образуются продукты **8** и **9** из табл. 1, сохранившие одну или несколько ацильных групп). В случае применения щелочного гидролиза в течение 1-2 ч обеспечивается полное деацилирование продукта.

Для очистки целевого продукта нами успешно применен метод хроматографии на силанизированном силикагеле. Метод позволяет выделить целевой продукт с чистотой 94-96%. При необходимости более качественной очистки можно применить обращенно-фазовую ВЭЖХ.

Выход целевого продукта по массе относительно 8-Br-dG составляет в среднем 80%.

Преимущества и недостатки метода по сравнению с альтернативными представлены в табл. 2.

Выводы

Нами был оптимизирован и модифицирован для препаративных целей метод синтеза и очистки 8-охо-dG. Целевой продукт получен с итоговым выходом 80% и чистотой свыше 94% по данным ВЭЖХ. В сравнении с предшествующей методикой [12] нами достигнуты четырехкратное увеличение выхода и сокращение очистки на несколько ступеней. Полученный метод удобен для лабораторного применения.

Таблица 2. Сравнение существующих методов синтеза 8-охо-dG

Метод	Суть метода	Продукт	Выход (по массе к 8-Br-dG)	Очистка продукта
Lin T., Cheng J. et al., 1985 [9]	На первой стадии получают 8-бензилокси-гуанозин путем обработки 8-Br-dG металлическим натрием и бензиловым спиртом. Далее продукт очищается и подвергается каталитическому гидрированию на палладии, в результате которого и получают 8-охо-dG	8-охо-dG	49%	Перекристаллизация
Cheng K.C., Cahill D.S., 1992 [3]	Окисление dGTP в водной среде, в условиях реакции Фентона (взаимодействие аскорбиновой кислоты с FeSO ₄)	8-охо-dGTP	5.8%	Сорбция на угле, хроматография на сефадексе
Мармий Н.В., Невредимова Т.С., Есипов Д.С., 2015 [4]	Окисление dG в водной среде, в условиях реакции Фентона (взаимодействие аскорбиновой кислоты с FeSO ₄)	8-охо-dG	7.2%	Сорбция на угле, ОФ-ВЭЖХ
Geiger A., Selige H. et al., 1993 [12]	В безводном пиридине при кипячении проводится реакция 8-Br-dG со смесью ацетангидрида, ацетата натрия и ацетата серебра в присутствии <i>N</i> -метилимидазола. Продукты экстрагируются хлористым метиленом, разделяются колоночной хроматографией, далее подвергаются аммонолизу.	2- <i>N</i> -ацетил-8-охо-dG	22%	Экстракция, хроматография на силикагеле на промежуточной стадии, перекристаллизация
Roelen H.C.P.F., Saris C.P et al., 1991 [13]	В безводном пиридине при кипячении проводится реакция 8-Br-dG со смесью ацетангидрида, ацетата натрия, уксусной кислоты и этанола. Продукты экстрагируются хлористым метиленом, разделяются колоночной хроматографией.	2- <i>N</i> ,3'- <i>O</i> ,5'- <i>O</i> -триацетил-8-охо-dG	12%	Хроматография на силикагеле
Предлагаемый метод	В смеси безводного пиридина и ДМФА при кипячении проводится реакция 8-Br-dG со смесью ацетангидрида и ацетата натрия в присутствии <i>N</i> -метилимидазола. Продукты подвергаются щелочному гидролизу.	8-охо-dG	80%	Хроматография на силанизированном силикагеле

Экспериментальная часть

Растворители и жидкие реагенты (*N,N*-диметилформамид, пиридин, *N*-метилимидазол, уксусный ангидрид, триэтиламин) были перегнаны для очистки и обезвоживания согласно стандартным методикам. Сухие вещества были многократно соупарены с

пиридином и высушены под вакуумом, ацетат натрия – предварительно прокален для разрушения гидратов.

ВЭЖХ с УФ-детекцией и снятием спектров поглощения выполнялись на хроматографической системе Shimadzu, оснащенной насосом LC-20AD, детектором SPD-M20A, блоком дегазации DGU-20A, автосамплером SIL-20A, термостатом CTO-10AS.

Использовали колонку Phenomenex Luna C18 (2) и программный пакет LcSolution версия 1.25 для обработки хроматограмм. Растворители: А – 0.05 М орто-фосфорная кислота, В – ацетонитрил. Использовался градиент 5–20% ацетонитрила за 15 мин для неацилированных нуклеотидов и 5–40% ацетонитрила за 35 мин для ацилированных, скорость потока 1 мл/мин.

Препаративную хроматографию выполняли с помощью системы Isolera Four, $\lambda_1 = 254$ нм, $\lambda_2 = 300$ нм. Использовалась стеклянная колонка с адаптором, носитель – силикагель 60 silanased (0.063–0.2 mm), производитель Merck.

Тонкослойную хроматографию выполняли на пластинках TLC Silica gel 60 F 254 (Merck KGaA), в системах $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$, 9:1 для неацилированных нуклеотидов и 92:8 – для ацилированных.

^1H -ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker-400 с рабочей частотой 400 МГц; в качестве растворителей использовали дейтерированные хлороформ (CDCl_3) и диметилсульфоксид ($\text{DMSO}-d_6$), внутренний стандарт – сигналы остаточных хлороформа и диметилсульфоксида.

Для определения молекулярной массы использовали LC/MS-хроматограф 1100 LC (Agilent Technologies) с УФ- (254 нм) и масс-детектором – 1100 LCMSD (Agilent Technologies), APCI (с положительной ионизацией). HPLC: колонка Опух C18 (50×4.6 мм), растворитель А – 0.1% TFA в ацетонитриле/ H_2O (2.5:97.5), растворитель Б – 0.1% TFA в ацетонитриле, элюирование – градиент “В” 2.4 мин → “А” (удержание 0.2 мин) → 0.2 мин → “В”, скорость потока 3.75 мл/мин;

8-Бромо-2'-дезоксигуанозин (8-Br-dG) был получен по описанной ранее [10] реакции 2'-дезоксигуанозина с бромной водой. Выход: 96%. УФ-спектр (рН 3): $\lambda_{\text{max}} = 261$ нм. ^1H -ЯМР-спектр ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.46–3.75 (2 H, 5'-H), 3.75–4.01 (1 H, 4'-H), 4.01–

4.31 (1 H, 3'-H), 4.82–5.38 (4 H, 2'-H; 2'-, 3'-, 5'-OH), 5.75 (1 H, 1'-H), 6.48 (2 H, 2-NH₂), 10.81 (1-NH). R_f 0.2. ВЭЖХ, время удерживания 12 мин (градиент 5–20% ацетонитрила за 15 мин).

8-Оксо-2'-дезоксигуанозин (8-oxo-dG)

В 25 мл безводного *N,N*-диметилформамида суспендировали 800 мг (2.5 ммоль) сухого 8-бромо-2'-дезоксигуанозина и 2 г (25 ммоль) безводного ацетата натрия. Добавляли 0.5 мл безводного пиридина, 2 мл уксусного ангидрида и 20 мкл *N*-метилимидазола. При перемешивании реакционную смесь нагревали на глицириновой бане до 135 °С и поддерживали данную температуру.

Ход реакции контролировали с помощью ВЭЖХ и ТСХ. Реакцию вели до исчезновения триацетил-8-бромо-2'-дезоксигуанозина, в течение 28 ч.

После этого нейтрализовали остатки уксусного ангидрида, добавляя 20 мл 5% триэтиламмоний бикарбоната, и отгоняли растворитель на ротаторном испарителе.

Осадок заливали 0.1 М NaOH, перемешивали, оставляли на 1–2 ч. Ход гидролиза контролировали методами ВЭЖХ и ТСХ. Когда ацилированные производные переставали детектироваться, щелочь нейтрализовали 0.1 М уксусной кислотой до нейтрального pH, растворитель удаляли на ротаторном испарителе.

Сухой остаток несколько раз переупаривали с водой для удаления остаточного растворителя, растворяли в минимальном объеме дистиллированной воды и наносили на колонку с силанизированным силикагелем. Растворители – вода и этанол, градиент 0–5% этанола за 10 объемов колонки. Выход: 80%. УФ-спектр (рН 3): $\lambda_{\text{max}1} = 247$ нм, $\lambda_{\text{max}2} = 294$ нм. М 283. ^1H -ЯМР-спектр ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 3.41–3.66 (2 H, 5'-H), 3.67–3.98 (1 H, 4'-H), 3.98–4.21 (1 H, 3'-H), 4.71–5.22 (4 H, 2'-H; 2'-, 3', 5'-OH), 5.58 (1 H, 1'-H), 6.46 (2 H, 2-NH₂). R_f 0.43. ВЭЖХ, время удерживания 6.2 мин (5–20% ацетонитрила за 15 мин).

Список литературы:

1. Lee S.F., Pervaiz S. Assessment of oxidative stress-induced DNA damage by immunofluorescent analysis of 8-oxo-dG // *Methods Cell Biol.* 2011. V. 103. P. 99–113.
2. Невредимова Т.С., Мармий Н.В., Есипов Д.С. Есипова О.В., Швец В.И. 8-Оксо-2'-дезоксигуанозин – биомаркер окислительного стресса // *Вестник МИТХТ*. 2014. Т. 9. № 5. С. 3–10.
3. Cheng K.C., Cahill D.S. 8-Hydroxyguanine, an abundant form of oxidative DNA damage, cause G-T and A-C substitutions // *J. Biol.Chem.* 1992. V. 267. № 1. P. 166–172.
4. Мармий Н.В., Невредимова Т.С., Есипов Д.С. Влияние мелатонина на образование 8-оксо-2'-дезоксигуанозина в условиях реакции Фентона // *Тонкие химические технологии*. 2015. Т. 10. № 1. С. 50–55.

References:

1. Lee S.F., Pervaiz S. Assessment of oxidative stress-induced DNA damage by immunofluorescent analysis of 8-oxo-dG // *Methods Cell Biol.* 2011. V. 103. P. 99–113.
2. Nevredimova T.S., Marmiy N.V., Esipov D.S. Esipova O.V., Shvets V.I. 8-Oxo-2'-deoxyguanosine – biomarker of oxidative stress // *Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.)*. 2014. V. 9. № 5. P. 3–10. (in Russ.).
3. Cheng K.C., Cahill D.S. 8-Hydroxyguanine, an abundant form of oxidative DNA damage, cause G-T and A-C substitutions // *J. Biol.Chem.* 1992. V. 267. № 1. P. 166–172.
4. Marmiy N.V., Nevredimova T.S., Esipov D.S. Influence of melatonin on the formation of 8-oxo-2'-deoxyguanosine under the conditions of the Fenton reaction // *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chem. Technol.)*.

5. Мармий Н.В., Есипов Д.С. Биологическая роль 8-оксо-2'-дезоксигуанозина // Вестник Московского университета. Серия 16: Биология. 2015. № 4. С. 19–23.
6. Kim D.H., Cho I.H., Kim H.S., Jung J.E., Kim J.E., Lee K.H., Park T., Yang Y.M., Seong S.Y., Ye S.K., Chung M.H. Anti-inflammatory effects of 8-hydroxydeoxyguanosine in LPS-induced microglia activation: suppression of STAT3-mediated intercellular adhesion molecule-1 expression // *Exp. Mol. Med.* 2006. V. 38. № 4. P. 417–427.
7. Hong G.U., Kim N.G., Jeoung D., Ro J.Y. Anti-CD40 Ab- or 8-oxo-dG-enhanced Treg cells reduce development of experimental autoimmune encephalomyelitis via downregulating migration and activation of mast cells // *J. Neuroimmunol.* 2013. V. 260. № 1. P. 60–73.
8. Hajas G., Bacsı A., Aguilera-Aguirre L., Hegde M., Tapas H., Sur S., Radak Z., Ba X., Boldogh I. 8-Oxoguanine DNA glycosylase-1 links DNA repair to cellular signaling via the activation of the small GTPase Rac1 // *Free Rad. Biol. Med.* 2013. V. 61. P. 384–394.
9. Мармий Н.В., Моргунова Г.В., Есипов Д.С., Хохлов А.Н. 8-Оксо-2'-дезоксигуанозин: биомаркер клеточного старения и окислительного стресса или потенциальное лекарство против возрастных болезней? // *Клиническая геронтология.* 2016. Т. 22. № 9-10. С. 46–47.
10. Lin T., Cheng J., Ishiguro K., Sartorelli A. 8-Substituted guanosine and 2'-deoxyguanosine derivatives as potential inducers of the differentiation of friend erythroleukemia cells // *J. Med. Chem.* 1985. V. 28. P. 1194–1198.
11. Bodepudi V., Shibutani S., Johnson F. Synthesis of 2'-Deoxy-7,8-dihydro-8-oxoguanosine and 2'-deoxy-7,8-dihydro-8-oxoadenosine and their incorporation into oligomeric DNA // *Chem. Res. Toxicol.* 1992. V. 5. P. 608–617.
12. Chatgililoglu C., Navacchia M., Postigo A. A facile one-pot synthesis of 8-oxo-7,8-dihydro-(2'-deoxy) adenosine in water // *Tetrahedron Lett.* 2006. V. 47. № 5. P. 711–714.
13. Geiger A., Selige H., Nehls P. A new approach for the efficient synthesis of oligodeoxyribonucleotides containing the mutagenic DNA modification 7,8-dihydro-8-oxo-2'-deoxyguanosine at predefined positions // *Nucleosides and Nucleotides.* 1993. V. 12. № 5. P. 463–477.
14. Roelen H.C.P.F., Saris C.P., Brugghe H.F., Elst H., Westra J.G., Marel G.A., Boom J.H. Solid-phase synthesis of DNA fragments containing the modified base 7-hydro-8-oxo-2'-deoxyguanosine // *Nucl. Acid Res.* 1991. V. 19. № 16. P. 4361–4369.

Об авторах:

Мармий Наталья Владимировна, аспирант кафедры биоорганической химии Биологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (117449, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12).

Есипов Дмитрий Станиславович, кандидат химических наук, доцент кафедры биоорганической химии Биологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. (117449, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12).

2015. V. 10. № 1. P. 50–55. (in Russ.).

5. Marmiy N.V., Yesipov D.S. The biological role of 8-oxo-2'-deoxyguanosine // *Bulletin of Moscow University. Series 16: Biology.* 2015. № 4. P. 19–23.

6. Kim D.H., Cho I.H., Kim H.S., Jung J.E., Kim J.E., Lee K.H., Park T., Yang Y.M., Seong S.Y., Ye S.K., Chung M.H. Anti-inflammatory effects of 8-hydroxydeoxyguanosine in LPS-induced microglia activation: suppression of STAT3-mediated intercellular adhesion molecule-1 expression // *Exp. Mol. Med.* 2006. V. 38. № 4. P. 417–427.

7. Hong G.U., Kim N.G., Jeoung D., Ro J.Y. Anti-CD40 Ab- or 8-oxo-dG-enhanced Treg cells reduce development of experimental autoimmune encephalomyelitis via downregulating migration and activation of mast cells // *J. Neuroimmunol.* 2013. V. 260. № 1. P. 60–73.

8. Hajas G., Bacsı A., Aguilera-Aguirre L., Hegde M., Tapas H., Sur S., Radak Z., Ba X., Boldogh I. 8-Oxoguanine DNA glycosylase-1 links DNA repair to cellular signaling via the activation of the small GTPase Rac1 // *Free Rad. Biol. Med.* 2013. V. 61. P. 384–394.

9. Marmiy N.V., Morgunova G.V., Esipov D.S., Khokhlov A.N. 8-Oxo-2'-deoxyguanosine: a biomarker of cellular aging and oxidative stress or a potential medicine against age-related diseases? // *Klinicheskaya gerontologiya (Clinical Gerontology).* 2016. V. 22, № 9-10. P. 46–47. (in Russ.).

10. Lin T., Cheng J., Ishiguro K., Sartorelli A. 8-Substituted guanosine and 2'-deoxyguanosine derivatives as potential inducers of the differentiation of friend erythroleukemia cells // *J. Med. Chem.* 1985. V. 28. P. 1194–1198.

11. Bodepudi V., Shibutani S., Johnson F. Synthesis of 2'-Deoxy-7,8-dihydro-8-oxoguanosine and 2'-deoxy-7,8-dihydro-8-oxoadenosine and their incorporation into oligomeric DNA // *Chem. Res. Toxicol.* 1992. V. 5. P. 608–617.

12. Chatgililoglu C., Navacchia M., Postigo A. A facile one-pot synthesis of 8-oxo-7,8-dihydro-(2'-deoxy) adenosine in water // *Tetrahedron Lett.* 2006. V. 47. № 5. P. 711–714.

13. Geiger A., Selige H., Nehls P. A new approach for the efficient synthesis of oligodeoxyribonucleotides containing the mutagenic DNA modification 7,8-dihydro-8-oxo-2'-deoxyguanosine at predefined positions // *Nucleosides and Nucleotides.* 1993. V. 12. № 5. P. 463–477.

14. Roelen H.C.P.F., Saris C.P., Brugghe H.F., Elst H., Westra J.G., Marel G.A., Boom J.H. Solid-phase synthesis of DNA fragments containing the modified base 7-hydro-8-oxo-2'-deoxyguanosine // *Nucl. Acid Res.* 1991. V. 19. № 16. P. 4361–4369.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОГЛИКОЛИПИДОВ НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-2-ГИДРОКСИМЕТИЛПРОПАН-1,3-ДИОЛА

Е.Д. Шуина[@], И.С. Щелик, Ю.Л. Себякин

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: c-221@yandex.ru

Использование в качестве ядер разветвляющихся фрагментов производных TRIS является современным методом получения углеводсодержащих дендримероподобных амфифилов. Разработана схема синтеза получения производных трехвалентных неогликолипидов с терминальными остатками D-маннозы и разветвляющейся компонентой на основе 2-амино-2-гидроксиметилпропан-1,3-диола (TRIS), различающиеся степенью насыщенности углеводородных цепей. Получение гидрофильной части целевых молекул проводили по реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения, с дальнейшей конъюгацией с гидрофобной компонентой карбодиимидным способом с добавкой HOBt в качестве катализатора. В работе исследованы подходы к формированию целевых конструкций – липосом на основе фосфатидилхолина и синтезированных неогликолипидов и их физико-химические свойства, такие как размер частиц и стабильность. Изучена активность полученных соединений в составе липосом, загруженных антибиотиком меропенемом, в отношении штамма бактерий Escherichia coli. Выявлена возможность изменять профиль действия образца липосом, содержащих неогликолипиды, выбором различных методов его приготовления, что перспективно для дальнейших исследований в этом направлении.

Ключевые слова: трехвалентный неогликоконъюгат, D-манноза, TRIS, агрегаты, антибактериальное действие.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEOGLYCOLIPIDS BASED ON 2-AMINO-2-HYDROXYMETHYLPROPANE-1,3-DIOL

E.D. Shuina[@], I.S. Shchelik, Yu.L. Sebyakin

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

[@]Corresponding author c-221@yandex.ru

The use of TRIS derivatives as the kernels of branching fragments is a modern method of preparing carbohydrate-containing dendrimer-like amphiphiles. A scheme of the synthesis of derivatives of trivalent neoglycolipids with terminal residues of D-mannose and a branching component based on 2-amino-2-hydroxymethylpropene-1,3-diol (TRIS) differing in the degree of saturation of the hydrocarbon chains is developed. The preparation of the hydrophilic part of the target molecules was carried out with the use of the reaction of 1,3-dipolar cycloaddition followed by conjugation with the hydrophobic component according to the carbodiimide method with the addition of HOBt as a catalyst. Approaches to the formation of target designs – liposomes based on phosphatidylcholine and synthesized neoglycolipids – and their physical and chemical properties, such as the size of particles and stability are investigated. The activity of the obtained compounds in the composition of liposomes loaded with the antibiotic meropenem with respect to Escherichia coli strain is carried out. An opportunity of changing the profile of the action of a liposome sample containing neoglycolipids by choosing various methods of its preparation that is promising for further research in this direction is revealed.

Keywords: trivalent neoglycoconjugate, D-mannose, TRIS, aggregates, antibacterial action.

Введение

Углеводы – самые распространенные биомолекулы в природе, которые принимают участие в широком спектре процессов живых систем, в том числе и в клеточном узнавании [1].

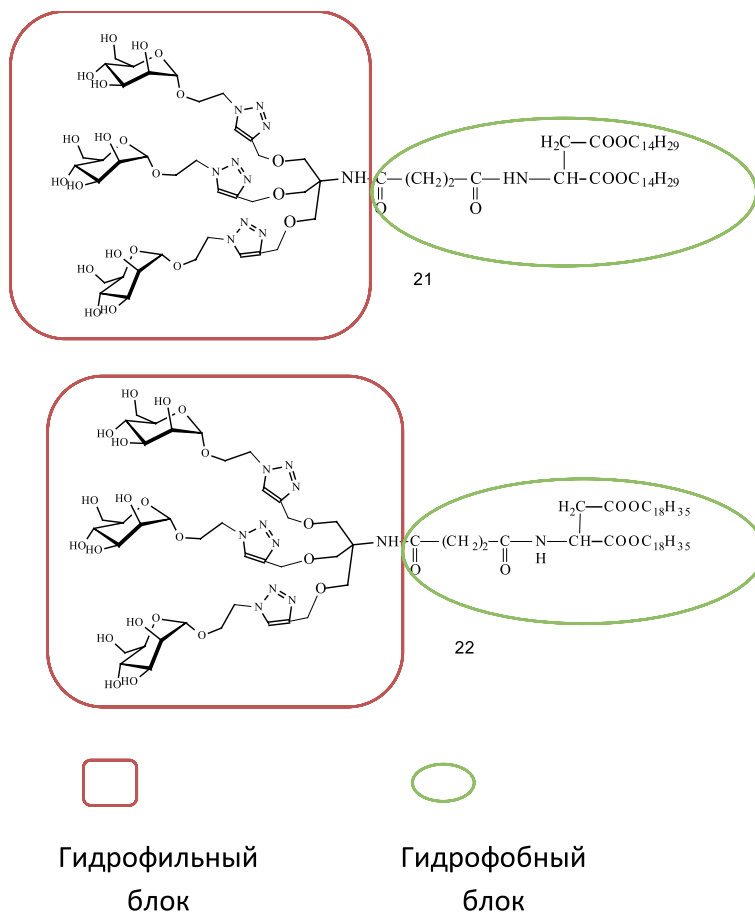
Адгезия патогенных микроорганизмов на поверхности клетки хозяина является первоначальным шагом в колонизации и возникновении инфекции. Бактериальные молекулы, участвующие в адгезии – белковые лектины, – распознают комплементарные олигосахариды на поверхности клетки хозяина. Общая специфичность бактерии для конкретной клетки будет зависеть от наличия концевых олигосахаридных рецепторов [2]. Наиболее хорошо охарактеризованными специфическими лектинами являются фимбрии I типа, которые способны связываться со звеньями α -D-маннозы в структуре гликолипидов на поверхности эукариотических клеток разнообразных типов. Подобные взаимодействия, опосредованные фимбриями I типа, приводят к образованию бактериальной пленки. Для ингибирования различных процессов, протекающих с участием лектинов, применяют гликоконъюгаты [3]. В нашей работе в качестве векторного элемента была выбрана D-манноза, так как дендримероподобные молекулы с терминальными остатками D-маннозы могут быть использованы в качестве антибактериальных агентов [4].

Существует несколько механизмов, посредством которых лиганд может взаимодействовать с рецептором: рецептор-связывающим способом, недоступным одновалентным молекулам, и с помощью мультиплетного взаимодействия. Поскольку сродство одновалентных углеводных лигандов к лектинам обычно очень слабое, оно может быть усилено мультивалентными взаимодействиями [4]. Понимание структуры и способа связывания позволяет создать синтетические мультивалентные лиганды с необходимыми свойствами [5].

Цель работы заключалась в синтезе маннозосодержащих неогликолипидов на основе 2-амино-2-гидроксиметилпропан-1,3-диола, различающихся степенью насыщенности углеводородных цепей, с последующим их включением в липосомальные конструкции и изучением свойств.

Результаты и их обсуждение

Структура предложенных неогликолипидов **21**, **22** включает гидрофобную составляющую – соответственно дитетрадециловый и диоктадецен-9-овый эфир L-аспарагиновой кислоты для встраивания в липидный бислой и гидрофильную составляющую – конъюгат на основе 2-амино-2-гидроксиметилпропан-1,3-диола (TRIS) с тремя терминальными остатками D-маннозы для эффективного связывания с рецепторами на поверхности клеток-мишеней.



Синтез трехвалентного неогликолипида 21 осуществляли последовательными реакциями, включающими получение гидрофильного блока с разветвляющимся ядром и векторной компонентой на основе D-маннозы, гидрофобного блока с углеводородными цепями различной степени насыщенности и их конъюгацию.

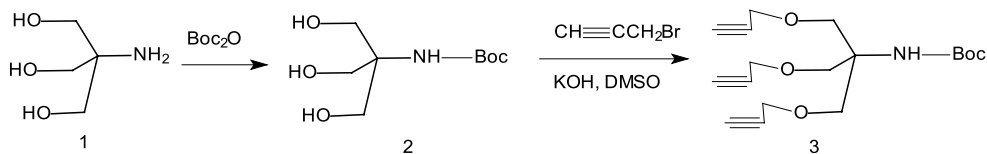


Схема 1

Следующим этапом синтеза было получение гидрофильной компоненты.

Для получения 1-*O*-(2-азидоэтил)- α -D-маннопиранозиды (7) в качестве элемента связывания с фим-

бриями на поверхности бактерий, полный ацетат маннозы **5** обрабатывали бромэтанолом в присутствии эфира трифтористого бора, а затем азидом натрия. Выход продукта составил 70%.

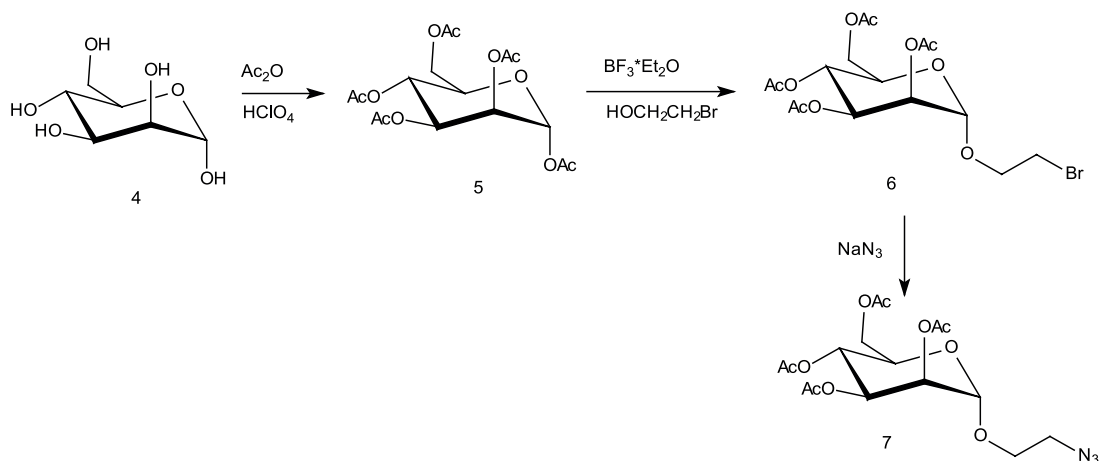


Схема 2

Получение гидрофильной части целевых молекул проводили по реакции 1,3-циклодиполярного присоединения (схема 3) в безводном хлоро-

форме в присутствии CuI и DIPEA [7]. Продукт **8** выделяли при помощи колоночной хроматографии с выходом 70%.

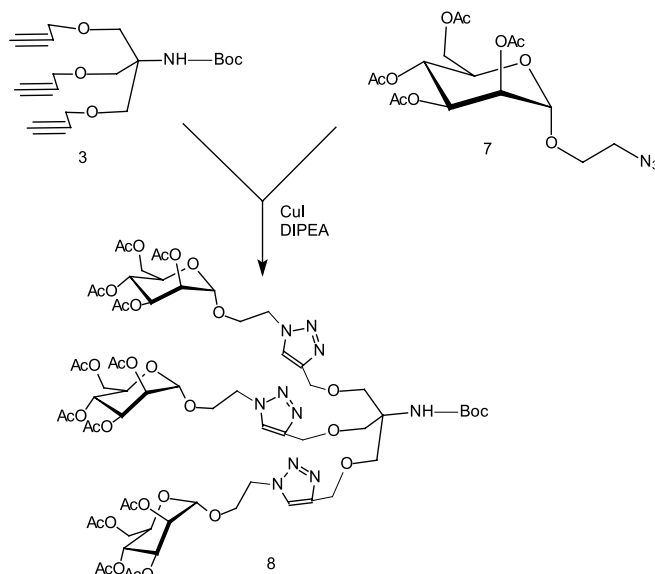


Схема 3

Вос-защитную группировку соединения **8** удаляли действием трифторуксусной кислоты, ацетильные защиты – обработкой 0.1 М раствором метилата натрия

в метаноле при комнатной температуре (схема 4). В масс-спектре гидрофильной компоненты **10** наблюдался сигнал молекулярного иона m/z : 1009.694 (M^+).

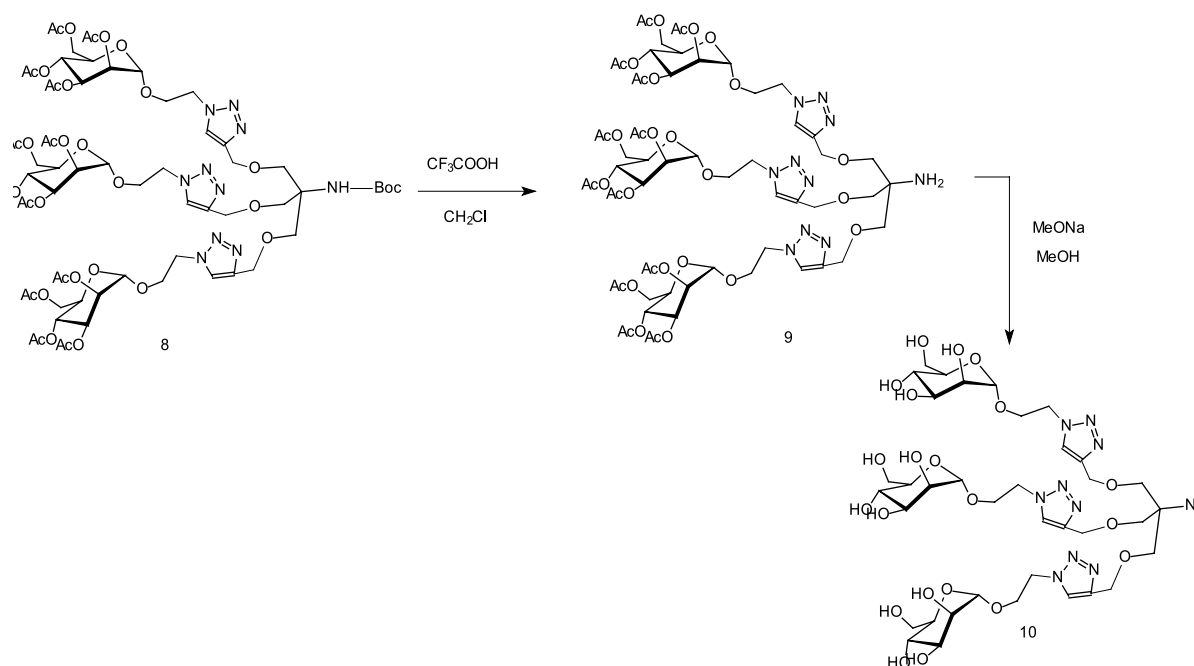


Схема 4

Гидрофобные компоненты получали следующим образом. Для синтеза соединения **14** проводили реакцию дитетрадецилового эфира L-аспарагиновой

кислоты **13** с янтарным ангидридом в присутствии триэтиламина при комнатной температуре (схема 5) [7]. Выход продукта реакции составил 98%.

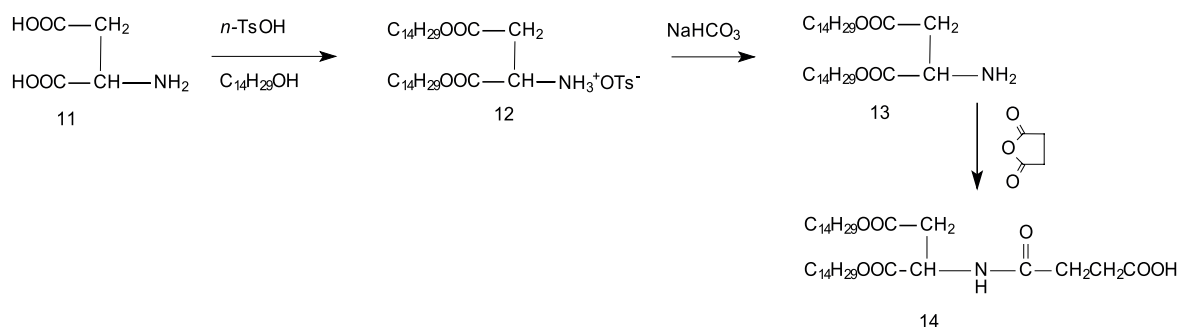


Схема 5

Для получения непрелыной гидрофобной компоненты **20** (схема 6) метиловый эфир *цис*-9-октадеценовой кислоты (**16**) восстанавливали с помощью $LiAlH_4$ в абсолютном эфире (выход 85%) [8]. Далее избыток олеинового спирта сплавляли с L-аспарагиновой кислотой в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с последующей обработкой соли **18** гидрокарбонатом натрия с образованием диоктадецен-9-ового эфира L-аспарагиновой кислоты (**19**) [7]. Целевой продукт **20** получали из соединения **19** аналогично соединению **14** по реакции с янтарным ангидридом, описанной выше.

Конъюгацию гидрофильной (**10**) и гидрофобной (**14**) составляющих осуществляли карбодимидным методом в присутствии HOBT в качестве катализатора (схема 7).

Реакцию проводили в среде ДМФА, продукт очищали с помощью препаративной хроматографии (выход 31%). В масс-спектре соединения **21** присутствовал пик молекулярного иона m/z : 1639.392 ($M^+ + 2Na^+$).

Аналогичным образом получали целевой конъюгат **22** с использованием гидрофобной компоненты **20** (схема 8). В масс-спектре конечного соединения присутствовал пик молекулярного иона m/z : 2121.685 ($M^+ + 12K^+$).

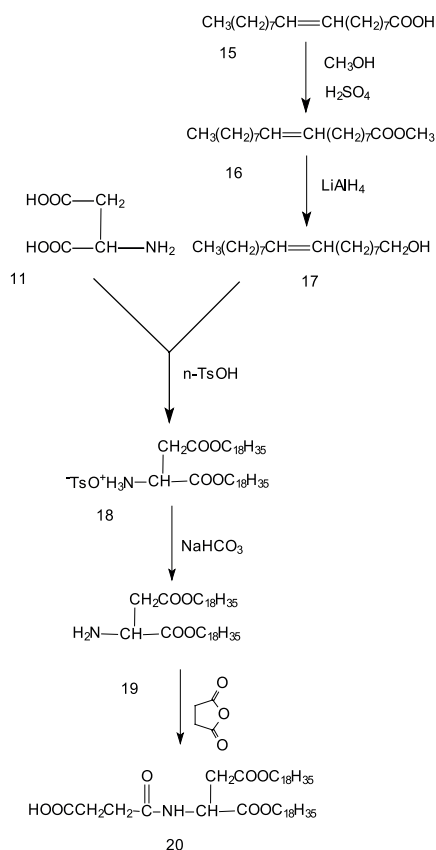


Схема 6

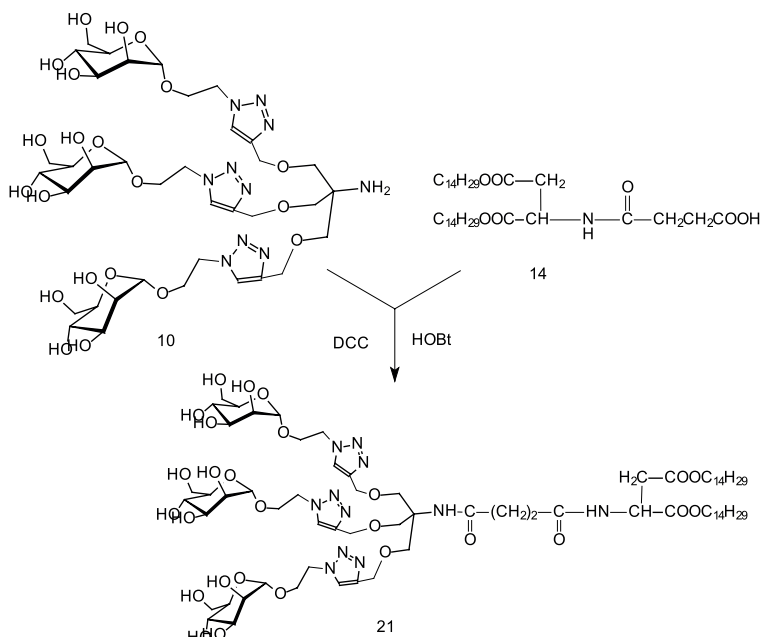


Схема 7

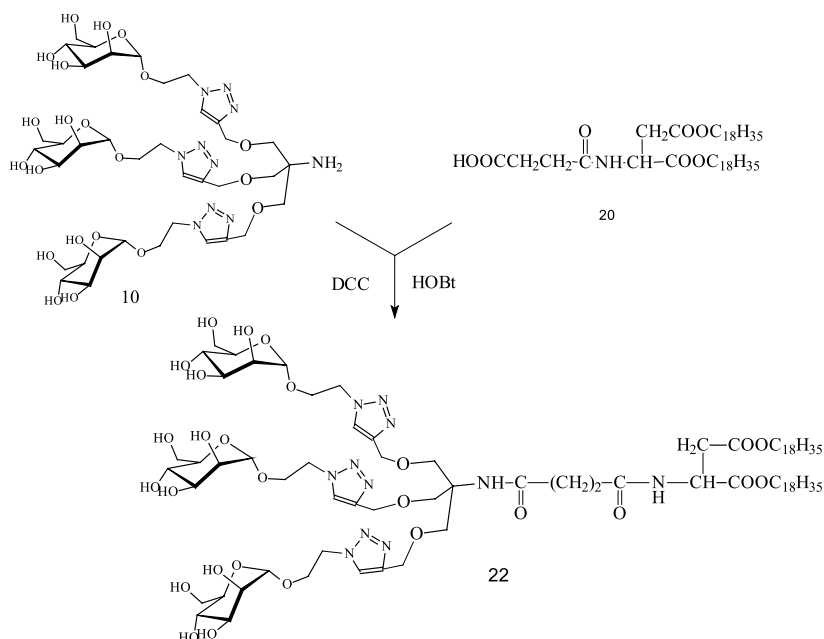


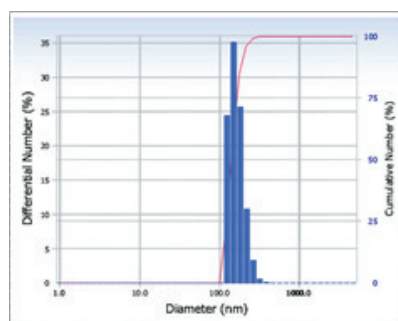
Схема 8

Стабильность и размер частиц. Изучены физико-химические свойства липосом, сформированных на основе фосфатидилхолина (ФХ) с добавлением 10% мас. соединений **21**, **22**. Исследованы такие параметры, как стабильность липидных дисперсий и размер образующихся частиц.

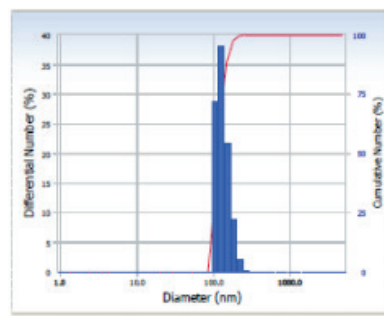
Для определения стабильности фиксировали изменение оптической плотности приготовленных об-

разцов при прохождении через них световой волны длиной 400 нм. Установлено, что углеводсодержащие липосомы стабильны в течение суток.

После определения относительного распределения частиц по размерам установлено, что частицы на основе ФХ и соединения **21** имели средний диаметр 178 нм, а соединения **22** – соответственно 169 нм (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Распределение частиц по размерам для липосом на основе ФХ и соединений **21** (а) и **22** (б).

Влияние агрегатов на кинетику роста *Escherichia coli*. Исследована активность полученных соединений **21**, **22** в составе липосом на основе фосфатидилхолина (ФХ) в отношении штамма бактерий *Escherichia coli*. Эксперимент проводился для каждого соединения: использовали липосомы состава неогликолипид–фосфатидилхолин (0.5:2.1, мг/мг), загруженные меропенемом (из расчета МПК 0.25 мг/мл) [9], полученные двумя способами: методом гидратации тонкой липидной пленки и замораживания–оттаивания. Эффективность антибактериально-

го действия определяли по изменению оптической плотности среды культуры клеток *E. coli*.

Из графиков (рис. 2) видно, что агрегаты на основе ФХ и соединения **22**, загруженные меропенемом, полученные методом гидратации тонкой липидной пленки, проявляют большую активность в отношении штаммов бактерий, в отличие от аналогично полученных липосом, имеющих в своем составе соединение **21**. Такой же сравнительный эффект наблюдали и в отношении частиц, полученных методом замораживания–оттаивания.

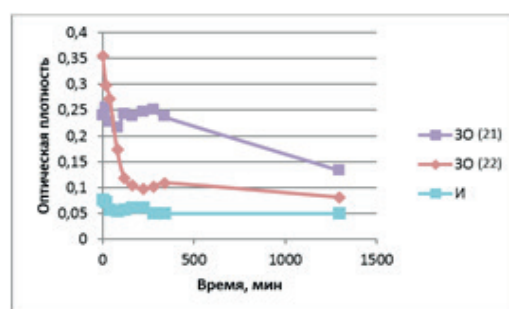
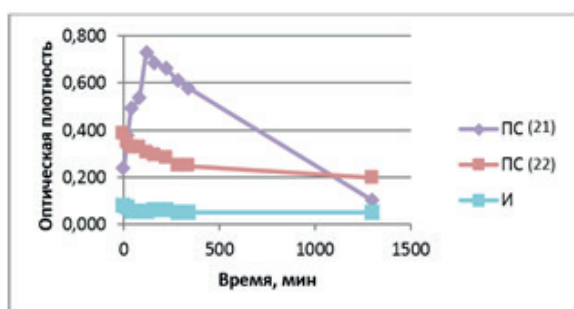


Рис. 2. Сравнение роста культуры клеток *E. coli* при действии на нее углеводсодержащих липосом на основе ФХ и соединений **21**, **22**, загруженных меропенемом. ПС – липосомы, полученные методом гидратации тонкой липидной пленки; ZO – липосомы, полученные методом замораживания–оттаивания; И – интактный меропенем.

Таким образом, установлено, что агрегаты на основе ФХ и соединения **22**, загруженные меропенемом, полученные методом замораживания–оттаивания, имеют профиль действия, аналогичный интактному меропенему в отношении клеток *E. coli*, с большей эффективностью по сравнению с подобными липосомами, полученными методом гидратации тонкой липидной пленки (рис. 3).

Экспериментальная часть

Спектры ^1H -ЯМР регистрировали в дейтерированном хлороформе или диметилсульфоксиде на импульсном ЯМР-спектрометре «BrukerWM-400» (Германия) с рабочей частотой 400 МГц. Внутренний стандарт – гексаметилдисулфоксид. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре, модель EQUINOX 55, фирма «Bruker», Германия. Масс-спек-

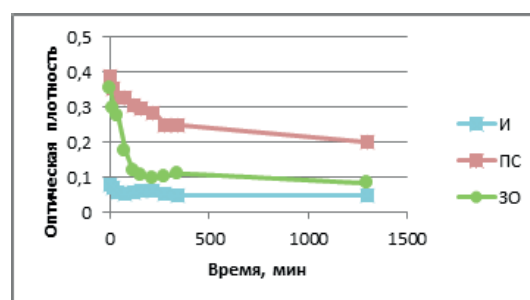


Рис. 3. Сравнение роста культуры клеток *E. coli* при действии на нее углеводсодержащих липосом на основе ФХ и соединения **22**, загруженных меропенемом, полученных методом гидратации тонкой липидной пленки (ПС) и методом замораживания–оттаивания (ZO); И – интактный меропенем.

тры получены на времяпролетном масс-спектрометре VISION 2000 методом MALDI с использованием в качестве матрицы дигидроксibenзола (DHB).

Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Silufol (Чехия), Сорбфил (Краснодар, РФ). Препаративную тонкослойную хроматографию проводили на силикагеле Sigma-Aldrich TLS standard grade (Германия), колоночную хроматографию осуществляли на силикагеле Acros 0.060–0.200 мм, 60 Å (Бельгия). Относительное распределение частиц по размерам определяли на анализаторе размера частиц серии LSTM 13320 (Beckman Coulter, США).

Обнаружение пятен веществ на ТСХ осуществляли в парах йода или нагреванием над пламенем спиртовки. Вещества, содержащие тройные углерод-углеродные связи, обнаруживали раствором перманганата калия. Вещества, содержащие свободные аминогруппы, обнаруживали 5%-ным раствором нингидрина с последующим нагреванием до 50–80 °С.

N-(трет-Бутилоксикарбонил)-2-амино-2(гидроксиметил)пропан-1,3-диол (2). К раствору 1 г (8.25 ммоль) 2-амино-2-гидроксиметил-пропан-1,3-диола (TRIS) (**1**) в 25 мл безводного метанола прибавляли раствор 1.87 г (8.58 ммоль) ди-трет-бутилдикarbonата в 6 мл метанола в течение 15 мин. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. После окончания реакции растворитель удаляли в вакууме. Выход соединения **2**: 1.20 г (63%) в виде аморфного вещества. ¹H-ЯМР-спектр (DMCO-*d*₆, δ, м.д.): 1.36 (с, 9H, 3×CH₃), 3.28 (с, 1H, NH), 3.50 (д, 6H, CH₂O); ¹³C-ЯМР-спектр (DMCO, δ, м.д.): 27.9 (CH₃), 59.3 (CH₂), 60.4 (CCH₂), 62.6 (CCH₃), 153.3 (COO).

N-(трет-Бутилоксикарбонил)трис[(пропаргилокси)метил]аминометан (3). К раствору 0.83 г (3.76 ммоль) соединения **2** в безводном ДМСО прибавляли пропаргилбромид (2.01 мл, 22.50 ммоль). Затем в течение 10 мин порциями добавляли 1.26 г (22.50 ммоль) гидроксида калия. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Далее продукт реакции экстрагировали толуолом. Органический слой сушили безводным Na₂SO₄. Остаток растворителя удаляли в вакууме. Выделение продукта проводили при помощи колоночной хроматографии в системе толуол–этилацетат, 9:1. Выход соединения **3**: 0.40 г (32%) в виде светло-желтого масла. ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 1.43 (с, 9H, CH₃), 2.22, 2.44, 2.47 (т, 3H, C≡CH), 3.61 (с, 1H, NH), 3.75 (т, 6H, NHCH₂), 4.18 (дт, 6H, CH₂C≡CH).

2,3,4,6-Тетра-О-ацетил-1-О-(2-бромэтил)-α-D-маннопиранозид (6). К раствору 3 г (7.69 ммоль) 1,2,3,4,6-пента-О-ацетил-α-D-маннопиранозид (**5**) в 22 мл безводного хлористого метилена прибавляли 1.46 мл (12.0 ммоль) эфиратного комплекса трехфтористого бора, а еще через 15 мин 0.82 мл (12.0 ммоль)

2-бромэтанола и выдерживали 12 ч при 20 °С. Далее реакционную массу перемешивали при нагревании до 40 °С. Затем нейтрализовывали 25%-ым раствором аммиака до pH 7. Раствор промывали 3×100 мл воды, органический слой сушили, растворитель удаляли в вакууме. Продукт очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта. Выход соединения **6**: 2.08 г (59%). ИК-спектр (ν_{max}, см⁻¹): 2836 (C–H), 1755 (C=O), 1460, 1380 (C–H), 1218 (C–O), 1158–1035 (C–O, 4 полосы, углеводный скелет). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 2.01, 2.06, 2.11, 2.18 (с, 12H, COCH₃), 3.53 (т, 2H, OCH₂CH₂), 3.84–4.09 (м, 2H, OCH₂CH₂), 4.11–4.18 (м, 2H, H-6), 4.25–4.33 (дд, 1H, H-5), 4.88 (д, 1H, H-1, J₁₂ 1.6 Гц), 5.24–5.30 (м, 2H, H-2, H-4), 5.36–5.39 (дд, 1H, H-3).

2,3,4,6-Тетра-О-ацетил-1-О-(2-азидоэтил)-α-D-маннопиранозид (7). К раствору 951 мг (2.09 ммоль) 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-1-О-(2-бромэтил)-α-D-маннопиранозид (**6**) в безводном диметилформамиде добавляли 41 мг (6.28 ммоль) азид натрия и перемешивали при комнатной температуре в течение 20 ч. В раствор добавляли избыток безводного диэтилового эфира. Образовавшийся осадок отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Получили 610 мг (70%) соединения **7** в виде аморфного вещества. ИК-спектр (ν_{max}, см⁻¹): 2833 (C–H), 2100 (N=N), 1746 (C=O), 1460, 1348 (C–H), 1250 (C–N), 1212 (C–O), 998–1125 (C–O, 4 полосы, углеводный скелет); ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 1.99, 2.05, 2.10, 2.16 (с, 12H, COCH₃), 3.40–3.52 (м, 2H, OCH₂CH₂), 3.62–3.9 (м, 2H, OCH₂CH₂), 4.0–4.15 (м, 2H, H-6), 4.24–4.32 (дд, 1H, H-5), 4.85–4.87 (д, 1H, H-1, J₁₂ 1.88 Гц), 5.26–5.30 (м, 2H, H-2, H-4), 5.34–5.38 (дд, 1H, H-3).

Защищенный конъюгат (8). К раствору 0.060 г (0.18 ммоль) соединения **3** в 2 мл безводного хлороформа добавляли 0.30 г (0.72 ммоль) соединения **7**, добавляли каталитическое количество CuI, DIPEA и перемешивали при комнатной температуре в течение суток. Растворитель удаляли в вакууме. Очистку проводили при помощи колоночной хроматографии в системе хлороформ–метанол, 50:1. Выход соединения **8**: 0.20 г (70%).

Трехвалентный конъюгат как разветвляющая компонента (10). Соединение **8** (0.190 г, 0.12 ммоль) растворяли в 2 мл трифторуксусной кислоты. Перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Далее реакционную смесь экстрагировали концентрированным водным раствором соды. Выход соединения **9**: 0.11 г (62%) в виде аморфного вещества, которое без дополнительной обработки использовали на следующей стадии. Далее к раствору 0.067 г соединения **9** в 3 мл безводного метанола при перемешивании при комнатной температуре прибавляли 0.1 мл свежеприготовленного 0.1 М раствора метилата натрия в метаноле до достижения pH 8 и нагре-

вали смесь на водяной бане. Обессоливали раствор ионообменной смолой КУ-2 (H⁺-форма), отфильтровывали и удаляли растворитель в вакууме. Выход соединения **10**: 0.031 г (70%) в виде желтого масла. ИК-спектр ($\nu_{\max}$, см⁻¹): 3372 (O–H; N–H), 2924 (C–H), 1392 (N=N), 1228 (C–N), 1134–978 (C–O, 4 полосы, углеводный скелет). Масс-спектр, m/z : 1009.694 (M⁺).

n-Толуолсульфонатная соль дитетрадецилового эфира L-аспарагиновой кислоты (**12**) получена по методике, описанной в [7]. Выход соединения **12**: 84%. ИК-спектр (в пленке, $\nu_{\max}$, см⁻¹): 3450 (NH), 2954, 2917 (CH), 1737 (C=O), 1542 (C–C аром.), 1450 (C–O), 1375 (CH), 1218 (симм. S(=O)₂), 972, 812, 720 (C–H аром.), 655 (C–C аром.).

Дитетрадециловый эфир L-аспарагиновой кислоты (13) получали по методике, представленной в [7]. Выход соединения **13**: 85%; без дополнительной обработки использовали на следующей стадии. ИК-спектр (в пленке, $\nu_{\max}$, см⁻¹): 3370 (NH), 2953, 2916, 2848 (CH), 1738 (C=O), 1470 (CH₂, CH₃), 1275 (CH), 1193 (C–O), 718 (CH₂).

Сукцинат дитетрадецилового эфира L-аспарагиновой кислоты (14) получали по методике, представленной в [7]. Выход соединения **14**: 98%. ИК-спектр (в пленке, $\nu_{\max}$, см⁻¹): 3312 (COOH), 2953–2913 (CH₃), 2847 (CH₂), 1721 (C=O эфир), 1670 (C=O, «амидная полоса I»), 1595 (NH, «амидная полоса II»), 1466 (CH₂), 1408 (CH₃), 1184 (N–C), 722 (CH). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д.): 0.80 (т, 6H, CH₃), 1.26 (с, 36H, CH₂), 1.62 (т, 4H, CH₂), 2.02, 2.21, 2.39 (т, 4H, β CH₂), 2.56 (м, 2H, β CH₂CH₂OCO), 2.70 (м, 2H, α CH₂CH₂OCO), 3.00, 3.73 (с, 2H, NHCHCH₂), 4.06, 4.14 (т, 4H, α CH₂), 4.60 (дд, 1H, CH), 6.54 (д, 1H, NH).

Метилловый эфир олеиновой кислоты (16) получали по методике, описанной в [8]. Выход соединения **16**: 84% в виде масла. ИК-спектр (в пленке, $\nu_{\max}$, см⁻¹): 2928 (CH₃), 1740 (C=O эфир), 2858 (CH₂), 1653 (CH=CH, *цис*-конфигурация), 1456 (CH₂), 1396 (CH₃). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д.): 1.00 (т, 3H, CH₃), 1.41 (м, 20H, CH₂), 1.76 (м, 2H, CH₂CH₂OCO), 2.15 (дд, 4H, CH₂CH=CH), 2.43 (тд, 2H, CH₂OCO), 3.78 (с, 3H, OCH₃), 5.46 (м, 2H, CH=CH).

Олеиновый спирт (17) получали по методике, описанной в [8]. Выход соединения **17**: 85% в виде масла. ИК-спектр (в пленке, $\nu_{\max}$, см⁻¹): 3341 (OH), 3006 (CH₃), 2924–2853 (CH₂), 1653 (CH=CH, *цис*-конфигурация), 1462 (CH₂).

n-Толуолсульфонатная соль диоктадецен-9-ового эфира L-аспарагиновой кислоты (**18**) получена по методике, представленной в [7]. Выход соединения **18**: 93%, которое без дополнительной очистки использовали на следующей стадии. ИК-спектр ($\nu_{\max}$, см⁻¹): 3320 (OH, NH), 2904, 2835, 720 (CH), 1742 (C=O,

эфир), 1650 (CH=CH), 1460 (CH₂), 1356 (CH₃), 1240 (C–O, эфир), 1177 (симм. S(=O)₂), 1040 (C–O, эфир), 972, 812, 720 (C–H аром.), 655 (C–C аром.).

Диоктадецен-9-овый эфир L-аспарагиновой кислоты (19) получали по методике, представленной в [7]. Выход соединения **19**: 91% в виде аморфного вещества. ИК-спектр ($\nu_{\max}$, см⁻¹): 3368 (NH₂), 2921 (CH₃), 2856 (CH₂), 2322 (=CH₂ обертон), 1738 (C=O эфир), 1624 (HC=CH), 1469 (CH₂), 1386 (CH₃), 765 (C–H). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д.): 0.80 (м, 6H, CH₃), 1.41–1.20 (м, 44H, CH₂), 1.63 (м, 4H, β CH₂C–H₂OCO), 2.00 (дт, 8H, CH₂CH=), 2.85–2.63 (м, 2H, CH₂), 3.81 (дд, 1H, CH), 4.11 (м, 4H, α CH₂OCO), 5.34 (м, 4H, HC=CH).

Сукцинат диоктадецен-9-ового эфира L-аспарагиновой кислоты (20) получали по методике, представленной в [7]. Выход соединения **20**: 99% в виде желтого масла. ИК-спектр (в пленке, $\nu_{\max}$, см⁻¹): 3261 (COOH), 2924 (CH₃), 2855 (CH₂), 1735 (C=O эфир), 1662 (C=O, «амидная полоса I»), 1535 (NH, «амидная полоса II»), 1458 (CH₂), 1401 (CH₃), 1208 (N–C), 721 (CH). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д.): 0.87 (т, 6H, CH₃), 1.27 (м, 44H, CH₂), 1.62 (т, 4H, β CH₂CH₂OCO), 1.8–2.1 (м, 8H, CH₂CH=CH), 2.57, 2.70 (м, 4H, OCOCH₂CH₂OCO), 2.86, 2.99 (д, 2H, CH₂), 4.00–4.2 (дт, 4H, α CH₂OCO), 4.82 (д, 1H, CH), 5.35 (м, 4H, =CH), 6.72 (д, 1H, NH).

Трехвалентный неогликолипид (21) с насыщенными углеводородными цепями. К раствору 0.02 г (0.03 ммоль) сукцината дитетрадецилового эфира L-аспарагиновой кислоты (**14**) в безв. ДМФА добавляли 8.57 мг DCC и 5.60 мг HOBT в качестве катализатора. Смесь охлаждали до 0 °С в бане со льдом в течение 15 мин. Добавляли 0.03 г (0.03 ммоль) соединения **10** в безв. ДМФА. Реакцию проводили в течение 3-х сут. Продукт очищали при помощи препаративной хроматографии в системе хлороформ–метанол, 1:1. Выход продукта **21**: 0.02 г (31%). ИК-спектр ($\nu_{\max}$, см⁻¹): 3320 (NH), 2818 (CH₃), 2848 (CH₂), 1738 (C=O), 1623 (C=O «амидная полоса I»), 1564 (NH «амидная полоса II»), 1434 (CH₂), 1296–1186 (4 полосы углеводного скелета, C–O). Масс-спектр, m/z : 1639.392 (M⁺ + 2Na⁺).

Трехвалентный неогликолипид (22) с ненасыщенными углеводородными цепями. Целевой конъюгат **22** был получен аналогично соединению **21**. Выход продукта **22**: 0.02 г (31%). ИК-спектр ($\nu_{\max}$, см⁻¹): 3325 (OH), 2926 (CH₂), 2853 (CH₃), 1737 (C=O), 1650 (C=O «амидная полоса I»), 1625 (NH «амидная полоса II»), 1457 (C–O), 1434 (CH₂), 1393 (N=N), 1162–1087 (4 полосы углеводного скелета, C–O). Масс-спектр, m/z : 2121.685 (M⁺ + 12K⁺).

Получение липосом на основе фосфатидилхолина и соединений 21, 22. Для получения липосо-

мальных дисперсий было реализовано два подхода.

Способ А (гидратация тонкой липидной пленки): раствор 0.5 мг соединения **21** и 2.1 мг фосфатидилхолина в 3 мл хлороформа медленно упаривали на ротаторном испарителе в круглодонной колбе. Остаток высушивали в вакууме в течение 1 ч при 20 °С. Затем прибавляли 3 мл дистиллированной воды, нагревали до 60 °С и обрабатывали в течение 20 мин на ультразвуковой бане при данной температуре. Аналогично получали дисперсии с использованием соединения **22**.

Способ Б (замораживание–оттаивание): раствор 0.5 мг соединения **21** и 2.1 мг фосфатидилхолина в 3 мл дистиллированной воды попеременно замораживали/оттаивали. Цикл повторяли 5 раз. Аналогично получали дисперсии с использованием соединения **22**.

Стабильность липосомальных дисперсий подтверждали определением показателя оптической плотности при длине волны 400 нм. В качестве контрольного образца использовали дистиллированную воду.

Относительное распределение частиц по размерам определяли на анализаторе размера частиц серии LSTM 13320 (Beckman Coulter, США).

Встраивание меропенема. Загрузку меропенема осуществляли на этапе создания тонкой пленки по методу А и на этапе смешения компонентов по методу Б: в раствор добавляли навеску меропенема из расчета МПК 0.25 мг на 1 мл среды клеток. Не

включенный в липосомальные везикулы меропенем удаляли диализом, за ходом диализа наблюдали по прекращению изменения показателя оптической плотности внешней среды.

Влияние липосом на кинетику роста *Escherichia coli*.¹ Липосомы добавляли к 5 мл среды клеток *Escherichia coli* и записывали кинетику роста числа бактерий, измеряя оптическую плотность растворов при 600 нм через определенные промежутки времени.

Заключение

В результате проделанной работы предложен дизайн и осуществлен синтез двух новых неогликолипидов **21**, **22** с терминальными остатками D-маннозы. Исследованы подходы к формированию липосомальных конструкций с участием этих соединений, определены стабильность и размер образующихся частиц и проведены предварительные биологические испытания, показывающие возможность использования агрегатов на основе данных неогликолипидов для антибактериального действия в регулировании инфекционных процессов, что свидетельствует о перспективности дальнейших исследований в этом направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований гранта РФФИ (№ 17-04-01141-а).

References:

Список литературы:

1. Jebali A. Nano-carbohydrates: Synthesis and application in genetics, biotechnology, and medicine // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016. № 240. P. 1–14.
2. Hartmann M. The bacterial Lectin FimH, a target for drug discovery – carbohydrate inhibitors of type 1 fimbriae-mediated bacterial adhesion // *Eur. J. Org. Chem.* 2011. P. 3583–3609.
3. Bernardi A. Multivalent glycoconjugates as anti-pathogenic agents // *Chem. Soc. Rev.* 2013. № 42. P. 4709–4727.
4. Гостенин В.Б., Щелик И.С., Себякин Ю.Л. Синтез и оптимизация процесса получения октавалентного болаамфила с терминальными остатками D-маннозы // *Тонкие химические технологии*. 2015. Т. 10. № 5. С. 39–43.
5. Kiessling L.L., Gestwicki J.E., E. Laura. Strong. Synthetic multivalent ligands as probes of signal transduction // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006. № 45. P. 2348–2368.
6. Kaplanek R. Three-fold polyfluoroalkylated amines and isocyanates based on tris(hydroxymethyl) aminomethane (TRIS) // *J. Fluorine Chem.* 2007. № 128. P. 179–183.

1. Jebali A. Nano-carbohydrates: Synthesis and application in genetics, biotechnology, and medicine // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016. № 240. P. 1–14.
2. Hartmann M. The bacterial Lectin FimH, a target for drug discovery – carbohydrate inhibitors of type 1 fimbriae-mediated bacterial adhesion // *Eur. J. Org. Chem.* 2011. P. 3583–3609.
3. Bernardi A. Multivalent glycoconjugates as anti-pathogenic agents // *Chem. Soc. Rev.* 2013. № 42. P. 4709–4727.
4. Gostenin V.B., Shchelik I.S., Sebyakin Yu.L. Synthesis and optimization of octavalent bolaamphiphile preparation with terminal D-mannose residues. // *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies)*. 2015. V. 10. № 5. P. 39–43. (in Russ.).
5. Kiessling L.L., Gestwicki J.E., E. Laura. Strong. Synthetic multivalent ligands as probes of signal transduction // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006. № 45. P. 2348–2368.
6. Kaplanek R. Three-fold polyfluoroalkylated amines and isocyanates based on tris(hydroxymethyl)

¹ Исследования проводились в Группе кросс-сшивающих ферментов ИБХ РАН им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова под руководством к.х.н. Пестова Н.Б.

7. Гурьева Л.Ю., Большебородова А.К., Себякин Ю.Л. Синтез углеводсодержащих компонентов липидных транспортных систем направленного действия методом «Click-Chemistry» // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 6. С. 62–67.

8. Golovanov A.B., Ganina K.D., Groza N.V., Eremin S.V., Myagkova G.I. Synthesis of the 6-(5z,8z)-tetradecadienoic and (7z,10z)-hexadecadienoic polyene fatty acids // Chem. Nat. Comp. 2015. № 51. P. 26–30.

9. Палагин И.С., Сухорукова М.В., Дехнич А.В., Эйдельштейн М.В., Гринев А.В., Перепанова Т.С., Козлов Р.С. Осложненные внебольничные инфекции мочевых путей у взрослых пациентов в России // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. 2014. Т. 16. № 1. С. 39–56.

aminomethane (TRIS) // J. Fluorine Chem. 2007. № 128. P. 179–183.

7. Guryeva L.Yu., Bolsheborodova A.K., Yu.L. Sebiakin. Synthesis of carbohydrate-containing components of lipid transport systems of directional lipid transport systems of directed action by the "Click-Chemistry" method // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2009. V. 4. № 6. P. 62–67. (in Russ.).

8. Golovanov A.B., Ganina K.D., Groza N.V., Eremin S.V., Myagkova G.I. Synthesis of the 6-(5z,8z)-tetradecadienoic and (7z,10z)-hexadecadienoic polyene fatty acids // Chem. Nat. Comp. 2015. № 51. P. 26–30.

9. Palagin I.S., Sukhorukova M.V., Dehnich A.V., Eidelshtein M.V., Grinev A.V., Perepanova T.S., Kozlov R.S. Complicated out-of-hospital urinary tract infections in adult patients in Russia // Clinicheskay microbiologiya i antimicrobnaya khimioterapiya. (Clinical Microbiology and Antimicrobial Chemotherapy). 2014. V. 16. № 1. P. 39–56. (in Russ.).

Об авторах:

Шуина Екатерина Дмитриевна, магистр кафедры химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86)

Щелик Инга Сергеевна, аспирант кафедры химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86)

Себякин Юрий Львович, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86)

СИНТЕЗ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР ЗАТРАВОЧНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОТЕХНОЛОГИИ

**А.В. Бахтина^{1,@}, А.А. Сиваев¹, С.М. Левачев², С.А. Гусев³, Н.А. Лобанова¹,
М.А. Лазов¹, И.А. Грицкова¹**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва 119899, Россия

³Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА России, Москва 119435, Россия

@Автор для переписки, e-mail: anna_artisyuk@mail.ru

В данной работе представлены результаты по изучению затравочной сополимеризации глицидилметакрилата с этиленгликольдиметакрилатом на затравочных полиглицидилметакрилатных частицах с целью получения частично сшитых полимерных микросфер с диаметром порядка 3.5 мкм для их использования в иммунохимических реакциях в качестве носителей биологических молекул. Физико-химические свойства полимерных микросфер, полученных в разных условиях, были изучены следующими методами: диаметры частиц – методами электронной сканирующей и световой микроскопии, краевого угла смачивания – методом «лежащей капли», скорость седиментации – макрометодом в капилляре по движению границы раздела фаз полимерная суспензия/вода (буферный раствор), дзета-потенциал – методом динамического светорассеяния. Изучив физико-химические свойства всех полимерных суспензий, был сделан вывод, что оптимальными частицами для создания на их основе диагностической тест-системы с высокой чувствительностью, работающей по принципу реакции латексной агглютинации, являются полиглицидилметакрилатные частицы с равным процентным содержанием глицидилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата, аминированные гексаметилендиамином в среде *n*-пропанола, так как они обладают достаточным количеством аминогрупп, не теряют седиментационных свойств после всех стадий синтеза.

Ключевые слова: диагностические тест-системы, затравочная сополимеризация, латексная агглютинация, полиглицидилметакрилат, физико-химические свойства.

SYNTHESIS OF AMINE-CONTAINING POLYMERIC MICROSPHERES BY SEED COPOLYMERIZATION FOR APPLICATIONS IN BIOTECHNOLOGY

**A.V. Bakhtina^{1,@}, A.A. Sivaev¹, S.M. Levachev², S.A. Gusev³, N.A. Lobanova¹,
M.A. Lazov¹, I.A. Gritskova¹**

¹Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow 119899, Russia

³Federal Scientific-Clinical Center of Physico-Chemical Medicine FMBA of Russia, Moscow 119435, Russia

@Corresponding author e-mail: anna_artisyuk@mail.ru

*This paper presents the results of studies of seed copolymerization of glycidyl methacrylate with ethylene glycol poly(glycidyl methacrylate) on seed particles in order to obtain partially cross-linked polymer microspheres with a diameter of about 3.5 microns for use in immunochemical reactions, as carriers of bioligands. The physico-chemical properties of polymeric microspheres obtained under different conditions were studied by the following methods: the diameters of the particles – by electron scanning and light microscopy; the wetting angle – by the method of "lying droplets"; the sedimentation velocity – by the macromethod in a capillary tube by the movement of the (polymer slurry)/water phase boundary (buffer solution); the zeta-potential – by dynamic light scattering. Having studied the physical-chemical properties of all polymer slurries we concluded that the optimal particles to create on the basis of their diagnostic test systems with high sensitivity working on the principle of latex agglutination reaction are poly(glycidyl methacrylate) particles with equal percentage of glycidyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate aminated with hexamethylenediamine in the environment of *n*-propanol, because they have a sufficient number of amino groups and do not lose their sedimentation properties after all stages of the synthesis.*

Keywords: diagnostic test systems, seed copolymerization, latex agglutination, poly(glycidyl methacrylate), physico-chemical properties.

Введение

Затравочная полимеризация является наиболее общим и удобным методом получения композиционных полимерных частиц с самой разнообразной морфологией. В основе этого метода лежит разделение процесса синтеза композиционных полимерных частиц на кинетически независимые стадии. На первой стадии любым методом гетерофазной полимеризации (эмульсионной, суспензионной, дисперсионной, полимеризацией в отсутствие эмульгатора и т.д.) синтезируют исходную полимерную суспензию (затравку), частицы которой обычно состоят из полимера одного вида. Эти частицы являются центрами полимеризации на второй стадии синтеза композиционных полимерных частиц путем затравочной полимеризации. На этой стадии к синтезированным затравочным частицам добавляют мономер (или смесь мономеров), выдерживают систему до равновесного набухания частиц мономером, а затем добавляют стабилизатор, инициатор, другие целевые компоненты и проводят полимеризацию. При этом условия полимеризации подбирают таким образом, чтобы исключить образование новых частиц, т.е. чтобы полимеризация протекала исключительно в частицах затравки.

Для улучшения свойств полимерных частиц, образующихся при дисперсионной полимеризации, при затравочной полимеризации используют их сшивку различными сшивающими агентами. Одним из таких сшивающих агентов, используемых при полимеризации глицидилметакрилата (ГМА), является этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), который при полимеризации в полярной среде выступает в роли сомономера и сшивающего агента [1]. Считают [2], что чем выше концентрация ЭГДМА, тем больше частиц имеют правильную сферическую форму из-за увеличения их жесткости. Отмечают, что начиная с концентрации ЭГДМА, равной 10%, образуются полимерные суспензии с узким распределением по размерам.

В данной работе изучена затравочная сополимеризация глицидилметакрилата с этиленгликольдиметакрилатом на затравочных полиглицидилметакрилатных (ПГМА) частицах с целью получения частично сшитых полимерных микросфер с диаметром порядка 3.5–5 мкм для их использования в иммунохимических реакциях в качестве носителей биолигандов.

Выбор диаметра полимерных микросфер был сделан на основании данных подробного изучения кинетики и топомии реакции пассивной гемагглютинации, выполненных в работах [3–5]. Согласно этим исследованиям, критерием выбора природы полимера и размера полимерных микросфер является скорость их седиментации. Определение скорости седиментации полимерных микросфер проводили по методике, принятой для оценки скорости седиментации эритроцитов. Было показано, что для замены эритроцитов полимерными микросферами их скорость седиментации должна находиться в диапазоне 3–8 мм/ч; была получена зависимость скорости седиментации частиц от их диаметров и плотности полимера [6]. Для полиглицидилметакрилатных микросфер (плотность 1.150–1.170 г/см³) при замене эритроцитов их диаметр должен находиться в диапазоне от 3.5 до 5 мкм.

Предварительные расчеты показали, что для получения полимерных микросфер с диаметром от 3.5 до 5 мкм необходимо иметь затравочные полимерные частицы с диаметром от 1.8 до 2.5 мкм соответственно и правильно выбранное объемное соотношение мономер/затравочные частицы.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Глицидилметакрилат – очищенный технический продукт, $d_4^{20} = 1.076$ г/см³, $n_d^{20} = 1.4505$;

Этанол фирмы «СпиртМед», 96%;

Диоктилсульфосукцинат натрия (АОТ) фирмы Sigma Aldrich, CAS 577-11-7, 99%;

Поливинилпирролидон (ПВП) фирмы Sigma Aldrich, K30, $M_w = 40000$, CAS 25249-54-1, 99%;

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), $M_w = 164.21$ г/моль, предварительно очищали перекристаллизацией из метанола. Массовая доля вещества не менее 98%;

Этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА) фирмы Bisomer, $n_d^{20} = 1.4553$ -1.4563, $d_4^{20} = 1.051$ г/см³, CAS № 97-90-5, 98.4%;

Перекись бензоила фирмы Люперокс А75, 76.5%;

Поливиниловый спирт (ПВС) – имеет формулу $[-CH_2-CH(OH)-]_n$, Mowiol 40-88, $M_w \sim 205000$ г/моль. В работе использовали продукт фирмы Sigma Aldrich;

Этилендиамин фирмы Acros Organics, 99%, CAS 107-15-3;

Гексаметилендиамин фирмы Acros Organics, 99.5%, CAS 124-09-4;

Фосфатно-солевой буферный раствор – получали из PBS Tablets, Phosphate Buffered Saline, Biotechnology Grade – «Helicon» (Россия);

Твин 20 – Tween 20, Polyoxyethylene-20-sorbitan monolaurate, Reagent Grade – «Helicon» (Россия);

Дистиллированная вода – использовали воду, полученную с помощью аквадистиллятора ДЭ-25 фирмы ООО «Завод «Электромедоборудование» (Россия);

Толуол для спектроскопии фирмы «Реахим» (Россия);

Карбодиимид $((CH_3)_2N-(CH_2)_3-N=C=N-C_2H_5 \cdot HCl)$ *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride, purum, $\geq 98.0\%$ (AT) фирмы «Sigma-Aldrich» (Германия);

Дифтерийный анатоксин – очищенный концентрированный дифтерийный анатоксин – ОАО «Биомед» им. И.М. Мечникова (Россия);

Контрольная противодифтерийная сыворотка – сыворотка противодифтерийная лошадиная очищенная концентрированная жидкая с активностью 10 МЕ/мл – НПО «Микроген» (Россия).

Методы исследования

Дисперсионная полимеризация ГМА

В круглодонном реакторе в спиртовой среде при 40 °С одновременно растворяли поливинилпирролидон (ПВП) и диоктилсульфосукцинат натрия (АОТ) до образования гомогенного раствора. После полного растворения компонентов системы температуру поднимали до 50 °С, вводили мономер с растворенным в нем инициатором (ДАК). Затем температуру поднимали согласно температурному профилю со скоростью 0.5 °С/мин и удерживали при этом значении 1 ч. При нуклеации прозрачная гомогенная реакционная смесь начинала опалесцировать и со временем становилась молочно-белой вследствие образования полимерной фазы.

При проведении полимеризации концентрацию спирта изменяли в диапазоне 20–40% об., концен-

трация глицидилметакрилата составляла 20% об. В качестве инициатора использовали ДАК при концентрации 3% мас. в расчете на мономер, стабилизаторов – АОТ – 2.6% мас. в расчете на дисперсионную среду, ПВП – 3% мас. в расчете на дисперсионную среду. В качестве растворителей использовали спирты с различной длиной углеводородного радикала.

Затравочная полимеризация

Затравочная полимеризация на ПГМА-микросферах изначально задумывалась как способ получения сшитого сополимера глицидилметакрилата. Мономерная фаза состояла из глицидилметакрилата (ГМА) и этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА), взятых в объемном соотношении 1:1, а также инициатора - перекиси бензоила (ПБ), взятого в количестве 1% к мономерной фазе. Таким образом были получены полимерные частицы со средним диаметром 3.6 мкм состава 50% ГМА–50% ЭГДМА.

Методика проведения затравочной полимеризации была следующей. В круглодонный реактор помещали затравочные частицы, диспергированные в 1%-ом растворе поливинилового спирта (ПВС). Далее при перемешивании добавляли мономерную фазу с предварительно растворенным в ней инициатором, затем температуру в реакторе поднимали до 50 °С. Затравочные частицы полностью поглощали мономерную фазу в течение 30 мин. Далее к реакционной смеси добавляли еще 1 мл раствора ПВС, температуру в реакторе поднимали до 82 °С и поддерживали в течение 3 ч. Полученную суспензию промывали водой 5 раз для удаления стабилизатора на фильтре Шотта. Изучение кинетики набухания проводили при порционном добавлении мономерной фазы к суспензии микросфер.

Определение размеров частиц

Микрофотографии полимерных частиц были получены на электронном сканирующем микроскопе «S-570» фирмы «Hitachi» (Япония), при ускоряющем напряжении 15 кВ. Подготовку образцов производили путем нанесения водной суспензии частиц с концентрацией 0.1% мас. на металлический столик, сушки образцов в течение суток и нанесения платино-паладиевого слоя толщиной 100 Å на приборе «Eiko IB-3» (Япония).

Размеры частиц оценивали и методом динамического светорассеяния. Для этого готовили 0.1% водную суспензию полимерных частиц, которую исследовали на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы «Malvern» (Великобритания).

При определении размера частиц полимерных суспензий методом световой микроскопии использовали фотографии полимерной суспензии, полученные на световом микроскопе Motic B Series, оснащенном цветной видеокамерой KY-F32. Для этого на предметное стекло микроскопа наносили 0.1% суспензию частиц. Анализ полученных фотографий

проводили с помощью программы «ImagePro-Plus 6.0». Статистическую обработку данных проводили в программе «Microsoft Excel».

Определение скорости седиментации полимерных микросфер макрометодом в капиллярах

Приготовили 2 мл суспензии полистирольных и полиглицидилметакрилатных частиц в дистиллированной воде с конечной концентрацией частиц 0.2% мас. Скорость седиментации определяли макрометодом в капилляре. Фотографировали капилляр каждые 30 мин. Скорость седиментации определяли по движению границы раздела фаз полимерная суспензия/вода.

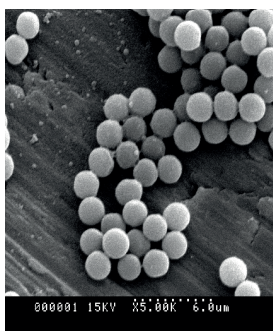
Определение краевого угла смачивания методом «лежащей капли»

Полимерные частицы высушивали, растворяли в толуоле. Полученный раствор наносили на предметное стекло, распределяя раствор в виде тонкой пленки с размерами 2×2 см. Далее предметное стекло высушивали до полного испарения толуола. Фотографировали профиль капли. Полученное изображение профиля капли обрабатывали на компьютере.

Методика создания диагностической тест-системы на основе полиглицидилметакрилатных микросфер

Водные суспензии (4%-ые) полиглицидилметакрилатных частиц со средним диаметром 3.5 мкм, трижды отмытые дистиллированной водой путем замены супернатанта после центрифугирования, смешивали с водным раствором карбодиимида с концентрацией 10 мг/мл в соотношении объемов 10:1 и инкубировали в течение 24 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании на шейкере. После их трижды отмывали дистиллированной водой и переводили в фосфатно-солевой буфер (PBS). После этого их инкубировали с раствором дифтерийного анатоксина в фосфатно-солевом буфере в течение 24 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании. По окончании реакции полимерные суспензии трижды отмывали фосфатно-солевым буфером (PBS) и использовали в дальнейшем в качестве теста.

А



Б

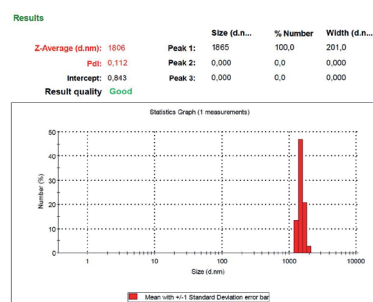


Рис. 1. Электронная микрофотография (А) и гистограмма распределения по размерам (Б) частиц, полученных при дисперсионной полимеризации глицидилметакрилата, при концентрации мономера 20% об. в этаноле.

Постановка и учет результатов реакции латексной агглютинации

Реакцию латексной агглютинации (РЛА) проводили в полистирольном планшете на 96 U-образных лунок. Латексный диагностикум разводили до 0.4%-ной концентрации фосфатно-солевым буферным раствором, содержащим 0.2% Твина 20. В каждую лунку вносили по 0.050 мл фосфатно-солевого буферного раствора, содержащего 0.2% Твин 20. В первую лунку вносили 0.050 мл испытуемой сыворотки, разбавленной в требуемое количество раз, и проводили раститровку вплоть до 6-ой лунки, откуда 0.050 мл удаляли. Вносили в каждую лунку по 0.050 мл разбавленного диагностикума. 7-ая и 8-ая лунки служили контролем диагностикумов на отсутствие спонтанной агглютинации.

Иммунологический планшет оставляли на ровной поверхности при комнатной температуре, исключая его перемещение. Учет результатов РЛА проводили через 3–4 ч после постановки реакции (допускался учет реакции через 18–22 ч). За титр испытуемой сыворотки принимали последнее разбавление, дающее агглютинацию полимерных частиц «на три креста» («+++»). Реакция в контрольных лунках на отсутствие спонтанной агглютинации диагностикума должна была быть отрицательной.

Результаты и их обсуждение

Для получения затравочных полиглицидилметакрилатных частиц осуществляли дисперсионную полимеризацию ГМА. Надо отметить, что с момента нуклеации течение полимеризации зависит от температурного профиля проведения процесса. Варьируя количество стационарных температурных точек, можно в значительной степени влиять на дисперсный состав конечной дисперсии [7–10]. Дисперсионную полимеризацию ГМА проводили при плавном регулировании температуры на начальной стадии процесса в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) (3% мас.), диоктилсульфосукцината натрия (АОТ) (2.6% мас.), поливинилпирролидона (ПВП) (3% мас.) в этаноле при температуре 72 °С. Концентрация ГМА составляла 20% об., количество воды 0–5% об. Электронная микрофотография полученной полимерной дисперсии и гистограмма распределения частиц по размерам (РЧР) приведены на рис. 1. Видно, что полимерная суспензия характеризу-

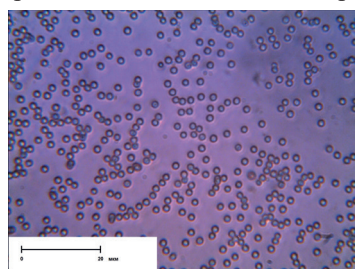
ется узким распределением частиц по размерам и среднечисловым диаметром частиц, равным 1.8 мкм.

Полученные затравочные полиглицидилметакрилатные частицы набухали смесью мономеров ГМА и ЭГДМА, взятых при двух объемных соотношениях, равных 1:1 и 9:1. Массовое соотношение затравочные частицы/мономеры изменяли в широком интервале значений: от 1:1 до 1:20. Предельное равновесное набуха-

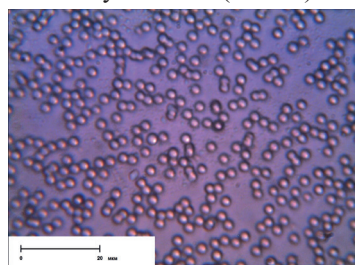
ние затравочных частиц мономерами при их объемном соотношении, равном 1:1, наблюдалось при массовом соотношении затравочные частицы/мономеры, равном 1:8, а при объемном соотношении ГМА:ЭГДМА, равном 9:1 – соответственно 1:15.

При повышении содержания мономеров наблюдалось образование в дисперсионной среде новых частиц и распределение частиц по размерам становилось широким (рис. 2).

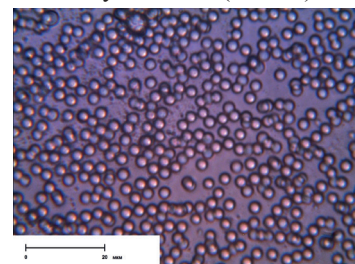
Исходные затравочные полиглицидилметакрилатные частицы



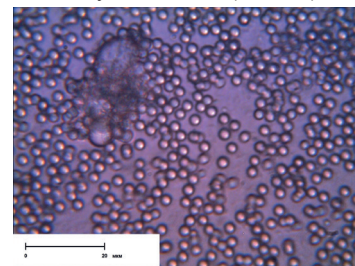
Набухание 1:4 (20 мин)



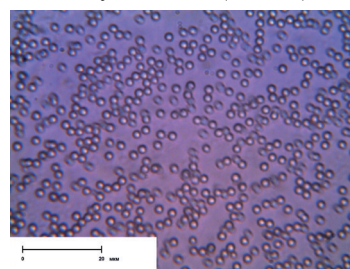
Набухание 1:8 (40 мин)



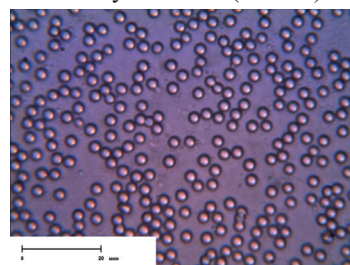
Набухание 1:12 (80 мин)



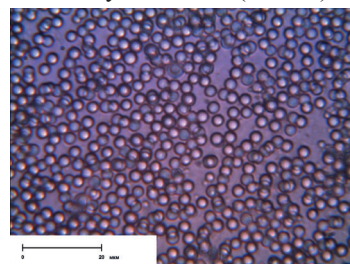
Набухание 1:2 (10 мин)



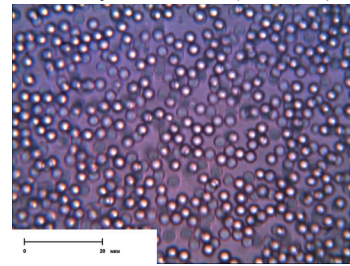
Набухание 1:6 (30 мин)



Набухание 1:10 (60 мин)



Набухание 1:15 (100 мин)



Набухание 1:20 (120 мин)

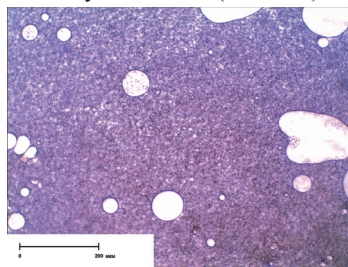


Рис. 2. Кинетика набухания затравочных полиглицидилметакрилатных частиц смесью мономеров ГМА и ЭГДМА на примере смеси с концентрацией ЭГДМА, равной 10% мас.

Затравочную сополимеризацию ГМА и ЭГДМА проводили в присутствии перекиси бензоила (ПБ) в качестве инициатора, поливинилового спирта (ПВС) в качестве стабилизатора.

Были синтезированы затравочные сополимерные суспензии ГМА/ЭГДМА при разном массовом содержании ЭГДМА (5, 25, 50 и 75%). Диаметры всех синтезированных полимерных микросфер и их рас-

пределение по размерам отличались незначительно. На рис. 3 в качестве примера показаны электронная микрофотография частиц, полученных затравочной сополимеризацией ГМА и ЭГДМА при концентрации ЭГДМА, равной 50% мас., и гистограмма РЧР.

Сополимерные микросферы модифицировали первичными диаминами – гексаметилендиамином (ГМДА) и этилендиамином (ЭДА) (рис. 4).

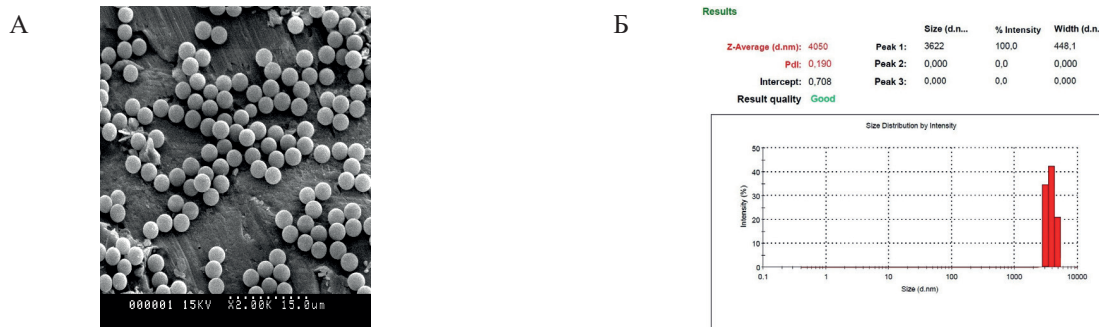


Рис. 3. Электронная микрофотография (А) и гистограмма распределения по размерам (Б) частиц, полученных затравочной сополимеризацией ГМА и ЭГДМА, при концентрации ЭГДМА, равной 50% мас.

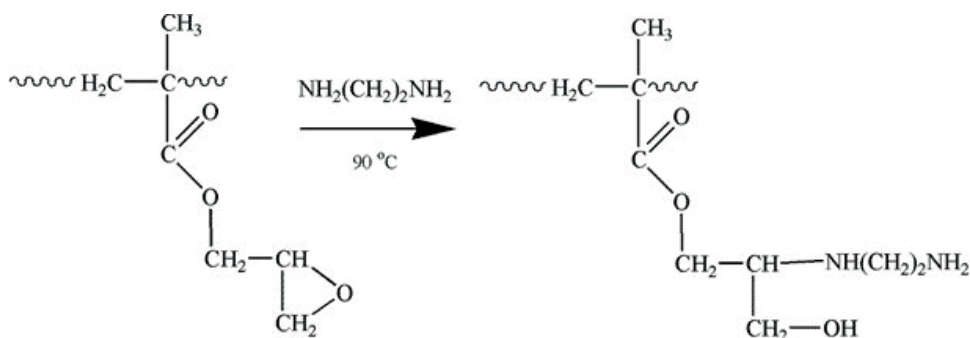


Рис. 4. Схема аминирования эпокси-групп полиглицидилметакрилатных микросфер этилендиамином.

В первом случае (при аминировании ГМДА) полимерные микросферы и раствор ГМДА в *n*-пропиловом спирте загружали в реактор и смесь выдерживали 2 ч при перемешивании, температуре 90°C , затем охлаждали, промывали на фильтре Шотта водой. Состав исходной реакционной смеси представлен в табл. 1.

Таблица 1. Рецепт аминирования полимерных микросфер

Компонент	Навеска, г
Полимерные микросферы	10
Гексаметилендиамин	30
<i>n</i> -Пропанол	30

При аминировании полимерных микросфер ЭДА в реактор загружали полимерные частицы, добавляли 4-х-кратный избыток ЭДА и выдерживали при температуре 90°C в течение 2 ч.

Для определения количества аминогрупп в полимерных микросферах использовали элементный анализ и электронную спектроскопию для химиче-

ского анализа (ЭСХА). Результаты элементного анализа приведены в табл. 2. Видно, что аминирование ПГМА-микросфер протекает достаточно эффективно, причем с увеличением содержания ЭГДМА содержание азота в сополимере несколько снижается.

Физико-химические свойства сополимерных модифицированных микросфер приведены в табл. 3.

Таблица 2. Данные элементного анализа ПГМА-микросфер, модифицированных ЭДА

Тип частиц	N, %	Общее содержание аминогрупп в сополимере, %
ПГМА-5% ЭГДМА- NH_2 (ЭДА)	15.75 ± 0.05	81
ПГМА-25% ЭГДМА- NH_2 (ЭДА)	10.82 ± 0.05	60
ПГМА-50% ЭГДМА- NH_2 (ЭДА)	5.72 ± 0.05	40
ПГМА-75% ЭГДМА- NH_2 (ЭДА)	3.05 ± 0.05	20

Таблица 3. Коллоидно-химические свойства ПГМА-суспензий, модифицированных ЭДА

Тип частиц	Диаметр частиц, мкм	ξ -потенциал, мВ	Угол смачивания, град.	Скорость седиментации, мм/ч	Плотность осадка частиц после седиментации
ПГМА-5% ЭГДМА-NH ₂ (ЭДА)	4.5±0.1	+20.1±0.1	0	6.4±0.3	рыхлый осадок
ПГМА-25% ЭГДМА-NH ₂ (ЭДА)	4.1±0.1	+19.3±0.1	0	5.2±0.4	рыхлый осадок
ПГМА-50% ЭГДМА-NH ₂ (ЭДА)	4.1±0.1	+17.1±0.1	0	4.8±0.4	рыхлый осадок
ПГМА-75% ЭГДМА-NH ₂ (ЭДА)	4.1±0.1	+16.7±0.1	0	4.6±0.5	рыхлый осадок

Видно, что все аминированные этилендиамином полимерные микросферы характеризуются гидрофильной поверхностью (угол смачивания близок к 0°) и близкими значениями скорости седиментации. При повышении содержания ЭГДМА в сополимере величина ξ -потенциала частиц практически не изменяется, а содержание аминогрупп уменьшается, видимо, из-за увеличения степени сшивания полимерных цепей. Полимерные частицы, модифицированные ЭДА, во всех случаях седиментируют с образованием рыхлого осадка, что, видимо, связано с формированием на поверхности частиц гидрогеля из-за гидратации поверхностных групп и групп, находящихся в приповерхностном слое. В результате контакта частиц, покрытых гидрогелем, в процессе их седиментации формируется осадок, характеризующийся невысокими значениями энергии взаимодействия между частицами. В результате происходит частичная пепти-

зация осадка, он становится легкоподвижным, и можно визуальнo фиксировать легкость его взмучивания. Элементный анализ показал, что в этих полимерных частицах содержание аминогрупп большое, поверхность частиц лиофильна (угол смачивания равен 0°).

При замене этилендиамина на гексаметилендиамин увеличение длины углеводородного радикала в молекуле диамина обеспечивает распределение аминогрупп между приповерхностным слоем полимерной частицы и близлежащим объемом. Это означает, что содержание полярных групп в приповерхностном слое полимерных микросфер снижается, что приводит к уменьшению степени гидратации поверхностного слоя, увеличению угла смачивания и образованию плотного осадка при их седиментации.

Влияние среды, в которой протекает аминирование, на свойства полимерных микросфер, модифицированных ГМДА, показано в табл. 4.

Таблица 4. Коллоидно-химические свойства ПГМА-суспензий, модифицированных ГМДА в водной и спиртовой средах

Тип частиц [среда]	Диаметр частиц, мкм	ξ -потенциал, мВ	Угол смачивания, град.	Скорость седиментации, мм/ч	Плотность осадка частиц после седиментации
ПГМА-5% ЭГДМА-NH ₂ (ГМДА) [водн.]	3.5±0.1	+1.6±0.1	3.0±1	6.1±0.3	рыхлый осадок
ПГМА-25% ЭГДМА-NH ₂ (ГМДА) [водн.]	3.0±0.1	+2.9±0.1	20.0±1	6.7±0.3	плотный осадок
ПГМА-50% ЭГДМА-NH ₂ (ГМДА) [водн.]	3.5±0.1	+1.7±0.1	25.1±1	6.0±0.4	плотный осадок
ПГМА-75% ЭГДМА-NH ₂ (ГМДА) [водн.]	3.5±0.1	+1.0±0.1	22.0±1	5.9±0.5	плотный осадок
ПГМА-5% ЭГДМА-NH ₂ (ГМДА) [спирт.]	3.5±0.1	+2.0±0.1	0	6.0±0.3	рыхлый осадок
ПГМА-25% ЭГДМА-NH ₂ (ГМДА) [спирт.]	3.5±0.1	+22.5±0.1	31.2±1	6.5±0.4	менее плотный осадок
ПГМА-50% ЭГДМА-NH ₂ (ГМДА) [спирт.]	3.5±0.1	+15.6±0.1	47.2±1	6.2±0.5	плотный осадок
ПГМА-75% ЭГДМА-NH ₂ (ГМДА) [спирт.]	3.5±0.1	+2.9±0.1	30.4±1	6.3±0.5	плотный осадок

Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что гидрофильность поверхности полимерных микросфер зависит от содержания ЭГДМА в сополимере. Это связано с уменьшением числа эпокси-групп, способных к реакции присоединения диаминов. При содержании 5% мас. ЭГДМА в сополимере при синтезе частиц в водной и спиртовой среде угол смачивания равен 3° и 0° соответственно, поверхность полимерных микросфер гидрофильна и при их седиментации образуется рыхлый осадок.

Данные элементного анализа аминированных ГМДА полиглицидилметакрилатных микросфер приведены в табл. 5 и показывают, что содержание аминогрупп в ПГМА-микросферах, аминированных ГМДА в спирте, выше, чем в полимерных микросферах аналогичного мономерного состава, аминированных ГМДА в водной среде.

Таблица 5. Данные элементного анализа ПГМА-микросфер, модифицированных ГМДА в водной и спиртовой средах

Тип частиц [среда]	N, %	Общее содержание аминогрупп в сополимере, %
ПГМА-5% ЭГДМА-NH ₂ (ГМДА) [водн.]	4.86±0.05	24
ПГМА-25% ЭГМА-NH ₂ (ГМДА) [водн.]	3.12±0.05	21
ПГМА-50% ЭГМА-NH ₂ (ГМДА) [водн.]	1.65±0.05	10
ПГМА-75% ЭГМА-NH ₂ (ГМДА) [водн.]	0.76±0.05	5
ПГМА-5% ЭГДМА-NH ₂ (ГМДА) [спирт.]	9.30±0.05	48
ПГМА-25% ЭГМА-NH ₂ (ГМДА) [спирт.]	4.00±0.05	30
ПГМА-50% ЭГМА-NH ₂ (ГМДА) [спирт.]	3.61±0.05	24
ПГМА-75% ЭГМА-NH ₂ (ГМДА) [спирт.]	1.49±0.05	10

Полимерные микросферы были апробированы в реакции латексной агглютинации (РЛА). В качестве биолганда использовали дифтерийный анатоксин. Реакцию активации проводили при температуре 4-6 °С и рН 6-7 в течение 2-4 ч в присутствии водорастворимого карбодимида.

Обнаружено, что поведение полимерных микросфер в РЛА зависит от условий их модификации

диаминными. Полимерные микросферы, аминированные ЭДА, были неустойчивы в фосфатно-солевом буфере, и создать диагностическую тест-систему на их основе не удалось. Полимерные микросферы, модифицированные ГМДА, содержали меньшее количество аминогрупп в поверхностном слое частиц, и их агрегативная устойчивость зависела от объемного соотношения мономеров.

Так, сополимерные суспензии, содержащие 75% мас. ЭГДМА и 25% мас. ГМА, были агрегативно устойчивы, но содержание аминогрупп на поверхности частиц было невысоким, а сополимерные суспензии, содержащие 25% мас. ЭГДМА и 75% мас. ГМА, были агрегативно неустойчивы, и только при равном процентном содержании сомономеров в сополимерной цепи агрегативная устойчивость сополимерной суспензии была высокой. В этом случае содержание азота в сополимере по данным элементного анализа и ЭСХА практически совпадают и составляют соответственно 3.6 и 3.8%.

При проведении РЛА с использованием вместо эритроцитов полимерных микросфер, содержащих в сополимере разное количество ЭГДМА, было показано, что высокую чувствительность имеют диагностические тесты, полученные с использованием сополимерных микросфер, имеющих равное процентное содержание ГМА и ЭГДМА.

Заключение

Таким образом, в ходе исследований удалось показать, что аминоксодержащие полимерные микросферы могут быть использованы в качестве биолганов при содержании аминогрупп на поверхности частиц в пределах от 15 до 50% мол. При больших концентрациях аминогрупп происходит избыточная гидрофиллизация поверхности частиц, которая не позволяет провести иммобилизацию антигена. При меньшем содержании первичных аминогрупп полимерные суспензии неустойчивы. Такое содержание аминогрупп обеспечивает величину краевого угла смачивания от 10° и выше и седиментацию частиц с образованием плотного осадка.

Показано, что полиглицидилметакрилатные микросферы со средним диаметром 3.5 мкм, содержащие 50% мас. ГМА и 50% мас. ЭГДМА, модифицированные гексаметилендиамином, соответствуют требованиям, которые позволяют их использовать в качестве носителей биолганов.

Список литературы:

1. Cao K., Yu J., Li B.-G., Li B.-F., Pan Z.-R. Micron-size uniform poly(methyl methacrylate) particles by dispersion polymerization in polar media: 1. Particle size and particle size distribution //Chem. Eng. J. 2000. V. 78. Iss. 2-3. P. 211-215.

References:

1. Cao K., Yu J., Li B.-G., Li B.-F., Pan Z.-R. Micron-size uniform poly(methyl methacrylate) particles by dispersion polymerization in polar media: 1. Particle size and particle size distribution //Chem. Eng. J. 2000. V. 78. Iss. 2-3. P. 211-215.

2. Kim J.-W., Suh K.-D. Highly monodisperse crosslinked polystyrene microparticles by dispersion polymerization // *Colloid and Polymer Science*. 1998. V. 276. Iss. 10. P. 870–878.

3. Волкова Е.В., Грицкова И.А., Гусев С.А., Лукашевич А.Д., Гусев А.А., Левшенко Е.Н., Злыднева Л.А., Сочилина К.О. Разработка полимерных микросфер для иммунофлуоресцентного анализа // *Биотехнология*. 2012. № 4. С. 74–77.

4. Волкова Е.В., Лукашевич А.Д., Левачева И.С., Левачев С.М., Гусев С.А., Грицкова И.А. Выбор полимерных микросфер для проведения реакции латексной агглютинации в плащечном формате // *Вестник МИТХТ*. 2013. Т. 8. № 6. С. 68–72.

5. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е. Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. № 2. С. 178–192.

6. Санджиева А.В., Бахтина А.В., Сиваев А.А., Басырева Л.Ю., Гусев С.А., Грицкова И.А. Пути повышения специфичности реакции латексной агглютинации // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 2. С. 17–22.

7. Paine A.J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. A simple mechanistic model to predict particle size // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 12. P. 3109–3117.

8. Paine A.J., Luymes W., McNulty J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized reactions // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 12. P. 3104–3109.

9. Kawaguchi S., Winnik M.A., Ito K. Dispersion copolymerization of N-butylmethacrylate with poly(ethylene oxide) macromolecules in methanol-water – Comparison of experiment with theory // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 4. P. 1159–1166.

10. Tseng C.M., Lu Y.Y., El Aasser M.S., Vanderhoff J.W. Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1986. V. 24. № 11. P. 2995–3007.

2. Kim J.-W., Suh K.-D. Highly monodisperse crosslinked polystyrene microparticles by dispersion polymerization // *Colloid and Polymer Science*. 1998. V. 276. Iss. 10. P. 870–878.

3. Volkova E.V., Gritskova I.A., Gusev S.A., Lukashevich A.D., Gusev A.A., Levshenko E.N., Zlydnev L.A., Sochilina K.O. Development of polymeric microspheres for immunofluorescence analysis // *Biotechnologiya (Biotechnology)*. 2012. № 4. P. 74–77. (in Russ.).

4. Volkova E.V., Lukashevich A.D., Levichev I.S., Levachev S.M., Gusev S.A., Gritskova I.A. Selection of polymeric microspheres for carrying out the latex agglutination reaction in the spot format // *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies)*. 2013. T. 8. № 6. P. 68–72. (in Russ.).

5. Prokopov N.I., Gritskova I.A., Cherkasov V.R., Chalykh A.E. Synthesis of monodisperse functional polymeric microspheres for immunodiagnostics research // *Uspekhi khimii (Russian Chem. Rev.)*. 1996/ V. 65. № 2. P. 178–192. (in Russ.).

6. Sandzhieva A.V., Bakhtin V.A., Sivaev A.A., Batyreva L.Y., Gusev S.A., Gritskova I.A. Ways to improve specificity of the latex agglutination reaction // *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies)*. 2016. V. 11. № 2. P. 17–22. (in Russ.).

7. Paine, A.J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. A simple mechanistic model to predict particle size // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 12. P. 3109–3117.

8. Paine A. J., Luymes W., McNulty J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized reactions // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 12. P. 3104–3109.

9. Kawaguchi S., Winnik M.A., Ito K. Dispersion copolymerization of N-butylmethacrylate with poly(ethylene oxide) macromolecules in methanol-water – Comparison of experiment with theory // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 4. P. 1159–1166.

10. Tseng C.M., Lu Y.Y., El Aasser M.S., Vanderhoff J.W. Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1986. V. 24. № 11. P. 2995–3007.

Об авторах:

Бахтина Анна Владимировна, аспирант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Сиваев Андрей Александрович, аспирант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Левачев Сергей Михайлович, доктор химических наук, доцент Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (119899, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1).

Гусев Сергей Андреевич, доктор медицинских наук, профессор, заведующий лабораторией морфологии ФГБУ «Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА России» (119435, Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1А).

Лобанова Надежда Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Лазов Михаил Александрович, аспирант кафедры аналитической химии им. акад. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Грицкова Инесса Александровна, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

О.А. Дулина, А.Д. Тарасенко[@], А.М. Буканов, А.А. Ильин

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия*

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

В работе изучались свойства бутадиен-нитрильных каучуков, полученных различными способами синтеза и выделения из латекса, и резин на их основе. С помощью метода Оуэнса-Вендта-Рабеля-Каелбле была определена свободная поверхностная энергия образцов. Было показано, что на поверхностную энергию эластомерных материалов оказывают влияние некаучуковые компоненты, содержание и природа которых определяется способом получения и выделения каучука из латекса, а также число нитрильных групп в макромолекуле каучука. Была изучена кинетика вулканизации резиновых смесей на основе исследуемых каучуков. Показано, что резиновые смеси на основе каучуков, содержащих остаточный эмульгатор, вулканизируются дольше. Изучены упруго-прочностные свойства и сделан вывод о том, что резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, синтезированных различными способами при одинаковом содержании связанной нитрилакриловой кислоты, обладают разными физико-механическими свойствами и не могут быть взаимозаменяемыми без изменения рецептуры и технологических параметров их переработки.

Ключевые слова: *бутадиен-нитрильный каучук, свободная поверхностная энергия, метод ОБПК, поверхностные свойства, физико-механические свойства полимеров.*

THE INFLUENCE OF THE METHOD OF RUBBER ISOLATION FROM LATEX ON THE PROPERTIES OF ELASTOMERIC MATERIALS BASED ON BUTADIENE-NITRILE RUBBERS

O.A. Dulina, A.D. Tarasenko[@], A.M. Bukanov, A.A. Ilyin

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

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

The properties of butadiene-nitrile rubbers obtained by various methods of synthesis and isolation from latex and rubbers based on them were studied in the article. The surface free energy of samples was determined using the Owens, Wendt, Rabel and Kaelble method. It was shown that the surface energy of elastomeric materials is affected 1) by non-rubber components, the content and nature of which are determined by the method of obtaining and isolating rubber from latex and 2) by the number of nitrile groups in the rubber macromolecule. The kinetics of vulcanization of rubber compounds based on the investigated rubbers has been studied. It was shown that rubber compounds based on rubbers containing a residual emulsifier are vulcanized longer. Elastic-strength properties were studied, and it was concluded that rubbers based on butadiene-nitrile rubbers synthesized by various methods with the same content of bound nitrilacrylic acid have different physico-mechanical properties and cannot be used interchangeably without changing the formulation and technological parameters of their processing.

Keywords: *butadiene-nitrile rubber, surface free energy, Owens, Wendt, Rabel and Kaelble method, surface properties, physico-mechanical properties of polymers.*

В настоящее время бутадиен-нитрильные каучуки широко применяются для изготовления масло- и бензостойких резинотехнических изделий (РТИ), используемых практически во всех отраслях промышленности в агрессивных средах топлив, масел, смазок. Современный ассортимент бутадиен-нитрильных каучуков представлен большим набором отечественных и импортных каучуков с различными техническими характеристиками и индивидуальными особенностями получения [1–3].

Поскольку резины представляют собой композиционные материалы, их поверхностные и физико-механические свойства определяются не только природой полимера, но и присутствующими в системе низкомолекулярными ингредиентами [4–6].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния способов синтеза и выделения из латекса на поверхностную энергию и упруго-прочностные свойства бутадиен-нитрильных каучуков и резин на их основе.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны образцы бутадиен-нитрильных каучуков, полученных тремя различными способами выделения из латекса, отличающиеся при этом содержанием нитрильных звеньев [7], и резины на их основе.

Каучуки СКН-18 СМ и СКН-40 СМ получены с применением алкилсульфонатного эмульгатора, практически полностью отмывающегося в процессе выделения из латекса. Каучуки БНКС-18 АМН и БНКС-40 АМН получены с использованием в качестве эмульгатора солей жирных кислот и выделены из латекса раствором хлорида кальция, в результате чего в полимере остались продукты взаимодействия эмульгатора и коагулятора – малорастворимые кальциевые соли жирных кислот. Каучуки СКН-3365Э и СКН-4055Э выделяются из латекса бессолевым методом и содержат в своем составе комплексное соединение, которое образуется при взаимодействии эмульгатора – солей жирных кислот и коагулятора – четвертичных аммониевых оснований [8].

Образцы резин на основе каучуков СКН-40 СМ, БНКС-40 АМН, СКН-4055Э были получены с использованием следующей рецептуры: в расчете на 100 масс.ч. каучука оксида цинка – 5 масс.ч., серы – 2 масс.ч., технического углерода П-514 – 50 масс.ч., сульфенамида Ц – 1.2 масс.ч. Время вулканизации соответствовало оптимуму вулканизации и составляло 20 мин.

Определение свободной энергии поверхности (СПЭ) исследуемых образцов проводили методом Оуэнса–Вендта–Рабея–Каелбле (ОВРК).

Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли с использованием гониометра ЛК-1.

Прибор позволяет получать изображение лежащей на подложке капли с помощью цифровой видеокамеры, экспортировать изображение в компьютер и определять краевой угол смачивания методом касательной. Каплю наносили с помощью микрошприца на предварительно очищенную этанолом поверхность образца.

Для получения поверхности полимерного материала, свободной от загрязнений, проводили обработку образцов очищающим растворителем – этанолом. Измерения краевых углов смачивания проводили после часовой выдержки образцов по ранее разработанной методике [4], согласно которой одного часа выдержки достаточно для оценки СПЭ образцов. Образцы каучуков для определения СПЭ получали путем прессования между пленками фторопласта.

Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей на основе каучуков СКН-40 СМ, БНКС-40 АМН, СКН-4055Э проводилось на безроторном реометре RPA-2000 вибрационного типа при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для исследуемых резин по специальным методикам в соответствии с действующими государственными стандартами были определены основные физико-механические свойства, твердость по Шору, эластичность по отскоку.

Результаты и их обсуждение

Прежде всего, было изучено влияние способа выделения каучука из латекса и содержания нитрильных групп на поверхностную энергию образцов.

Для определения свободной энергии поверхности (СПЭ) образцов был выбран метод Оуэнса–Вендта–Рабея–Каелбле (ОВРК) – косвенный метод определения СПЭ, основанный на определении смачиваемости поверхности материала жидкостями с разным поверхностным натяжением [9–11]. Для проведения расчетов по этому методу необходимо знать не только значения краевых углов смачивания (θ , град.) образцов набором жидкостей, но и дисперсионную и полярную составляющие поверхностного натяжения жидкостей [12, 13]. Дисперсионная составляющая включает силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия, полярная составляющая – сильные взаимодействия и водородные связи. Соотношение между ними выражается формулой Оуэнса–Вендта [14, 15]:

$$\sigma_{m/ж} = \sigma_{m/2} + \sigma_{ж/2} - 2(\sigma_{m/2}^d * \sigma_{ж/2}^d)^{0,5} - 2(\sigma_{m/2}^p * \sigma_{ж/2}^p)^{0,5} \quad (1)$$

где $\sigma_{m/2}$ – свободная поверхностная энергия твердого тела (мДж/м²); $\sigma_{ж/2}$ – поверхностное натяжение жидкости (мДж/м²); $\sigma_{m/2}^p, \sigma_{m/2}^d$ – полярная и дисперсионная составляющие СПЭ твердого тела соответственно (мДж/м²); $\sigma_{ж/2}^p, \sigma_{ж/2}^d$ – полярная и диспер-

сионная составляющие поверхностного натяжения жидкости соответственно (мДж/м²).

При подстановке выражения (1) в уравнение Дюпре-Юнга получается выражение:

$$\sigma_{ж/г} * (\cos \theta + 1) = 2[(\sigma_{м/г}^d * \sigma_{ж/г}^d)^{0,5} + (\sigma_{м/г}^p * \sigma_{ж/г}^p)^{0,5}], \quad (2)$$

которое преобразуют к виду:

$$\frac{\sigma_{ж/г} * (\cos \theta + 1)}{2 * \sqrt{\sigma_{ж/г}^d}} = \frac{\sqrt{\sigma_{м/г}^p} * \sqrt{\sigma_{ж/г}^p}}{\sqrt{\sigma_{ж/г}^d}} + \sqrt{\sigma_{м/г}^d} \quad (3)$$

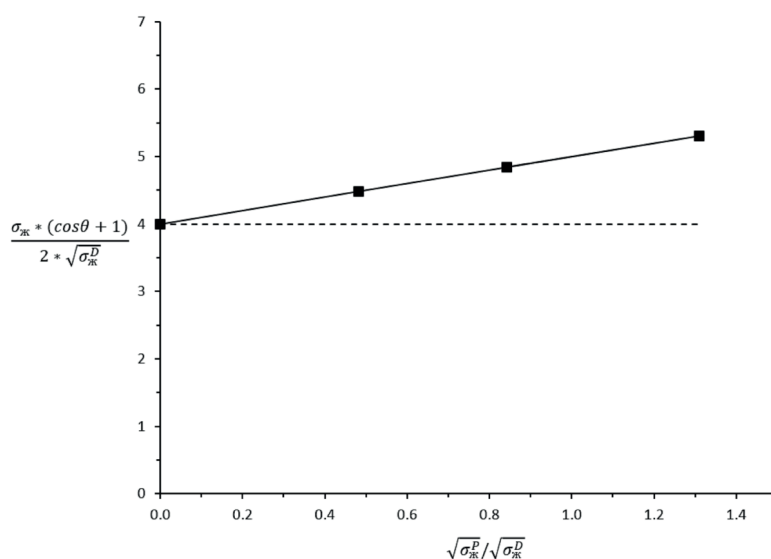


Рис. 1. Определение поверхностной энергии по методу ОВРК.

ные значения поверхностного натяжения и его дисперсионной и полярной составляющих. В результате были выбраны вода и нелетучие спирты: пропиленгликоль, этиленгликоль, глицерин.

Значения СПЭ для исследованных образцов каучуков представлены в табл. 1.

Таблица 1. Свободная поверхностная энергия образцов бутадиен-нитрильных каучуков, мДж/м²

Каучук	$\sigma_{тг}$	$\sigma_{тг}^d$	$\sigma_{тг}^p$
СКН-18 СМ	25.1	17.7	7.4
СКН-40 СМ	29.3	23.4	5.9
БНКС-18 АМН	15.9	10.2	5.7
БНКС-40 АМН	20.6	14.2	6.5
СКН-3365Э	20.4	13.2	7.7
СКН-4055Э	20.4	15.6	4.8

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что содержание нитрильных звеньев и особенности получения каучуков оказывают существенное влияние на их поверхностные свойства.

Наиболее полярной поверхностью обладает каучук СКН-40 СМ. Свободная поверхностная энергия возрастает с увеличением количества нитрильных

и строят графическую зависимость

$\frac{\sigma_{ж/г} * (\cos \theta + 1)}{2 * \sqrt{\sigma_{ж/г}^d}} = f\left(\frac{\sqrt{\sigma_{ж/г}^p}}{\sqrt{\sigma_{ж/г}^d}}\right)$ (рис. 1). Полученная зависимость выражается прямой, тангенсом угла наклона которой является $\sqrt{\sigma_{м/г}^p}$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\sqrt{\sigma_{м/г}^d}$ [10].

Поскольку в данной работе свободная поверхностная энергия рассматривалась как сравнительная характеристика для исследуемой серии образцов, то к ряду смачивающих жидкостей предъявлялись стандартные требования: нелетучесть, разные и извест-

групп, а значит, поверхностные свойства более «чистых» каучуков определяются содержанием полярных звеньев в макромолекуле.

Более низкой свободной поверхностной энергией обладают образцы каучуков БНКС-18 АМН и БНКС-40 АМН. Это можно объяснить присутствием в полимерной матрице некаучуковых примесей – малорастворимых кальциевых солей жирных кислот, способных мигрировать на поверхность и снижать поверхностное натяжение образцов. При увеличении содержания нитрильных групп в макромолекуле каучука поверхностная энергия возрастает, это говорит о том, что на поверхностные свойства этих каучуков также оказывает влияние природа полимера.

В случае каучуков СКН-3365Э и СКН-4055Э изменения поверхностной энергии при изменении содержания нитрильных групп практически не происходит, что может свидетельствовать об активном влиянии на формирование поверхности содержащегося в каучуках в достаточно большом количестве комплекса ПАВ. Таким образом, влияние на поверхностную энергию способа выделения каучука из латекса оказывается не менее существенным, чем полярность его макромолекул.

С целью изучения влияния способа выделения каучука из латекса на свойства резин была определена их свободная поверхностная энергия.

На основании полученных данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод, что тенденция влияния способа выделения каучука из латекса сохраняется и для образцов резин, но свободная поверхностная энергия при этом для них выше, чем для каучуков, главным образом, за счет увеличения полярной компоненты $\sigma_{\text{v/r}}^{\text{p}}$. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что в процессе вулканизации происходит связывание низкомолекулярных компонентов резиновой смеси, способных снижать поверхностную энергию. Кроме того, действие высокой температуры на образец способствует лучшему растворению в полимерной матрице низкомолекулярных дифильных компонентов.

Таблица 2. Свободная поверхностная энергия образцов резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков, мДж/м²

Основа каучука	$\sigma_{\text{v/r}}$	$\sigma_{\text{v/r}}^{\text{d}}$	$\sigma_{\text{v/r}}^{\text{p}}$
БНКС-40 АМН	29.9	5.4	24.5
СКН-40 МН	36.5	6.9	29.6
СКН-4055Э	23.5	9.7	13.8

В представленных выше результатах исследования было показано, что резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, отличающихся способами выделения, обладают разными поверхностными свойствами. Поэтому было изучено влияние остаточного эмульгатора на процесс вулканизации резиновых смесей и физико-механические свойства исследуемых резин.

Результаты исследования кинетики вулканизации резиновых смесей представлены на рис. 2.

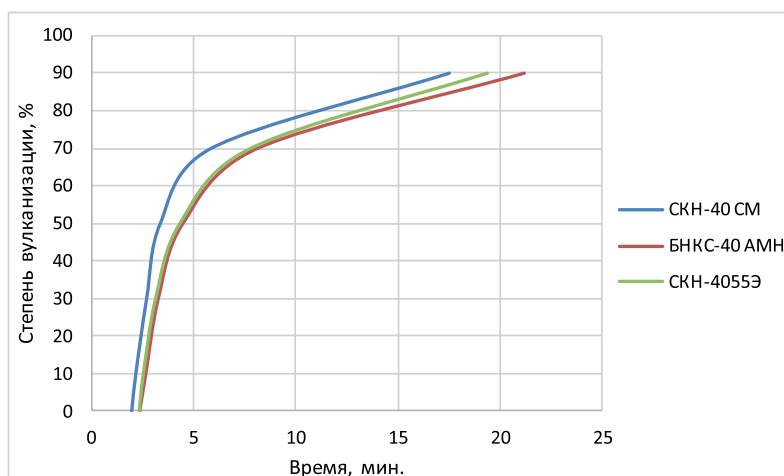


Рис. 2. Зависимость степени вулканизации от времени для резиновых смесей на основе СКН-40 СМ, БНКС-40 АМН, СКН-4055Э.

Из представленных зависимостей видно, что затраты времени на достижение оптимума вулканизации минимальны в случае резиновой смеси на основе «чистого» каучука СКН-40 СМ. Резиновые смеси на основе каучуков, содержащих остаточный эмульгатор, вулканизируются медленнее, что, по-види-

мому, связано со способностью содержащихся в них примесей взаимодействовать с компонентами вулканизующей системы.

Были проведены серии испытаний резин на основе СКН-40 СМ, БНКС-40 АМН, СКН-4055Э. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Физико-механические свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков

№ п/п	Свойства	СКН-40 СМ	БНКС-40 АМН	СКН-4055Э
1	Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	6.0	7.6	6.7
2	Условное напряжение при удлинении 200%, МПа	13.3	17.4	13.9
3	Условная прочность при растяжении, МПа	22.9	22.5	21.8
4	Относительное удлинение, %	400	300	350
5	Сопротивление раздиру, кН/м	34.1	25.0	23.1
6	Твердость, усл. ед. (при 25 °С)	60	68	60
7	Эластичность по отскоку, % (при 25 °С)	13.0	12.0	10.0

Как следует из представленных данных, лучшим комплексом упруго-прочностных свойств обладает резина на основе наиболее «чистого» каучука. При-

сутствие в системе остаточного эмульгатора способствует уменьшению относительного удлинения и сопротивления раздиру.

Выводы

1. На поверхностную энергию как каучуков, так и резин на их основе оказывают существенное влияние неполимерные компоненты, содержание и природа которых определяется способом получения и способом выделения каучука из латекса.

2. Процесс вулканизации резиновых смесей зависит от способа выделения каучука и, как правило, замедляется присутствующими в каучуке неполимерными компонентами.

Список литературы:

1. Лысова Г.А., Морозов Ю.Л. БНК нового поколения. Перспективы совершенствования ассортимента БНК для промышленности РТИ // Каучук и резина. 1993. № 11. С. 7–11.
2. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. (ред.) Каучук и резина. Наука и технология: пер. с англ. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. 768 с.
3. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Пер. с англ. под ред. Шершнева В.А. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
4. Дулина О.А., Свиридова Е.А., Буканов А.М. Некоторые особенности смачивания резин водой // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 85–86.
5. Дулина О.А., Абрамова А.Д., Ситникова Д.В., Буканов А.М. Влияние стеариновой кислоты на поверхностные свойства эластомерных композитов на основе бутадиен-стирольных каучуков // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 71–73.
6. Rudawska A., Jakubowska P., Kloziński A. Surface free energy of composite materials with high calcium carbonate filler content // Polimery. 2017. № 6. P. 434
7. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Блинов Е.В., Юрьев А.Н., Гадебский Г.А., Щелушкина Н.И., Чеботарева М.В., Решетникова Е.А. Разработка экологически чистых способов выделения бутадиен-нитрильных каучуков из латексов // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. № 3. С. 10–13.
8. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Блинов Е.В., Ривин Э.М. Регулирование процесса выделения бутадиен-нитрильных каучуков из латексов бессолевым методом // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. № 4. С. 7–10.
9. Zenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids // J. Achiev. in Mater. and Manufact. Eng. 2007. V. 24. № 1. P. 137–145.
10. Фролова М.А., Тутыгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Махова Т.А., Пospelova Т.А. Критерий оценки энергетических свойств поверхности // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т. 2. № 4. С. 120–125.

3. Способ выделения каучука и, соответственно, наличие некаучуковых компонентов влияет на физико-механические показатели вулканизатов: как правило, снижает сопротивление раздиру и относительное удлинение резин.

4. Резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, синтезированных различными способами, обладают разными физико-механическими свойствами и способностью к набуханию и не могут быть взаимозаменяемыми без изменения рецептуры и технологии переработки.

References:

1. Lysova G.A., Morozov Yu.L. A new generation of NBR. Prospects for improving the NBR assortment for the rubber industry // Kauchuk i rezina (Russian Rubbers). 1993. № 11. P. 7–11. (in Russ.).
2. Mark J.E., Erman B., Elrich F.R. Science and Technology of Rubber: transl. from the Engl. Dolgoprudnyj: Intellekt Publ., 2011. 768 p. (in Russ.).
3. Dick J.S. Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance / transl. from the Engl. Ed. by Shershnev V.A. Sankt-Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 591 p. (in Russ.).
4. Dulina O.A., Sviridova E.A., Bukanov A.M. Some features of wetting rubber with water // Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.). 2009. V. 4. № 5. P. 84–85. (in Russ.).
5. Dulina O.A., Abramova A.D., Sitnikova D.V., Bukanov A.M. The effect of stearic acid on surface properties of elastomeric compositions based on butadiene-styrene rubber // Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.). 2014. V. 9. № 3. P. 71–73. (in Russ.).
6. Rudawska A., Jakubowska P., Kloziński A. Surface free energy of composite materials with high calcium carbonate filler content // Polimery. 2017. № 6. P. 434
7. Papkov V.N., Gusev Yu.K., Blinov E.V., Yur'ev A.N., Gadebskij G.A., Shchelushkina N.I., Chebotareva M.V., Reshetnikova E.A. Development of environmentally friendly ways of isolation of butadiene-nitrile rubbers from latexes // Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov (Industrial Production and Using Elastomers). 2010. № 3. P. 10–13. (in Russ.).
8. Papkov V.N., Gusev Yu.K., Blinov E.V., Rivin E.M. Regulation of the process of butadiene-nitrile rubbers separation from latexes by salt-free method // Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov (Industrial Production and Using Elastomers). 2010. № 4. P. 7–10. (in Russ.).
9. Zenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids // J. Achiev. in Mater. and Manufact. Eng. 2007. V. 24. № 1. P. 137–145.
10. Frolova M.A., Tutyugin A.S., Ayzenshtadt A.M., Lesovik V.S., Makhova T.A., Pospelova T.A.

11. Старостина И.А., Стоянов О.В. Развитие методов оценки поверхностных кислотно-основных свойств полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 4. С. 58–69.

12. Domińczuk J., Krawczuk A. Comparison of surface free energy calculation methods // Appl. Mechanics and Materials. 2015. V. 791. P. 259–265.

13. Kłonica M., Kuczmazewski J. Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle // Adv. in Sci. and Technol. Res. J. 2017. V. 11. Iss. 1. P. 66–74.

14. Rudawska A., Jacniacka E. Analysis for determining surface free energy uncertainly by the Owens–Wendt method // Int. J. Adhesion and Adhesives. 2009. V. 29. № 4. P. 451–457.

15. Миронюк А.В., Придатко А.В., Сиволапов П.В., Свидерский В.А. Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2014. Т. 1. № 6. С. 23–26.

Criterion for estimating the energy properties of a surface // Nanosistemy: fizika, khimiya, matematika (Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics). 2011. V. 2. № 4. P. 120–125. (in Russ.).

11. Starostina I.A., Stoyanov O.V. Development of methods for assessing the surface acid-base properties of polymers // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta (Herald of Kazan Technological University). 2010. № 4. P. 58–69. (in Russ.).

12. Domińczuk J., Krawczuk A. Comparison of surface free energy calculation methods // Appl. Mechanics and Materials. 2015. V. 791. P. 259–265.

13. Kłonica M., Kuczmazewski J. Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle // Adv. in Sci. and Technol. Res. J. 2017. V. 11. Iss. 1. P. 66–74.

14. Rudawska A., Jacniacka E. Analysis for determining surface free energy uncertainly by the Owens–Wendt method // Int. J. Adhesion and Adhesives. 2009. V. 29. № 4. P. 451–457.

15. Mironyuk A.V., Pridatko A.V., Sivolapov P.V., Sviderskiy V.A. Features of evaluation of wetting of polymeric surfaces // Vostochno-Europeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy (Eastern European Journal of Enterprise Technologies). 2014. V. 1. № 6. P. 23–26. (in Russ.).

Об авторах:

Дулина Ольга Анатольевна, кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии им. С.С. Воюцкого Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Тарасенко Алина Дмитриевна, аспирант кафедры коллоидной химии им. С.С. Воюцкого Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Буканов Александр Михайлович, кандидат технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Ильин Андрей Александрович, ассистент кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЦЕПНЫХ СТРУКТУР ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.В. Голодная[@], Е.С. Савин

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия*

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

Рассматривается вопрос о теплопроводности твердого тела в приближении, в котором длина свободного пробега фононов ограничена и не зависит от температуры, так что температурное поведение коэффициента теплопроводности определяется только теплоемкостью. В этих условиях методом разделения переменных решена задача нестационарной теплопроводности цепных структур при низких температурах ($T \ll \theta$, θ – температура Дебая). Рассмотрены решения, относящиеся как к областям с движущимися, так и с фиксированными границами. Специальный выбор закона движения границы позволил свести исходную задачу к задаче с фиксированными границами, но с преобразованным уравнением теплопроводности. Полученные результаты могут быть применены для изучения теплопроводности кристаллического углерода, существующего в форме карбина (синтетической полимерной цепочечной структуры). Найденные решения уравнения нестационарной теплопроводности сильно анизотропных кристаллов могут быть использованы также при изучении теплопроводности в волокнах из плавленого кварца и в высокоориентированных волокнах полиэтилена. Волокна плавленого кварца имеют неупорядоченную атомную структуру, но непрерывающуюся сеть кремний–кислородных связей. Эффективные размеры кристаллитов в таком веществе того же порядка, что и отдельные тетраэдры двуокиси кремния. Можно полагать, что в этом случае длина свободного пробега фононов будет постоянной, ограниченной лишь размерами кристаллитов, и уменьшение коэффициента теплопроводности при понижении температуры обусловлено только уменьшением теплоемкости. Структура полиэтилена, обладающего высокой степенью кристалличности, имеет почти идеальную структуру ламеллярного типа. Границы ламелей рассеивают фононы, причем вероятность рассеяния практически не зависит от длины волны фонона, т.е., в данном случае длина свободного пробега фонона будет постоянной и определяется размерами ламелей, так что теплопроводность будет пропорциональна теплоемкости.

Ключевые слова: *низкие температуры, уравнение нестационарной теплопроводности, цепные структуры.*

NON-STATIONARY THERMAL CONDUCTIVITY OF CHAIN STRUCTURES AT LOW TEMPERATURES

V.V. Golodnaya[@], E.S. Savin

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

[@] Corresponding author e-mail: sonea_g@mail.ru

The matter of thermal conductivity is considered in an approximation, in which the free length of phonons is limited and doesn't depend on temperature, so that the temperature behavior of thermal conductivity coefficient is only determined by thermal capacity. In these conditions the problem of non-stationary thermal conductivity of chain structures at low temperatures ($T \ll \theta$,

θ for Debye temperature) is solved with the use of the variables separation method. Solutions relating to the areas with both moving and fixed borders are considered. Special choice of border motion law allowed us to bring the initial problem to the problem with fixed borders, but with reformed equation of thermal conductivity. The results obtained can be applied for studying the thermal conductivity of crystal carbon existing in the form of carbide (synthetic polymeric chained structure). The found solutions of the equation of non-stationary thermal conductivity of highly anisotropic crystals can also be used while studying thermal conductivity in melted quartz fibres and highly oriented fibres of polyethylene. Melted quartz fibres have a disordered atomic structure, but with an uninterrupted net of silica-oxygen links. The effective sizes of crystallites in such substance are of the same order as those of separate tetrahedrons of silica dioxide. One may assume that in this case the free length of phonons remains constant, limited only by the size of the crystallites, and the decrease of thermal conductivity coefficient while lowering the temperature is caused only by the decrease of heat capacity. Polyethylene of a higher crystallinity degree has almost the ideal structure of lamellar type. The borders of lamellas scatter phonons, so that the probability of scattering practically doesn't depend on the length of phonon's wave. Thus, in this case the free length of phonons won't remain constant and is determined by the size of lamellas, so that thermal conductivity will be proportional to heat capacity.

Keywords: low temperatures, equation of non-stationary thermal conductivity, chain structures.

Введение

Для однородных твердых тел уравнение нестационарной теплопроводности в одномерном случае имеет следующий вид:

$$C(T)\rho(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\chi\frac{\partial T}{\partial x}\right), \quad (1)$$

где $C(T)$ – теплоемкость, $\rho(T)$ – плотность, χ – коэффициент теплопроводности [1]. Далее зависимостью $\rho(T)$ от температуры (по сравнению с соответствующей зависимостью $C(T)$ и $\chi(T)$) будем пренебрегать.

Уравнение (1) является нелинейным, и в общем случае его решение связано с большими трудностями. Однако в ряде частных случаев, используя различные приближенные методы, можно получить аналитическое решение задач, описываемых этим уравнением [2,3].

Представляет научный и практический интерес решение уравнение (1) для своеобразных структур (тонкие пленки, тонкие стержни) при низких температурах. Это связано с тем, что из-за дискретности уровней энергии колебаний при таких температурах в тепловых свойствах таких тел играют существенную роль размеры и форма тела [4].

Границей, отделяющей высокие температуры от низких, является температура Дебая θ , определяемая условием $hw_m = k\theta$, где h – постоянная Планка, w_m – максимальная частота колебаний атомов, k – постоянная Больцмана.

В твердых телах переносчиками тепла являются частицы и «квазичастицы»: электроны, фононы, экситоны, магноны и др. Далее будем рассматривать диэлектрики, в которых перенос тепла осуществляется только фононами-квантами поля колебаний атомов.

В этом случае выражение для коэффициента теплопроводности, исходя из кинетической теории газов, можно представить в следующем виде:

$$\chi(T) = \frac{1}{3} C(T)vl(T), \quad (2)$$

где $C(T)$ – теплоемкость фононного газа, v – средняя скорость распространения фононов (скорость звука), $l(T)$ – средняя длина свободного пробега фонона, которая определяется в основном процессами рассеяния фонона на фононах, рассеяния фонона на примесях, дефектах кристаллической решетки, поверхностью образца [5].

При некоторых условиях величина l не зависит от температуры. К примеру, в поликристалле границы зерен рассеивают фононы, причем вероятность рассеяния сложным образом зависит от геометрии, но более или менее не зависит от длины волны фонона [6], в таких твердых телах в широком интервале температур l постоянная и, следовательно, коэффициент теплопроводности пропорционален теплоемкости. Это обстоятельство значительно упрощает уравнение (1) при высоких температурах ($T \gg \theta$), поскольку в этом случае $C = const$ и

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},$$

где a – коэффициент температуропроводности [1]. (Заметим, что для монокристаллов $\chi \sim T^1$ [6]).

В области $T \ll \theta$ при понижении температуры длина свободного пробега фонона, связанная с фонон-фононным взаимодействием, вскоре становится сравнимой со средней длиной свободного пробега при рассеивании фононов на дефектах решетки

и примесях или с длиной свободного пробега, характеризующей рассеяние фононов поверхностью конечного образца. Когда это происходит, длина свободного пробега в формуле (2) перестает быть величиной, определяемой только фонон-фононным взаимодействием, и ее следует заменить температурно-независимой длиной пробега, определяемой пространственным распределением дефектов или же размерами образца.

В настоящей работе, полагая независимость l от температуры, рассматривается вопрос о нестационарной теплопроводности цепных структур при низких температурах ($T \ll \theta$). Под цепной структурой понимаем структуру кристалла, который может быть представлен как состоящий из слабо взаимодействующих параллельных линейных цепочек. Если взаимодействие между атомами вдоль отдельной цепочки значительно превосходит взаимодействие между ними в соседних цепочках, то динамика такого кристалла имеет особенности по сравнению с кристаллами без сильной анизотропии во взаимодействии атомов. Сильная анизотропия кристалла цепной структуры, обуславливающая необычные законы дисперсии колебаний атомов цепей, приводит к выделению нескольких интервалов температур со специфическими температурными зависимостями теплоемкости.

Согласно [7], в температурной области $\theta(\alpha/\beta)^{1/2} \ll T \ll \theta$ учет волн изгиба приводит в приближении невзаимодействующих цепей к закону $C \sim T^{1/2}$. При более низких температурах, когда существенен учет взаимодействия между цепями, теплоемкость $C \sim T^{5/2}$ при $\theta(\mu/\beta) \ll T \ll \theta(\mu/\beta)^{1/2}$ при ($\mu \ll \beta$) и $C \sim T^3$ при $T \ll \theta\mu/\beta$ (α, β, μ - модули упругости).

Далее рассмотрим два случая – нестационарную теплопроводность цепных структур в условиях с фиксированными и подвижными границами.

Результаты и их обсуждение

1. Фиксированные границы

Заметим, что во всех температурных интервалах, обусловленных различным характером дисперсии изгибных колебаний, зависимость теплоемкости носит степенной характер. Поэтому можно решить поставленную задачу в общем виде. Пусть $C \sim T^{\alpha}$ и, соответственно, $\chi \sim T^{\alpha}$ (для нашего случая $\alpha = \frac{1}{2}, \frac{5}{2}, 3$).

Уравнение теплопроводности будет иметь следующий вид:

$$AT^{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(T^{\alpha} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (3)$$

где A – постоянная. Пусть граничные условия имеют следующий вид:

$$T(0, t) = 0, \quad T(a_0, t) = 0, \quad t \geq 0, \quad 0 \leq x \leq a_0 \quad (4)$$

В начальный момент $t = 0$ дано распределение температуры в области $0 \leq x \leq a_0$, описываемое функцией $f_0(x)$, а именно,

$$T(x, 0) = f_0(x). \quad (5)$$

В связи с граничными условиями необходимо предположить выполнение условия $f_0(0) = f_0(a_0) = 0$.

Частные решения уравнения (3) будем искать в виде произведения двух функций: $T(x, t) = F(x)G(t)$. Тогда выражение (3) преобразуется к следующему выражению:

$$\frac{A}{G} \frac{\partial G}{\partial t} = \frac{a}{F^2} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{F} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}. \quad (6)$$

При этом граничные условия принимают вид

$$F(x=0), F(x=a_0) = 0. \quad (7)$$

Если постоянное значение отношений в (6) положить равным $-\gamma^2$, то уравнение (6) разобьется на два следующих уравнения:

$$\frac{A}{G} \frac{dG}{dt} = -\gamma^2,$$

(его решением является функция $G(t) = Be^{-\frac{\gamma^2 t}{A}}$ (8)), и уравнение

$$F \frac{d^2 F}{dx^2} + \alpha \left(\frac{dF}{dx} \right)^2 + \gamma^2 F^2 = 0. \quad (9)$$

Полагая в этом выражении $F(x) = u^{\frac{1}{\alpha+1}}(x)$, получаем линейное уравнение вида:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \gamma^2 (\alpha + 1) u = 0.$$

Решением этого уравнения является функция

$$u(x) = C \cos \sqrt{\alpha+1} \gamma x + D \sin \sqrt{\alpha+1} \gamma x.$$

Учитывая граничные условия $u(0) = u(a_0) = 0$, получаем

$$C = 0, \quad \sqrt{\alpha+1} \gamma a_0 = \pi n, \quad n = 1, 2, \dots,$$

так что параметр γ может принимать лишь значения

$$\gamma_n = \frac{1}{\sqrt{\alpha+1}} \frac{\pi n}{a_0}.$$

Полагая $BD^{\frac{1}{\alpha+1}} = a_n$ при $\gamma = \gamma_n$, приходим к такой последовательности частных решений:

$$T_n(x, t) = a_n e^{-\frac{\gamma_n^2 t}{A}} \left(\sin \frac{\pi n x}{a_0} \right)^{\frac{1}{\alpha+1}}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Общее решение будем искать в виде ряда

$$\begin{aligned} \left(\sin \frac{\pi n x}{a_0} \right)^{\frac{1}{\alpha+1}} &= \sum_{m=1}^{\infty} b_m(n) \sin \frac{\pi m x}{a_0}, \quad b_m(n) = \frac{2}{a_0} \int_0^{a_0} \left(\sin \frac{\pi n x}{a_0} \right)^{\frac{1}{\alpha+1}} \sin \frac{\pi m x}{a_0} dx, \\ f_0(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} C_n \sin \frac{\pi n x}{a_0}, \quad C_n = \frac{2}{a_0} \int_0^{a_0} f_0(x) \sin \frac{\pi n x}{a_0} dx. \end{aligned} \quad (12)$$

Уравнение (11) с учетом выражений (12) преобразуется к следующему виду:

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \sum_{m=1}^{\infty} b_m(n) \sin \frac{\pi m x}{a_0} = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \sin \frac{\pi n x}{a_0}. \quad (13)$$

Умножая слева и справа (13) на $\sin \frac{\pi k x}{a_0}$ ($k = 1, 2, \dots$)

и интегрируя по x от 0 до a_0 , получаем систему алгебраических уравнений для нахождения коэффициентов a_n :

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n b_k(n) = C_k. \quad (14)$$

2. Движущиеся границы

Существуют различные методы решения краевых задач теплопроводности в области с произвольно движущейся границей [8–10]. Для решения нашей задачи используем функциональное преобразование специального вида, основанное на введении подвижной системы координат, в которой подвижная граница становится неподвижной. При этом исходное уравнение теплопроводности приводится к виду, допускающему применение классического метода разделения переменных [1].

Как и в первом случае, полагаем температурную зависимость теплоемкости $C \sim T^\alpha$, α – параметр, имеющий различное значение в разных частях температурного интервала $0 \leq T \leq \theta$ [7]. Также полагаем, что температурное поведение коэффициента теплопроводности определяется только теплоемкостью, $\chi \sim T^\alpha$. В этих условиях уравнение теплопроводности имеет следующий вид:

$$A \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (15)$$

$$T(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\frac{\gamma_n^2 t}{A}} \left(\sin \frac{\pi n x}{a_0} \right)^{\frac{1}{\alpha+1}}, \quad (10)$$

коэффициенты которого a_n находятся из начального условия, т.е.

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\sin \frac{\pi n x}{a_0} \right)^{\frac{1}{\alpha+1}} = f_0(x), \quad 0 \leq x \leq a_0. \quad (11)$$

Разложим функции, входящие в это уравнение, в ряд Фурье по синусам. Имеем:

а граничные условия таковы:

$$T(0, t) = 0, \quad T(a, t) = T_0,$$

где по условию $a = a(t) = a_0 f(t)$, $f(t)$ – заданная функция времени.

Начальное условие выберем в виде

$$T(x, 0) = f_0(x).$$

Введя новую переменную $y = \frac{x}{f(t)}$, преобразуем (15) к виду

$$A \left[f^2 \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{y}{2} \frac{d}{dt} f^2 \frac{\partial T}{\partial y} \right] = \frac{\alpha}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \quad (16)$$

Функция $T(y, t)$ удовлетворяет граничным условиям на неподвижных границах:

$$T(0, t) = 0, \quad T(a_0, t) = T_0, \quad T(y, 0) = f_0(y).$$

Далее, вводя новую переменную $\tau = \int_c^t \frac{dt}{f^2(t)}$, где C – постоянная, а также полагая $f(t) \equiv \varphi(\tau)$, имеем

$$A \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} - \frac{\partial}{\partial \tau} \ln \varphi(\tau) y \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \frac{\alpha}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \quad (17)$$

Точное решение уравнения (17) для произвольного вида $f(t)$ невозможно. Приближенное решение может быть найдено, в частности, по теории возмущений в случае, если $f(t)$ слабо зависит от времени.

Из выражений (16) и (17) следует, что при специальном выборе $f(t)$, а именно, если f^2 линейно зависит от времени, переменные y и t разделяются. Такой функцией, в частности, является функция вида

$$f(t) = \sqrt{1 + \frac{t}{t_0}}, \quad (18)$$

где t_0 – произвольная постоянная. Функция $f(t)$ удовлетворяет начальному условию $f(0)=1$, т.е. $a(0)=a_0$.

Подставляя (18) в (16) и изменяя начало отсчета времени при помощи замены $t+t_0=\tau$, получаем:

$$A \left[\frac{\tau}{t_0} \frac{\partial T}{\partial \tau} - \frac{y}{2t_0} \frac{\partial T}{\partial y} \right] = \frac{\alpha}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \quad (19)$$

Представим функцию $T(y, \tau)$ в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от времени, а другая – от координаты:

$$T(y, \tau) = G(\tau) F(y). \quad (20)$$

В уравнении (19) с функцией $T(y, \tau)$ вида (20) переменные разделяются, и мы получаем два уравнения для нахождения $F(y)$ и $G(\tau)$

$$A \frac{\tau}{t_0} \frac{1}{G} \frac{dG}{d\tau} = -\gamma^2, \quad (21)$$

$$\frac{d^2 F}{dy^2} + \frac{\alpha}{F} \left(\frac{dF}{dy} \right)^2 + \frac{A}{2t_0} y \frac{dF}{dy} = -\gamma^2 F. \quad (22)$$

Решением временного уравнения (21) является функция

$$G(\tau) = C_1(\tau)^{-\frac{\gamma^2 t_0}{A}}. \quad (23)$$

Уравнение (22) после введения новой переменной $F = u^{\frac{1}{\alpha+1}}$ становится линейным:

$$\frac{d^2 u}{dy^2} + \frac{A}{2t_0} y \frac{du}{dy} + (\alpha+1)\gamma^2 u = 0. \quad (24)$$

Введение переменных $u = \varphi \exp(-t)$, $y = \left(\frac{4t_0 t}{A} \right)^{1/2}$

приводит уравнение (24) к стандартному виду вырожденного гипергеометрического уравнения:

$$t \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \left(\frac{1}{2} - t \right) \frac{d\varphi}{dt} - \left[\frac{1}{2} - \frac{t_0}{A} (\alpha+1) \gamma^2 \right] \varphi = 0. \quad (25)$$

Согласно [11], его решением является функция

$$\varphi(t) = C_2 \phi \left(a_1, \frac{1}{2}; t \right) + C_3 t^{1/2} \phi \left(a_1 + \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; t \right),$$

где C_2, C_3 – постоянные, $\phi(a, b, c)$ вырожденная

гипергеометрическая функция,

$$a_1 = \frac{1}{2} - \frac{t_0}{A} (\alpha+1) \gamma^2.$$

Для функции $u(y)$ получаем $\left(k = \frac{A}{4t_0} \right)$:

$$u(y) = e^{-ky^2} \left[C_2 \phi \left(a_1, \frac{1}{2}; ky^2 \right) + C_3 \sqrt{k} \phi \left(a_1 + \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; ky^2 \right) \right].$$

Используя граничное условие $F(x=0)=0$, так что $u(y=0)=0$, получаем $C_2=0$, и это выражение принимает следующий вид:

$$u = C_3 \sqrt{k} y e^{-ky^2} \phi \left(a_1 + \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; ky^2 \right).$$

Коэффициент C_3 находится из второго граничного условия ($u(a_0)=T_0$):

$$C_3^{-1} = \frac{\sqrt{k} a_0}{T_0} e^{-ka_0^2} \phi \left(a_1 + \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; ka_0^2 \right).$$

Поскольку функция $T(x, t)$, являющаяся решением уравнения (15), должна быть ограниченной функцией для любых значений координат x ($0 \leq x \leq a(t)$), то и функция $u(y)$ должна быть ограниченной при всех значениях координат y ($0 \leq y \leq a_0$). Для этого необходимо, чтобы вырожденная гипергеометрическая функция $\phi(a, b, c)$ была полиномом степени $|a|$. Это будет выполняться, если значения первого аргумента a функции $\phi(a, b, c)$ отрицательные числа (или нуль). Таким образом, должно выполняться следующее условие:

$$a_1 + \frac{1}{2} = -n \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

Учитывая явный вид a_1 получаем

$$\gamma = \gamma_n = \sqrt{\frac{A(n+1)}{t_0(\alpha+1)}},$$

и, следовательно,

$$u_n(y) = C_3 \sqrt{k} y e^{-ky^2} \phi \left(-n, \frac{3}{2}; ky^2 \right). \quad (26)$$

Выражение (26) удобно представить через более простую функцию – полином Эрмита [12]:

$$H_{2n+1}(z) = (-1)^n \frac{(2n+1)!}{n!} 2z \phi \left(-n, \frac{3}{2}; z^2 \right).$$

Для координатной функции получаем

$$F_n^{\alpha+1}(y) = C_3 \left[\frac{(-1)^n n!}{2(2n+1)!} \right] e^{-ky^2} H_{2n+1}(\sqrt{k}y). \quad (27)$$

Для полной функции $T(y, \tau)$, являющейся суперпозицией частных решений (23) и (27), находим, что

$$T(y, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(\tau) \frac{\gamma_n^2 t_0}{A} \left[e^{-ky^2} H_{2n+1}(\sqrt{k}y) \right]^{\frac{1}{\alpha+1}}, \quad (28)$$

$$\text{где } C_n = C_1 \left[\frac{(-1)^n n! C_3}{2(2n+1)!} \right]^{\frac{1}{\alpha+1}}.$$

Коэффициенты C_n находятся из начального условия ($T(y, \tau = 0) = f_0(y)$):

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n t_0 \frac{\gamma_n^2}{A} \left[e^{-ky^2} H_{2n+1}(\sqrt{k}y) \right]^{\frac{1}{\alpha+1}} = f_0(y). \quad (29)$$

Разложим функции, входящие в уравнение (29), в ряд Фурье по синусам. Имеем:

$$\left[e^{-ky^2} H_{2n+1}(\sqrt{k}y) \right]^{\frac{1}{\alpha+1}} = \sum_{m=1}^{\infty} b_m(n) \sin \frac{\pi m y}{a_0},$$

$$b_m(n) = \frac{2}{a_0} \int_0^{a_0} \left[e^{-ky^2} H_{2n+1}(\sqrt{k}y) \right]^{\frac{1}{\alpha+1}} \sin \frac{\pi m y}{a_0} dy,$$

$$f_0(y) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \sin \frac{\pi n y}{a_0}, \quad C_n = \frac{2}{a_0} \int_0^{a_0} f_0(y) \sin \frac{\pi n y}{a_0} dy.$$

Список литературы:

1. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 550 с.
2. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1993. 208 с.
3. Кудинов В.А., Карташов Э.М. [и др.] Тепло-массоперенос и термоупругость в многослойных конструкциях. М.: Энергоатомиздат, 1997. 426 с.
4. Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965. 384 с.
5. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т.2. 486 с.
6. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: Иностранная литература, 1962. 488 с.
7. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. № 4. С. 475–486.
8. Гринберг Г.А., Косс В.А. О некоторых точных решениях уравнения Фурье, для-изменяющихся

Далее, поступив так же, как и в первом случае, для нахождения коэффициентов a_n получаем систему алгебраических уравнений вида (14).

Заключение

Полученные результаты могут быть использованы также при изучении нестационарной теплопроводности в волокнах из плавленого кварца и в высокоориентированных волокнах полиэтилена. Волокна плавленого кварца имеют неупорядоченную атомную структуру, но непрерывающуюся сеть кремний–кислородных связей. Эффективные размеры кристаллов в таком веществе того же порядка, что и отдельные тетраэдры двуокиси кремния. Можно полагать, что в этом случае длина свободного пробега фононов будет постоянной, ограниченной лишь размерами кристаллитов, и уменьшение коэффициента теплопроводности при понижении температуры обусловлено только уменьшением теплоемкости. Структура полиэтилена, обладающего высокой степенью кристалличности, имеет почти идеальную структуру ламеллярного типа. Границы ламелей рассеивают фононы, причем вероятность рассеяния практически не зависит от длины фонона, т.е. в данном случае длина свободного пробега фонона будет постоянной и определяется размерами ламелей. Следовательно, теплопроводность будет пропорциональна теплоемкости.

References:

1. Kartashov E.M. Analiticheskie metodi v teorii teploprovodnosti tvyordikh tel [Analytical methods in theory of thermal conductivity of solids]. M.: Visshaya shkola Publ., 2001. 550 p. (in Russ.).
2. Rudobashta S.P., Kartashov E.M. Diffuziya v khimiko-tehnologicheskikh protsessakh [Diffusion in chemical-technological processes]. M.: Khimiya Publ., 1993. 208 p. (in Russ.).
3. Kudinov V.A., Kartashov E.M. [et al.] Teplomassoperenos i termouprugost' v mnogosloynnikh protsessakh [Heatmasstransfer and thermal elasticity in multilayer constructions]. M.: Energoatomoizdat Publ., 1997. 426 p. (in Russ.).
4. Maradudin A., Montroll E., Veiss Dzh. Dinamicheskaya teoriya kristallicheskoj reshotki v garmonicheskom priblizhenii [Dynamical theory of crystal structure in harmonical approach]. M.: Mir Publ., 1965. 384 p. (in Russ.).
5. Ashcroft N., Mermin N. Fizika tvyordogo tela [Physics of solids]. M.: Mir Publ., 1979. V. 2. 486 p. (in Russ.).

со временем областей // Прикладная математика и механика. 1971. Т. 35. № 3. С. 759–760.

9. Карташов Э.М. Аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами // Известия РАН. Энергетика. 1999. № 5. С. 3–34.

10. Карташов Э.М. Аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами // Инженерно-физический журнал. 2001. Т. 74. № 2. С. 171–195.

Kartashov E.M. Analytical methods of solution of boundary-value problems of nonstationary heat conduction in regions with moving boundaries // Engineering Physics and Thermophysics. 2001. V. 74. № 2. P. 498–536.

11. Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 576 с.

12. Лебедев Н.Н. Специальные функции и их приложения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 1963. 359 с.

6. Zaiman Dzh. Elektroni i fononi [Electrons and phonons]. M.: Innostrannaya literatura, 1962. 488 p. (in Russ.).

7. Lifshits I.M. About of thermal property chain and layer structures at low temperatures // ZhETF [Journal of Experimental and Theoretical Physics]. 1952. V. 22. № 4. P. 475–486. (in Russ.).

8. Grinberg G.A. Koss V.A. About of some exact solutions equation Fourier for change with time regions // Prikladnaya matematika i mekhanika [Journal of Applied Mathematics and Mechanics]. 1971. V. 35. № 3. P. 759–760. (in Russ.).

9. Kartashov E.M. Analytical methods of solution of boundary-value problems of nonstationary heat conduction in regions with moving boundaries // Izvestiya RAN. Energetika [«Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Power Engineering» Journal]. 1999. № 5. P. 3–34. (in Russ.).

10. Kartashov E.M. Analytical methods of solution of boundary-value problems of nonstationary heat conduction in regions with moving boundaries // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2001. V. 74. № 2. P. 498–536.

11. Zaytsev V.F., Polyanin A.D. Obiknovennie differentsial'nie uravneniya [Ordinary Differential Equations]. M.: FIZMATLIT, 2001. 576 p. (in Russ.).

12. Lebedev N.N. Spetsial'nie funktsii i ikh prilozheniya [Special functions and their applications]. M.: FIZMATLIT, 1963. 359 p. (in Russ.).

Об авторах:

Голодная Валерия Валерьевна, студент Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86) .

Савин Евгений Степанович, кандадат физико-математических наук, заведующий лабораторией кафедры высшей и прикладной математики Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫБОРА НАИЛУЧШЕЙ ДОСТУПНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

К.И. Ерушева, К.Ю. Колыбанов[@], И.Р. Тишаева

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

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

В связи с актуальностью проблемы внедрения наилучших доступных технологий (НДТ) в российской химической промышленности необходимо разработать научно-обоснованный процесс перехода химических предприятий на НДТ. Для этого была использована методология функционального моделирования в графической нотации IDEF0, стандартизированная в Российской Федерации. Производственный процесс перехода химического предприятия на НДТ был описан как иерархическая структура, изображенная в виде диаграммы, состоящей из функциональных блоков и дуг, которые их соединяют. Сначала объект моделирования был представлен в виде единственного блока с граничными стрелками, которые показывают, как связан моделируемый процесс с окружающей средой. Затем он был последовательно разложен на диаграммы более низкого уровня, т.е. была выполнена пошаговая иерархическая декомпозиция контекстной диаграммы верхнего уровня, чьим результатом стала совокупность взаимосвязанных диаграмм, которые описывают процессы и связи между ними и окружающей средой. Это позволяет четко установить порядок действий, которые выполняются на каждом этапе перевода химического производства на НДТ.

Ключевые слова: наилучшие доступные технологии, функциональное моделирование, информационная поддержка принятия решений.

FUNCTIONAL MODELING OF THE PROCESS OF CHOOSING THE BEST AVAILABLE TECHNIQUE

K.I. Erusheva, K.Yu. Kolybanov[@], I.R. Tishaeva

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

[@]Corresponding author e-mail: cyrk@mail.ru

Due to the relevance of the problem of implementation of the Best Available Techniques (BAT) in the chemical industry of the Russian Federation it is necessary to develop a scientifically defensible transition process to BAT for chemical manufactures. For this purpose, the functional modeling methodology was used in the graphical notation IDEF0 standardized in the Russian Federation. The production process for the transition of a chemical manufacture to BAT was described as a hierarchical structure represented as a diagram consisting of functional blocks and arcs that connect them. First, the simulation object was represented as a single block with boundary arrows, which show how the simulated process is related to the environment. Then it was sequentially decomposed into diagrams of a lower level, i.e., stepwise hierarchical decomposition of the top-level context diagram was performed, which resulted in a set of interrelated diagrams that describe the processes and relationships between them and the environment. This allows us to clearly establish the order of actions that are performed at each stage of the transfer of chemical manufacture to BAT.

Keywords: best available techniques, functional modeling, information support of decision-making.

Введение

Федеральный закон Российской Федерации от 21.07.2014 № 219-ФЗ определяет термин «наилучшая доступная технология» (НДТ) как технологию производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемую на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения¹. Российские химические производства вносят существенный вклад в общее количество промышленных отходов, и это определяет актуальность внедрения наилучших доступных технологий на химических предприятиях. Это влечет за собой необходимость разработки научно-обоснованного методического обеспечения перехода предприятий российской химической промышленности на наилучшие доступные технологии. В России стратегическая цель перехода к НДТ определена Концепцией долгосрочного социально-экономического развития на период до 2020 года². Первым шагом перехода на НДТ является идентификация технологии как наилучшей доступной, при этом от выбранных параметров ресурсоэффективности и экологической результативности будут зависеть граничные условия для разработки новых химико-технологических процессов и модернизации химической промышленности России [1], что является национальной целью нашей страны³. Кроме того, необходимо учитывать реализуемость технологии с технологической точки зрения, безопасность – с экологической и целесообразность – с экономической. Поскольку решение этой задачи является нетривиальным и многоаспектным, необходимо использование системного подхода.

Методы и цели функционального моделирования

Чтобы успешно решить задачу перевода химического производства на НДТ, целесообразно структурировать и формализовать процесс внедрения НДТ на предприятиях химической промышленности. Для этого удобно использовать методологию функционального моделирования, которая позволяет построить

функционально-технологическую модель, отображающую структуру системы, потоки информации и ресурсов. Чаще всего для построения функционально-технологических моделей используется графическая нотация IDEF0 [2], стандартизированная в Российской Федерации⁴. В этом случае производственный процесс описывается как иерархическая структура, изображенная в виде диаграммы, которая состоит из функциональных блоков и дуг, их соединяющих. Графическая нотация IDEF0 позволяет проводить пошаговую детализацию диаграмм, и с ее помощью можно поэтапно сверху вниз описать иерархическую декомпозицию, при этом каждый из функциональных блоков может быть разложен на дочерние блоки на другой диаграмме. Результатом моделирования является совокупность взаимосвязанных графических диаграмм, описывающих исследованные процессы и связи между ними, в том числе обратные связи [3].

Использование функционального моделирования для отображения процесса выбора НДТ для химического производства с последовательной декомпозицией позволяет четко установить порядок действий, которые выполняются на каждом этапе.

Результаты функционального моделирования

Построение функциональной модели следует начать с построения контекстной диаграммы верхнего уровня. На этой диаграмме объект моделирования представлен в виде единственного блока с граничными стрелками, которые показывают, как связан моделируемый процесс с окружающей средой (рис. 1).

В качестве входа процесса показаны существующие на данный момент и реализованные на предприятиях технологии производства химической продукции, научные разработки, а также Справочные документы по НДТ ЕС [4]. Кроме того, ресурсы для производства продукции химического производства тоже будут являться входом в функциональный блок. Что касается выходов процесса, то ими будет являться продукция, произведенная по НДТ, а это – как химическая продукция как таковая, так и информация о технологических процессах. В качестве управления здесь представлены различные регламентирующие документы, а именно: Законы Российской Федерации, которые устанавливают допустимый уровень воздействия химического предприятия на окружающую среду, ГОСТы на процессы производства и химическую продукцию, технические регламенты и методические указания. Поскольку определение технологии как наилучшей доступной – совместное решение представителей бизнеса и общества, то механиз-

¹Федеральный закон от 21.07.2014 № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации».

²Концепция долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года, утвержденная распоряжением Правительства РФ от 17 ноября 2008 г. № 1662-р.

³Распоряжение Правительства Российской Федерации от 19 марта 2014 г. № 398-р «О комплексе мер, направленных на отказ от использования устаревших и неэффективных технологий, переход на принципы наилучших доступных технологий и внедрение современных технологий».

⁴Рекомендации по стандартизации. Информационные технологии поддержки жизненного цикла продукции. Методология функционального моделирования. М.: Госстандарт России, 2001. 19 с.

мом исполнения перевода химического производства на НДТ должны быть предприятия, государственные контролирующие органы и экологические организации.

Далее на первом этапе декомпозиции выделяются 4 основных процесса: выбор наилучшей

доступной из представленных технологий, ее внедрение на предприятии, производство продукции по выбранной технологии и ее постоянное совершенствование, что отображается в обратной связи по входу (рис. 2).

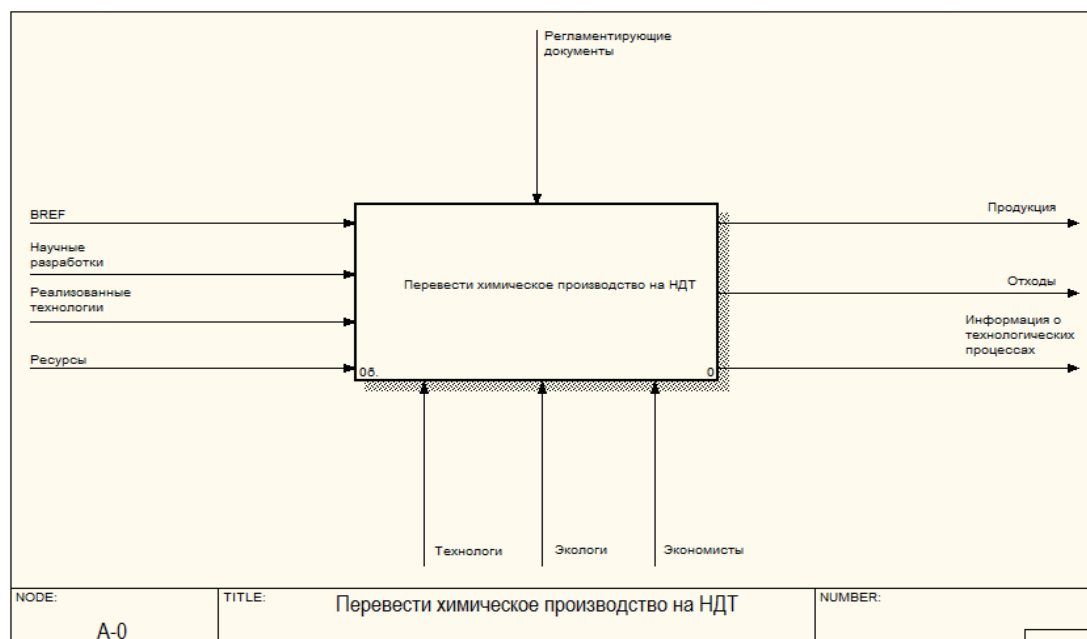


Рис. 1. Контекстная диаграмма верхнего уровня.

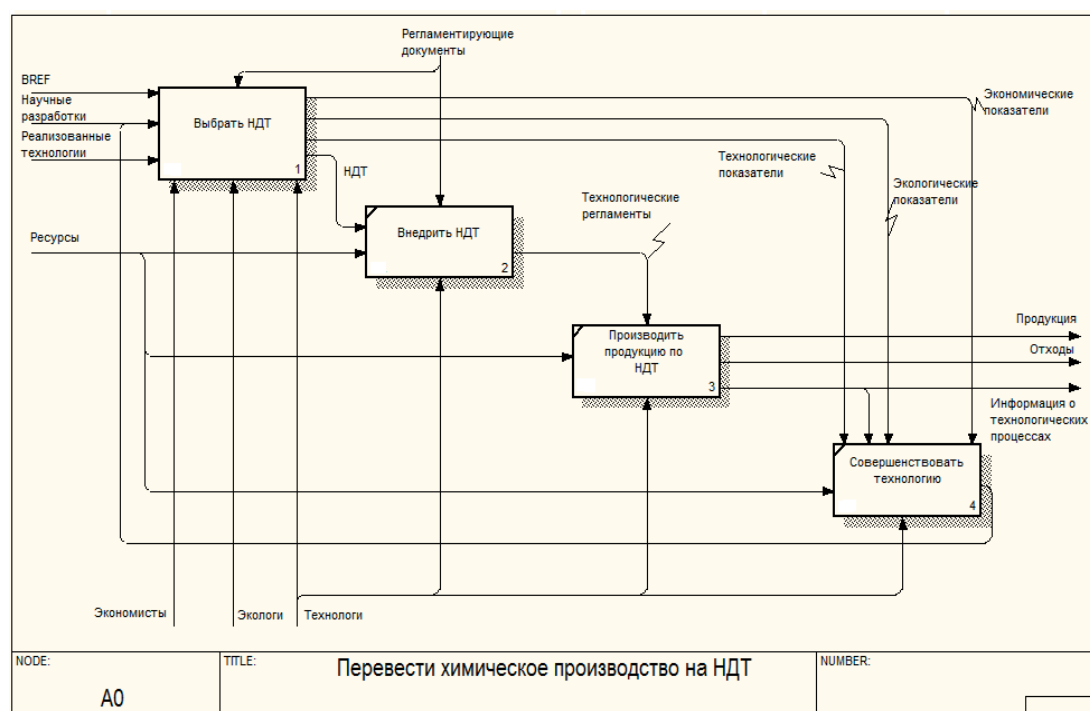


Рис. 2. Диаграмма уровня A0.

Рассмотрим процесс выбора НДТ более детально. Его можно разложить на пять этапов:

- определение альтернативных технологий;
- оценка технологических показателей;
- оценка экологических показателей;

- оценка экономических показателей;
- выбор технологии для конкретного производства.

На диаграмме, которая отображает этот этап декомпозиции (уровень A1), каждому из вышеуказанных процессов соответствует функциональный блок (рис. 3).

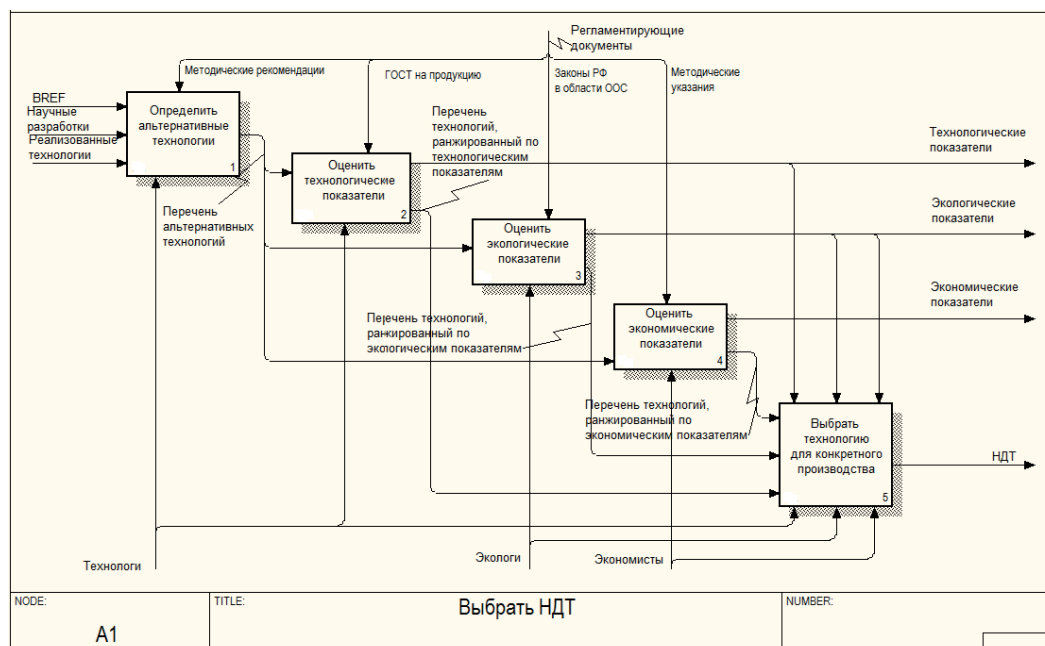


Рис. 3. Диаграмма уровня A1.

Результатом первого процесса является список альтернативных технологий, каждая из которых потенциально может быть внедрена на химическом производстве. Этот список формируется из современных реализованных технологий, новейших научных разработок и справочных документов НДТ ЕС, а также Информационно-технических справочни-

ков наилучших доступных технологий, разрабатываемых и подготавливаемых в России в настоящее время^{5,6}, которые отображены как входы для данного функционального блока.

Процесс определения перечня альтернативных технологий, в свою очередь, может быть декомпозирован на пять этапов, что показано на диаграмме A11 (рис. 4).

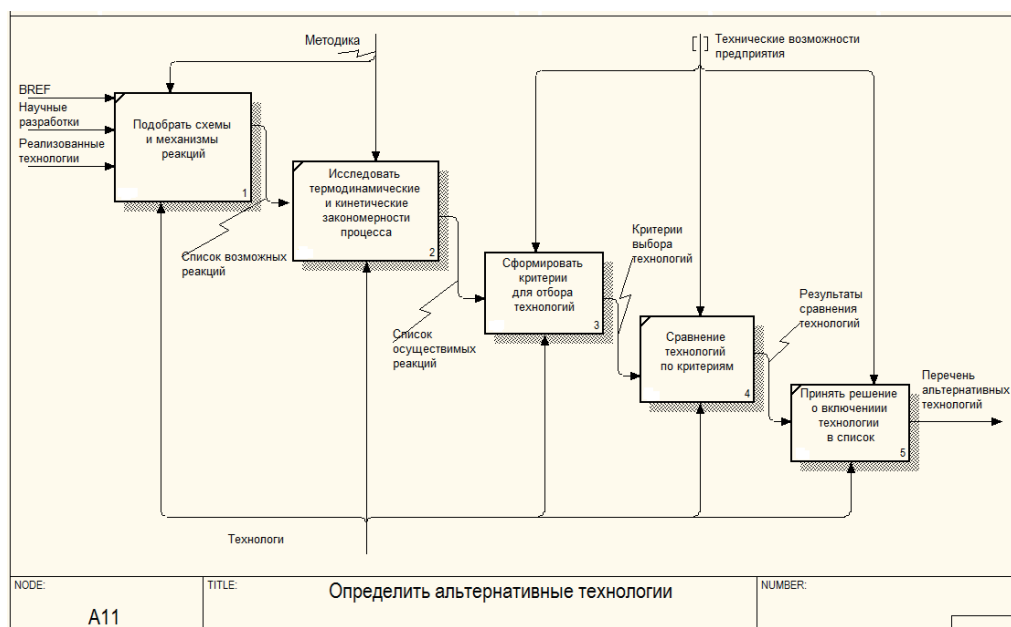


Рис. 4. Диаграмма уровня A11.

⁵Распоряжение Правительства Российской Федерации от 31 октября 2014 г. № 2178-р «О поэтапном графике создания в 2015–2017 годах справочников наилучших доступных технологий».

⁶Справочник ЕС по наилучшим доступным технологиям «Европейская комиссия. Комплексное предотвращение и контроль загрязнения окружающей среды Справочный документ по наилучшим доступным технологиям. Экономические аспекты и вопросы воздействия на различные компоненты окружающей среды Июль 2006 г.» («European Commission Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Economics and Cross-Media Effects July 2006»).

При исследовании конкретных технологических процессов могут быть эффективно использованы функциональные модели технологических процессов, например [5, 6], которые представляют собой иерархически упорядоченное формализованное поэтапное описание технологических процессов.

После того, как были исследованы схемы и механизмы реакций, термодинамические и кинетические показатели процессов, необходимо сформировать критерии для отбора технологий, у которых далее будут исследоваться технологические, экологические и экономические показатели. Такими критериями могут выступать доступность сырья, реагентов, ресурсов, отсутствие заведомо вредных реагентов и условий труда и др., то есть управлением для этого функционального блока являются технические возможности предприятия. Затем технологии сравниваются по выбранным критериям, и на основе сравнения формируется перечень альтернативных технологий, из которых в дальнейшем будет выбрана наилучшая доступная.

Данный перечень является входом для трех функциональных блоков: оценки технологических, экологических и экономических показателей. Эти три блока связаны параллельно, выходами для них являются перечни технологий, ранжированных по соответствующим показателям.

В качестве технологических показателей могут выступать: конверсия, селективность, выход продукта, сложность аппаратного оформления, единич-

ная мощность установки и др. Управление для этого блока – документы, регламентирующие необходимое качество продукции (ГОСТы на продукцию и процессы производства).

Помимо перечня технологий, ранжированных по технологическим показателям, выходом для этого процесса оценки технологий будут непосредственно сами технологические показатели, которые будут влиять на процесс совершенствования технологий на диаграмме А0.

Третий этап процесса выбора НДТ – оценка экологических показателей – является важным шагом в процессе определения технологии как наилучшей доступной. Поскольку осуществление любого химического производственного процесса серьезным образом влияет на окружающую среду, необходимо выбрать такую технологию, реализация которой сопровождалась бы наименьшим отрицательным воздействием. Регламентируют этот процесс Законы Российской Федерации, которые устанавливают допустимый уровень воздействия химического производства на окружающую среду. Экологическое регулирование опирается на систему ограничительных документов, в число которых входят нормативы на допустимые выбросы и сбросы, как разовые, так и интегральные (годовые). Соблюдение ограничений на выбросы и сбросы поддерживается экономическими стимулами (регламентными платежами и прогрессивными штрафами) [7]. Декомпозиция этого процесса представлена на диаграмме А13 (рис. 5).

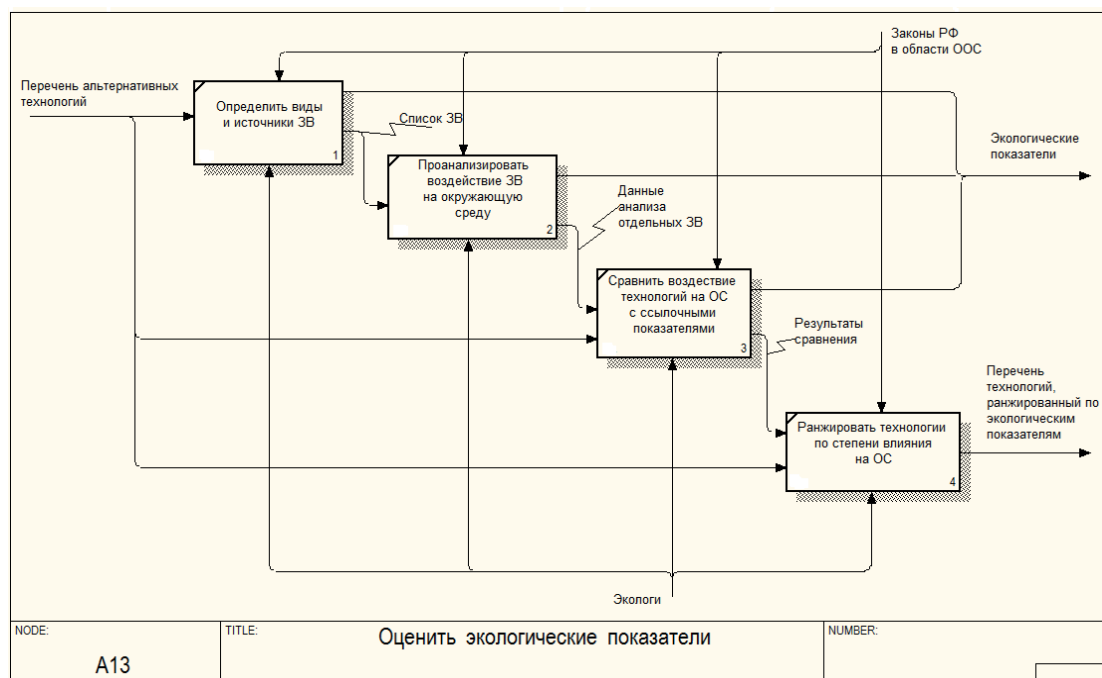


Рис. 5. Диаграмма уровня А13.

В первом функциональном блоке диаграммы А13 представлен процесс инвентаризации видов и источников загрязняющих веществ (ЗВ), которые могут содержаться в выбросах/сбросах/отходах. В результате составляется перечень ЗВ для каждой технологии.

Анализ воздействия каждого из ЗВ на окружающую среду представлен в виде следующего функционального блока. Источником информации об экологических показателях технологических процессов могут выступать информационные системы производственного экологического мониторинга, реализованные на основе технологий хранилищ данных [8]. Влияния широкого спектра загрязняющих веществ могут как сравниваться друг с другом, так и агрегироваться с целью получения совокупного эффекта. Результаты анализа воздействия на окружающую среду отдельных загрязняющих веществ затем сравниваются с российскими (общеевропейскими, международными, региональными) ссылочными показателями. По результатам сравнения технологии ранжируются по степени влияния на окружающую среду. Экологические показатели, которые являются выходами из первых трех функциональных блоков, так же как и технологические, влияют на дальнейшее совершенствование выбранной НДТ.

Наряду со сравнением технологических и экологических показателей для разных технологий необходимо определить целесообразность этих технологий с экономической точки зрения. Для этого необходимо ранжировать технологии по экономическим показателям. В качестве основных показателей экономической эффективности выступают затраты, производственные и природоохранные, а также ожи-

даемый чистый дисконтированный доход [9]. Необходимо, чтобы информация о затратах, полученная из разных источников, была собрана и обработана одинаково для адекватного сравнения технологий. Важным критерием для оценки технологий по экономическим показателям также является прогноз изменения затрат. Выходами из функционального блока, который представляет процесс анализа технологий по экономическим показателям, будут как ранжированный перечень технологий, так и непосредственно экономические показатели, наряду с технологическими и экологическими, влияющие на дальнейшее совершенствование технологий.

Перечни технологий, ранжированных по технологическим, экологическим и экономическим показателям, являются входами для функционального блока, описывающего методику выбора НДТ среди альтернативных технологий. Выбор наилучшей доступной технологии подразумевает сравнение технологий по неоднородным критериям. Такое сравнение не может быть выполнено без использования математического аппарата. Было разработано большое количество методов многокритериального анализа и оптимизации. Рассмотрим метод теории нечетких множеств.

Функциональный блок выбора НДТ для конкретного производства может быть подвергнут декомпозиции на три этапа (рис. 6). Первый этап: из перечней технологий, ранжированных по технологическим, экологическим и экономическим показателям, отбираются технологии, входящие в множество Эджворта-Парето, т.е. такие альтернативные технологии, каждая из которых превосходит любую другую по какому-то из показателей.

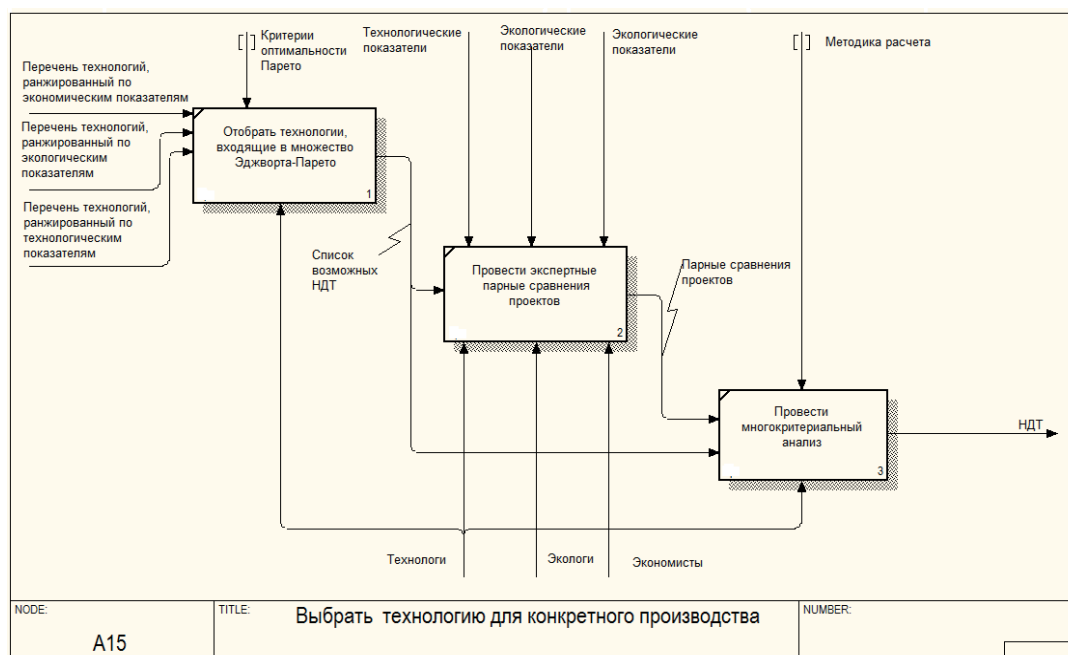


Рис. 6. Диаграмма уровня А15.

Для отобранных технологий проводятся парные экспертные сравнения по технологическим, экологическим и экономическим критериям, что показано во втором функциональном блоке диаграммы A15. Затем следует этап многокритериального анализа, в ходе которого вычисляются степени принадлежности нечеткого решения и в результате делается вывод

о преимуществе той или иной технологии перед другими [10].

Иерархическая структура, которая описывает все этапы декомпозиции процесса выбора наилучшей доступной технологии, представляет собой дерево. На рис. 7 приведены первые четыре уровня декомпозиции.



Рис. 7. Иерархическая диаграмма, описывающая 4 уровня декомпозиции.

Выводы

Построенная в графической нотации IDEF0 функционально-технологическая модель процесса перевода химического производства на НДТ позво-

ляет получить формализованное описание алгоритма действий. Данная модель является одним из этапов информационной поддержки выбора наилучшей доступной технологии в химическом производстве.

Список литературы:

1. Гусева Т.В., Молчанова Я.П., Аверочкин Е.М., Вартанян М.А. Наилучшие доступные технологии: перспективы распространения в химической промышленности России / В сб. «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов». VI Междунар. конф. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. М., 2014. С. 21–22.
2. Бурляева Е.В., Колыбанов К.Ю., Панова С.А. Информационная поддержка систем принятия решений на производственных предприятиях химического профиля. М.: Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013. 196 с.
3. Бурляев В.В., Бурляева Е.В., Николаев А.И., Пешнев В.Б., Разливинская С.В. Функциональное моделирование управления синтезом углеродных нановолокон // Тонкие химические технологии. 2014. Т. 9. № 3. С. 98–104.

References:

1. Guseva T.V., Molchanova Ya.P., Averochkin E.M., Vartanyan M.A. Best available techniques: Distribution prospects in the chemical industry in Russia / In book: Chemical technology and biotechnology of new materials and products. VI Int. Conf. of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society: theses of reports. Moscow, 2014. P. 21–22. (in Russ.).
2. Burlyayeva E.V., Kolybanov K.Yu., Panova S.A. Informational support of decision-making systems at industrial enterprises of chemical profile. Moscow: MITHT Publ., 2013. 196 p. (in Russ.).
3. Burlyayev V.V., Burlyayeva E.V., Nikolaev A.I., Peshnev V.B., Razlivinskaya S.V. Functional modeling of carbon nanotubes synthesis control // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2014. V. 9. № 3. P. 98–104. (in Russ.).
4. Guseva T.V., Begak M.V., Molchanova Ya.P.

4. Гусева Т.В., Бегак М.В., Молчанова Я.П. Принципы создания и перспективы применения Информационно-технологических справочников НДТ // Компетентность. 2015. № 5 (126). С. 8–18.

5. Бурляева Е.В., Разливинская С.В., Трегубов А.В. Разработка и применение обобщенной функциональной модели одностадийного химического производства // Прикладная информатика. 2016. Т. 11. № 1 (61). С. 64–70.

6. Тарасенко Р.Ю., Бурляева Е.В. Функциональное моделирование производства метил-трет-бутилового эфира // Тонкие химические технологии. 2013. Т. 8. № 5. С. 136–140.

7. Колыбанов К.Ю. Основы построения корпоративных информационных систем экологического мониторинга предприятий химического профиля // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 9. С. 103–105.

8. Колыбанов К.Ю. Информационные системы экологического мониторинга предприятий химического профиля на базе технологий хранилищ данных : дис. ... д-ра техн. наук. Москва, 2008. 252 с.

9. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов (вторая редакция). Официальное издание. М.: Экономика, 2000. 421 с.

10. Панова С.А., Тишаева И.Р., Гончаров И.А. Алгоритмическое решение задачи выбора наилучшей доступной технологии производства // Национальная Ассоциация Ученых. 2015. № 10-1 (16). С. 39–41.

Technical reference documents on BAT: Development principles and implementation perspectives // 'Kompetentnost' (Competence). 2015. № 5 (126). P. 8–18. (in Russ.).

5. Burlyayeva E.V., Razlivinskaya S.V., Tregubov A.V. Development and application of the generalized functional model of one-stage chemical production // Prikladnaya informatika (Appl. Informatics). 2016. V. 11. № 1 (61). P. 64–70. (in Russ.).

6. Tarasenko R.Yu., Burlyayeva E.V. Functional simulation of production of methyl tertiary ether // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2013. V. 8. № 5. P. 136–140. (in Russ.).

7. Kolybanov K.Yu. Fundamentals of building corporate information systems for environmental monitoring of chemical enterprises // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya (Bull. of High-School Institutes. Chemistry and Chemical Technology). 2008. V. 51. № 9. P. 103–105. (in Russ.).

8. Kolybanov K.Yu. Information systems for environmental monitoring of chemical enterprises based on data warehouse technologies : dis. ... Dr.Sc. Moscow, 2008. 252 p. (in Russ.).

9. Methodical recommendations on the evaluation of the effectiveness of investment projects (second edition). Official Edition. Moscow: Ekonomika Publ., 2000. 421 p. (in Russ.).

10. Panova S.A., Tishaeva I.R., Goncharov I.A. Algorithmic solution of the problem of choosing the best available production technology // Natsional'naya Assotsiatsiya Uchenykh (National Association of Scholars). 2015. № 10-1 (16). P. 39–41. (in Russ.).

Об авторах:

Ерушева Ксения Игоревна, аспирант кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Колыбанов Кирилл Юрьевич, доктор технических наук, профессор кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Тишаева Ирина Романовна, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры высшей и прикладной математики Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Правила для авторов – 2017

Научно-технический журнал «Тонкие химические технологии» выходит 6 раз в год и публикует оригинальные экспериментальные и теоретические работы в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической технологии и смежных наук, в том числе по следующим разделам:

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

Журнал входит в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Журнал «Тонкие химические технологии» включен в базу данных российских научных журналов Russian Science Citation Index (RSCI), размещенную на платформе Web of Science, реферируется в международной базе данных Chemical Abstracts, входит в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ), включен в международный каталог периодических изданий Ulrich.

Материалы могут представляться на русском или английском языках и издаются на языке оригинала. Все рукописи принимаются к печати на основании результатов их рецензирования. Статьи, не соответствующие профилю журнала или не соответствующие его требованиям, отклоняются редколлегией без рецензирования.

Рукопись следует прислать в редакцию в электронном виде: текст в формате MS-Word вместе с рисунками и таблицами, а также рисунки в формате tiff отдельными файлами с разрешением не менее 300 dpi. Подписи к рисункам размещаются в рукописи под рисунками и не дублируются в файле рисунка.

Если статья представляется на русском языке, то к ней следует приложить отдельные файлы с рисунками в англоязычном варианте (формат tiff), а также файл с подрисовочными подписями и таблицами (если имеются) на английском языке – для размещения в переводной on-line версии журнала Fine Chemical Technologies.

Рекомендуемый объем экспериментальной статьи – 10-15 страниц формата А4, обзора – 30-35 страниц формата А4, напечатанных шрифтом 12 Times New Roman через 1.5 интервала (вместе с таблицами и списком литературы). Статьи большего объема принимаются только после предварительного согласования с редакцией.

В редакцию необходимо также представить:

- рукопись статьи, напечатанную на бумажном носителе, в 2-х экземплярах, один из которых должен быть подписан всеми авторами статьи;
- экспертное заключение;
- сопроводительное письмо от организации, в которой выполнена работа;
- авторы публикаций из Московского технологического университета должны представить выписку из протокола заседания кафедры с рекомендацией к опубликованию;
- заполненный договор о передаче права на использование произведения (два оригинальных экземпляра).

Текст необходимо печатать на бумаге формата А4 с одной стороны, с полуторным межстрочным интервалом. Для основного текста шрифт 12 Times New Roman, поля по 2 см со всех сторон. Документ должен быть подготовлен в программе Microsoft Word и сохранен в формате **doc**, **docx** или **rtf**. Нумерация страниц сквозная.

Первая страница статьи должна содержать (выравнивание по левому краю, шрифт Times New Roman)

- УДК (шрифт 11);
- **название статьи** (шрифт 14, полужирный, прописными буквами);
- **инициалы, фамилии авторов** (шрифт 14, полужирный);
- *полное наименование организации*, где работают авторы (шрифт 11, курсив), с указанием города, почтового индекса и страны. Если организаций две и более, необходимо цифровыми надстрочными индексами связать название учреждения и фамилии авторов, в нем работающих;
- *e-mail автора*, ведущего переписку (шрифт 10, курсив) (@Автор для переписки, e-mail);
- *аннотацию* (шрифт 9, курсив), которая должна адекватно представлять содержание и результаты статьи (объемом от 150 до 250 слов);
- *ключевые слова* (от 5 до 8 слов или сочетаний), которые характеризуют содержание статьи; ключевые слова приводятся в именительном падеже и печатаются строчными буквами, через запятые (шрифт 9, курсив).

Затем необходимо поместить **на английском языке** одним блоком (форматирование то же, что и в русском варианте):

- название статьи;
- инициалы и фамилии авторов;
- название организации с указанием города, почтового индекса и страны;
- e-mail автора для переписки (@Corresponding author e-mail).
- аннотацию (объемом от 150 до 250 слов), (шрифт 9, Arial, курсив);
- ключевые слова (Keywords).

Далее следуют разделы:

Введение (заголовок не обязателен);

Экспериментальная часть;

Результаты и их обсуждение (при необходимости **Экспериментальная часть** может быть размещена после раздела Результаты и их обсуждение);

Заключение или **Выводы** (в конце этого раздела указываются источники финансирования данной работы, в скобках – номера грантов).

Список литературы помещается в конце статьи (с новой страницы) и оформляется в соответствии с нижеприведенными требованиями. Цитируемая литература нумеруется в порядке упоминания в тексте, порядковый номер ссылки заключается в квадратные скобки. Список литературы должен быть сформирован вручную, без использования функции «Список».

В ссылках на цитируемую литературу следует указывать для журнала: фамилии и инициалы всех авторов, заголовок статьи, название журнала, год, том, номер, страницы от и до; для книги: фамилии авторов, инициалы, название, место издания (город), название издательства, год, общее число страниц либо цитируемые страницы от и до; не рекомендуется ссылаться на авторефераты и диссертации.

Пример оформления ссылок:

1. Wang C., Yamamoto H.J. Tungsten-catalyzed regioselective and stereospecific ring opening of 2,3-epoxy alcohols and 2,3-epoxy sulfonamides // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 19. P. 6888–6891.

2. Pan S., Aebersold R., Chen R., Goodlett D.R., McIntosh M.W., Zhang J., Brentnall T.A. Mass spectrometry based targeted protein quantification: methods and applications // J. Proteome Res. 2009. V. 8. № 2. P. 287–297.

3. Bonnet R. Chemical Aspects of Photodynamic Therapy. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publ., 2000. 305 p.

4. Евстигнеева Р.П., Желтухина Г.А., Зарубина Т.В., Небольсин В.Е., Носик Д.Н., Носик Н.Н. Производные гемина и их фармацевтически приемлемые соли, способ получения, приме-

нение и фармацевтическая композиция: пат. 2238950 Рос. Федерация. № 2002111028/04; заявл. 25.04.2002; опубл. 27.10.2004, Бюл. № 35. 23 с.

Помимо информации о литературных источниках статьи под названием «Список литературы», формируется блок «**References**» (см. пример). Для раздела «References» необходимо продублировать «Список литературы» с той же нумерацией, а ссылки на русскоязычные статьи представить в следующем виде: фамилии и инициалы авторов латинским шрифтом (транслитерация), название статьи на английском языке, транслитерация названия российского журнала и его перевод на английский язык, год, том (V. – volume), номер, страницы (P. – pages) от и до. Далее в скобках указать (in Russ.). Для книги: фамилии и инициалы авторов латинским шрифтом (транслитерация), название на английском языке, далее город по-английски, транслитерация наименования издательства с добавлением Publ. (Publisher).

Список литературы:

1. Помелова Т.А., Баковец В.В., Корольков И.В., Антонова О.В., Долговесова И.П. Об аномальной эффективности люминесценции субмикронного фосфора $Y_2O_3:Eu^{3+}$ // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 12. С. 2410–2419.

2. Мохаммед А.Х., Борисова Н.Ю., Борисова Е.Я. Синтез и свойства арилгетероалифатических аминоксидов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 69–71.

3. Рукк Н.С., Закалюкин Р.М., Скрыбина А.Ю. Оксоиодиды лантанидов // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 1. С. 5–22.

4. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2001. Т. 1. 472 с.

5. Популярная библиотека химических элементов. Кн. 2. Серебро – Нильсборий. М.: Наука, 1983. 157 с.

References:

1. Pomelova T.A., Bakovets V.V., Korol'kov I.V., Antonova O.V., Dolgovesova I.P. The anomalous efficiency of the luminescence of sub-micron phosphorus $Y_2O_3:Eu^{3+}$ // Fizika tverdogo tela (Solid State Physics). 2014. V. 56. № 12. P. 2410–2419. (in Russ.).

2. Mokhammed A.H., Borisova N.Yu., Borisova E.Ya. Synthesis and properties of arylheteroaliphatic amino amides // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2011. V. 6. № 6. P. 69–71 (in Russ.).

3. Rukk N.S., Zakalyukin R.M., Skryabina A.Yu. Lanthanide oxyiodides // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2016. V. 11. № 1. P. 5–22.

4. Tret'yakov Yu.D., Martynenko L.I., Grigor'ev A.N., Tcivadze A.Yu. Inorganic Chemistry. Moscow: Khimiya Publ., 2001. V. 1. 472 p. (in Russ.).

5. Popular Library of Chemical Elements. The 2nd book. Silver – Nielsbohrium. Moscow: Nauka Publ., 1983. 157 p. (in Russ.)

По возможности, следует свести к минимуму цитирование источников, недоступных англоязычному читателю, а также не злоупотреблять самоцитированием, которое не должно превышать 30%. Все ссылки должны быть тщательно выверены.

В самом конце статьи необходимо привести сведения обо всех авторах по прилагаемому образцу.

Об авторах:

Силина Ирина Сергеевна, аспирант кафедры общей химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: ., ORCID: <http://orcid.org/>.. (при наличии), ResearcherID (при наличии).

Кацман Евгений Александрович, доктор химических наук, профессор кафедры общей химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: ., ORCID: <http://orcid.org/>.. (при наличии), ResearcherID (при наличии).

Трегер Юрий Анисимович, доктор химических наук, профессор, советник генерального директора ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: , ORCID: <http://orcid.org/>. (*при наличии*), ResearcherID .(*при наличии*).

Розанов Вячеслав Николаевич, кандидат химических наук, эксперт ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Email: , ORCID: <http://orcid.org/>. (*при наличии*), ResearcherID .(*при наличии*).

Брук Лев Григорьевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: , ORCID: <http://orcid.org/>. (*при наличии*), ResearcherID .(*при наличии*).

Битюков Владимир Ксенофонович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической радиотехники и радиофизики Института радиотехнических и телекоммуникационных систем ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: , ORCID: <http://orcid.org/>. (*при наличии*), ResearcherID .(*при наличии*).

About authors:

Irina S. Silina, Postgraduate Student, Chair of General Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: , ORCID: <http://orcid.org/>. (*при наличии*), ResearcherID .(*при наличии*).

Evgeniy A. Katsman, Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Chair of General Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: ., ORCID: <http://orcid.org/>. (*при наличии*), ResearcherID .(*при наличии*).

Yuriy A. Treger, Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Advisor of General Director, «Scientific Research Engineering Center "Sintez"» Ltd (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: , ORCID: <http://orcid.org/>. (*при наличии*), ResearcherID .(*при наличии*).

Vyacheslav N. Rozanov, Ph.D. (Chemistry), expert of «Scientific Research Engineering Center "Sintez"» Ltd (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: , ORCID: <http://orcid.org/>. (*при наличии*), ResearcherID .(*при наличии*).

Lev G. Bruk, Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of Chair of General Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: , ORCID: <http://orcid.org/>. (*при наличии*), ResearcherID .(*при наличии*).

Vladimir K. Bityukov, Dr.Sc. (Engineering), Professor, Head of Chair of Theoretical Radio Engineering and Radio Physics, Institute of Radio Engineering and Telecommunication Systems, Moscow Technological University (78, Vernadskogo Pr., Moscow 119454, Russia). E-mail: , ORCID: <http://orcid.org/>. (*при наличии*), ResearcherID .(*при наличии*).

На отдельной странице необходимо указать фамилию, имя, отчество, контактный телефон автора, с которым следует вести переговоры по вопросу публикации.

Допускается архивировать текстовые документы и рисунки (rar, zip).

При оформлении рукописи рекомендуется соблюдать следующие требования:

- автоматической расстановкой переносов не пользоваться;
- в качестве кавычек использовать следующие «...»;
- знак «—» (тире) отбивается пробелами, знаки «минус», «интервал» или «химическая связь» пробелами не отбиваются;
- в качестве знака умножения использовать только «×»;
- в десятичных дробях по тексту, в рисунках использовать точку для отделения целой части от дробной (0.25 вместо 0,25);
- в формулах использовать буквы латинского и греческого алфавитов;
- сокращения единиц измерения пишутся только русскими буквами (мкМ, но не μМ; нм, но не nm);
- при выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться Международной системы единиц СИ;
- используемые в статье сокращения следует расшифровывать при первом упоминании в тексте (за исключением общепринятых сокращений);
- не допускается дублирование данных в тексте, таблицах и рисунках.

Иллюстрации (рисунки, графики) размещаются в тексте рукописи, а также приводятся отдельными файлами в формате tiff, с разрешением не менее 300 dpi, при необходимости – в заархивированном виде. Имя файла должно содержать фамилию первого автора латиницей и номер рисунка, который должен совпадать с номером рисунка по тексту (например, Author_Ris_2.tif). Каждый файл должен содержать один рисунок.

Допускаются цветные изображения, которые будут доступны для просмотра в электронных версиях статей, размещаемых на сайтах журнала и e-library.ru. При необходимости использования векторных рисунков, они должны предоставляться в формате программы, в которой выполнены: Adobe Illustrator в формате eps или ai. Допускается также создание и представление графиков при помощи табличных процессоров «Excel». Настоятельно не рекомендуется пользоваться программами Microsoft Graph, Microsoft Draw (поставляется с Microsoft Word), PaintBrush из Windows или Paint из Windows 95.

Рисунки и фотографии должны иметь контрастное изображение. Размер рисунка по ширине должен быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); он должен быть представлен в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Рисунки могут включать краткие цифровые или буквенные обозначения (нумеруются слева направо или по часовой стрелке), набранные соответствующим остальному тексту шрифтом (размер не менее 9 и не более 11). При необходимости расшифровки деталей на самом рисунке дается их нумерация, все пояснения, относящиеся к деталям, помещаются под рисунком, в подрисуночной подписи. Все рисунки должны быть пронумерованы, в тексте обязательно должна быть ссылка на рисунок.

Формулы набираются в стандартном редакторе для Word, в редакторе формул Microsoft Equation 3.0. Использование других программ должно быть предварительно согласовано с редакцией. Размеры в математическом редакторе: обычный символ 10 пт, крупный индекс 8 пт, мелкий индекс 6 пт, крупный символ 12 пт, мелкий 8 пт. При этом нужно учитывать, чтобы ширина формулы не превышала 7 см. Если в тексте используется несколько формул, то они должны быть последовательно пронумерованы.

Структурные химические формулы и схемы реакций должны быть расположены в тексте статьи и выполнены в программе ChemWindow. Рекомендуется соблюдать следующие параметры: длина связи 14.4 пт (0.508 см), толщина линий 0.6 пт (0.021 см), в формулах использовать шрифт Arial или Helvetica, 9 пт. Химические соединения в схемах нумеруются полужирными арабскими цифрами без скобок (Arial Bold 9 пт); в тексте при полном названии соединения его номер дается в скобках, в остальных случаях – без них, но с обязательным сопровождением поясняющим словом (например, «выделяли кислоту 5в»). Размеры схемы или формулы по ширине должны быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); формулы и схемы реакций должны быть представлены в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Номер схемы и, если требуется, поясняющую надпись следует располагать под схемой (не на поле схемы!) по центру и отделять от последующего текста одной пустой строкой.

Таблицы должны иметь заголовки и порядковые номера, на которые даются ссылки в тексте. В таблицы включаются только необходимые цифровые данные. Не допускается использование в таблицах, не обсуждаемых в тексте данных. Ширина таблицы должна быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 160 мм (при размещении по ширине страницы). Необходимо строго следить за выравниванием горизонтальных строк и вертикальных столбцов в таблице.

Все статьи, поступившие в редакцию, проходят экспертизу членов редколлегии и направляются на рецензирование. Выбор рецензента является прерогативой редакции (фамилии рецензентов авторам не сообщаются). Статьи, принятые к публикации, тщательно редактируются. Небольшие исправления стилистического, номенклатурного или формального характера вносятся в статью без согласования с авторами. Если в результате рецензирования или редак-

тирования необходимы более серьезные исправления, статья отсылается авторам на доработку. Авторам следует внести в текст все необходимые с их точки зрения исправления, а также прокомментировать все замечания в ответном письме в редакцию. Доработанная рукопись должна быть возвращена в редакцию в максимально короткий срок (не более 10 рабочих дней) вместе с предыдущим вариантом статьи и электронной версией окончательного варианта.

Представление статьи для публикации подразумевает согласие авторов с настоящими правилами.

Адрес редакции: 119571, Москва, пр. Вернадского, д. 86, оф. Л-119

Тел.: +7(495)246-05-55 (#2-88)

E-mail: vestnik@mitht.ru

Зав. редакцией: Середина Галина Дмитриевна

Сайт журнала: <http://finechemtech.mirea.ru>

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по Объединенному каталогу «Пресса России», индекс 36924. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС77-64884* от 10 февраля 2016 г.

Подписано в печать 30.08.2017
Уч.-изд. листов 14.0

Формат 60×90/8
Тираж 100 экз.

Печать цифровая
Заказ 417

Московский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 854,40 руб.