

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)

Д.х.н. К.Ю. Жижин (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:

Проф. И.М. Агаянц

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.

finechemtech.mirea.ru

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)

Dr. K.Yu. Zhizhin (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. Trochimeczuk (Poland)

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

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

Executive Editor:

O.V. Esipova

Editorial:

Prof. I.M. Agayants

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

CONTENTS

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

*Грицкова И.А., Шрагин Д.И., Левачев С.М.,
Ежова А.А., Милушкова Е.В., Копылов В.М.,
Гусев С.А., Прокопов Н.И., Лобанова Н.А.* 5
Функциональные кремнийорганические
вещества–стабилизаторы полимерных
суспензий

*Санджиева А.В., Бахтина А.В., Сиваев А.А.,
Басырева Л.Ю., Гусев С.А., Грицкова И.А.* 17
Пути повышения специфичности реакции
латексной агглютинации

Теоретические основы химической технологии

Захаров С.С., Челюскина Т.В. 23
Анализ способов получения
1,2,4,5-бензолтетракарбонной кислоты

Мясоеденков В.М., Нагиева Ж.О. 31
Сопоставление стационарного
и циклического режимов работы
инжекторной экстракционной колонны

*Zhuchkov V.I., Nazansky S.L.,
Krupinova O.N., Frolkova A.K.* 38
Vapour–liquid equilibrium in systems containing
isobutyl acetate, acetic acid
and methyl ethyl ketone

Химия и технология неорганических материалов

*Быков А.Ю., Селиванов Н.А., Жданов А.П.,
Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* 46
Гомоядерное полиэдрическое расширение в
нонагидро-клозо-нонаборатном анионе $[B_9H_9]^{2-}$

*Волчкова Е.В., Буслаева Т.М.,
Сафронова И.Е.* 50
Образование комплексов меди(II)
с водорастворимым β-фуруролоксимом

Synthesis and Processing of Polymeric Composites

*Gritskova I.A., Shragin D.I., Levachev S.M.,
Ezhova A.A., Milushkova E.V., Kopylov V.M.,
Gusev S.A., Prokopov N.I., Lobanova N.A.* 5
Functional organosilicon substances
as stabilizers of polymeric suspensions

*Sandzhieva A.V., Bakhtina A.V., Sivaev A.A.,
Basyreva L. Yu., Gusev S.A., Gritskova I.A.* 17
Ways of improving the specificity of the latex
agglutination reaction

Theoretical Bases of Chemical Technology

Zakharov S.S., Chelyuskina T.V. 23
Main pre-design of the process
benzene-1,2,4,5-tetracarboxic acid

Myasoyedenkov V.M., Nagiyeva Zh.O. 31
Comparison of stationary and cyclic modes
of injector-type extracting column

*Zhuchkov V.I., Nazansky S.L.,
Krupinova O.N., Frolkova A.K.* 38
Vapour–liquid equilibrium in systems containing
isobutyl acetate, acetic acid
and methyl ethyl ketone

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

*Bykov A. Yu., Selivanov N.A., Zhdanov A.P.,
Zhizhin K. Yu., Kuznetsov N.T.* 46
Homoatomic polyhedral extension
in nonahydro-clozo-nonaborate anion $[B_9H_9]^{2-}$

Volchkova E.V., Buslaeva T.M., Safronova I.E. 50
The formation of copper(II) complexes with
water soluble N-(furan-2-ylmethylidene)-
hydroxylamine

<i>Захарова Д.С., Мартынов И.В., Носова В.М., Темкин О.Н.</i>		<i>Zakharova D.S., Martynov I.V., Nosova V.M., Temkin O.N.</i>	
О механизмах формирования каталитически активных в окислении олефинов катионных комплексов Pd(II) в среде вода–ацетонитрил–хлорная кислота	57	Cationic Pd(II) complexes catalytically active in the oxidation of olefins: the mechanisms of formation in water–acetonitrile–chloric acid medium	57
<i>Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Бовтун В.</i>		<i>Samoylovich M.I., Belyanin A.F., Bagdasaryan A.S., Bovtun V.</i>	
Строение и диэлектрические свойства нанокompозитов: опаловые матрицы – оксиды титана и титанаты редкоземельных элементов	66	Structure and dielectric properties of nanocomposites: opal matrix – titanium oxide and rare-earth titanates	66
Математические методы и информационные системы в химической технологии		Mathematics Methods and Information Systems in Chemical Technology	
<i>Карташов Э.М., Антонова И.В.</i>		<i>Kartashov E.M., Antonova I.V.</i>	
Гиперболические модели нестационарной теплопроводности	74	Hyperbolic models of non-stationary thermal conductivity	74
<i>Рагушина М.Д., Савин Е.С.</i>		<i>Raguschina M.D., Savin E.S.</i>	
Динамика систем, допускающих структурные фазовые переходы	81	Dynamics of systems allowing structural phase transitions	81
Страницы истории			
<i>Плоткин С.С., Дорохов А.В.</i>		<i>Plotkin S.S., Dorokhov A.V.</i>	
Плоткин Семен Яковлевич (к 110-летию со дня рождения)	86	Plotkin Semen Yakovlevich (to 110 th anniversary)	86
Юбилей	92	Anniversary	92

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА –
СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ**

**И.А. Грицкова¹, профессор, Д.И. Шрагин^{2, 3}, старший научный сотрудник,
С.М. Левачев⁴, доцент, А.А. Ежова^{1, @}, аспирант, Е.В. Милушкова¹,
аспирант, В.М. Копылов¹, профессор, С.А. Гусев⁵, профессор,
Н.И. Прокопов¹, профессор, Н.А. Лобанова¹, доцент**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991 Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

⁵Научно-исследовательский институт физико-химической медицины Федерального медико-биологического агентства, Москва, 119435 Россия

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

В обзоре представлены схемы синтеза гомологического ряда линейных α, ω -карбофункциональных олигодиметилсилоксанов с длиной цепи от 6 до 60 силоксановых звеньев, содержащих карбоксидецильные, аминопропильные и глицидоксипропильные группы на концах цепей, позволяющие получать кремнийорганические поверхностно-активные вещества с воспроизводимыми структурой и свойствами. Приведены данные по коллоидно-химическим свойствам ПАВ и кинетическим закономерностям полимеризации стирола в их присутствии. Сформулированы причины принципиальных отличий кинетических закономерностей полимеризации стирола в присутствии кремнийорганических функциональных ПАВ по сравнению с закономерностями, наблюдаемыми при использовании водорастворимых ПАВ.

Ключевые слова: *поверхностно-активные вещества, гетерофазная полимеризация, полистирол, полимерные суспензии, функциональные олигодиметилсилоксаны.*

**FUNCTIONAL ORGANOSILICON SUBSTANCES AS STABILIZERS
OF POLYMERIC SUSPENSIONS**

**I.A. Gritskova¹, D.I. Shragin^{2, 3}, S.M. Levachev⁴, A.A. Ezhova^{1, @},
E.V. Milushkova¹, V.M. Kopylov¹, S.A. Gusev⁵, N.I. Prokopov¹, N.A. Lobanova¹**

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia

³A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

⁴M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

⁵Science Research Institute of Physical-Chemical Medicine, FMBA of Russia, Moscow, 119435 Russia

@ Corresponding author e-mail: anyakaa@yandex.ru

The review presents schemes for obtaining homologous series of the linear α,ω -carbofunctional oligodimethylsiloxanes with the silicone chain length from 6 to 60 siloxane units containing carboxydecyl, aminopropyl and glycidoxypopyl groups at the chain ends allowing to obtain organosilicon surfactants with reproducible structure and properties. Data on the surfactant colloid-chemical properties and kinetic regularities of styrene polymerization in their presence are provided. Systematic research of heterophase styrene polymerization kinetic regularities in the presence of water-insoluble α,ω -carbofunctional oligodimethylsiloxane allowed to formulate the fundamental differences of polymerization kinetic regularities from those observed in the presence of water-soluble surfactants. The mechanism of interfacial adsorption layers formation with water-insoluble α,ω -carbofunctional oligodimethylsiloxanes on the surface of monomer drops and polymer-monomeric particles was considered. This mechanism consists in the forced surfactant replacement by the formed polymer (because of their incompatibility) to the interfacial adsorption layer and in the formation of the surfactant supermolecular structures. The latter in total with the polymer provide its high durability.

Keywords: surfactants, heterophase polymerization, polystyrene, polymer suspension, functional oligodimethylsiloxanes.

Одним из перспективных подходов к синтезу полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам является гетерофазная полимеризация виниловых мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, образующих прямые эмульсии типа «масло-в-воде», таких как моноалкилфталаты, ди(*n*-толил)карбалкоксифенилкарбинол, олигомерные пероксиэферы и олигодиметилсилоксаны, содержащие функциональные группы в органическом заместителе у атома кремния (карбоксильные, эпoxidные или амино-группы) [1–6].

Актуальность гетерофазной полимеризации мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ обусловлена возможностью обеспечения не только экологически чистых способов синтеза полимерных суспензий, позволяющих исключить стадию очистки воды от ПАВ, в основном бионеразлагаемых, но и процессов синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам. Создание набора частиц (банка частиц) разного диаметра с узким распределением по размерам открывает новые перспективы их применения в биотехнологии, например, в качестве носителей биолигандов в реакциях латексной агглютинации, в которых они используются вместо биологических аналогов, в качестве калибровочных эталонов в электронной и оптической микроскопии и светорассеивании, при счете аэрозольных и вирусных частиц и малоугловой рефракции рентгеновских лучей, для определения размера пор фильтров и биологических мембран, для создания модельных образцов фотонных кристаллов. Жесткие требования к полимерным микросферам, применяемым в этих целях (узкое распределение по размерам, диаметры полимерных микросфер в широком интервале значений, наличие функциональных групп на поверхности полимерных микросфер, обеспечивающих возможность дальнейшей модификации частиц при получении композиционных материалов, устойчивость в изотоническом растворе и при хранении и т.д.) требуют при создании методов их син-

теза использовать ПАВ, способные формировать на их поверхности прочные межфазные адсорбционные слои.

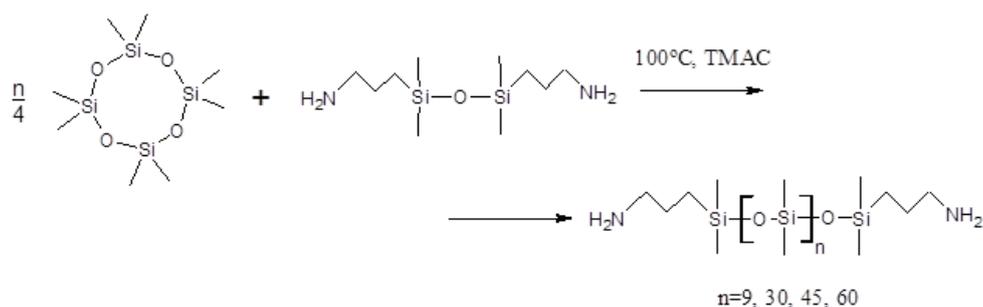
Особый интерес в качестве стабилизаторов полимерных суспензий представляют α,ω -карбофункциональные олигодиметилсилоксаны, в первую очередь из-за хорошо отработанных методов их синтеза, в том числе и в промышленных масштабах, а также их структурного сходства с органическими, так называемыми гемини-ПАВ, проявляющими гораздо более высокую эффективность по сравнению с традиционными органическими ПАВ [7–10].

В данном обзоре обобщены способы синтеза и свойства олигодиметилсилоксанов, содержащих функциональные группы на концах полимерных цепей, основные закономерности протекания гетерофазной полимеризации стирола в их присутствии и свойства образующихся полимерных суспензий.

В работах [3–5, 11–14] для синтеза полимерных микросфер с узким распределением частиц по размерам, содержащих на своей поверхности функциональные группы, необходимые для дальнейшей их модификации, были использованы олигодиметилсилоксаны, содержащие на концах полимерных цепей 3-аминопропильные, 10-карбоксидецильные или 3-(глицидокси)пропильные группы.

Методы синтеза таких функциональных кремнийорганических полимеров включают в себя как полимеризацию (или каталитическую перегруппировку) циклосилоксанов, так и реакцию гидросилилирования метилгидридсилоксановых олигомеров и позволяют получать олигомеры с регулируемым содержанием функциональных групп, минимальным содержанием низкомолекулярных продуктов и воспроизводимыми молекулярно-массовыми характеристиками.

Аминофункциональные олигодиметилсилоксаны были синтезированы анионной сополимеризацией 1,3-бис-(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и октаметилциклотетрасилоксана (D_4) под действием инициатора – α,ω -бис(тетраметиламмонийокси)полидиметилсилоксанолята (ТМАС) по схеме [5]:



Реакцию проводили при 100°C и различных соотношениях реагентов, в течение 8-10 ч до равновесия, определяемого по прекращению изменения содержания летучих веществ в реакционной массе, после чего разлагали инициатор при повышенной (140°C) температуре и

удаляли летучие продукты реакции высокотемпературной вакуумной отгонкой. Состав и структура синтезированных олигомеров подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si . Характеристики олигомеров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства синтезированных α,ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов общей формулы $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

Шифр олигомера	n		Содержание летучих веществ, %		Вязкость η^{20} , сСт	Содержание аминогрупп, %			Выход олигомера, % мас.
	теор.	эксп.	до отгонки	после отгонки		теор.	эксп.*	эксп.**	
ПДМС-NH ₂ -10	9	10	18.2	4.0	41.8	1.60	1.52	1.53	81.4
ПДМС-NH ₂ -32	30	32	18.0	6.5	137.7	1.30	1.28	1.26	82.5
ПДМС-NH ₂ -46	45	46	17.0	4.5	172.0	0.94	0.93	0.90	82.7
ПДМС-NH ₂ -63	60	63	16.5	5.0	245.0	0.70	0.67	0.67	83.0

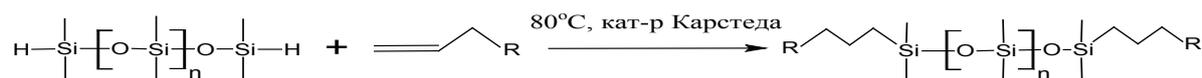
* по данным кислотно-основного титрования 0.1 н. раствором HCl;

** по данным спектроскопии ЯМР ^1H .

По данным гель-проникающей хроматографии синтезированные олигомеры характеризуются молекулярно-массовым распределением с показателем полидисперсности, равным 2–2.5.

Карбоксилсодержащие олигодиметилсилоксаны с регулируемым содержанием COOH-групп

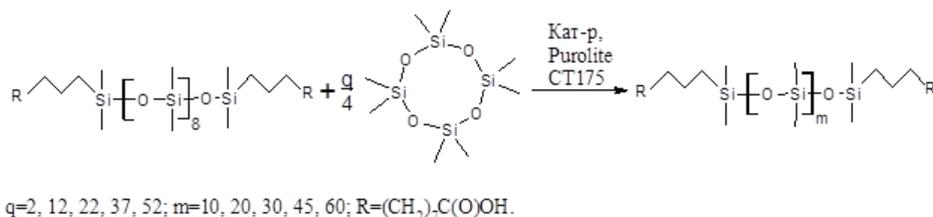
были синтезированы по двухстадийной схеме [4, 5]: сначала гидросилилированием короткоцепного α,ω -дигидridoолигодиметилсилоксана триметилсильным эфиром ундеценовой кислоты был получен олигомер со средним числом силоксановых звеньев, равным 8:



n=8, R=(CH₂)₇C(O)OSi(CH₃)₃ для ПДМС-COOH-8; n=30, R=OCH₂CH(O)CH₂ для ПДМС-эпокси-30;

Затем каталитической перегруппировкой синтезированного олигомера с октаметилциклотетрасилоксаном был

синтезирован ряд карбоксилсодержащих олигодиметилсилоксанов с длиной цепи от 10 до 60 силоксановых звеньев:



q=2, 12, 22, 37, 52; m=10, 20, 30, 45, 60; R=(CH₂)₇C(O)OH.

Выбор в качестве карбоксилсодержащего реагента ундеценовой кислоты обусловлен сочетанием двух важных факторов: 1) наличием двойной связи на конце углеводородной цепи, что значительно облегчает протекание реакции гидросилилирования; 2) наибольшей

доступностью данной кислоты по сравнению с другими членами ряда карбоновых кислот, содержащих двойную связь на конце цепи, что позволяет рассматривать данные олигомеры как подходящие для организации их промышленного производства.

Гидросилилирование проводили при эквимольном соотношении кремнийгидридных и ненасыщенных групп, процесс вели до достижения конверсии SiH-групп не менее 92%. Затем удаляли триметилсилильную защиту метанолом и отгоняли низкомолекулярные продукты реакции под вакуумом, после чего их содержание не превышало 3% мас. В результате был получен карбоксилсодержащий

олигодиметилсилоксан ПДМС-СООН-8.

Каталитическую перегруппировку полученного олигомера ПДМС-СООН-8 с октаметилциклотетрасилоксаном проводили при различном содержании D₄. В результате был получен ряд α,ω-бис(10-карбоксидецил)олигодиметилсилоксанов (ПДМС-СООН), свойства которых представлены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства синтезированных α,ω-бис-(10-карбоксидецил)олигодиметилсилоксанов общей формулы HOOC(CH₂)₁₀(CH₃)₂SiO[Si(CH₃)₂O]_nSi(CH₃)₂(CH₂)₁₀COOH

Шифр олигомера	n		Вязкость, η ²⁰ , сСт	M _n	M _w /M _n	Содержание карбоксильных групп, %		
	теор.	эксп.**				теор.	эксп.*	эксп.**
ПДМС-СООН-8	8	8	140	610	1.8	9.5	9.2	9.2
ПДМС-СООН-12	10	12	143	720	1.9	7.2	6.8	6.7
ПДМС-СООН-32	30	32	173	2300	2.5	3.3	2.8	2.9
ПДМС-СООН-47	45	47	202	4100	2.1	2.3	2.2	2.2
ПДМС-СООН-62	60	62	299	4600	2.5	1.8	1.6	1.6

* по данным кислотно-основного титрования 0.1 н. раствором NaOH;

** по данным спектроскопии ЯМР ¹H.

Из таблицы видно, что содержание карбоксильных групп в синтезированных ПДМС-СООН составляет от 1.6 до 9.2% мас. По данным гель-проникающей хроматографии синтезированные карбоксилсодержащие олигомеры характеризуются молекулярно-массовым распределением с показателем полидисперсности 1.8–2.5.

Синтез эпоксисодержащего олигодиметилсилоксана (α,ω-бис-(3-глицидоксипропил)олигодиметилсилоксана (ПДМС-эпокси-30) осуществляли гидросилилированием α,ω-дигидридоолигодиметилсилоксана со средним числом силоксановых звеньев, равным 30 (содержание активного водорода 0.078% мас.), аллилглицидиловым эфиром по схеме, представленной выше [5].

Гидросилилирование проводили при 3% мольном избытке аллильных групп по отношению к кремнийгидридным группам в присутствии катализатора Карстеда. По окончании процесса конверсия SiH-групп составила 94.2%. Летучие компоненты реакции были отогнаны под вакуумом. В результате с выходом 94.4% был получен α,ω-бис-(3-глицидоксипропил)олигодиметилсилоксан (ПДМС-эпокси-30) с содержанием эпоксидных групп 3.26% мас., что соответствует расчетному значению. Состав полученного олигомера был подтвержден с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ²⁹Si.

Полученные функциональные кремнийорганические олигомеры были использованы в качестве ПАВ для синтеза полимерных суспензий.

Предварительно была определена растворимость ПАВ в воде и ненасыщенных мономеров – стироле и метилметакрилате (табл. 3) [5].

Как видно из табл. 3, все функциональные ПДМС нерастворимы в воде, но растворимы либо неограниченно, либо частично в ненасыщенных мо-

Таблица 3. Растворимость кремнийорганических ПАВ в стироле*

ПАВ	Растворимость, % мас. (t=20°C)
ПДМС-СООН-8	21
ПДМС-СООН-10	19
ПДМС-СООН-30	34
ПДМС-СООН-50	11
ПДМС-СООН-60	16
ПДМС-NH ₂ -9	9
ПДМС-NH ₂ -30	16
ПДМС-эпокси-30	24

* Все исследованные ПАВ неограниченно растворимы в метилметакрилате и нерастворимы в воде.

номеров. При этом было показано, что при смешении раствора ПАВ в стироле с водой образуется прямая эмульсия типа «масло-в-воде» [5].

На рис. 1 представлены изотермы межфазного натяжения, полученные на границе толуольный раствор кремнийорганических ПАВ/вода, а в табл. 4 приведены рассчитанные коллоидно-химические характеристики ПАВ [5].

Из табл. 4 видно, что с увеличением длины силоксановой цепи от 8 до 30 звеньев величина межфазного натяжения σ_{1,2} на границе толуольный раствор ПАВ/вода возрастает для карбоксилсодержащих кремнийорганических ПАВ в 7 раз, а для аминоксодержащих – в 4 раза, величина максимальной адсорбции мало изменяется, а поверхностная активность несколько уменьшается. Основным выводом проведенных исследований является то, что все изученные кремнийорганические вещества могут быть использованы в качестве ПАВ при синтезе полимерных суспензий методом гетерофазной полимеризации.

Исходные эмульсии мономеров, полученные в присутствии кремнийорганических ПАВ, неустойчивы и расслаиваются после прекращения перемешивания. Они становятся устойчивыми после иницирования полимеризации и образования полимера в поверхностном слое полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) [11]. Это обусловлено тем, что полимер участвует в формировании структурно-механического барьера в межфазном адсорбционном слое ПМЧ и повышает его прочность [15].

Кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии синтезированных кремнийорганических ПАВ были подробно изучены и установлено влияние объемного соотношения мономер/водная фаза, температуры процесса, концентрации инициатора и ПАВ на характеристики образующихся полимерных суспензий. На основании этих данных были сформулированы условия синтеза устойчивых полимерных суспензий разного диаметра с узким распределением частиц по размерам.

Для того, чтобы понять, влияют ли кремнийорганические ПАВ на элементарные реакции (ини-

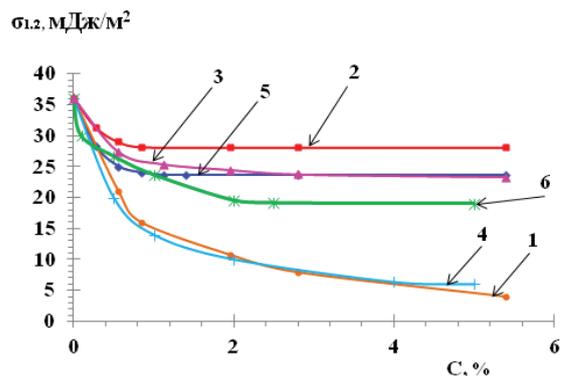


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения, полученные на границе вода/толуольный раствор ПАВ, где ПАВ: 1 – ПДМС-СООН-8; 2 – ПДМС-СООН-30; 3 – ПДМС-СООН-60; 4 – ПДМС-NH₂-9; 5 – ПДМС-NH₂-30; 6 – ПДМС-эпокси-30.

цирование, рост и обрыв цепи) полимеризационного процесса, была изучена полимеризация стирола в массе в присутствии ПАВ и в их отсутствие (рис. 2, табл. 5).

Таблица 4. Коллоидно-химические характеристики кремнийорганических ПАВ [5]

№	ПАВ	$\sigma_{1,2}$, мДж/м ²	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^6$, моль/м ²	G, мН·м ² /моль	S_0 , Å ²	$\delta \cdot 10^9$, м
1	ПДМС-СООН-8	3.9	5.16	6.85	32.4	5.15
2	ПДМС-СООН-30	28.1	2.79	4.60	59.5	7.96
3	ПДМС-СООН-60	23.3	2.10	1.80	125.0	4.30
4	ПДМС-NH ₂ -9	6.0	3.90	3.20	42.6	3.76
5	ПДМС-NH ₂ -30	23.6	2.85	7.60	58.3	7.50
6	ПДМС-эпокси-30	18.9	2.08	16.7	79.9	5.49

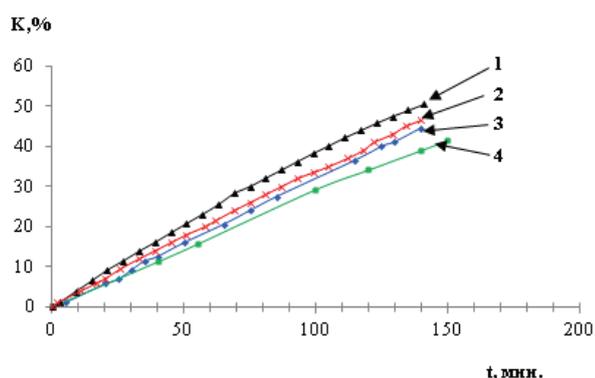


Рис. 2. Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в массе: 1 – без ПАВ; 2 – 1% мас. ПДМС-СООН-30; 3 – 1% мас. ПДМС-NH₂-30; 4 – 1% мас. ПДМС-эпокси-30.

Таблица 5. Молекулярные массы полимеров, полученные при полимеризации стирола в массе в присутствии кремнийорганических ПАВ и в их отсутствие

ПАВ	Концентрация ПАВ, % мас.	Концентрация ДАК*, % мас.	Молекулярная масса, $M_n \cdot 10^{-5}$
Безэмульгаторная полимеризация	-	0.5	1.10
ПДМС-СООН-30	1.0	0.5	1.25
ПДМС-NH ₂ -30	1.0	0.5	1.26
ПДМС-эпокси-30	1.0	0.5	1.29

*ДАК – динитрил азонизомасляной кислоты

Из данных, приведенных на рис. 2 и в табл. 5, видно, что в присутствии кремнийорганических ПАВ скорость полимеризации и молекулярные массы полимера близки по значениям к наблюдаемым в отсутствие ПАВ.

На рис. 3 приведены кинетические кривые конверсия – время, полученные при полимеризации мономеров в присутствии кремнийорганических

ПАВ различного строения. Они имеют типичный для гетерофазной полимеризации S-образный вид и характеризуются тремя участками: явно выраженным индукционным периодом (периодом образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) – от 10 до 60 мин), участком постоянной скорости и участком, на котором скорость процесса уменьшается. Длительность формирования ПМЧ при полимеризации стирола в присутствии нерастворимых в воде ПАВ принципиально отличается от наблюдаемой в присутствии водорастворимых ПАВ. Эти отличия обусловлены разными механизмами формирования межфазного адсорбционного слоя.

В присутствии нерастворимого в воде ПАВ межфазный адсорбционный слой формируется из полимера, образованного при иницировании полимеризации в поверхностном слое частиц и выпавшего на границе раздела фаз, так как вода является осадителем полимера, и ПАВ, вытесняемого образующимся полимером в межфазный адсорбционный слой из-за их несовместимости [3, 17–20]. В этом случае в процессе формирования межфазного адсорбционного слоя образуются ассоциаты ПАВ (надмолекулярные структуры), что было продемонстрировано на примере модельных систем методом Ленгмюра с приставкой Брюстера [21].

Межфазный адсорбционный слой, образованный ПАВ этого типа, характеризуется высокой прочностью, и взаимодействие иницирующего радикала, образованного в водной фазе, с мономером требует преодоления определенного энергетического барьера, что является причиной появления индукционного периода на кривой конверсия – время.

В присутствии водорастворимого ПАВ в формировании межфазного адсорбционного слоя тоже участвует полимер, образовавшийся при иницировании полимеризации в поверхностном слое частиц, однако ПАВ адсорбируются на поверхность частиц из водной фазы, образуя монослой значительно меньшей толщины. В этом случае отсутствует значимый энергетический барьер для процесса переноса

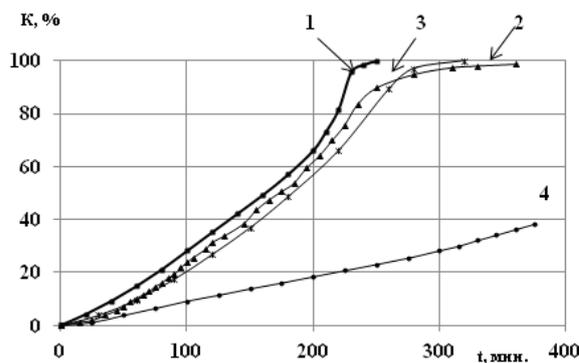


Рис. 3. Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии 1% мас. ПАВ: 1 – ПДМС-эпокси-30; 2 – ПДМС-NH₂-30; 3 – ПДМС-COOH-30; 4 – полимеризация в массе.

иницирующего радикала из водной фазы в мономерную.

Как видно из рис. 3, скорости полимеризации стирола в присутствии функциональных кремнийорганических ПАВ (кривые 1–3) практически не отличаются и намного превышают скорость полимеризации в массе (кривая 4). Полная конверсия мономера достигается за 5 ч.

На рис. 4 приведены микрофотографии полистирольных микросфер и гистограммы распределения их по размерам. Все синтезированные полимерные суспензии были устойчивы в процессе синтеза, но существенно отличались по значениям диаметров и молекулярных масс. Из табл. 6 видно, что в присутствии карбоксил- и эпоксисодержащего ПАВ образуются полистирольные микросферы с диаметрами соответственно 0.55 и 0.70 мкм и с узким распределением частиц по размерам. Полученные в присутствии аминоксодержащего ПАВ полистирольные суспензии содержали два набора частиц с диаметрами, различающимися по величине на порядок. Каждый из наборов частиц характеризовался узким распределением по размерам. Эти результаты подробно будут рассмотрены ниже при анализе данных по влиянию pH среды.

Таблица 6. Характеристики полистирольных суспензий, синтезированных в присутствии функциональных кремнийорганических ПАВ [11]

ПАВ	d, мкм	ζ, мВ	D _w / D _n	M _n · 10 ⁻⁵	Устойчивость в KCl, М
ПДМС-эпокси-30	0.70	-34.7	1.018	1.62	0.25
ПДМС-NH ₂ -30	0.4 и 1.8	-22.6	Бимодальное распределение	6.42	0.25
ПДМС-COOH-30	0.55	-36.7	1.014	0.31	0.20

Диаметры частиц полимерной суспензии, изменяющиеся в процессе полимеризации стирола в присутствии эпокси- и карбоксилсодержащего ПАВ, приведены в табл. 7 и 8.

Микрофотографии частиц и гистограммы распределения их по размерам на разных стадиях полимеризации

стирола на примере полученных в присутствии карбоксилсодержащего ПАВ показаны на рис. 5. Видно, что уже на ранних стадиях конверсии мономера образуются полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам, и диаметры частиц практически не меняются с увеличением конверсии мономера.

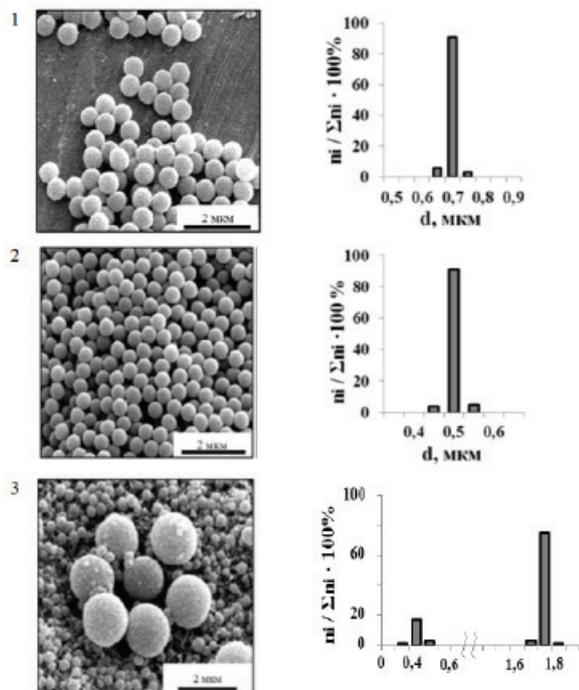


Рис. 4. Микрофотографии и гистограммы распределения по размерам частиц полистирольных суспензий, полученных в присутствии 1% мас.: 1 – ПДМС-эпокси-30; 2 – ПДМС-СООН-30; 3 – ПДМС-NH₂-30.

Таблица 7. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ПДМС-эпокси-30, на разных стадиях конверсии мономера [5]

Конверсия стирола, %	d, мкм	D_w / D_n	ξ , мВ	Устойчивость в КCl, М
10	0.53	1.035	-42.2	0.15
20	0.57	1.029	-39.4	0.20
30	0.59	1.025	-37.3	0.20
50	0.65	1.020	-35.9	0.25
100	0.70	1.018	-35.2	0.25

Таблица 8. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ПДМС-СООН-30, на разных стадиях конверсии мономера [5]

Конверсия стирола, %	d, мкм	D_w / D_n	ξ , мВ	Устойчивость в КCl, М
10	0.34	1.032	-41.8	0.15
20	0.35	1.039	-39.0	0.15
30	0.40	1.027	-37.1	0.20
50	0.45	1.015	-36.5	0.20
100	0.50	1.014	-36.1	0.25

Одним из основных параметров, влияющих на размер частиц полимерной суспензии, является объемное соотношение мономер/водная фаза [22, 13]. На рис. 6 на

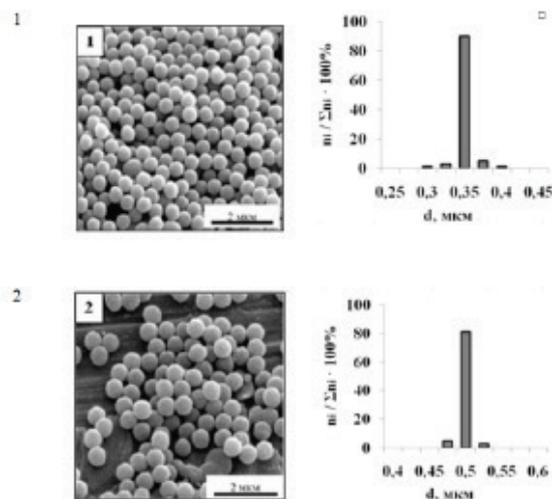


Рис. 5. Микрофотографии и гистограммы распределения по размерам полистирольных частиц, полученных в присутствии 1% мас. ПДМС-СООН-30, на разных стадиях конверсии стирола: 1 – 20%; 2 – 100%.

примере эпокси- и карбоксилсодержащего ПАВ приведены кинетические кривые конверсия – время, полученные при различных объемных соотношениях фаз.

Видно, что с увеличением концентрации стирола скорость полимеризации снижается. Полная конверсия мономера достигается за 4-5 ч. С увеличением концентрации мономера диаметр частиц увеличивается до 1.1 мкм, при этом сохраняется узкое распределение частиц по размерам (табл. 9). При дальнейшем увеличении концентрации мономера устойчивость реакционной системы уменьшается.

Увеличение концентрации персульфата калия (ПСК), обычно используемого в качестве инициатора, приводит к возрастанию скорости в степени 0.5, а молекулярные массы полимеров уменьшаются обратно пропорционально степени 0.5 (рис. 7, 8). Эти исследования проведены на примере полимеризации в присутствии ПДМС-эпокси-30 и ПДМС-СООН-30 при различных концентрациях ПСК (табл. 10).

На рис. 9 показаны микрофотографии и гистограммы распределения по размерам полистирольных частиц, полученных в присутствии ПДМС-эпокси-30, при различных концентрациях ПСК.

Влияние природы инициатора на скорость полимеризации, средние размеры частиц и распределение их по диаметрам было предсказуемым: в присутствии персульфата калия (ПСК) эффективность инициирования и скорость полимеризации выше, чем в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекиси бензоила (ПБ). В табл. 11 показаны характеристики полистирольных суспензий, синтезированных в присутствии инициаторов различной природы на примере полимеризации стирола в присутствии карбоксилсодержащего ПАВ.

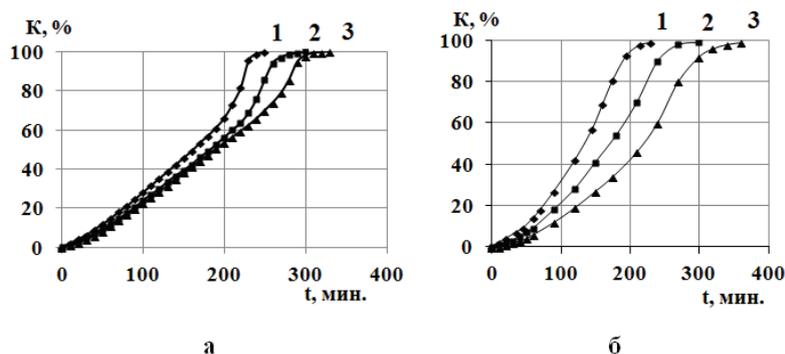


Рис. 6. Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии ПДМС-эпокси-30 (а) и ПДМС-СООН-30 (б) при объемном соотношении стирол/водная фаза: 1 – 1:9; 2 – 1:6; 3 – 1:4.

Таблица 9. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ПДМС-эпокси-30 и ПДМС-СООН-30, при различном объемном соотношении фаз [11]

ПАВ	Объемное соотношение фаз	d, мкм	D_w / D_n	ζ , мВ	$M_n \cdot 10^{-5}$	Устойчивость в КСl, М
ПДМС-эпокси-30	1:9	0.70	1.018	-35.2	3.10	0.25
	1:6	0.86	1.023	-34.7	2.39	0.25
	1:4	1.10	1.035	-30.2	1.75	0.15
ПДМС-СООН-30	1:9	0.55	1.015	-36.7	4.20	0.20
	1:6	0.73	1.086	-33.5	3.26	0.20
	1:4	0.80	1.021	-31.9	2.49	0.15

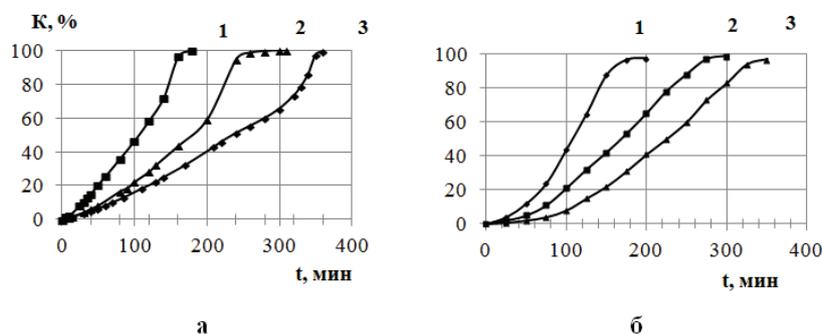


Рис. 7. Кинетические кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии 1% мас. ПДМС-эпокси-30 (а) и ПДМС-СООН-30 (б) при различных концентрациях ПСК (% мас. в расчете на мономер): 1 – 2%; 2 – 1%; 3 – 0.5%.

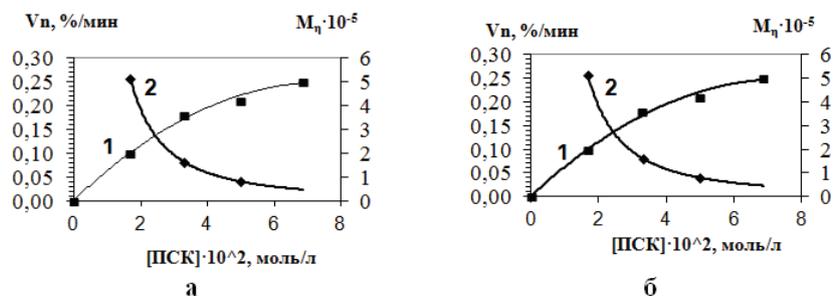


Рис. 8. Зависимости скорости полимеризации (1) и молекулярной массы полимеров (2) от концентрации ПСК, полученные в присутствии ПДМС-эпокси-30 (а) и ПДМС-СООН-30 (б).

Частицы полистирольных суспензий характеризуются узким распределением по размерам, их диаметр составляет 0.65, 0.67 и 0.70 мкм, соответственно. Зависимости скорости полимеризации и молекулярной массы полимеров от концентрации маслорастворимых инициаторов близки к обычно наблюдаемым для радикальной полимеризации в растворе [1].

Влияние концентрации ПАВ на кинетические закономерности полимеризации показано на рис. 10.

С увеличением концентрации ПАВ до 5% мас. в расчете на мономер скорость полимеризации уменьшается, размер частиц незначительно возрастает, ζ -потенциал существенно снижается, молекулярная масса полимеров увеличивается (табл. 12). При всех концентрациях ПАВ полимерная система устойчива в процессе синтеза, и сохраняется узкое распределение частиц по размерам (рис. 11). Такой характер влияния ПАВ на кинетические закономерности полимеризации стирола можно объяснить уменьшением степени диспергирования мономера и соответственно числа ПМЧ, а

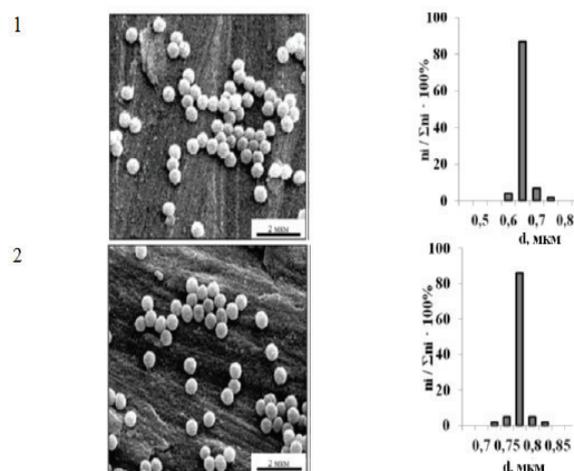


Рис. 9. Микрофотографии частиц и гистограммы распределения по размерам полистирольных суспензий, полученные при различных концентрациях ПСК в присутствии ПДМС-эпокси-30: 1) 0.5%; 2) 2.0%.

Таблица 10. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ПДМС-эпокси-30 и ПДМС-СООН-30, в присутствии различных концентраций ПСК (% мас. в расчете на мономер) [13]

ПАВ	Концентрация ПСК, %	d, мкм	ζ , мВ	D_w / D_n	$M_n \cdot 10^{-5}$	Устойчивость в КСl, М
ПДМС-эпокси-30	0.5	0.67	-7.6	1.010	5.13	0.25
	1	0.59	-35.2	1.018	1.62	0.25
	2	0.78	-41.0	1.011	0.80	0.25
ПДМС-СООН-30	0.5	0.43	-30.1	1.036	4.10	0.20
	1	0.50	-36.7	1.014	1.70	0.20
	2	0.53	-39.5	1.019	0.87	0.20

уменьшение ζ -потенциала – экранированием функциональных групп полимерных цепей вследствие уменьшения их подвижности при увеличении вязкости среды.

Полученные результаты аналогичны зависимостям, наблюдаемым для нерастворимых в воде ПАВ другого строения [23] и отличаются от наблюдаемых в присутствии всех типов водорастворимых ПАВ, где увеличение концентрации ПАВ приводит к повышению скорости полимеризации и уменьшению диаметра частиц.

Следует особо отметить, что полимерные суспензии характеризуются устойчивостью в процессе синтеза, даже при низких концентрациях кремнийорганического ПАВ

Таблица 11. Характеристики полистирольных суспензий, полученных в присутствии 1% мас. ПДМС-СООН-30 и 1% мас. инициаторов различной природы, $T = 70^\circ\text{C}$ [4]

Инициатор	d, мкм	ζ , мВ	D_w / D_n	Устойчивость в КСl, М
ДАК	0.67	-21.3	1.028	0.20
ПБ	0.70	-20.4	1.037	0.20
ПСК	0.65	-21.7	1.045	0.20

(равной 0.1% мас.), в то время как при полимеризации в присутствии ионогенных ПАВ требуется концентрация ПАВ не менее 5-6% мас. для обеспечения устойчивости реакционной системы в процессе полимеризации.

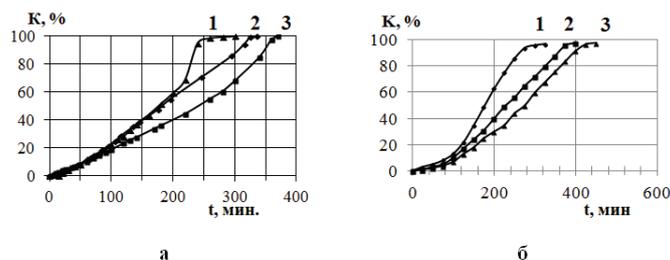


Рис. 10. Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии различных концентраций ПДМС-эпокси-30 (а) и ПДМС-СООН-30 (б) (% мас. в расчете на мономер): 1 – 1%; 2 – 2%; 3 – 5%.

Таблица 12. Влияние концентрации ПДМС-эпокси-30 и ПДМС-СООН-30 на характеристики полистирольных суспензий [22]

ПАВ	Концентрация ПАВ, %	d, мкм	ξ , мВ	D_w / D_n	$V_n \cdot 10^7$, моль/л·с	$M_n \cdot 10^{-5}$	Устойчивость в КСl, М
ПДМС-эпокси-30	0.1	0.61	-35.6	1.041	-	-	0.10
	0.5	0.60	-35.9	1.027	-	-	0.20
	1	0.59	-37.1	1.018	1.59	1.61	0.25
	2	0.52	-11.5	1.012	1.02	2.01	0.25
	5	0.57	-9.0	1.011	0.58	2.96	0.25
ПДМС-СООН-30	0.1	0.65	-26.6	1.040	-	-	0.10
	0.5	0.63	-32.3	1.038	-	-	0.15
	1	0.50	-36.1	1.026	5.23	0.31	0.20
	2	0.50	-23.7	1.014	3.92	0.41	0.20
	5	0.55	-15.6	1.114	3.34	0.56	0.20

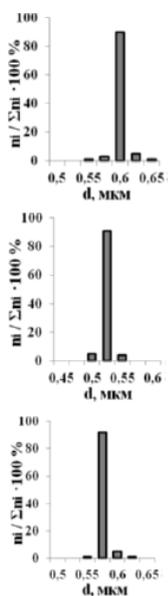
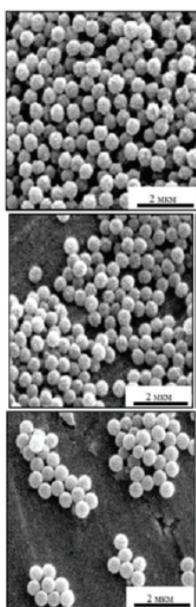


Рис. 11. Микрофотографии и гистограммы распределения по размерам частиц полистирольных суспензий, полученных при различных концентрациях ПДМС-эпокси-30: 1 – 0.1% мас. 2 – 2.0% мас.; 3 – 5.0%

Таблица 13. Характеристики полистирольных суспензий, полученных в присутствии ПДМС-СООН-30 при различных температурах синтеза [11]

Температура, °С	d, мкм	D_w / D_n	Устойчивость в КСl, М
60	0.65	1.045	0.20
70	0.58	1.032	0.20
80	0.55	1.014	0.20

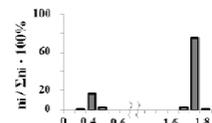
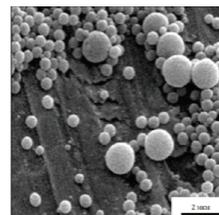


Рис. 12. Микрофотография и гистограмма распределения по размерам полистирольных частиц, полученных в присутствии 1% мас. ПДМС-NH₂-30, T = 80°C, pH 7 до полимеризации.

Таблица 14. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных ПДМС-NH₂-30, на разных стадиях конверсии мономера

Конверсия стирола, %	d, мкм	ξ , мВ	D_w / D_n
5	0.26	-45.8	1.251
10	0.13 и 0.42	-43.5	бимодальное распределение
20	0.19 и 0.55	-42.5	бимодальное распределение
30	0.21 и 0.92	-38.0	бимодальное распределение
100	0.4 и 1.8	-22.6	бимодальное распределение

Влияние температуры синтеза на размер частиц показано в табл. 13 на примере полимеризации стирола в присутствии карбоксилсодержащего ПАВ.

Снижение температуры полимеризации приводит к увеличению диаметров полистирольных

микросфер от 0.5 мкм (при 80°C) до 0.65 мкм (при 60°C). Энергия активации полимеризации равна 107.1 кДж/моль.

Как было сказано ранее, при иницировании полимеризации стирола персульфатом калия в при-

сутствии аминоксодержащего ПАВ (ПДМС-NH₂-30) были получены полимерные суспензии, содержащие два набора частиц с диаметрами, различающимися по величине более чем на порядок (рис. 12). Каждый из наборов частиц характеризовался узким распределением по размерам. Частицы полимерной суспензии имели отрицательный заряд ($\xi = -40$ мВ).

Бимодальное распределение частиц полистирольных суспензий, синтезированных в присутствии ПДМС-NH₂-30, наблюдается уже при 10%-ой конверсии стирола. При конверсии мономера 100% размер полистирольных частиц составляет 0.4 и 1.8 мкм (табл.14). Эти результаты в работе [11] объясняли следующим образом.

Таблица 15. Характеристики полимерных суспензий, полученных в присутствии ПДМС-NH₂-30 при различных рН

рН до полимеризации	рН после полимеризации	d, мкм	ξ , мВ	D_w / D_n	$M_n \cdot 10^{-5}$	Устойчивость в КСl, М
7	2	0.4 и 1.8	-22.6	бимодальное распределение	2.01	0.20
8	3	0.2 и 1.2	-35.8	бимодальное распределение	2.21	0.20
9	7	0.43	-33.8	1.028	1.66	0.20
10	8	0.53	-31.9	1.013	1.77	0.25
11	8.5	0.44	-38.7	1.019	1.80	0.25

межфазных адсорбционных слоев с формированием отрицательного заряда на поверхности ПМЧ (ζ -потенциал = -20 ÷ -30 мВ).

Было предположено, что образование ПМЧ с большими диаметрами связано с тем, что после расходования ПДМС-NH₂-30 на взаимодействие с сульфат-ионами инициатора оставшееся количество ПАВ в объеме частиц снижает диспергирование мономера [16].

При иницировании полимеризации персульфатом калия происходит изменение рН среды от 7 до 2, и реакция протекает в кислой среде. Поскольку эпоксидные и аминогруппы чувствительны к изменению рН, то проводили исследования по влиянию рН водной фазы на устойчивость частиц полимерной суспензии в процессе синтеза и при хранении при гетерофазной полимеризации стирола в присутствии ПДМС-NH₂-30. Для этого рН среды изменяли до полимеризации от 7 до 11 и фиксировали рН полимерной суспензии. Характеристики частиц полистирольных суспензий, полученных в присутствии аминоксодержащего ПАВ, приведены в табл. 15.

Из таблицы видно, что только при изменении рН водной фазы (до полимеризации) до 9, 10 и 11 реакция протекает в нейтральной или слабо-щелочной средах (рН 7, 8, 8.5), в результате чего образуются полистирольные микросферы с узким распределением по размерам с диаметрами: 0.43, 0.53 и 0.44 мкм, соответственно. При этом наблюдается увеличение ζ -потенциала: от -33.8 до -38.7 мВ. Все синтезированные полимерные суспензии в присутствии аминоксодержащего ПАВ при различных

Поскольку в качестве инициатора используется персульфат калия, продуктом распада которого являются сульфат-ионы, то при взаимодействии с аминогруппой ПАВ ПДМС-NH₂-30, образуется соль – сульфат α, ω -бис[3-аминопропил]полидиметилсилоксана. Такая соль представляет собой ПАВ, характеризующееся большей гидрофильностью по сравнению с исходной молекулой ПДМС-NH₂-30, и можно думать, что ее образование на начальной стадии полимеризации приводит к более эффективному диспергированию мономера, что и является причиной формирования высокодисперсной фракции частиц в полимерной суспензии. Образование соли сульфата α, ω -бис[3-аминопропил]полидиметилсилоксана подтверждается ее участием в образовании

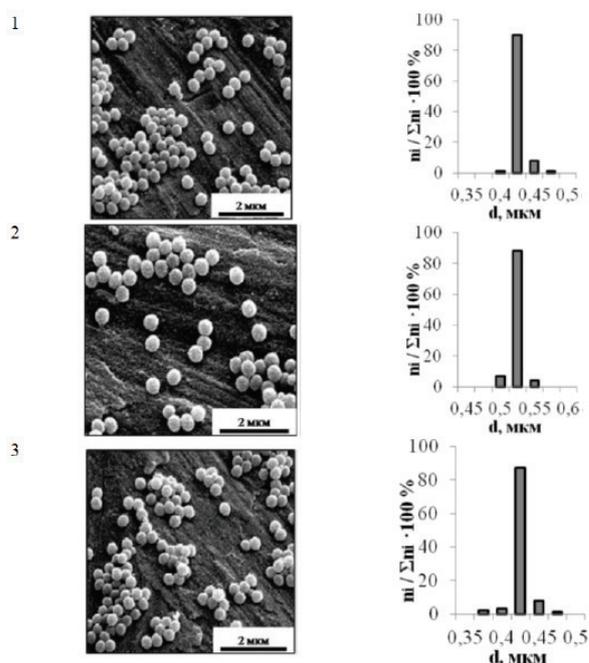


Рис. 13. Микрофотографии и гистограммы распределения по размерам полистирольных частиц, полученных в присутствии ПДМС-NH₂-30 при различных рН водной фазы: 1 – рН 9; 2 – рН 10; 3 – рН 11.

рН устойчивы в процессе синтеза и в растворах слабых электролитов. Микрофотографии частиц и гистограммы распределения их по размерам приведены на рис. 13.

Таким образом, полимеризация стирола в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ является перспективным способом синтеза функциональных, агрегативно устойчивых полимерных суспензий с узким распределением по размерам.

Полученные результаты позволили сформулировать специфические особенности протекания гетерофазной полимеризации мало растворимых в воде мономеров в присутствии кремнийорганических ПАВ, нерастворимых в воде.

Это:

- длительные периоды формирования полимерно-мономерных частиц, которые проявляются в виде «индукционных периодов» на кривых конверсия – время (~15 мин);
- постоянство диаметров частиц, начиная с низкой конверсии мономеров и до полного превращения мономера в полимер, при сохранении узкого распределения по размерам;
- увеличение диаметра полимерно-мономерных частиц с повышением концентрации кремнийорганического ПАВ;
- возможность синтеза устойчивых в процессе синтеза полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам при низкой концентрации ПАВ (0.5–1.0% мас. в расчете на мономер);
- возможность проводить эмульсионную или микросуспензионную полимеризации, используя кремнийорганические ПАВ с различной длиной силоксановой цепи;
- специфический механизм формирования межфазного адсорбционного слоя на поверхности полимерно-мономерных частиц: вытеснение ПАВ из объема полимерно-мономерных частиц в поверхностный слой из-за их несовместимости и их поверхностно-активных свойств. Повышение прочности межфазных адсорбционных слоев за счет образования высокомолекулярного полимера на границе раздела фаз при иницировании полимеризации из надмолекулярных структур ПАВ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-12251 офу_м и № 16-33-60194).

Список литературы:

1. Gritskova I.A., Adebayo G.B., Krasheninnikova Y.G., Kaminsky V.A. // *Colloid & Polymer Sci.* 1998. V. 276. Iss. 12. P. 1068–1077.
2. Yanul' Yu.B. Synthesis of functional polymeric suspensions in the presence of oligomeric peroxyesters: PhD Thesis. Moscow, 1992.
3. Gritskova I.A., Zhdanov A.A., Chirikova O.V., Schegolikhina O.I. // *Dokl. Akad. Nauk (Russ. Ed.)*. 1994. V. 334. P. 57–59.
4. Gritskova I.A., Kopylov V.M., Simakova G.A., Gusev S.A., Markuze I.Yu., Levshenko E.N. // *Polym. Sci. B*. 2010. V. 52. № 9-10. P. 542–548.
5. Shragin D.I., Gritskova I.A., Kopylov V.V., Milushkova E.V., Zlydneva L.A., Levachev S.M. // *Silicon*.

2015. V. 7. № 2. P. 217–227.

6. Gritskova I.A., Papkov V.S., Krasheninnikova I.G., Evtushenko A.M. // *Polym. Sci. A*. 2007. V. 49. № 3. P. 235–241.
7. Zana R. Novel surfactants // In: *Dimeric (gemini) surfactants* / Ed. K. Holmberg. New York: Marcel Dekker, 1998. 241 p.
8. Castro M.J.L., Kovensky J., Fernandez C.A. // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 7. P. 2477–2482.
9. Zana R., Xia J. Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution – phase behavior, and applications. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc., 2004. 345 p.
10. Sekhon B. S. // *Resonance*. 2004. V. 9. Iss. 3. P. 42–49.
11. Грицкова И.А., Чадаев П.Н., Шрагин Д.И., Левшенко Е.Н., Злыднева Л.А., Волкова Е.В., Рассоха Н.В. // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. № 9. С. 70–73.
12. Грицкова И.А., Левшенко Е.Н., Мансурова Е.Р., Хачатурян И.В., Прокопов Н.И., Симакова Г.А., Копылов В.М. // *Вестник МИТХТ*. 2008. Т. 3. № 5. С. 111–114.
13. Solodukhina N.M., Zlydneva L.A., Levshenko E.N., Myagkova M.A., Gritskova I.A. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2012. V. 48. № 9. P. 740–745.
14. Грицкова И.А., Жаченков С.В., Царькова М.С., Левачев С.М., Симакова Г.А., Хаддаж М., Прокопов Н.И. // *Высокомолек. соединения. Сер. А*. 2011. Т. 53. № 11. С. 1994–2004.
15. Грицкова И.А., Вирасурия С., Любимская Р.А., Яковлева И.М., Симакова Г.А. // *Коллоидный журн.* 1988. Т. 50. № 3. С. 562–566.
16. Каданцева А.И., Грицкова И.А., Крашенинникова И.Г. // *Пластические массы*. 2012. № 8. С. 26–29.
17. Gritskova I.A., Chirikova O.V., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. // *Colloid J.* 1995. V. 57. P. 25–28.
18. Грицкова И.А., Чирикова О.В., Хачатурян И.В., Жданов А.А. // *Высокомолек. соединения. Сер. А*. 1994. Т. 36. № 7. С. 1205–1208.
19. Chalykh A.E., Gerasimov V.K., Prokopov N.I., Gritskova I.A. // *Polym. Sci. Ser. A*. 1996. V. 38. № 11. P. 1888–1892.
20. Gerasimov V.K., Chalykh A.E., Aliev A.D., Trankina E.S., Gritskova I.A. // *Polym. Sci. A*. 2001. V. 43. № 11. P. 1941–1949.
21. Gritskova I.A., Malakhova Yu.N., Kopylov V.M., Shragin D.I., Milushkova E.V., Buzin A.I., Ezhova A.A., Lukashevich A.D., Levachev S.M., Prokopov N.I. // *Polym. Sci. B*. 2015. V. 57. № 6. P. 560–566.
22. Волкова Е.В., Грицкова И.А., Гусев С.А., Лукашевич А.Д., Гусев А.А., Левшенко Е.Н., Злыднева Л.А., Социлина К.О. // *Биотехнология*. 2012. № 4. С. 74–75.
23. Solodukhina N.M., Zlydneva L.A., Levshenko E.N., Myagkova M.A., Gritskova I.A. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2012. V. 48. № 9. P. 740–745.
24. Gritskova I.A., Kadantseva A.I., Krasheninnikova I.G., Evtushenko A.M. // *Polym. Sci. B*. 2006. V. 48. № 11-12. P. 339–342.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ СПЕЦИФИЧНОСТИ РЕАКЦИИ ЛАТЕКСНОЙ АГГЛЮТИНАЦИИ

**А.В. Санджиева^{1, @}, студент, А.В. Бахтина¹, аспирант, А.А. Сиваев¹,
аспирант, Л.Ю. Басырева², старший научный сотрудник, С.А. Гусев²,
заведующий лабораторией, И.А. Грицкова¹, профессор**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

²Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА России,
Москва, 119435 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: Anastasia215965@yandex.ru

Статья посвящена описанию и обсуждению исследований по созданию новых диагностических тест-систем, работающих на основе реакции латексной агглютинации. Диагностические тест-системы, где в качестве носителя биолиганда (Vi-антигена) использовались модифицированные декстраном полимерные микросферы, характеризовались недостаточной специфичностью и нуждались в дополнительном модифицировании поверхности микросфер для исключения ее неспецифического взаимодействия с поверхностью полимерных планшет, в которых проводится реакция латексной агглютинации. Показано, что модифицирование поверхности полимерных частиц неионным ПАВ (Твин-80), взятым в определенной концентрации, обеспечивает повышение специфичности реакции.

Ключевые слова: полимерные микросферы, латексная агглютинация, Твин 80, Vi-антиген, диагностические тест-системы.

WAYS OF IMPROVING THE SPECIFICITY OF THE LATEX AGGLUTINATION REACTION

**A.V. Sandzhieva^{1, @}, A.V. Bakhtina¹, A.A. Sivaev¹, L.Yu. Basyreva², S.A. Gusev²,
I.A. Gritskova¹**

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine, FMBA of Russia,
Moscow, 119435, Russia

@ Corresponding author e-mail: Anastasia215965@yandex.ru

The article describes research on the development of new diagnostic test systems operating on the basis of latex agglutination reaction, in which polymer microspheres are used as bioligand carriers instead of erythrocytes. Polymeric microspheres to be used as bioligand carriers must satisfy the following requirements: narrow size distribution, diameter of 5 microns. Besides, they must be characterized by aggregative stability in water and buffer solutions and be contained functional groups in the surface layer for linking with the functional groups of the protein. They are crosslinked particles obtained by copolymerization of styrene and divinylbenzene on polystyrene seed particles 1.5 microns in diameter with a narrow size distribution followed by modification by chloromethylation and amination by ethylenediamine. To increase the hydrophilicity of the surface of the polymer microspheres and to reduce nonspecific adsorption of proteins dextran was immobilized on the surface of the particles by covalent binding with amino groups of particles using Maillard reaction. It was found that diagnostic test systems, where modified dextran particles were used as carriers of the bioligand (Vi-antigen), are characterized by insufficient specificity

and require additional modification of the surface of the polymer microspheres to eliminate its non-specific interaction with the surface of the polymer plate used for the latex agglutination reaction. A nonionic surfactant (Tween 80) proposed for the surface modification and used in a certain concentration provides the best reaction specificity.

Keywords: polymer microspheres, latex agglutination, Tween 80, Vi-antigen, diagnostic test-systems.

Введение

Полимерные микросферы с узким распределением частиц по размерам и функциональными группами на поверхности представляют большой интерес для биологии и медицины, в частности, для использования в качестве носителей биолигандов вместо эритроцитов при создании диагностических тест-систем на различные виды заболеваний [1, 2].

Для замены эритроцитов на полимерные микросферы им необходимо обеспечить определенные свойства, о чем будет сказано ниже.

При создании диагностических тест-систем проблемой остается обеспечение высокой специфичности отрицательного контроля реакции латексной агглютинации.

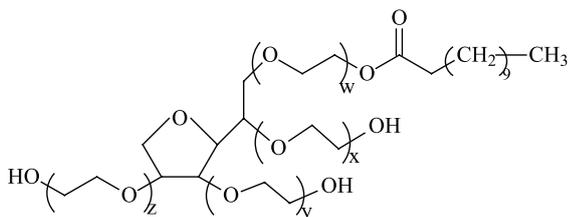
Настоящая работа посвящена разработке простого, легко воспроизводимого метода проведения реакции латексной агглютинации, позволяющего с помощью визуальной регистрации результатов реакции определить пути увеличения специфичности отрицательного контроля.

Экспериментальная часть

Исходные вещества:

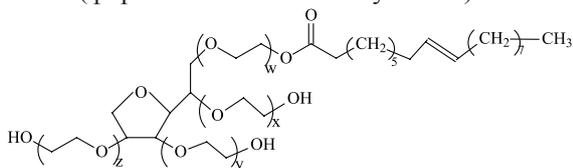
1) Полистирольные хлорметилированные аминированные частицы с диаметром 5 мкм.

2) Tween 20 – полиоксиэтилен (20) сорбитан-монолаурат (фирма «Ferak» laboratory Berlin)



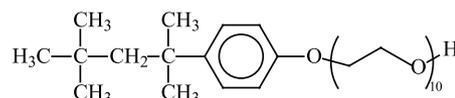
$w+y+z=20$; ММ = 1226; ГЛБ = 16.7; ККМ = 0.055 ммоль/л; агрегационное число 50–100.

3) Tween 80 – полиоксиэтилен (20) сорбитан-моноолеат (фирма «Ferak» laboratory Berlin)



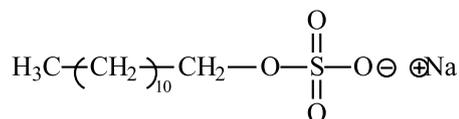
$w+y+z=20$; ММ = 1308; ГЛБ = 15; ККМ = 0.013 ммоль/л; агрегационное число 50–100.

4) Тритон X-100 – моно(тетраметилбутанол) фениловый эфир полиэтиленгликоля (фирма «Ferak» laboratory Berlin)



ММ = 646; ГЛБ = 13.5; ККМ = 0.25 ммоль/л; агрегационное число 100–150.

5) SDS – додецилсульфат натрия (фирма «Sigma-Aldrich»)



ММ = 289; ГЛБ = 40; ККМ = 8.3 ммоль/л; агрегационное число 55–62.

6) Фосфатно-солевой буфер (PBS), pH 7.4 (фирма «Sigma-Aldrich»).

Получение диагностической тест-системы

Для получения диагностических тест-систем были синтезированы полистирольные частицы, содержащие аминогруппы на поверхности, со средним диаметром $d_{cp} = 5$ мкм, узким распределением по размерам. Частицы были получены затравочной сополимеризацией стирола и дивинилбензола (4%) на затравочных полистирольных частицах диаметром 1.5 мкм. Затем частицы хлорметилювали монохлордиметилэтилендиамином и подвергали аминированию этилендиамином.

Для увеличения гидрофильности поверхности полимерных микросфер и снижения уровня неспецифической сорбции белков на поверхность частиц иммобилизовали декстран (ММ = 60 000) путем его ковалентного связывания с аминогруппами частиц (с помощью реакции Майяра). После этого на полученную поверхность иммобилизовали Vi-антиген.

Микрофотографии полистирольных частиц

Микрофотографии полистирольных частиц были получены на электронном сканирующем микроскопе «S-570» фирмы «НИТАСНІ» (Япония), при ускоряющем напряжении 15 кВ. Подготовка образцов производилась путем нанесения водной суспензии

зии частиц с концентрацией 0.1% мас. на металлический столик, сушки образцов в течение суток и нанесения платино-паладиевого слоя толщиной 100Å на приборе «Eiko IB-3» (Япония).

Определение размеров частиц

Размер частиц оценивали методом динамического светорассеяния. Для этого готовили 0.1% мас. водную суспензию полимерных частиц, которую исследовали на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы «Malvern» (Великобритания) по методике производителя.

Определение размеров частиц полимерных суспензий методом световой микроскопии

Для построения диаграммы распределения частиц по размерам использовали фотографии полимерной суспензии, полученные на световом микроскопе Motic B Series, оснащенный цветной видеокамерой KY-F32. Для этого на предметное стекло микроскопа нанесли 0.1% суспензию частиц. Обсчет полученных фотографий проводили в программе «ImagePro-Plus 6.0». Статистическую обработку данных по размеру частиц проводили в программе «Microsoft Excel».

Постановка реакции агглютинации

Постановку реакции агглютинации осуществляли в лунках полистирольного планшета. Для проведения агглютинации в лунках планшета проводили последовательное двухкратное разведение антисыворотки к Vi-антигену, последняя лунка в ряду заполнялась фосфатно-солевым буфером и рассматривалась в качестве отрицательного контроля. Затем в каждую лунку добавляли диагностикум. Учет титра реакции проводили по последнему разведению сыворотки, при котором интенсивность реакции агглютинации составляла не менее 3+++ . Кроме того, чувствительность диагностикума изучали в среде фосфатно-солевого буфера в присутствии ПАВ различной концентрации.

Постановка и учет результатов контроля в лунках планшета

Постановку контроля проводили в U-образных лунках полистирольного планшета в отсутствие и в присутствии ПАВ, путем ресуспендирования диагностической тест-системы в водном растворе ПАВ. Учет результатов проводился с помощью планшетного сканера «Mustek 12000 SP Plus» и программы ABBYY Fine Reader

Определение количества агрегатов в суспензии до и после добавления детергента

Количество агрегатов в суспензии исследовали методом световой микроскопии в фосфатно-солевом буферном растворе (PBS) до и после добавления детергента.

Для этого 20 мкл 0.2% суспензии частиц в PBS смешивали с 50 мкл раствора ПАВ в PBS при определенной концентрации ПАВ. Затем полимерные суспензии выдерживали в течение 30 и 70 мин и, доводя концентрацию частиц до 0.022%, помещали в камеру и фотографировали с помощью светового микроскопа «Motic B Series» фирмы «COIC» (Китай), оснащенного цветной видеокамерой KY-F32. Анализ полученных изображений проводили визуально, подсчитывая число агрегатов.

Фотографии лунок планшета

Фотографии были получены с помощью светового микроскопа (МБС-9), оснащенного цветной видеокамерой KY-F32.

Результаты и их обсуждение

Одним из перспективных методов диагностики является метод, основанный на реакции агглютинации полимерных микросфер, содержащих на поверхности функциональные группы, ковалентно связанные с функциональными группами биополимера (антигена или антитела). Преимущества данного метода заключаются в отсутствии измерительной аппаратуры, быстром получении результатов, простоте постановки реакции, отсутствии опасных для человека излучений и реактивов, возможности длительного хранения диагностикума.

В настоящее время для создания диагностикумов в качестве носителя биополимеров используются эритроциты. Однако эритроцитарные диагностикумы имеют ряд недостатков:

- эритроциты получают из крови животных, содержание которых дорого и трудоемко;
- эритроциты содержат много собственных антигенных детерминант, которые могут реагировать с компонентами сывороток человека и животных, что может обуславливать протекание неспецифических реакций и приводить к ложноположительным результатам;
- свойства эритроцитов часто зависят от источника и способа их выделения, а также сроков хранения, что затрудняет стандартизацию получаемых диагностикумов.

Устранить эти недостатки возможно заменой эритроцитов на полимерные микросферы, свойства которых должны соответствовать следующим требованиям: скорость седиментации 3–8 мм/ч, диаметр частиц порядка 5 мкм, узкое распределение по размерам, агрегативная устойчивость в электролитах в широком интервале pH, воспроизводимые свойства и характеристики, наличие в поверхностном слое функциональных групп, доступных для ковалентного связывания с функциональными группами биологических макромолекул без значительного изменения их функциональной активности.

Полимерные микросферы с такими свойствами были получены путем заправочной сополимеризации стирола с дивинилбензолом с последующей их модификацией, обеспечивающей высокую концентрацию аминогрупп на поверхности, и использованы для получения диагностикума на антитела к Vi-антигену (для определения заболевания брюшным тифом) (рис. 1, 2).



Рис. 1. Микрофотография хлорметилированных аминированных полистирольных частиц.

Созданный диагностикум на антитела к Vi-антигену обладал чувствительностью, сравнимой с чувствительностью диагностикума на основе эритроцитов, которая составляет 1:640 (рис. 3).

Оказалось, что полученная диагностическая тест-система имела отрицательный контроль в виде «пуговки» с размытыми границами («ореол»), что затрудняет чтение результатов и дает ложное представление о чувствительности тест-системы (рис. 4А). Было предположено, что частицы диагностической тест-системы обладают высокой адгезией к поверхности полистирольной плашки, в которой проводится реакция латексной агглютинации, из-за высокой гидрофобности их поверхности.

Для решения данной проблемы было предложено модифицировать поверхность полимерных частиц ПАВ различной природы. Для простой и эффективной регистрации эффекта действия ПАВ были найдены условия, при которых диагностическая тест-система при проведении отрицательного контроля первоначально не образует «пуговку», но формирует только «ореол» на стенке лунки (рис. 4Б). В этих условиях была определена минимальная концентрация ПАВ, при которой происходит формирование «пуговки» (рис. 4В). Также была определена концентрация частиц, при которой не образуется «пуговка», но формируется «ореол» на стенке лунки (рис. 5) – она составила 0.055% мас.

Для модификации поверхности частиц ПАВ были выбраны додецилсульфат натрия, Твин 20 (полиоксиэтилен (20) сорбитанмонолаурат) и Твин 80 (полиоксиэтилен (20) сорбитанмоноолеат), а также Тритон X-100 (моно(тетраметилбутанол)фениловый эфир полиэтиленгликоля), которые широко исполь-

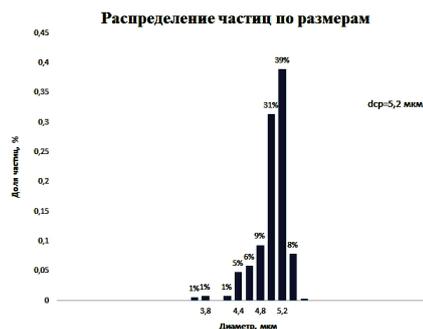


Рис. 2. Распределение по размерам хлорметилированных аминированных полистирольных частиц.

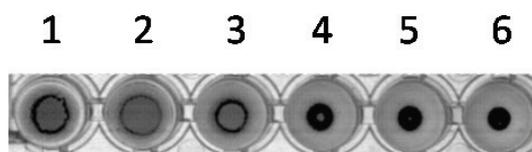


Рис. 3. Результаты определения чувствительности диагностикума брюшного тифа, разведение сыворотки: 1 – 1:160; 2 – 1:320; 3 – 1:640; 4 – 1:1280; 5 – 1:2560; 6 – контроль.

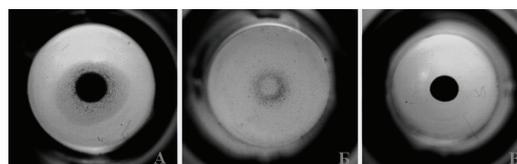


Рис. 4. Фотографии контролей, полученные методом световой микроскопии:
 А – контроль с размытыми границами («ореолом»);
 Б – контроль с «ореолом» и без «пуговки»;
 В – контроль в присутствии ПАВ Твин-80.

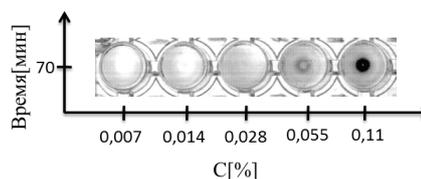


Рис. 5. Результаты постановки отрицательного контроля при разных концентрациях частиц.

зуются в биотехнологии [4, 5].

Результаты исследования показали, что в присутствии додецилсульфата натрия во всех исследованных концентрациях улучшения отрицательного контроля не происходит (в ряду г (рис. 6) наблюдается полное отсутствие образования «пуговки»). При

добавлении Твина 20 и Твина 80, а также Тритона Х-100 происходит образование «пуговики» с четкими краями, причем улучшение контроля в присутствии Тритона Х-100 происходит при более высоких концентрациях, чем в присутствии Твина 80 и Твина 20

(рис. 6). Наилучшие результаты были получены при модифицировании поверхности полимерных частиц Твином 80 (образование «пуговики» происходит при меньших концентрациях, чем в среде с Твином 20), поэтому для определения влияния ПАВ на чувстви-



Рис. 6. Результаты постановки отрицательного контроля с концентрацией частиц 0.055% мас. в присутствии различных ПАВ (в каждой следующей лунке, начиная с 9-ой и до 1-ой, концентрация ПАВ снижается в 2 раза): а – Тритон Х-100; б – Твин 80; в – Твин 20; г – SDS (диапазон концентраций $(0.78-200) \cdot 10^{-5}$ моль/л для а, б, в, $(0.013-3.46) \cdot 10^{-3}$ моль/л для г).

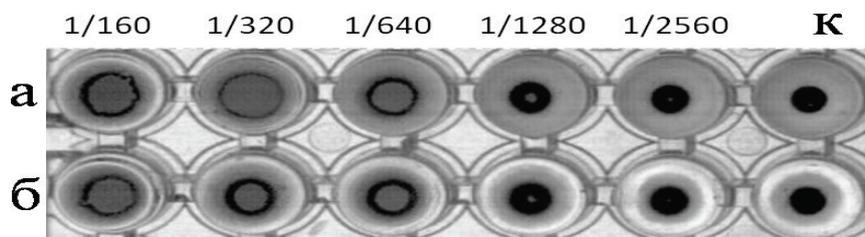


Рис. 7. Результаты протекания реакции агглютинации Vi-антигенного диагностикума с антисывороткой в отсутствие (а) и в присутствии (б) Твина 80 ($6.25 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

тельность реакции агглютинации были проведены исследования в отсутствие и в присутствии Твина 80, взятого в концентрации $6.25 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 7).

Из приведенных данных видно, что в ряду а в контроле (К) наблюдается четкая черная точка на сером фоне. После добавления Твина 80 (ряд б) в контроле наблюдается существенное уменьшение размеров серого фона, что свидетельствует об улучшении отрицательного контроля реакции. Причем реакция агглютинации в обоих случаях наблюдается при разведении сыворотки 1/640, что указывает на отсутствие влияния Твина 80 на чувствительность реакции.

Согласно литературным данным, при модификации поверхности частиц, покрытых белком, Твином 80 происходит агрегация частиц. Для проверки этих данных были проведены эксперименты по определению агрегативной устойчивости частиц диагностикума в присутствии Твина 80 в среде. Методом световой микроскопии было показано, что в присутствии Твина 80 в выбранной для исследования концентрации доля неагрегированных частиц менялась незначительно (рис. 8).

Полученные данные позволяют рекомендовать для модификации поверхности полимерных частиц Твин 80 и другие неионные ПАВ, положительно влияющие на устойчивость полимерных частиц.

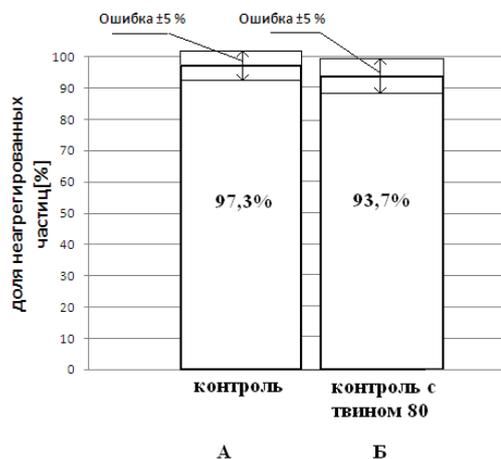


Рис. 8. Агрегативная устойчивость полимерных частиц диагностикума в отсутствие (А) и в присутствии (Б) Твина 80.

Выводы

Для создания диагностической тест-системы на антитела к Vi-антигену с использованием вместо эритроцитов полимерных микросфер необходимо:

- использовать модифицированные полистирольные микросферы с диаметром порядка 5 мкм, узким

распределением частиц по размеру, агрегативно устойчивые в электролитах в широком интервале рН, с высоким содержанием аминогрупп на поверхности;

- модифицировать поверхность полимерных микросфер путем ковалентного связывания декстрана с аминогруппами, расположенными на их поверхности;
- увеличить гидрофильность поверхности полимерных микросфер путем адсорбции ПАВ, в качестве которого рекомендован Твин 80.

Список литературы:

1. Чадаев П.Н. Полимерные микросферы в качестве антистатических компонентов защитных слоев фотографических материалов: дис. . . . канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2011. 111 с.
2. Волкова Е.В., Грицкова И.А., Гусев С.А., Лукашевич А.Д., Гусев А.А., Левшенко Е.Н., Злыднева Л.А., Сочилина К.О. // Биотехнология. 2012. № 4. С. 74–77.
3. Волкова Е.В. Создание диагностических тест-систем с использованием полимерных микросфер: дис. . . . канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2012. 100 с.
4. Chou D.K., Krishnamurthy R., Randolph T.W., Carpenter J.F., Cornell M. // J. Pharm. Sci. 2005. V. 94. Iss. 6. P. 1368–1381. DOI 10.1002/jps.20365.
5. Задымова Н.М., Ямпольская Г.П., Филатова Л.Ю. // Коллоидный журн. 2006. № 2. С. 187–197.

АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ 1,2,4,5-БЕНЗОЛТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С.С. Захаров[@], аспирант, Т.В. Челюскина, профессор

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,
Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: szs270390@mail.ru

В предпроектных исследованиях на начальной стадии разработки промышленного способа получения целевого продукта определяющую роль играет выбор вида сырья и эффективной каталитической системы. Эти параметры определяют количество возможных отходов, чистоту полученного целевого продукта и энергетические затраты на его производство. В настоящей статье в сравнительном аспекте проанализирован выбор сырья и каталитической системы для получения в промышленных масштабах 1,2,4,5-бензолтетракарбонической кислоты, широко используемой в производстве органических продуктов, имеющих важное народно-хозяйственное значение.

Ключевые слова: 1,2,4,5-тетраметилбензол, окисление, каталитическая система, 1,2,4,5-бензолтетракарбоническая кислота.

MAIN PRE-DESIGN OF THE PROCESS FOR PRODUCING BENZENE-1,2,4,5-TETRACARBOXYLIC ACID

S.S. Zakharov[@], T.V. Chelyuskina

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: szs270390@mail.ru

Preliminary studies on the initial stage of the development of the industrial process for producing the desired product play a decisive role in choosing the type of raw materials and an efficient catalytic system. These parameters determine the number of possible waste byproducts, the target product purity and the resulting energy costs. In this article we compared the choice of raw materials and catalytic systems for the industrial scale production of benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid, which is widely used in the production of organic products of great economic importance.

Keywords: 1,2,4,5-tetramethylbenzene, oxidation, catalytic system, benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid.

Введение

1,2,4,5-Бензолтетракарбоническая (пиромеллитовая) кислота является полупродуктом при производстве пластификаторов, полиимидных смол, являющихся ценными термостойкими полимерами, используется как отвердитель эпоксидных смол, ингибитор коррозии, применяется для получения термостойких клеев.

Способы получения пиромеллитовой кислоты базируются на процессах окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола (дурола) или его аналогов, которые можно разделить на каталитические и некаталитические. Первые основаны на окислении кислородом воздуха

с использованием катализаторов, состоящих в основном из ацетата кобальта или марганца с добавками источника брома в виде бромоводорода или бромидов. Некаталитические способы включают использование сильных окислителей, например, перманганата калия, бихромата натрия, азотной кислоты.

Анализ способов получения пиромеллитовой кислоты

Множество технологических процессов получения таких кислородсодержащих соединений, как спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, основаны

на реакциях жидкофазного каталитического окисления. В них в качестве окислителя алкилароматических соединений используется кислород. Начало интенсивному изучению этих реакций было положено А.Н. Бахом и Н.Н. Семеновым [1–3]. К настоящему моменту каталитическое окисление углеводородов изучено достаточно полно и сформулирована общая схема этих реакций, которая включает акты зарождения, разветвления и обрыва цепей [4]. В работах [5, 6] изложены данные по кинетическим закономерностям, а также механизму окисления алкилароматических углеводородов, протекающему на металлгалогенидных катализаторах. Авторами последней работы была изучена активность ряда металлов переменной валентности, что дало следующие результаты: активность металлов в присутствии бромида убывает в ряду $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Mn}$, а в отсутствие бромида наблюдалась следующая картина: $\text{Co} = \text{Mn} > \text{Ge} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr}$.

Сырьем для получения пиромеллитовой кислоты могут выступать древесные [7] и каменные [8, 9] угли. Каменный уголь окисляют в две стадии кислородом воздуха при 220°C и техническим кислородом при температуре до 300°C . Древесный уголь окисляют серной кислотой на ртутном катализаторе при температуре до 315°C . В результате их окисления образуются многокомпонентные смеси карбоновых кислот, что сильно усложняет процесс выделения целевого вещества. Кроме того, выход пиромеллитовой кислоты не превышает 7%. Исходя из этого, можно заключить, что данные способы получения пиромеллитовой кислоты не представляются целесообразными, несмотря на наибольшую доступность сырья.

Существуют способы получения пиромеллитовой кислоты [10], основанные на постадийном окислении 2,4,5-триметилметоксиметилбензола гипобромитом натрия до 2,4,5-триметилбензойной кислоты, а затем перманганатом калия в щелочной среде, либо окислением 1,2,4,5-тетраметилбензола перманганатом калия в водно-пиридиновом растворе. Реакции проводятся при атмосферном давлении при температурах до 100°C и характеризуются выходом до 74%. При окислении 2,4,5-триметилметоксиметилбензола выход целевого продукта в реакции не превышает 51%. В способе, основанном на окислении 1,2,4,5-тетраметилбензола, выход пиромеллитовой кислоты достигает 74%. Но использование дорогих окислителей и сложность их регенерации ставит под сомнение экономическую целесообразность данных методов.

Еще одним видом сырья для получения пиромеллитовой кислоты может выступать октагидроантрацен. Работы по его окислению велись во второй половине XX века, как в Советском Союзе, так и за рубежом. Лучших результатов удалось достичь авторам работы [11]. В отличие от коллег, они добились

сравнительно высокого выхода целевого вещества (до 78%). Суть метода заключалась в двухстадийном окислении октагидроантрацена перманганатом калия. На первой стадии реакция проводилась в течение 10–12 ч в щелочной среде при 100°C . Затем, после отделения диоксида марганца, добавлялась серная кислота, и постепенно вводился перманганат калия до прекращения обесцвечивания раствора. По завершении процесса реакционную массу полностью упаривали, а из полученного осадка экстракцией ацетоном извлекали пиромеллитовую кислоту и проводили очистку перекристаллизацией. Недостатком способа является труднодоступность октагидроантрацена.

При окислении 1,2,4,5-тетраметилбензола соединениями хрома [12, 13] достигается наиболее высокий выход пиромеллитовой кислоты (до 99.6%), однако большие расход окислителя и количество нерегенерируемых токсичных отходов не дают возможности рассматривать данный способ в качестве промышленного.

Попытки окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола перманганатом калия предпринимались и другими учеными [14]. Группой советских исследователей предложено проводить окисление в двухфазной системе углеводород–вода. Для достижения приемлемой скорости реакции применяется катализатор межфазного переноса – бромид цетилтриметиламмония. Реакция протекает при атмосферном давлении и температуре 90°C с высокими (до 80%) выходами.

Как видно, использование в качестве окислителей перманганата калия или соединений хрома позволяет получать пиромеллитовую кислоту с высокими выходами. В то же время не стоит забывать, что эти реакции сопровождаются образованием большого количества твердых отходов и требуют использования дорогостоящих окислителей, что не позволяет рассматривать данные методы в качестве промышленных.

Наибольшее количество публикаций по получению пиромеллитовой кислоты приходится на 1970–80-е годы, однако интерес к этой теме сохраняется и в настоящее время. Так, в начале XXI века компания Mitsubishi опубликовала исследования по разработке технологии производства пиромеллитовой кислоты. В качестве способа синтеза [15] выбрано окисление углеводородов на кобальт-марганцевом катализаторе кислородом воздуха. Отличительной особенностью процесса является то, что окисление ведется в двухреакторной системе. Когда в первом реакторе концентрация иона брома достигает 3% мас., реакционную смесь направляют во второй реактор, где добавляется еще 2% мас. бромоводорода от общего количества смеси.

В патенте [16] описан способ синтеза пиромеллитовой кислоты из 2,4,5-триметилбензальдегида

методом жидкофазного окисления кислородом на металлбромидном катализаторе. Его отличительной особенностью является то, что маточный раствор после кристаллизации пиромеллитовой кислоты используется в последующих синтезах. По мнению авторов патента, этот факт, а также использование альдегида в качестве сырья для окисления приводит к повышению выхода целевого продукта. Однако отсутствие информации о накоплении примесей позволяет ставить под сомнение целесообразность рециркуляции маточного раствора. Использование в качестве сырья 2,4,5-триметилбензальдегида повышает селективность реакции, но этот вид сырья является труднодоступным.

Развитием описанного метода стал следующий патент [17] компании Mitsubishi Gas Chemical Company, в котором рассмотрен способ постадийного окисления. На первой стадии 1,2,4,5-тетраметилбензол окисляют до смеси 2,4,5-триметилбензилового спирта, 2,4,5-триметилбензальдегида и 2,4,5-триметилбензойной кислоты. На второй стадии полученную смесь разделяют; 2,4,5-триметилбензальдегид и 2,4,5-триметилбензойную кислоту отправляют на 3-ю стадию окисления до пиромеллитовой кислоты, а 2,4,5-триметилбензиловый спирт возвращается на 1-ю стадию. Представленный способ позволяет получать целевой продукт с выходом до 73%.

Существует способ [18] синтеза пиромеллитовой кислоты из 2,4,5-триметилбензальдегида методом жидкофазного окисления кислородом воздуха на марганец-бромидном катализаторе с примесью железа. Данный метод характеризуется высокими выходами пиромеллитовой кислоты (до 89%). Однако использование большого количества брома (до 12% мас.) влечет за собой сильную коррозию аппаратуры, а также необходимость его регенерации, как и всего каталитического комплекса. Способ регенерации в данном патенте не представлен.

Окисление 1,2,4,5-тетраметилбензола азотной кислотой [19] характеризуется сравнительно высокими выходами (до 82%), однако главным недостатком данного процесса является протекание побочных реакций нитрования, что приводит к накоплению трудноотделимых от основного продукта примесей. Еще одной особенностью способа является необходимость поглощения продуктов восстановления азотной кислоты (оксид, диоксид азота) водой в присутствии кислорода или воздуха с регенерацией азотной кислоты, что требует дополнительного оборудования.

С более высокими выходами (до 90% и выше) протекают реакции синтеза пиромеллитовой кислоты из 2,4-бис(гидроксиметил)-*m*-ксилола [20] или 2,4,5-триметилэтилбензола [21, 22]. Однако это сырье менее доступно, чем дурол, а при использовании 2,4,5-триметилэтилбензола повышается расход

азотной кислоты. Также стоит учитывать, что производство данных видов сырья в процессе хлорметилирования ксилолов сопровождается образованием побочных хлорсодержащих отходов, требующих затрат на их утилизацию.

В литературе описан метод [23] синтеза пиромеллитовой кислоты, основанный на *bis*-хлорметилировании ксилолов и последующем окислении полученных продуктов без стадии омыления. Исключение одной стадии позволяет сократить как капитальные, так и текущие затраты. Окисление проводилось кислородом воздуха в ионной жидкости трифторметансульфонате с добавкой 1,4-дiazобикакло[2,2,2]октана, диэтилата меди и ацетата ванадила. Выход пиромеллитовой кислоты на стадии окисления достигает 93%. Время процесса составляет 48 ч, что в разы превышает значения для традиционных методов получения пиромеллитовой кислоты. Кроме того, использование ионной жидкости нивелирует экономический эффект от отсутствия стадии омыления. В работе не представлены данные о стабильности каталитической системы, что не позволяет рассматривать ее как промышленно значимую.

Изучение реакций, а также описание способов получения пиромеллитовой кислоты путем жидкофазного каталитического окисления дурола изложены в работах [24–28]. Высокие выходы (до 90%) пиромеллитовой кислоты достигнуты при окислении 1,2,4,5-тетраметилбензола в уксусной кислоте [24, 25]. В качестве катализаторов использовались соединения никеля, марганца, кобальта, титана, а также бромсодержащие соединения.

Авторами работы [29] отмечено, что протекающие реакции жидкофазного каталитического окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола кислородом на кобальт-бромидном катализаторе в ледяной уксусной кислоте при температурах до 170°C не приводит к получению пиромеллитовой кислоты. Реакция останавливается на образовании моно- и дикарбоновых кислот. Это происходит из-за того, что катализатор выводится из реакционной массы в виде осадка, образованного солями металлов и дикарбоновых кислот. Данные соли образуются по причине того, что дикарбоновые кислоты являются более сильными, чем уксусная кислота.

Указанные выше ограничения на глубину протекания реакции можно преодолеть путем введения в реакционную смесь галогензамещенных алифатических кислот. Последние являются более сильными кислотами, чем образующиеся в процессе окисления. Галогензамещенные алифатические кислоты принимают участие в реакциях лигандного обмена с пиромеллитатами марганца и кобальта, что предотвращает их выпадение в осадок. Таким образом, поддерживается гомогенность катализатора, что

увеличивает конверсию реакции, позволяя получать пиромеллитовую кислоту с приемлемыми выходами и скоростью образования. Однако данные реакционные смеси обладают сильной коррозионной активностью, что вынуждает использовать оборудование из титана.

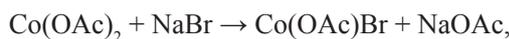
В работе [26] авторами приводится пример получения пиромеллитовой кислоты с выходом 84% посредством окисления дуrolа техническим кислородом при температуре 110°C в присутствии катализатора и смеси уксусной и трихлоруксусной кислот в течение 10 ч. Выход пиромеллитовой кислоты достигает 70%; если окисление 1,2,4,5-тетраметилбензола проводить при повышенной температуре (до 200°C) и давлении (2.0 МПа), то время реакции сокращается до 50 мин.

При исследовании скорости окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола на кобальт-бромидном катализаторе, содержащем ацетат натрия, при температуре 95°C выявлена следующая закономерность: скорость окисления данного углеводорода линейно зависит от концентрации бромиды кобальта. Однако в интервале концентраций от 0.014 до 0.075 моль/л зависимость скорости реакции от концентрации катализатора (бромиды кобальта) при неизменной концентрации ацетата натрия описывается уравнением второго порядка [21]. Также показано, что повышение концентрации бромиды кобальта приводит к снижению скорости реакции. Вероятно, это объясняется способностью металлов переменной валентности как к иницированию, так и к ингибированию в условиях проведения процесса.

Авторами работы [30] получены кинетические закономерности для реакции окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола, которые хорошо согласуются с принятыми представлениями о механизме каталитического жидкофазного окисления алкилароматических соединений на катализаторе бромиде кобальта, отраженными в других работах. Исследования окисления на кобальт-бромидном катализаторе проводились в среде уксусной кислоты при атмосферном давлении, в качестве окислителя использовался кислород воздуха.

Известно, что реакция окисления метилбензолов катализируется соединениями, получающимися при взаимодействии ацетата кобальта и бромиды натрия [6, 31]. Однако само активное соединение может представлять собой как моноацетат-монобромид

кобальта, образующийся по реакции:



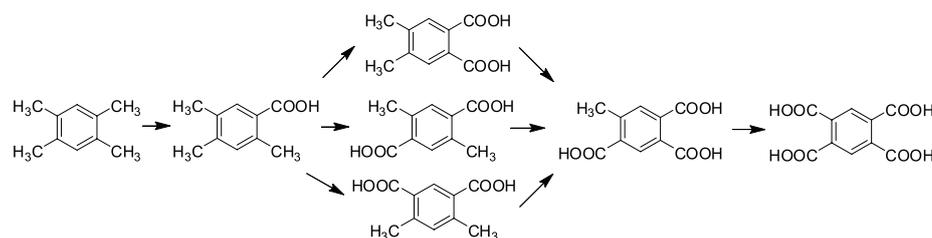
так и тетраэдрический анионный бромидный комплекс:



Представленные в рассматриваемой работе кинетические данные показывают, что при концентрации алкилбензола выше 0.05 моль/л скорость реакции зависит от концентрации катализатора. По отношению к окисляемому углеводороду реакция имеет нулевой порядок. Ведь, как указывалось ранее, лимитирующей стадией является взаимодействие комплекса, состоящего из катализатора и метилбензола, с кислородом. При условии избытка углеводорода по отношению к катализатору, последний полностью связан в комплекс; таким образом, количество связанного углеводорода много меньше, нежели его общее содержание в смеси.

Исследуя реакцию жидкофазного окисления 1,2,4,5-тетраметиленбензола на металл-бромидном катализаторе, при использовании в качестве среды уксусной кислоты, авторам работы [26] удалось выявить последовательность окисления метильных групп. Как показали исследования, первыми в реакционной массе начинают накапливаться альдегиды, а также в небольшом количестве гидрокси- и бромсодержащие соединения. В изученных условиях образование 2,4,5-триметилбензойной кислоты начинается через 20-25 мин после начала поглощения кислорода. Дикарбоновые кислоты начинают образовываться еще до достижения максимума накопления 2,4,5-триметилбензойной кислоты, а также начинается образование метилтрикарбоновой кислоты. Таким образом, в реакции присутствует перекрывание областей образования промежуточных соединений. Еще одним видом промежуточных продуктов окисления являются фталиды.

Работы по исследованию жидкофазного каталитического окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола в уксусной кислоте были продолжены другими учеными [32] и посвящены изучению более широких интервалов температур, давлений, а также концентраций катализатора и углеводорода. Выявлена общая схема реакции, которая представляет собой ряд последовательных и параллельных реакций:



Наблюдение за изменением концентраций ионов кобальта и брома, а также за расходом дуrolа указало на автокаталитическое протекание реакции при различных концентрациях алкилбензола. Концентрационный порядок для расходования 1,2,4,5-тетраметилбензола на первых стадиях практически равен первому. Авторы работы [32] предложили кинетические уравнения, с помощью которых было выявлено, что на первой стадии имеется взаимодействие углеводорода с катализатором, являющееся обратимым, с образованием комплекса катализатор–углеводород, расходование которого ограничивает скорость процесса. Ионы кобальта и брома определяют концентрацию активного металлбромидного комплекса. При исследовании изменения произведения их концентраций выявлено, что на прямолинейном участке графика расходования 1,2,4,5-тетраметилбензола рост скорости реакции за счет повышения концентрации комплекса ($\text{Co}^{2+} \dots \text{Br}$) больше, чем ее падение, вызванное снижением концентрации алкилбензола.

Еще одной особенностью процесса окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола в среде уксусной кислоты является накопление реакционной воды в растворителе, что негативно отражается на скорости процесса после использования возвратной уксусной кислоты в 3-5 циклах. Таким образом, возвратный растворитель должен периодически подвергаться ректификации.

В приведенных выше литературных данных по исследованию реакции жидкофазного окисления дуrolа на металлгалогенидных катализаторах в среде уксусной кислоты отмечается возможность синтеза пиромеллитовой кислоты с выходом до 85%, а при возврате промежуточных продуктов в процесс выход может быть повышен до 90%. Однако эти исследования проведены в лабораторных условиях, а их промышленная реализация потребует решения вопросов, связанных с регенерацией катализатора и растворителя, минимизацией побочных процессов, таких как деметилирование, дегидрирование, декарбонилирование, декарбоксилирование, полимеризация углеводорода и полупродуктов окисления, декарбоксилирование и окисление растворителя (уксусной кислоты).

Описан двухстадийный способ получения пиромеллитовой кислоты путем окисления дуrolа [33]. На первой стадии окисление ведется кислородом воздуха при температуре 137°C. Реакция проводится в среде уксусной кислоты, в качестве катализаторов используются ацетаты кобальта, церия, а также промоторы – бромид натрия или тетрабромэтан. Окончанием первой стадии считается поглощение 75–95% от количества кислорода, теоретически необходимого для полного окисления всех метильных групп. После этого реакционную смесь подвергают

окислению на второй стадии, где температура плавно изменяется от 204 до 276°C. Воздух, подаваемый на вторую стадию, насыщен кислородом до содержания последнего 30%. Также к реакционной смеси добавляется разбавленная азотная кислота и тетрабромэтан. Серьезным недостатком указанного способа является сильная коррозия аппаратуры, вызванная наличием азотной кислоты, брома и органических кислот при высокой температуре. Наблюдается накопление в реакционной массе нитрованных соединений. Из-за высоких температур процесс сопровождается окислением уксусной кислоты, что приводит к дополнительным затратам.

Существует более современный способ [34] получения пиромеллитовой кислоты, основанный на постадийном окислении 1,2,4,5-тетраметилбензола кислородом воздуха в среде уксусной кислоты в присутствии галогеноводородных кислот. Катализаторами процесса являются ацетаты, бромиды, хлориды или фториды марганца, кобальта и цинка. Соотношение ионов металлов находится в интервалах $1 : (0.5-3) : (0.1-0.2)$. Галогеноводородные кислоты используются в виде бинарных или тройных смесей ($\text{HBr} + \text{HCl}$), ($\text{HBr} + \text{HF}$), ($\text{HBr} + \text{HCl} + \text{HF}$). Соотношение ионов галогенов выдерживается в следующих интервалах $\text{Br} : \text{Cl} : \text{F} = 1 : (0.15-1.0) : (0.01-0.5)$, а катализатора и галогеноводородной кислоты $1 : (1.2-3)$. Окисление проводится в четыре стадии при температуре 140–220°C и давлении до 3 МПа. Особенностью процесса является постадийное повышение температуры на 10–15°C и снижение давления на 0.2–0.3 МПа до тех пор, пока оно не будет превышать на завершающей стадии упругость паров реакционной массы на 0.25 МПа. Каждая стадия процесса длится от 20 до 60 мин. Конверсия дуrolа в пиромеллитовую кислоту достигает 98%.

Указанный выше способ получения пиромеллитовой кислоты позволяет получать продукт высокого качества, а также занимает меньше времени, нежели другие процессы. Однако помимо преимуществ данный метод обладает и рядом недостатков, вытекающих из необходимости применения многокомпонентного каталитического комплекса и сложности его регенерации. Смесь галогеноводородных кислот, особенно при повышенных температурах, обладает сильной коррозионной активностью.

Попытка интенсификации процесса получения пиромеллитовой кислоты отражена в работе [35]. В ней рассматривается способ жидкофазного окисления дуrolа в среде уксусной кислоты при температуре 100–220°C. Катализатором процесса выступают ионы Co , Mn , Ni , Zr , Br , при этом мольное соотношение бром : металлы должно находиться в интервале $(2.5-8) : 1$, а содержание никеля составляет от 0.5 до 8% от общей массы металлов. В качестве источ-

ников брома выступают HBr , CoBr_2 и/или MnBr_2 , NH_4Br . В начале реакции вводится 36–65% брома от общей массы. Остаток вводится при достижении содержания бензолполикарбоновых кислот 70–98% при 220°C в виде бромоводорода в смеси с выбранным соединением (метилэтилкетон, пентангексановая фракция и др.) в количестве 4.8–82.3% от массы окисляемого метилбензола. Главными недостатками данного способа являются:

- многокомпонентная каталитическая система, что усложняет процесс ее регенерации;
- введение в реакционную массу метилэтилкетона, либо других соединений ведет к их необратимой потере, что влечет дополнительные расходы;
- агрессивная каталитическая система предполагает использование аппаратуры, изготовленной из дорогостоящих материалов (титан; сталь, плакированная титаном).

В патенте [36] изложен способ получения пиромеллитовой кислоты, направленный на расширение сырьевой базы. Предлагается использование тетраалкилбензолов, содержащих в боковых положениях метильные, этильные или изопропильные группы. При этом боковые группы могут содержать как только метильные, так и одну либо две этильных или изопропиловых группы. Используемое сырье окисляется в три стадии. Реакция протекает при концентрации растворенного кислорода в интервале 0.11–0.15 моль/л и давлении, избыточном над упругостью паров реакционной массы в 1.3–13 раз. Температура реакции повышается в три стадии в следующих интервалах: 120–135°C, 140–185°C, 190–215°C. Аналогично температуре, в три стадии, увеличивают и концентрацию ионов металлов по отношению к ионам брома соответственно (миллионных долей): 500÷700/800÷900, 1900÷2100/2400÷2600; 2700÷2900/3000÷3500. Время каждой стадии варьируется в интервале 15–50 мин. При этом достигается выход до 99%.

В одном из американских патентов [37] описан способ получения пиромеллитовой кислоты путем окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола на кобальтовом катализаторе при температуре до 70°C. При этом утверждается, что выход целевого вещества составлял до 61%. Данная информация плохо согласуется с другими аналогичными способами, так как в иных литературных источниках указывается, что температура реакции с данным катализатором составляет порядка 200°C, что будет отражено далее.

Известен способ получения пиромеллитовой кислоты путем жидкофазного окисления 1,2,4,5-тетраалкилбензола воздухом в среде CH_3COOH в присутствии катализаторов Co , Mn , Zr и брома [38]. Сущность способа заключается в том, что реакцию окисления 1,2,4,5-тетраалкилбензола осуществляют

в две стадии в температурном интервале 100–250°C, при этом в первую стадию вводят от 10 до 35% брома от общего количества, используемого в процессе, а во вторую стадию – остальное количество. Температуру на первой ступени поддерживают в интервале 125–165°C, а на второй стадии повышают с ~ 175 до ~ 250°C. Основным недостатком этого процесса является относительно высокая температура реакции на второй стадии (250°C), которая приводит к деструктивным процессам как 1,2,4,5-тетраалкилбензола, так и растворителя – уксусной кислоты с неизбежной их потерей за счет «сгорания» и образования побочных высококипящих продуктов окислительной конденсации и деструкции.

В патентах [39, 40] отражены результаты корпорации Amoco по поиску способов синтеза пиромеллитовой кислоты. В первом патенте говорится о способах синтеза пиромеллитовой кислоты путем окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола на кобальт-марганцевых катализаторах с добавкой бромоводорода. Средой реакции является уксусная кислота. Отмечено, что по мере протекания реакции каталитический комплекс дезактивируется из-за образующейся воды. Для поддержания активности катализатора предложено введение новых порций катализатора по мере дезактивации предыдущих. Оптимальной температурой процесса является 225°C, содержание в реакционной массе кобальта и марганца – 13.1 и 4.1 мМоль, а бромоводорода и циркония 3.1 и 0.198 мМоль, соответственно. В данных условиях удалось достичь выхода пиромеллитовой кислоты 83%. Дальнейшие исследования с использованием каталитического комплекса, основанного на Co-Mn-Br , отражены в патенте [40], однако повысить выход целевого вещества не удалось.

Заключение

Из приведенного литературного обзора и анализа патентов по получению 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой (пиромеллитовой) кислоты можно сделать вывод, что при предпроектной проработке оптимальный способ следует выбирать между каталитическим окислением 1,2,4,5-тетраалкилбензолов кислородом воздуха в присутствии кобальт-марганец-бромидных катализаторов и окислением 1,2,4,5-тетраалкилбензолов азотной кислотой. Оба способа позволяют получать 1,2,4,5-бензолтетракарбоновую кислоту с высоким выходом, но имеют и свои недостатки, заключающиеся в необходимости регенерации либо каталитического комплекса и растворителя (уксусной кислоты), либо азотной кислоты из нитрозных газов. Также следует принимать во внимание доступность и способы получения углеводородного сырья и полупродуктов, мощность производства и связанные с ней возможности аппа-

ратурного оформления процесса, делающие предпочтительным использование в качестве окислителя либо кислорода воздуха, либо азотной кислоты. Другие методы окисления более дороги, менее технологичны, а также требуют утилизации большого количества твердых отходов.

Список литературы:

1. Бах А.Н. О роли перекисей в процессах медленного окисления // Журн. русского физико-химического общества. 1897. Т. 29. № 6. С. 373–398.
2. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 535 с.
3. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности: 2-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
4. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 362 с.
5. Назимок В.Ф., Овчинников В.И., Потехин В.М. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов. М.: Химия, 1987. 240 с.
6. Кулаков В.Н., Манзуров В.Д., Назимок В.Ф. / Обзорн. информация. Сер.: Производство мономеров. М.: НИИТЭХИМ, 1979. 68 с.
7. Синтезы органических препаратов: пер. с англ. Сб. 2. / Под ред. Б.А. Казанского. М.: Изд-во иностр. литературы, 1949. 655 с.
8. Максимов О.Б. // Докл. АН. 1965. Т. 164. № 2. С. 336–378.
9. Кухаренко Т.А. // Журн. прикладной химии. 1972. № 1. С. 172–179.
10. Разумовская М.Т., Белякова А.И., Корельская Г.И. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. 12. М.: ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, 1965. С. 96–100.
11. Глузман Л.Д., Лейба В.С., Давидян Д.М., Титова В.И. // Журн. прикладной химии. 1971. № 44. С. 1396–1399.
12. Drayer D.E. // Hydrocarb. Proc. 1971. V. 50. № 6. P. 143–156.
13. Patton J.W., Son M.O. Production of aromatic carboxylic acids and their alkali metal salts : pat. 3439027 USA. Filed 23.12.1964; date pat. 15.04.1969.
14. Артамкина Г.А., Гринфельд А.А., Белецкая И.П. // Журн. орган. химии. 1980. Т. XVI. Вып. 4. С. 698–702.
15. Okoshi A., Urabe E., Yabuno M., Ogawa H., Tanaka K. Process for producing aromatic polycarboxylic acid : pat. 6458994 USA. Filed 22.05.2001; date of pat. 01.10.2002.
16. Kumano T., Adachi S., Ogawa H. Production method of pyromellitic acid and pyromellitic anhydride : pat. 7202380 USA. Filed 22.07.2004; date of pat. 10.04.2007.
17. Nagao S., Ogawa H. Process for producing pyromellitic acid : pat. 7534912 USA. Filed 18.10.2004; date of pat. 19.05.2009.
18. Tanaka T., Furuta T., Suwa K. Process for producing pyromellitic acid : pat. 4824992 USA. Filed 06.10.1987; date of pat. 25.04.1989.
19. Bartholome E., Nienburg H., Sinn R., Seherf K., Kreyer A. Continuous process for the producing of aromatic and heterocyclic carboxylic acids : pat. 3165548 USA. Filed 19.04.1962; date of pat. 12.01.1965.
20. Фарберов М.И., Миронов Г.С., Павелко Н.В., Шейн В.Д., Бондаренко А.В., Будний И.В., Козлова О.С. // Хим. пром. 1968. Т. 44. № 8. С. 3–7.
21. Фарберов М.И., Миронов Г.С., Ветрова В.В., Бондаренко А.В., Павелко Н.В. // Докл. АН. 1968. Т. 178. № 6. С. 1348–1351.
22. Фарберов М.И., Ветрова В.В., Миронов Г.С., Столярова Т.А., Павелко Н.В., Бондаренко А.В. // Журн. орган. химии. 1968. Т. 4. № 1. С. 163–168.
23. Yu Lin Hu, Ming Lu, Xiao Bin Liu, Sheng Bin Zhang, Zhan Hui Ji, Ting Ting Lu. // AKRIVOC. 2010. P. 63–74.
24. Дигуров Н.Г., Седяров В.А., Лебедев Н.Н., Селютин Э.Ф. Способ получения пиромеллитовой кислоты : А.с. 265103 СССР. № 1267995/23-4; заявл. 05.09.1968; опубл. 09.03.1970, Бюл. № 10. 2 с.
25. Александров В.Н., Гитис С.С., Пугачева С.А., Голубев Г.С. Способ получения ароматических поликарбоновых кислот: А.с. 300457 СССР. № 1381451/23-4; заявл. 01.12.1969; опубл. 07.04.1971; Бюл. № 13. 2 с.
26. Дигуров Н.Г., Седяров В.А., Лебедев Н.Н., Смирнов С.В., Сучков В.В. // Нефтехимия. 1973. Т. 10. № 6. С. 870–874.
27. Щербинина Ф.Ф., Лысухо Т.В. // Укр. хим. журнал. 1979. Т. 45. № 8. С. 763–765.
28. Лысухо Т.В., Тменов Д.Н., Щербина Ф.Ф. // Хим. пром. 1976. № 12. С. 895–899.
29. Фальковский В.Б., Тюричева Т.А. Калинкова Е.М. // Хим. пром. 1965. № 10. С. 15–22.
30. Гаевский В.Р., Евмененко Н.П., Матковский К.И. // Нефтехимия. 1974. Т. 14. № 2. С. 256–262.
31. Тменов Д.Н., Лысухо Т.В., Щербина Ф.Ф. // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 1. С. 120–123.
32. Назаренко Е.С., Богословский Ю.Н., Дигуров Н.Г., Полотнюк О.Я. // Хим. пром. 1979. № 17. С. 390–392.
33. Ember G. Two stage oxidation : pat. 3532746 USA. Filed 20.09.1966; date of pat. 06.10.1970.
34. Назимок В.Ф., Гончарова Н.Н., Тарханов Г.А., Назимок Е.Н., Кудашов А.А. Способ получения и очистки пиромеллитового диангидрида : пат. 2314301 Рос. Федерация. № 2004124881/04; заявл. 16.08.2004; опубл. 10.01.2008.
35. Назимок В.Ф., Канавина Л.К., Тарханов Г.А. Способ получения внутримолекулярных ангидридов

бензолполикарбоновых кислот : пат. 1584342 Рос. Федерация. № 4338946/04; заявл. 04.12.1987; опубл. 10.06.1996.

36. Бондарук А.М., Канибер В.В., Сабиров Р.Г., Назимок В.Ф., Назимок Е. Н., Атрощенко Ю.М. Способ получения внутримолекулярных ангидридов бензолполикарбоновых кислот : пат. 2412178 Рос. Федерация. № 2009135597/04; заявл. 25.09.2009; опубл. 20.02.2011.

37. Jacques D.V. Process for the liquid phase oxidation of methtlaromatic compounds into polycarboxylic acids : pat. 3852342 USA. Filed 01.09.1972; date of pat. 03.12.1974.

38. Schammel W.P., Darin J.K. Process for the production of trimellitic acid and pyromellitic acid by staged bromine addition in an oxidation of polyalkylaromatics : pat. 4755622 USA. Filed 15.05.1985; date of pat. 05.07.1988.

39. Partenheimer W. Process for the production of an aromatic polycarboxylic acids : pat. 4719311 USA. Filed 23.10.1985; date of pat. 12.01.1988.

40. Partenheimer W., Hussmann G.P., Holzhauer J.K., Hoover S.V. Process for the production of aromatic polycarboxylic acids : pat. 5041633 USA. Filed 28.04.1987; date of pat. 20.08.1991.

СОПОСТАВЛЕНИЕ СТАЦИОНАРНОГО И ЦИКЛИЧЕСКОГО РЕЖИМОВ РАБОТЫ ИНЖЕКТОРНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ КОЛОННЫ

В.М. Мясоеденков[@], доцент, Ж.О. Нагиева, студент

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра процессов и аппаратов химических технологий им. Н.И. Гельперина,
Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: Myasoedenkov39@mail.ru

Разработаны математические модели двух режимов работы инжекторной экстракционной колонны при разделении исходной смеси. На основе численного эксперимента проведено сопоставление циклического режима работы колонны со стационарным по степени извлечения и по энергетическим затратам. Показано, что циклический режим работы обеспечивает более высокую степень извлечения переходящего компонента, нежели стационарный. Отношение степеней извлечения при таких режимах работы экстрактора в зависимости от критерия массопереноса имеет экстремальный характер. Максимальное значение этого отношения находится в интервале изменения критерия массопереноса от 1 до 4 и составляет 1.5. Показано также, что стационарный режим работы экстрактора является более энергозатратным, нежели циклический. Отношение энергетических затрат при проведении стационарного режима работы экстрактора к энергетическим затратам при реализации циклического режима зависит от степени извлечения. Это отношение увеличивается от 1 до 5 на интервале изменения степени извлечения от 0.1 до 0.47.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, инжекторная колонна, циклический режим, стационарный режим, массоперенос, степень извлечения, движущая сила, математическая модель.

COMPARISON OF STATIONARY AND CYCLIC MODES OF INJECTOR-TYPE EXTRACTING COLUMN

V.M. Myasoyedenkov[@], J.O. Nagiyeva

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: Myasoedenkov39@mail.ru

Mathematical models were developed for two operational modes of the injector-type extraction column upon separation of the initial mixture. On the basis of a numerical experiment comparison of the cyclic operational mode with the stationary operational mode was carried out with respect to the extraction degree and the energy demand. It was confirmed that, as compared to the stationary operational mode, the cyclic operational mode provides a greater degree of extraction. The ratio of the extraction degrees in these operational modes of the extractor depending on the mass transfer criterion is of an extremal type. The maximum value of this ratio falls within the range from 1 to 4 and is equal to 1.5. It was also shown that the stationary operational mode of the extractor is more energy consuming than the cyclic one. The ratio of the energy demand for the stationary operational mode of the extractor to the energy demand in the cyclic operational mode depends on the extraction degree. This ratio grows from 1 to 5 within the interval of the extraction degree from 0.1 to 0.47.

Keywords: liquid-liquid extraction, column injector, cyclic mode, stationary mode, mass transfer, extraction degree, driving force, mathematical model.

Введение

Распылительные экстракционные колонны по своему устройству являются простейшими аппаратами. Они обладают высокой пропускной способностью, пригодны для разделения не только жидких смесей, но и суспензий – жидкостей с взвешенными твердыми частицами, могут быть использованы в качестве контактных теплообменников, например, при опреснении воды, а также для изучения общих закономерностей массопереноса между жидкостями.

Однако такие колонны обладают существенным недостатком – низкой эффективностью. Это обстоятельство ограничивает область применения рассматриваемых колонн в промышленности, в частности, в качестве массообменных аппаратов. Низкая эффективность распылительных колонн является следствием кратковременного контакта фаз и значительного продольного перемешивания обеих фаз.

Указанные недостатки могут быть частично преодолены при использовании метода циклического режима работы таких аппаратов. Сущность этого метода состоит в чередовании потоков взаимодействующих фаз через определенные промежутки времени, разделяемые короткими паузами. Циклический метод сочетает преимущества периодического и непрерывного процессов в одном аппарате. Такой метод проведения массообменных процессов впервые был успешно использован для увеличения производительности ситчатой экстракционной колонны [1–3]. Опубликованные результаты лабораторных исследований такой колонны в циклическом и стационарном режимах не только подтвердили возможность увеличения ее производительности, но и показали увеличение ее массообменной способности [4–7]. В большинстве выполненных впоследствии различными авторами теоретических и экспериментальных исследований циклического режима в экстракционных, ректификационных и кристаллизационных колоннах показано преимущество последнего по сравнению со стационарным режимом [8–12].

В качестве объекта исследования массообменной способности распылительных экстракционных колонн, работающих как в стационарном, так и в циклическом режимах, нами была выбрана инжекторная экстракционная колонна [5]. Проведенный численный эксперимент на основе математического моделирования инжекторной экстракционной колонны, работающей в стационарном и циклическом режимах, позволил сопоставить эти режимы по основным их показателям: степени извлечения, движущей силе процесса и энергозатратам.

Математическая модель инжекторной колонны (экстрактора) в случае стационарного режима ее работы

Составим математическую модель экстрактора, работающего в стационарном режиме, структура по-

токов которого соответствует одной ячейке идеального перемешивания по каждой из фаз [13].

На рис. 1 представлена схема противоточного инжекторного экстрактора в соответствии с выбранной структурой потоков рафината и экстракта.

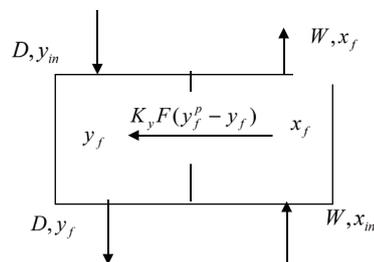


Рис. 1. Схема противоточного инжекторного экстрактора (стационарный режим).

Запишем уравнения материального баланса по извлекаемому веществу для каждой из фаз (рис. 1).

Для фазы рафината

$$Wx_m = Wx_f + K_y F (y_f^p - y_f).$$

Для фазы экстракта

$$Dy_m + K_y F (y_f^p - y_f) = Dy_f.$$

Поделив каждое из уравнений, соответственно, на W и на D и учитывая, что $y_f^p = Rx_f$, получим

$$x_f = x_m - \frac{K_y F}{W} (Rx_f - y_f), \tag{1}$$

$$y_f = y_m + \frac{K_y F}{D} (Rx_f - y_f). \tag{2}$$

Здесь $\frac{K_y F}{D} = a$ есть отношение пропускных способностей поверхностной и потоковой стадий массопереноса по фазе экстракта (при условии постоянного коэффициента распределения), или число единиц переноса по фазе экстракта, а $\frac{RK_y F}{W} = b$ есть отношение пропускных способностей поверхностной и потоковой стадий по фазе рафината, или число единиц переноса по фазе рафината [13]. С учетом сказанного, система уравнений (1)–(2) преобразуется до вида

$$x_f = x_m - \frac{b}{R} (Rx_f - y_f),$$

$$y_f = y_m + a (Rx_f - y_f).$$

После упорядочивания

$$(b + 1)x_f - \frac{b}{R} y_f = x_m,$$

$$-aRx_f + (a + 1)y_f = y_m.$$

Принимая, что $b + 1 = c$, а $a + 1 = d$, получим окончательно

$$cx_f - \frac{b}{R}y_f = x_{in} \quad (3)$$

$$-aRx_f + dy_f = y_{in} \quad (4)$$

Система уравнений (3)–(4) представляет собой математическую модель процесса массопереноса в инжекторной экстракционной колонне при стационарном режиме ее работы.

Общим решением системы уравнений (3)–(4) будет

$$x_f = -\frac{d \cdot x_{in}}{a \cdot b - c \cdot d} - \frac{b \cdot y_{in}}{R(a \cdot b - c \cdot d)}, \quad (5)$$

$$y_f = -\frac{c \cdot y_{in}}{a \cdot b - c \cdot d} - \frac{R \cdot a \cdot x_{in}}{a \cdot b - c \cdot d}. \quad (6)$$

Математическая модель экстрактора в случае циклического режима его работы

Пусть каждый цикл работы экстрактора состоит из 4-х периодов: двух периодов смены фаз рафината и экстракта и двух периодов массопереноса. При этом принимаем, что структура потоков в периоды массопереноса соответствует одной ячейке идеального перемешивания по каждой из фаз. В периоды смены фаз вытеснение фаз происходит полностью и мгновенно в режиме идеального вытеснения.

Опишем более подробно каждый из периодов цикла, полагая, что продолжительность цикла равна сумме продолжительностей периодов массопереноса, первого и второго: $\tau_1 + \tau_2 = \tau_{\text{ц}}$. При этом текущее время первого и второго периодов массопереноса изменяется соответственно в пределах $\tau_1 \geq \tau \geq 0$ и $\tau_2 \geq \bar{\tau} \geq 0$.

При полной смене фазы рафината в рабочей зоне экстрактора в первый период цикла ее состав в конце этого периода или в начальный момент первого периода массопереноса будет равен составу исходного раствора $x_{10} = x_{in}(\tau = 0)$ (см. рис. 2). При этом

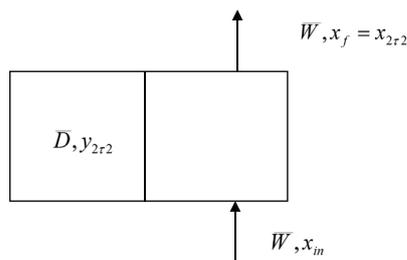


Рис. 2. Схема инжекторного экстрактора в период смены фазы рафината.

состав сменяемой фазы рафината будет равен составу этой фазы в конце четвертого периода цикла или второго периода массопереноса x_{2r2} .

Второй период цикла, или ни что иное, как первый период массопереноса, характеризуется переменными значениями составов фазы рафината и фазы экстракта (рис. 3) от x_{10} до x_{1r1} и, соответственно, от y_{10} до y_{1r1} .

При полной смене фазы экстракта в третий период цикла ее состав в рабочей зоне экстрактора в конце этого периода или в начальный момент второго периода массопереноса будет равен составу экстракта на входе в аппарат y_{in} . Состав сменяемой фазы экстракта на выходе из рабочей зоны экстрактора будет численно равен составу фазы экстракта в конце первого периода массопереноса y_{1r1} (рис. 4).

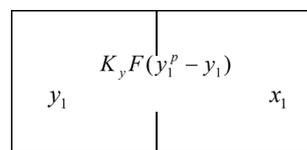


Рис. 3. Схема инжекторного экстрактора в первый период массопереноса.

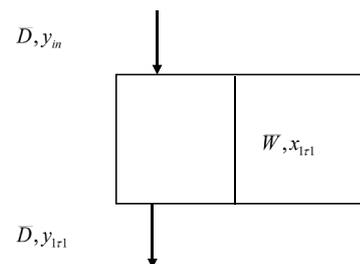


Рис. 4. Схема инжекторного экстрактора в период смены фазы экстракта.

Четвертый период цикла, или второй период массопереноса, характеризуется переменными значениями составов фазы рафината x_2 и фазы экстракта y_2 в аппарате от x_{20} до x_{2r2} и, соответственно, от y_{20} до y_{2r2} (рис. 5).

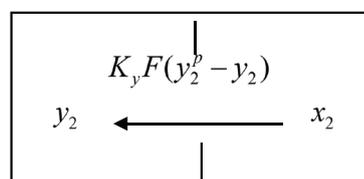


Рис. 5. Схема инжекторного экстрактора во второй период массопереноса.

Запишем уравнение материального баланса для фазы рафината экстрактора первого периода массопереноса за элементарный промежуток времени по переходящему компоненту (ПК) (рис. 3):

$$\bar{W} \frac{dx_1}{d\tau} d\tau = -K_y F(y_1^p - y_1) d\tau, \quad (7)$$

где W – масса фазы рафината в ячейке в любой период цикла; y_1^p – равновесное значение концентрации ПК в фазе рафината, равное произведению коэффициента распределения R на текущее значение концентрации ПК в фазе экстракта; K_y – коэффициент массопереноса ПК от фазы рафината к фазе экстракта; F – поверхность контакта фаз экстрактора.

Выполним некоторые преобразования, а именно: умножим левую и правую части уравнения (7) на одну и ту же величину – продолжительность цикла – τ_c ; поделим обе части уравнения на массу фазы рафината. В результате получим:

$$\frac{dx_1}{d\theta} = -\frac{K_y F}{W} \tau_c (Rx_1 - y_1), \quad (8)$$

где $\theta = \frac{\tau}{\tau_c}$ – текущее относительное время первого периода массопереноса.

Примем, что каждый период массопереноса длится одинаковое относительное время, равное 0.5, с учетом того, что продолжительность каждого из периодов смены фаз равна нулю, согласно сделанному ранее допущению. По этой причине пределами изменения относительного времени первого периода массообмена будут: $0,5 \geq \theta \geq 0$.

Соответствующее уравнение материального баланса для фазы экстракта первого периода массопереноса имеет вид:

$$\frac{dy_1}{d\theta} = \frac{K_y F}{D} \tau_c (Rx_1 - y_1). \quad (9)$$

Составим аналогичные уравнения материального баланса для обеих фаз экстрактора второго периода массопереноса (рис. 5):

$$\frac{dx_2}{d\bar{\theta}} = -\frac{K_y F}{W} \tau_c (Rx_2 - y_2), \quad (10)$$

$$\frac{dy_2}{d\bar{\theta}} = \frac{K_y F}{D} \tau_c (Rx_2 - y_2) \quad (11)$$

где $\bar{\theta} = \frac{\bar{\tau}}{\tau_c}$ – текущее относительное время второго периода массопереноса, пределы изменения которого: $0,5 \geq \bar{\theta} \geq 0$.

Заметим, что отношения $\frac{W}{\tau_c} = W$ и $\frac{D}{\tau_c} = D$ есть средние расходы за цикл фаз рафината и экстракта. С другой стороны, $\frac{K_y F}{D} = a$, а $\frac{RK_y F}{W} = b$. С учетом этих замечаний дифференциальные уравнения материального баланса для первого и второго периодов массопереноса (8)–(11) приобретают вид:

$$\frac{dx_1}{d\theta} = -bx_1 + \frac{b}{R} y_1, \quad (12)$$

$$\frac{dy_1}{d\theta} = aRx_1 - ay_1 \quad (13)$$

$$\frac{dx_2}{d\bar{\theta}} = -bx_2 + \frac{b}{R} y_2 \quad (14)$$

$$\frac{dy_2}{d\bar{\theta}} = aRx_2 - ay_2 \quad (15)$$

Система уравнений (12)–(15) представляет собой математическую модель процесса массопереноса в инжекторной экстракционной колонне при циклическом режиме ее работы.

Общим решением дифференциальных уравнений (12)–(15) являются следующие выражения:

$$x_1(\theta) = C_1 + C_2 \exp(-(a+b)\theta) \quad (16)$$

$$y_1(\theta) = RC_1 + RC_2 \left(-\frac{a}{b}\right) \exp(-(a+b)\theta) \quad (17)$$

$$x_2(\bar{\theta}) = C_3 + C_4 \exp(-(a+b)\bar{\theta}) \quad (18)$$

$$y_2(\bar{\theta}) = RC_3 + RC_4 \left(-\frac{a}{b}\right) \exp(-(a+b)\bar{\theta}) \quad (19)$$

Графическая интерпретация частных решений систем алгебраических и дифференциальных уравнений ((5)–(6) и (16)–(19)).

Обсуждение полученных результатов

Решения были найдены применительно к тройной системе с взаимной нерастворимостью разбавителя и экстрагента: керосин – бензойная кислота – вода [5]. При этом было принято: $R = 0,47$; $a = [0,4; 0,8; 1; 2; 3; 4; 5; 1000]$; $W/D = 0,439$; $x_{in} = 7,5 \text{ г/кг}$; $y_{in} = 0$.

На рис. 6 представлены фазовые траектории и векторы материального баланса процесса экстракции в инжекторной колонне, моделируемой одной ячейкой полного смешения по обеим фазам при стационарном и циклическом режимах работы аппарата. Отношение пропускных способностей поверхностной и потоковой стадий массопереноса (критерий массопереноса a) по фазе экстракта принимало значения 1 и 5.

При низком значении критерия ($a = 1$) и фазовые траектории, и вектор материального баланса не достигают равновесных концентраций (рис. 6). При большем значении критерия ($a = 5$) фазовые траектории касаются линии равновесия, тогда как вектор материального баланса отстоит еще на некотором расстоянии от линии равновесия. Это явление обусловлено большей движущей силой процесса экстракции при циклическом режиме работы экстрактора, что наглядно показано на рис. 7. И в первом (кривая 2 рис. 7), и во втором (кривая 3 рис. 7) периодах массопереноса движущая сила при

циклическом режиме существенно выше движущей силы при стационарном режиме работы экстрактора (прямая 1 рис. 7).

Сравнение конечной концентрации процесса экстракции при любом одинаковом значении критерия массопереноса a для различных режимов работы экстрактора показывает преимущество циклического режима (см. рис. 6). Для количественной оценки этого преимущества воспользуемся таким критерием эффективности как степень извлечения. Степень

извлечения для любого режима работы экстрактора может быть рассчитана по формуле:

$$\eta = 1 - \frac{x_f}{x_{in}} \quad (20)$$

Результаты исследования зависимости степени извлечения от критерия массопереноса для различных режимов работы инжекторного экстрактора представлены на рис. 8.

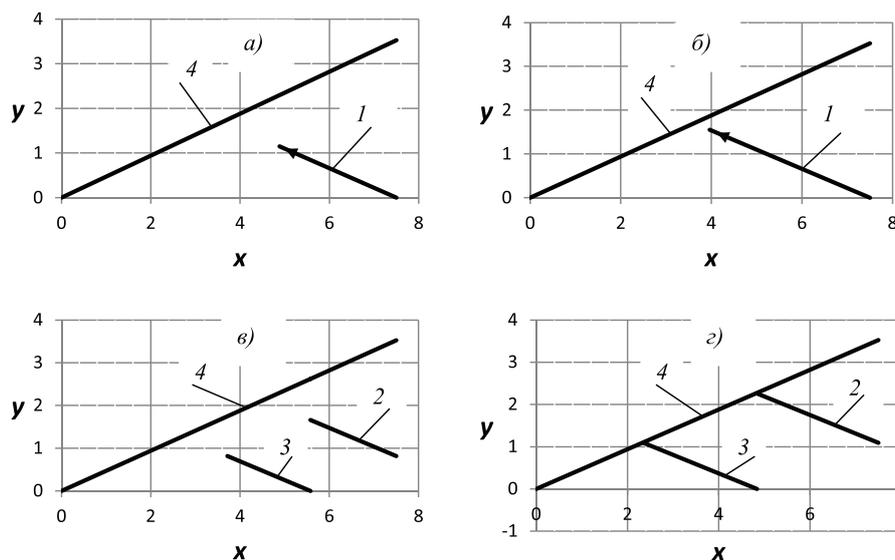


Рис. 6. Результаты процесса экстракции в инжекторной колонне:
 а) и б) – стационарный режим работы экстрактора; в) и г) – циклический режим работы;
 при критерии массопереноса а) и в) $a = 1$; б) и г) $a = 5$;
 1 – вектор материального баланса при стационарном режиме;
 2, 3 – фазовые траектории для первого и второго периодов массопереноса; 4 – линия равновесия.

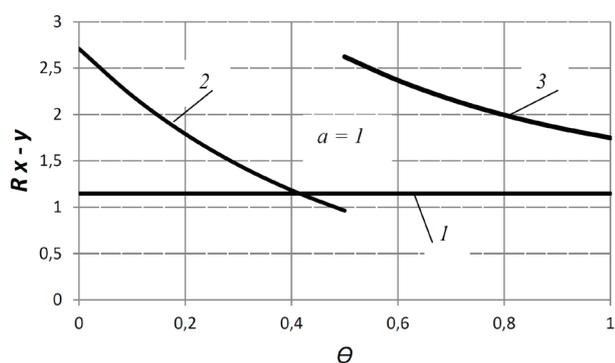


Рис. 7. Зависимость движущей силы процесса экстракции от текущего относительного времени цикла при разных режимах работы инжекторной колонны: 1 – стационарный режим; 2 – первый период массопереноса при циклическом режиме; 3 – второй период массопереноса при циклическом режиме.

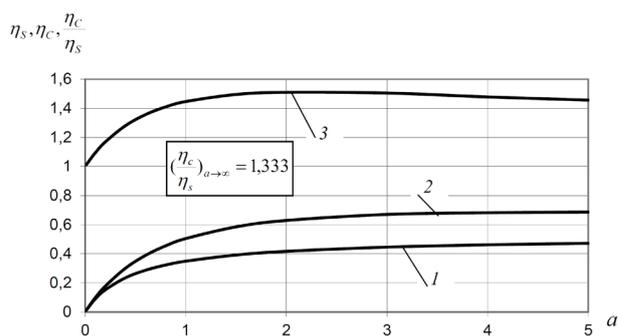


Рис. 8. Зависимость степени извлечения от критерия массопереноса для различных режимов работы экстрактора: 1 – стационарный режим; 2 – циклический режим; 3 – отношение степеней извлечения для различных режимов.

Видно, что на всем диапазоне изменения критерия массопереноса циклический режим имеет преимущество по сравнению со стационарным (см. кривые 1, 2 рис. 8). Зависимость отношения степеней извлечения для разных режимов от a имеет экстремальный характер (см. кривую 3 рис. 8). При изменении критерия a от 0 до 1000 отношение степеней извлечения изменяется от 1 до 1.333. Максимальное значение этого отношения находится в интервале изменения a от 1 до 4 и составляет $\left. \frac{\eta_c}{\eta_s} \right|_{\max} = 1,5$.

Заметим, что варьирование критерия a в численном эксперименте производилось за счет изменения величины пропускной способности поверхностной стадии процесса, $K_y F$, так как расход фазы экстракта оставался неизменным. С другой стороны, $K_y F$ определяет интенсивность процесса экстракции в аппарате, которая тем больше, чем больший подвод энергии осуществляется извне, N , в зону массопереноса экстрактора, т.е. $K_y F = f(N)$. Таким образом, сравнение циклического и стационарного режимов работы экстрактора по величине критерия a позволяет судить о преимуществе того или иного режима с позиций затрат энергии. На рис. 9 представлено сопоставление названных режимов по величине критерия a при одинаковых значениях степени извлечения процесса экстракции в аппарате.

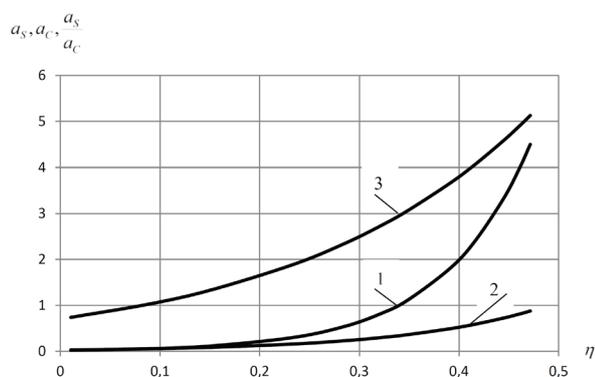


Рис. 9. Зависимость потребной величины критерия массопереноса a от степени извлечения:
 1 – стационарный режим работы экстрактора;
 2 – циклический режим работы экстрактора;
 3 – отношение энергетических затрат при эксплуатации экстрактора в разных режимах.

Как можно видеть, отношение потребных значений критерия массопереноса растет с ростом степени извлечения. Следовательно, и отношение величин подведенной энергии в зону массопереноса экстрактора при стационарном и циклическом режимах его работы растет с ростом степени извлечения. Исключением является участок степени извлечения от 0 до 0.1. Здесь наблюдается некоторое преимущество стационарного режима работы экстрактора.

Выводы

Результаты численного эксперимента показывают преимущество использования циклического режима работы инжекторной экстракционной колонны в сравнении со стационарным режимом по степени извлечения и по энергетическим затратам во всем диапазоне изменения критерия массопереноса.

В реальных условиях циклический режим обеспечивает понижение продольного перемешивания обеих фаз по сравнению со стационарным режимом [4], что позволяет сделать вывод о практической значимости полученных результатов.

Обозначения:

a – критерий эффективности массопереноса, отношение пропускных способностей поверхностной и потоковой стадий массопереноса по фазе экстракта; b – отношение пропускных способностей поверхностной и потоковой стадий массопереноса по фазе рафината; F – поверхность контакта фаз; W – массовый расход фазы рафината; W – масса фазы рафината в ячейке в любом периоде цикла; x – концентрация переходящего компонента (ПК) в фазе рафината; y – концентрация ПК в фазе экстракта; R – константа фазового равновесия; D – массовый расход фазы экстракта; D – масса кристаллической фазы в ячейке в любой период цикла; η – степень извлечения ПК; K_y – коэффициент массопереноса по фазе экстракта; τ – текущее время цикла; θ – текущее относительное время первого периода массопереноса; $\bar{\theta}$ – текущее относительное время второго периода массопереноса.

Индексы:

p – равновесная концентрация; in – концентрация ПК в фазах рафината или экстракта на входе в экстрактор; f – концентрация ПК в фазах рафината или экстракта на выходе из экстрактора; c – циклический режим работы экстрактора; s – стационарный режим работы инжекторной колонны; θ – начало первого или второго периода массопереноса; 1 – первый период массопереноса; 2 – второй период массопереноса; τ_1 – окончание первого периода массопереноса; τ_2 – окончание второго периода массопереноса.

Список литературы:

1. Cannon M.R. // The Oil Gas J. 1952. V. 51. № 12. P. 268–271.
2. Cannon M.R. // The Oil Gas J. 1956. V. 54. № 38. P. 68–69.
3. Cannon M.R. // Ind. Eng. Chem. 1961. V. 53. № 8. P. 629.
4. Szabo T.T., Lloyd W.A., Cannon M.R. [et al.] // Chem. Eng. Progr. 1964. V. 60. № 1. P. 66–70.
5. Гельперин Н.И., Полоцкий Л.М., Мясоедков В.М. // Хим. пром. 1970. № 3. С. 203–206.
6. Гельперин Н.И., Полоцкий Л.М., Мясоедков В.М. // Труды МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 1973. Т. 3. Вып. 1. С. 167–172.
7. Фандеев М.А., Гельперин Н.И., Назаров П.С. //

Теор. основы хим. технологии. 1974. № 1. С. 107–110.

8. Конобеев Б.И., Арутюнян Г.Р., Назаров П.С. // Теор. основы хим. технологии. 1977. № 4. С. 491–501.

9. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации : учебное пособие для вузов в 2-х т. / Под ред. Серафимова Л.А. М.: Химия, 2004. Т. 1. 270 с.

10. Мясоеденков В.М., Носов Г.А., Хайбулина Е.М. // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46.

№ 2. С. 191–198.

11. Мясоеденков В.М., Носов Г.А., Хайбулина Е.М. // Теор. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 6. С. 665–676.

12. Мясоеденков В.М., Шапанбаев Б.Н. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 4. С. 34–41.

13. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии : учебник для вузов в 2-х кн. / Под общ. ред. Айнштейна В.Г. М.: Химия, 1999. Кн. 1. 888 с.

VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM IN SYSTEMS WITH ISOBUTYL ACETATE, ACETIC ACID AND METHYL ETHYL KETONE

Valeriy I. Zhuchkov, Sergey L. Nazansky, Oхana N. Krupinova[@], Alla K. Frolkova

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis,
Moscow, 119571 Russia

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

The experimental temperature dependence of the vapour pressures of isobutyl acetate, acetic acid and methyl ethyl ketone were determined, and isobaric vapour-liquid equilibrium data of binary systems of methyl ethyl ketone + isobutyl acetate and methyl ethyl ketone + acetic acid were obtained. The experimental data were processed using the Antoine and Riedel equations and the NRTL and Wilson local composition equations, respectively. Comparison of the experimental and calculated data confirmed the adequacy of the vapour-liquid equilibrium mathematical simulation.

Ключевые слова: vapour-liquid equilibrium, vapour pressure, mathematical simulation, isobutyl acetate, acetic acid, methyl ethyl ketone.

ПАРОЖИДКОСТНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ, УКСУСНУЮ КИСЛОТУ, МЕТИЛЭТИЛКЕТОН

В.И. Жучков, старший научный сотрудник, С.Л. Назанский, доцент, О.Н. Крупинова[@], инженер, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,
Москва, 119571 Россия

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

В натурном эксперименте определены зависимости упругости паров изобутилацетата, уксусной кислоты, метилэтилкетона, равновесные температуры кипения и составы паровой фазы в системах изобутилацетат – метилэтилкетон и уксусная кислота – метилэтилкетон при атмосферном давлении. Опытные данные обработаны, соответственно, уравнениями Антуана и Риделя, уравнениями локальных составов NRTL и Вильсон. Сравнение расчетных и экспериментальных данных подтвердило адекватность математического моделирования парожидкостного равновесия.

Keywords: парожидкостное равновесие, упругость пара, моделирование, изобутилацетат, уксусная кислота, метилэтилкетон.

Introduction

Reliable experimental data on the vapour-liquid equilibrium (VLE) of binary systems are necessary to obtain adequate mathematical parameters, which enable one to investigate the phase equilibrium and estimate optimal operation parameters of single distillation columns and the entire flow sheet.

The ternary system of isobutyl acetate (IBA) + acetic acid (AA) + methyl ethyl ketone (MEK) is notably interesting, because it includes the binary IBA+AA

system with two binary azeotropes [1, 2]. Its separability in the presence of MEK by extractive distillation has been argued by Chelyuskina et al. [3].

In the present article, the IBA+AA+MEK ternary system was selected as an object of phase-diagram study. There are no experimental VLE data of the binary MEK+IBA system [4, 5].

The investigation of VLE of the ternary IBA+AA+MEK system is necessary to determine the NRTL and Wilson binary interaction parameters and to design the separation processes.

Experimental (Chemicals, Apparatus and Procedure)

In the first step of experimental research, MEK (Hungarian manufacturer, qualification: “for electrotechnical purpose”), IBA (Belgian manufacturer, 98% mass), and AA (Russian manufacturer, qualification: “chemically pure”) were purified, because there were relatively small amounts of impurities (up to 1% by weight in MEK and IBA and up to 1.5% in AA). The impurities were identified using gas-liquid chromatography.

MEK was dried on molecular sieves (3 Å), which were heated to 693.15 K. The concentration of MEK after purification was 99.9% by mass.

IBA was purified from AA impurities by adding dry alkali (KOH). IBA was boiled at reflux for 6 hours. The splitting distillate was selected, its organic phase (IBA) was dried on molecular sieves, and the water phase was used. The purity of IBA was more than 99.9% by mass.

AA was purified using a packed batch distillation column, which was filled with a Fenske glass nozzle. The efficiency of the packed column was approximately 15 theoretical stages. The concentration of AA after purification was 99.95% by mass.

For MEK, IBA and the MEK+IBA binary mixture, the conditions of the GC analysis were as follows: packed column, 10% chlorosilicone XC-2-1 on Polychrom-1; column material, stainless steel; column length, 2.5 m; internal diameter, 4 mm; carrier gas, helium; carrier gas volume rate, 100 mL/min; thermal conductivity detector; column temperature, $t_{col} = 80^{\circ}\text{C}$; evaporator temperature, $t_{ev} = 250^{\circ}\text{C}$; detector temperature, $t_d = 150^{\circ}\text{C}$; detector amperage, $i_d = 150\text{ mA}$.

For the AA component and the MEK+AA mixture, the conditions of the GC analysis were as follows: packed column, 10% polyphenylmethylsiloxane on Polychrom-1; column material, glass; column length, 3.0 m; internal diameter, 4 mm; carrier gas, helium; carrier gas volume rate, 100 mL/min; thermal conductivity detector; $t_{col} = 90^{\circ}\text{C}$; $t_{ev} = 250^{\circ}\text{C}$; $t_d = 150^{\circ}\text{C}$; $i_d = 150\text{ mA}$.

The outlet order of the components on the chromatograms was MEK-IBA and then MEK-AA. In the method of internal normalization [6], MEK was used as the linking component (its correction coefficient is 1). The correction coefficients for the other components of the binary mixture were 0.7826 for IBA and 0.8012 for AA. The uncertainty in mass fraction was less than 3%.

The physical-chemical properties of the components are provided in Table 1.

Table 1. Physical-chemical properties of the components

Component	Properties		
	n_D^{20} , refraction index	ρ_4^{20} , density, g/cm ³	Boiling point, K at 101.33 kPa
MEK	1.3784	0.8046	352.45
IBA	1.3900	0.8705	391.15
AA	1.3718	1.0495	390.95

Experimental investigation of the VLE was performed using a modified Sventoslavsky's [7] still. The construction of the still enables one to pick a sample of vapour using a 1-2 mL chromatographic syringe without interrupting the experiment.

The VLE measurements were performed at 101.33 kPa azeotropes; the pressure was maintained using an electronic system with an accuracy of ± 0.5 kPa. The temperature was measured using a calibrated thermocouple, which was inserted in a thermometric sleeve filled with glycerol; the accuracy was 0.1°C . The samples of vapour condensate were analysed using the GC method. The vapour pressure was determined using a modified Sventoslavsky's still.

Results and Discussion

Determination of the vapour pressures of the components

The experimental values of vapour pressure of the pure components are provided in Table 2. The experimental dependences of the vapour pressure on

temperature were described using Antoine (1) and Riedel (2) equations:

$$\ln(P^s) = a - b/(c + T) \quad (1)$$

$$\ln(P^s) = A + B/T + C\ln(T) + DT^2 \quad (2)$$

where P^s is in mm Hg and T is in K.

The coefficients of the equations were evaluated using experimental data and are provided in Table 3.

Because the units of pressure in the experiment and equations (1) and (2) are mm Hg, the values of the component vapour pressures in Table 2 have the same units.

The comparison of the calculated and experimental vapour pressures (Table 2) demonstrates the satisfactory description of experimental data using both equations. The average deviations of the calculated values obtained using both equations are similar. However, there is an increase in the relative deviation in the series of components of ketone–ester–acid, which may be related to the peculiarity of a molecular interaction.

Table 2. Vapour pressure of the components (mm Hg)

T, K	P ^s , mm Hg	Calculation by Eq. No.		Absolute deviation		Relative deviation, %	
		(1)	(2)	Eq. No. (1)	Eq. No. (2)	Eq. No. (1)	Eq. No. (2)
MEK							
302.62	100	100.3	100.8	-0.3	-0.8	-0.3	-0.8
310.33	150	149.0	148.7	1.0	1.3	0.67	0.87
316.57	200	199.9	199.0	0.1	1.0	0.05	0.50
321.76	250	251.2	250.0	-1.2	0.0	-0.48	0.00
326.20	300	302.1	300.8	-2.1	-0.8	-0.70	-0.27
330.09	350	352.6	351.2	-2.6	-1.2	-0.74	-0.34
333.60	400	403.0	401.7	-3.0	-1.7	-0.75	-0.43
336.75	450	452.4	451.4	-2.4	-1.4	-0.53	-0.31
339.65	500	501.6	500.8	-1.6	-0.8	-0.32	-0.16
342.36	550	550.8	550.3	-0.8	-0.3	-0.15	-0.05
344.91	600	600.1	599.8	-0.1	0.2	-0.02	0.03
347.30	650	649.0	649.0	1.0	1.0	0.15	0.15
349.61	700	698.8	699.1	1.2	0.9	0.17	0.13
352.45	760	763.5	764.2	-3.5	-4.2	-0.46	-0.55
<i>average deviation module</i>				<i>1.5</i>	<i>1.1</i>	<i>0.39</i>	<i>0.33</i>
IBA							
325.13	62	63.2	62.7	-1.2	-0.7	-1.93	-1.16
333.65	101	99.9	99.1	1.1	1.9	1.05	1.87
342.15	151	149.5	149.1	1.5	1.9	1.01	1.23
348.87	201	198.9	199.7	2.1	1.3	1.04	0.65
354.47	251	247.6	249.8	3.4	1.2	1.35	0.48
361.05	320	314.1	318.1	5.9	1.9	1.84	0.59
367.33	401	387.4	392.6	13.6	8.4	3.39	2.09
372.06	470	449.1	454.5	20.9	15.5	4.44	3.29
379.75	550	561.7	564.5	-11.7	-14.5	-2.13	-2.64
384.54	620	639.6	638.1	-19.6	-18.1	-3.16	-2.92
388.13	690	702.0	695.3	-12.0	-5.3	-1.74	-0.77
391.15	760	757.1	744.5	2.9	15.5	0.38	2.04
<i>average deviation module</i>				<i>8.0</i>	<i>7.2</i>	<i>1.96</i>	<i>1.64</i>
AA							
321.63	52	53.5	52.0	-1.5	0.0	-2.88	0.00
326.63	67	67.8	66.3	-0.8	0.7	-1.19	1.19
334.92	96	98.7	97.2	-2.7	-1.2	-2.81	-1.25
341.25	127	129.4	128.4	-2.4	-1.4	-1.89	-1.10
345.95	156	157.1	156.7	-1.1	-0.7	-0.71	-0.45
351.92	199	199.1	199.9	-0.1	-0.9	-0.05	-0.45
357.72	246	248.3	251.1	-2.3	-5.1	-0.94	-2.07
365.25	337	326.6	333.3	10.4	3.7	3.09	1.10
368.15	375	361.7	370.4	13.3	4.6	3.55	1.23
373.25	449	430.7	444.0	18.3	5.0	4.08	1.11
376.15	512	474.5	490.9	37.5	21.1	7.32	4.12
379.35	571	527.0	547.3	44.0	23.7	7.71	4.15
383.15	634	595.2	621.0	38.8	13.0	6.12	2.05
388.25	698	697.7	732.6	0.3	-34.6	0.04	-4.96
390.95	760	757.5	798.0	2.5	-38.0	0.33	-5.00
<i>average deviation module</i>				<i>11.7</i>	<i>10.2</i>	<i>2.85</i>	<i>2.02</i>

Table 3. Coefficients of the equations used to calculate the vapour pressures of the components

Coefficients	MEK	IBA	AA
Antoine equation (1)			
A	12.8913	11.3360	16.5511
B	1271.51	899.651	3262.07
C	-149.12	-200.00	-62.15
Riedel equation (2)			
A	239.919	232.688	68.7142
B	-13794.7	-18923.6	-7210.7
C	-33.5537	-39.8283	-7.4069
D	$2.13199 \cdot 10^{-5}$	$2.78852 \cdot 10^{-7}$	$4.06060 \cdot 10^{-6}$

Table 4. Experimental VLE data for binary systems at 101.33 kPa

Point No.	MEK mole fraction		Boiling point, °C
	liquid, x	vapour, y	
MEK+IBA system			
1	0.9254	0.9735	80.7
2	0.8866	0.9570	81.6
3	0.7957	0.9237	83.8
4	0.7338	0.8988	85.35
5	0.6732	0.8675	87.00
6	0.6118	0.8282	88.8
7	0.5565	0.7808	90.5
8	0.5178	0.7702	91.7
9	0.4725	0.7351	93.2
10	0.4238	0.7028	94.9
11	0.3641	0.6396	97.6
12	0.3055	0.5695	101.0
13	0.2606	0.5240	102.9
14	0.2160	0.4433	104.8
15	0.1752	0.3859	106.7
16	0.1626	0.3510	107.4
17	0.1210	0.2974	109.5
18	0.0895	0.2250	111.8
MEK+AA system			
1	0.0265	0.0794	116.10
2	0.0440	0.1125	115.20
3	0.1005	0.1998	112.30
4	0.1324	0.2762	110.60
5	0.2720	0.5060	104.20
6	0.3526	0.6085	101.00
7	0.4358	0.7201	97.20
8	0.5330	0.8082	93.50
9	0.6356	0.8718	90.40
10	0.7610	0.9400	86.40
11	0.8916	0.9836	82.50
12	0.9564	0.9960	80.60

Experimental VLE data and thermodynamical consistency test

The experimental VLE data for the MEK+IBA (18 points) and MEK+AA (12 points) systems are provided in Table 4.

In the following stage, the experimental VLE data were verified for thermodynamic consistency. The test was performed using the Herrington and Redlich-Kister criteria [5, 8]. The vapour pressure was calculated using the Riedel equation (2). The graphical processing of the results for the MEK+IBA system is shown in Figure 1.

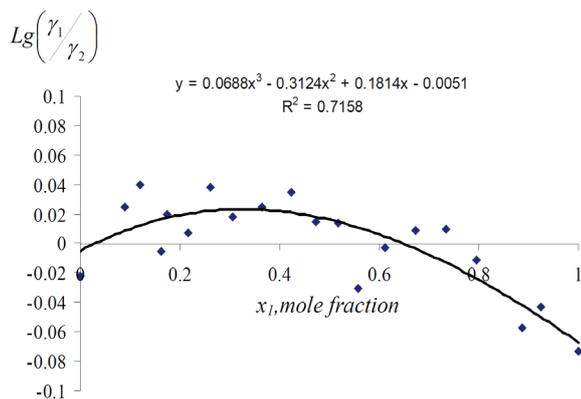


Fig. 1. Dependence of the logarithm of the ratio of activity coefficients of MEK (1) and IBA (2) on the composition.

The dependence of the logarithm of the ratio of activity coefficients was approximated in Microsoft Excel using a cubic polynomial. By integrating this curve in a mole fraction range (0–1) we determined the value of the Herrington and Redlich-Kister criterion to be -0.0013, which is in the range of permissible values ±0.02 [5]. Thus, the obtained experimental VLE data for the MEK+IBA system are thermodynamically consistent.

For the MEK+AA system, the thermodynamic consistency test was conducted regarding the non-ideality of the vapour phase in the virial equation. The liquid mole volumes were calculated from the density data [9] at an average temperature of 99.1°C for the experimental data (Table 4). This value was 0.1012 L/mol for MEK and -0.0626 L/mol for AA.

The second virial coefficients of AA were graphically interpolated from the experimental data in [5]. The second virial coefficients for MEK and cross coefficients were calculated using the Pitzer and Curl method [9]. The results for the MEK+AA system are shown in Figure 2.

The dependence of $Lg(\gamma_1/\gamma_2)$ was approximated in Microsoft Excel using a 5th-order polynomial.

By integrating the curve in Figure 2 we obtain a Herrington and Redlich-Kister criterion of 0.008. This value is in the permissible range ±0.02; therefore, the experimental VLE data for the MEK+AA system are thermodynamically consistent.

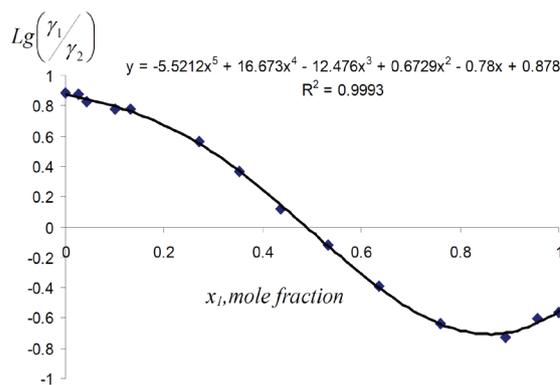


Fig. 2. Dependence of the logarithm of the ratio of activity coefficients of MEK (1) and AA (2) on the composition.

Mathematical simulation of the vapour-liquid equilibrium

The vapour-liquid equilibrium in binary systems was modelled using NRTL and Wilson models as follows:

NRTL [10]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (3)$$

where $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$;

$$\tau_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T ;$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K) ;$$

$$\tau_{ii} = 0 ;$$

$$G_{ii} = 1 .$$

Wilson [11]:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j A_{ij} x_j \right) - \sum_j \frac{A_{ij} x_j}{\sum_k A_{jk} x_k} , \quad (4)$$

$$\text{where } \ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + \frac{e_{ij}}{T^2}$$

The binary interaction parameters of the Wilson and NRTL models were obtained using experimental VLE data (Tables 5 and 6).

The boiling points and equilibrium vapour compositions in the considered systems were calculated on the basis of two local-composition equations and two vapour pressure equations. The calculations were performed with the use of the Flash unit operation in Aspen Plus. The considered pressure was 101.33 kPa.

Thus, for each binary system, four sets of calculated

Table 5. Wilson parameters

Equation for $P^s(T)$	B_{12}, K	B_{21}, K
MEK (1) + IBA (2) System		
Antoine	231.4381	-81.91546
Riedel	201.2251	-71.70725
MEK (1) + AA (2) System		
Antoine	73.85846	-44.98935
Riedel	-486.7422	604.5862

Table 6. NRTL parameters

Equation for $P^s(T)$	B_{12}, K	B_{21}, K	α
MEK (1) + IBA (2) System			
Antoine	533.608	-359.509	0.2716
Riedel	348.975	-232.443	0.4000
MEK (1) + AA (2) System			
Antoine	-815.901	1046.739	0.107249
Riedel	-26.8003	-1608.93	-1.20565

VLE data with different combinations of the Wilson and NRTL equation and the Antoine and Riedel equations were obtained (Table 7).

The VLE data are well described by both Wilson and NRTL equations. For the MEK+IBA system, the lowest average relative deviations are observed with the combination of the Wilson and Antoine equations. For this system, the Antoine and Riedel equation can be

used to calculate the vapour pressure. For the MEK+AA system, the equation combinations Wilson+Riedel, NRTL+Antoine, NRTL+Riedel can be used. All combinations give a satisfactory correspondence between experimental and calculated VLE data. However, the average deviations in this case are higher than in previous cases, which may be related to the non-ideality of the vapour phase.

Table 7. Comparative analysis of the calculated VLE data at 101.33 kPa

Set of calculated VLE data	Equation for VLE calculation		Equation for $P^s(T)$		Average rel. dev., %	
					Δy_i	Δt
MEK+IBA System						
1	Wilson	-	Antoine	-	0.98	0.20
2	Wilson	-	-	Riedel	2.23	0.24
3	-	NRTL	Antoine	-	1.75	0.20
4	-	NRTL	-	Riedel	1.72	0.24
MEK+AA System						
5	Wilson	-	Antoine	-	4.19	0.56
6	Wilson	-	-	Riedel	3.90	0.48
7	-	NRTL	Antoine	-	4.28	0.24
8	-	NRTL	-	Riedel	5.32	0.37

It should be noted that the NRTL binary-interaction parameters, which were obtained on the basis of the presented experimental data, may be useful for the simulation of the phase equilibrium of multicomponent multiphase systems, which contain the binary mixtures MEK+IBA, MEK+AA and water, for example.

The calculated VLE data for the equation combinations, which correspond to set 1 for the MEK+IBA system and sets 6–7 for the MEK+AA system, are characterized by lower average deviations, as shown in Tables 8–10.

Conclusion

Experimental data were obtained for the temperature dependence of the vapour pressure of isobutyl acetate, methyl ethyl ketone, acetic acid and vapour–liquid equilibrium data for the binary MEK+IBA and MEK+AA systems at 101.33 kPa. By combining the Wilson and NRTL equations with the Antoine and Riedel equations, eight sets of the calculated VLE data for the binary MEK+IBA and MEK+AA systems were obtained. All calculated data are consistent with the experimental data.

Table 8. Calculated VLE data for the MEK (1)+IBA (2) system at 101.33 kPa. Wilson+Antoine equations

Liquid mole fraction x_j	Calculation		Deviations			
	y_j , mole fr.	t , °C	Δy_j		Δt	
			abs., mole fr.	rel., %	abs., °C	rel., %
1	1.0000	79.15	0.0000	0.00	0.15	0.19
0.9254	0.9734	80.73	-0.0001	-0.38	-0.03	-0.03
0.8866	0.9593	81.58	0.0023	5.35	0.02	0.03
0.7957	0.9238	83.70	0.0001	0.13	0.08	0.09
0.7338	0.8967	85.28	-0.0021	-2.08	0.07	0.09
0.6732	0.8669	86.94	-0.0006	-0.45	0.06	0.07
0.6118	0.8329	88.75	0.0047	2.74	0.03	0.03
0.5565	0.7982	90.51	0.0174	7.94	-0.06	-0.07
0.5178	0.7707	91.85	0.0005	0.22	-0.17	-0.19
0.4725	0.7368	93.44	0.0017	0.64	-0.23	-0.25
0.4238	0.6954	95.28	-0.0074	-2.49	-0.34	-0.36
0.3641	0.6376	97.71	-0.0020	-0.55	-0.11	-0.11
0.3055	0.5721	100.30	0.0026	0.60	0.72	0.72
0.2606	0.5150	102.42	-0.0090	-1.89	0.51	0.49
0.2160	0.4513	104.68	0.0080	1.44	0.14	0.14
0.1752	0.3859	106.87	0.0000	0.00	-0.14	-0.13
0.1626	0.3642	107.58	0.0132	2.03	-0.20	-0.18
0.1210	0.2869	110.01	-0.0105	-1.49	-0.51	-0.47
0.0895	0.2220	111.97	-0.0030	-0.39	-0.15	-0.13
0	1.0000	118.16	0.0000	0.00	-0.16	-0.13
<i>average deviation</i>			<i>0.0047</i>	<i>1.71</i>	<i>0.19</i>	<i>0.20</i>

Table 9. Calculated VLE data for the MEK (1) + AA (2) system at 101.33 kPa. Wilson + Riedel equations

Liquid mole fraction x_j	Calculation		Deviations			
	y_j , mole fr.	t , °C	Δy_j		Δt	
			abs., mole fr.	rel., %	abs., °C	rel., %
0	0.0000	116.26	0.0000	0.00	1.54	1.31
0.0265	0.0626	115.08	0.0168	9.07	1.02	0.88
0.0440	0.1023	114.29	0.0102	-11.01	0.91	0.79
0.1005	0.2218	111.78	-0.0220	-2.72	0.54	0.48
0.1324	0.2837	110.36	-0.0075	-1.19	0.24	0.22
0.2720	0.5120	104.31	-0.0060	-1.22	-0.11	-0.11
0.3526	0.6159	100.94	-0.0074	2.07	0.06	0.06
0.4358	0.7052	97.58	0.0149	1.37	-0.38	-0.39
0.5330	0.7898	93.83	0.0110	1.34	-0.33	-0.35
0.6356	0.8601	90.11	0.0117	1.66	0.29	0.32
0.7610	0.9244	85.91	0.0156	1.20	0.49	0.57
0.8916	0.9718	82.00	0.0118	0.64	0.50	0.61
0.9564	0.9896	80.25	0.0064	9.07	0.35	0.43
1	1.0000	79.13	0.0000	0.00	0.17	0.21
<i>average deviation</i>			<i>0.0101</i>	<i>3.90</i>	<i>0.50</i>	<i>0.48</i>

The lowest average relative deviations of the vapour composition and boiling point description are observed in the following cases: the MEK+IBA system with the Wilson and Antoine equations (Δy_j , Δt); the MEK+AA system with the Wilson and Riedel equations (Δy_j) and

the NRTL and Antoine equations (Δt).

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (grant No 2014/114, project code 2065).

Table 10. Calculated VLE data for the MEK (1) + AA (2) system at 101.33 kPa. NRTL + Antoine equations

Liquid mole fraction x_i	Calculation		Deviations			
	y_i , mole fr.	t , °C	Δy_i		Δt	
			abs., mole fr.	rel., %	abs., °C	rel., %
0	0.0000	117.91	0.0000	0.00	-0.11	-0.09
0.0265	0.0732	116.28	0.0062	7.75	-0.18	-0.16
0.0440	0.1177	115.26	-0.0052	-4.60	-0.06	-0.05
0.1005	0.2439	112.17	-0.0441	-22.09	0.15	0.13
0.1324	0.3059	110.56	-0.0297	-10.75	0.04	0.04
0.2720	0.5232	104.17	-0.0172	-3.40	0.03	0.02
0.3526	0.6205	100.82	-0.0120	-1.97	0.18	0.18
0.4358	0.7051	97.51	0.0150	2.08	-0.31	-0.32
0.5330	0.7871	93.83	0.0137	1.71	-0.33	-0.36
0.6356	0.8568	90.15	0.0150	1.73	0.25	0.27
0.7610	0.9220	85.97	0.0180	1.92	0.43	0.49
0.8916	0.9709	82.04	0.0127	1.29	0.46	0.55
0.9564	0.9894	80.27	0.0066	0.66	0.33	0.40
1	1.0000	79.15	0.0000	0.00	0.18	0.23
<i>average deviation</i>			<i>0.0139</i>	<i>4.28</i>	<i>0.22</i>	<i>0.24</i>

References:

- Burguet M.C., Monton J.B., Munos R., Wishiak J., Segura H. // *J. Chem. Eng. Data*. 1996. V. 41. № 5. P. 1191–1195.
- Chelyuskina T.V., Frolkova A.K., Mityushkina I.A., Chernyshova M.A. // *Vestnik MITHT*. 2011. V. 6. № 4. P. 47–50. (in Russ.).
- Chelyuskina T.V., Frolkova A.K., Mityushkina I.A., Chernyshova M.A. // *Khimicheskaya tekhnologiya [Chemical Technology]*. 2011. V. 12. № 12. P. 730–735. (in Russ.).
- Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov V.V. *Liquid–Vapor Equilibrium. Handbook*. Moscow-Leningrad: Nauka, 1966. V. 1. 646 p. (in Russ.).
- Gmeling J., Onken U., Rarey-Nies J.R. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series*. V. 1. Part 1b. Frankfurt/Main: DECHEMA, 1988. 658 p.
- Nogare S.D., Juvete R.S. *Gas-Liquid Chromatography. Theory and Practice*. N-Y-London: John Wiley & Sons (Interscience Publishers), 1962. 450 p.
- Swientoslawski W. *Azeotropy and Polyazeotropy* / Ed. by K. Ridgway. N-Y.: Macmillan, 1964. 226 p.
- Wales S.M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Boston-London-Sydney-Wellington-Durban-Toronto: Butterworth Publishers, 1985. 671 p.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. *The Properties of Gases and Liquids*. N-Y-London-Madrid-Mexico-Montreal: McGraw-Hill Book Company, 1980. 688 p.
- Renon H., Prausnitz J.M. // *AIChE J.* 1968. V. 14. № 1. P. 135–144.
- Wilson G.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 127–130.

ГОМОЯДЕРНОЕ ПОЛИЭДРИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ
В НОНАГИДРО-КЛОЗО-НОНАБОРАТНОМ АНИОНЕ $[B_9H_9]^{2-}$

А.Ю. Быков^{1, @}, научный сотрудник, Н.А. Селиванов¹, аспирант,
А.П. Жданов¹, научный сотрудник, К.Ю. Жижин^{1, 2}, профессор,
Н.Т. Кузнецов¹, академик РАН, профессор

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
Москва, 119991 Россия

²Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского,
Москва, 119571 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: bykov@igic.ras.ru

Изучены реакции гомоядерного полиэдрического расширения нонагидро-клозо-нонаборатного аниона $[B_9H_9]^{2-}$ в присутствии триэтиламинборана $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$. Показано, что в качестве основных продуктов образуются смеси солей анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с различными мольными соотношениями, которые варьируются в зависимости от соотношений исходных соединений.

Ключевые слова: борводороды, клозо-бораты, $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, полиэдрическое расширение.

HOMOATOMIC POLYHEDRAL EXTENSION
IN NONAHYDRO-CLOSO-NONABORATE ANION $[B_9H_9]^{2-}$

A.Yu. Bykov^{1, @}, N.A. Selivanov¹, A.P. Zhdanov¹, K.Yu. Zhizhin^{1, 2},
N.T. Kuznetsov¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia

²Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

@ Corresponding author e-mail: bykov@igic.ras.ru

Nonahydro-closo-nonaborate anion possess the property of structural nonrigidity because of presence of three low-coordinated boron atoms. So it's able to come into the reactions of polyhedral extension. This paper is devoted to the reactions of homoatomic polyhedral extension in nonahydro-closo-nonaborate anion $[B_9H_9]^{2-}$ in presence of triethylaminborane complex $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$. It was shown that mixes of $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ and $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ salts in various molar ratios had been formed as products. These ratios depend on proportion of reagents. In presence of excess of triethylaminborane complex the molar ratio of products is 1:1. When equimolar amount of triethylaminborane complex used, the selectivity of process shifted to formation of $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ anion. However the formation of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ still occurs in this conditions but the molar ratio of $[B_{10}H_{10}]^{2-}:[B_{12}H_{12}]^{2-}$ is 5:1.

Keywords: boron hydrides, closo-borates, $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, polyhedral extension.

Введение

Анион $[B_9H_9]^{2-}$, относящийся к классу полиэдрических соединений бора, практически оказался вне зоны внимания специалистов в области химии гидридов бора, в первую очередь, ввиду отсутствия

хорошо воспроизводимых методов его получения [1, 2]. В то же время он занимает особое положение среди клозо-боратных анионов. Наличие трех низкокоординированных атомов бора (апикальные вершины) в анионе $[B_9H_9]^{2-}$ определяет его способность к перегруппировкам и реакциям полиэдрического

расширения [3, 4] и сжатия [5], которая была предсказана Липскомом [6] еще до фактического синтеза аниона $[B_9H_9]^{2-}$. Указанные особенности нонагидро-кклозо-нонаборатов широко используются для синтеза труднодоступных полиэдрических анионов $[B_7H_7]^{2-}$ и $[B_8H_8]^{2-}$, а также для синтеза десятивершинных гетероядерных кластеров – металлборанов.

Способность к гомоядерному расширению аниона $[B_9H_9]^{2-}$ до сих пор, однако, остается практически не изученной. Это свойство аниона $[B_9H_9]^{2-}$, которое обуславливает особую актуальность изучения его реакционной способности, дает возможность не только получать из него кластерные соединения бора с ббльшим числом атомов (в т. ч., и из обогащенного по изотопу ^{10}B низкомолекулярного сырья), но и обогатить уже хорошо изученную химию высших полиэдрических бороводородов.

Цель настоящей работы – выявить особенности реакций полиэдрического гомоядерного расширения аниона $[B_9H_9]^{2-}$ в присутствии триэтиламинборана $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты и растворители. Все исходные вещества, в том числе, тетрафенилфосфонийхлорид – производства фирмы Aldrich. $NaBH_4$ с содержанием основного вещества не менее 99% использовали без дополнительной очистки. Триэтиламин встряхивали с твердым гидроксидом калия в течение нескольких дней до прекращения потемнения гидроксида калия и перегоняли при атмосферном давлении ($t_{кип} = 89^\circ C$). Толуол и диметилформамид квалификации «осч» использовали без дополнительной очистки. Триэтиламинборан получали по методике [7]. В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную магнитной мешалкой и капельной воронкой с компенсатором давления, помещали навеску $LiBH_4$ (24 г; 1.08 моль), добавляли 400 мл диэтилового эфира и в течение 15 мин пропускали ток сухого аргона. К полученной суспензии из капельной воронки медленно добавляли 55 мл (63 г; 0.44 моль) эфирата трехфтористого бора. Выделяющийся при этом диборан вытесняли из колбы непрерывным током сухого аргона и поглощали в другой колбе, заполненной 250 мл триэтиламина. По окончании выделения газа триэтиламин отгоняли при атмосферном давлении, а остаток перегоняли под вакуумом ($t_{кип} = 101^\circ C$, $p = 13$ мм рт. ст.). Выход 95 мл (106 г) $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$ (85% на $LiBH_4$) ($n_D^{20} = 1.4425$).

Синтез солей аниона $B_3H_8^-$ проводили по ранее разработанной нами методике [8].

Методы физико-химического анализа. ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле (Aldrich) записывали в диапазоне $4000-400$ cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} на программно-аппаратном комплексе на основе ИК-Фурье-спектрометра VERTEX

70 фирмы BRUKER с модулем комбинационного рассеяния RAM II. ^{11}B и $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектры растворов исследуемых соединений регистрировали на

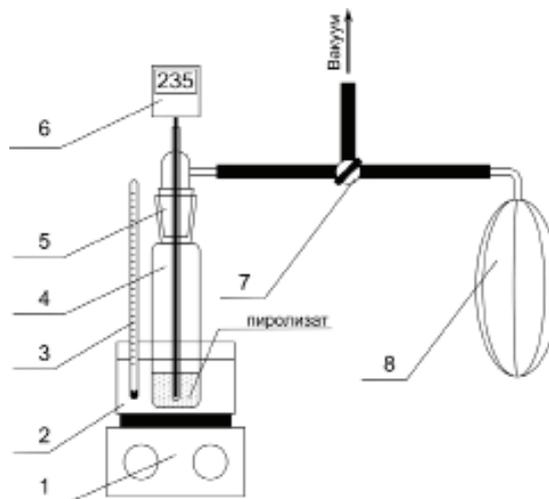


Рис. 1. Установка для пиролиза:

- 1 – электрический нагреватель;
- 2 – баня со сплавом Вуда; 3 – ртутный термометр;
- 4 – пробирка со шлифом; 5 – насадка с запаянной трубкой для термометра и отводом; 6 – цифровой термометр; 7 – трехходовый кран; 8 – резиновая груша.

спектрометре Bruker AVANCE II-300 с рабочей частотой 96.32 МГц, используя внутреннюю стабилизацию по дейтерию. В качестве внешнего стандарта служил эфират трифторида бора.

Синтез $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$. Предварительно «сухим» пиролизом октагидротрибората цезия синтезировали соединение $Cs_2[B_9H_9]$ [1]. Навеску 7.6 г (0.04 моль) октагидротрибората цезия помещали в установку, схема которой приведена на рис. 1, заполненную аргоном. Затем установку помещали на 30 мин в разогретую до $235^\circ C$ баню со сплавом Вуда. После остывания до комнатной температуры пиролизат медленно добавляли в 45 мл разогретой до $60-70^\circ C$ воды и перемешивали в течение 15 мин. Нерастворившийся осадок отфильтровывали и добавляли в 45 мл воды при перемешивании ($60-70^\circ C$, 15 мин). Нерастворившуюся часть вновь отфильтровывали и перекристаллизовывали из 150 мл воды. Полученный $Cs_2[B_9H_9]$ растворяли в минимальном количестве воды, добавлением $CsOH$ доводили pH до 11 и вносили 2.24 г (6 ммоль) $(C_6H_5)_4PCl$. Выпавший осадок фильтровали, сушили на воздухе и растворяли в минимальном количестве дихлорметана. Нерастворившийся осадок отделяли фильтрованием, а растворитель отгоняли на ротном испарителе. В результате получено 2.16 г (2.76 ммоль) нонагидро-кклозо-нонабората тетрафенилфосфония: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ : -2.38 м.д.; -20,13; ИК, сусп. в в/м, KBr , cm^{-1} : 2445с, 2416с, 2397с (ν_{BH}), 997ср (δ_{vBH}), 724с (δ_{vBB}), выход 63%.

Взаимодействие $\{(C_6H_5)_4P\}_2[B_9H_9]$ с $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$.

1 способ (с избытком $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$). Навеску 0.5 г (0.64 ммоль) $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ добавляли в 5 мл триэтиламинборана и перемешивали в атмосфере аргона в течение 12 ч при $130^\circ C$. Затем отфильтровывали осадок, масса которого составила 0.52 г. Фракционной перекристаллизацией из 10 мл CH_2Cl_2 выделено 0.21 г $(Ph_4P)_2[B_{12}H_{12}]$: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ : -14.98 м.д.; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2474с, 2439с (ν_{BH}), 999ср (δ_{BHH}), 723с (δ_{BBB}) и 0.19 г $(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}]$: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ : -0.52 м.д.; -28,67; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2478с, 2435с (ν_{BH}), 995ср (δ_{BHH}), 719с (δ_{BBB}).

2 способ (с недостатком $(BH_3 \cdot C_2H_5)_3N$). Навеску 0.5 г (0.64 ммоль) $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ добавляли в 5 мл толуола, затем при перемешивании придиляли 0.095 мл (0.64 ммоль, $\rho = 0.777$ г/мл) триэтиламинборана. Реакционную массу кипятили ($110^\circ C$) при перемешивании в течение 12 ч. Отфильтровывали осадок (масса 0.52 г), состоящий, по данным ЯМР ^{11}B , из $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ : -2,38 м.д.; -20,13; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2445с, 2416с, 2397с (ν_{BH}), 997ср (δ_{BHH}), 724с (δ_{BBB}); $(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}]$: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ :

-0,50 м.д.; -28,66; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2478с, 2435с (ν_{BH}), 995ср (δ_{BHH}), 719с (δ_{BBB}) и $(Ph_4P)_2[B_{12}H_{12}]$: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ : -14,99 м.д.; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2474с, 2439с (ν_{BH}), 999ср (δ_{BHH}), 723с (δ_{BBB}).

Результаты и их обсуждение

Согласно данным ядерного магнитного резонанса, наонагидро-клозо-нонаборатный анион существует в растворах преимущественно в виде трехшпичной треугольной призмы [1]. Однако из-за наличия трех низкокоординированных атомов бора эта форма обладает структурной нежесткостью, которая, как указывалось выше, была предсказана еще до фактического синтеза аниона $[B_9H_9]^{2-}$ [6]. Нежесткость структуры объясняет пониженную устойчивость аниона $[B_9H_9]^{2-}$ по сравнению с другими представителями полиэдрических бороводородов, а также повышенную предрасположенность к перегруппировкам. Механизм таких перегруппировок описывается как разрыв одного из ребер треугольной призмы с последующим образованием связи между двумя низкокоординированными атомами бора (рис. 2) [9–12].

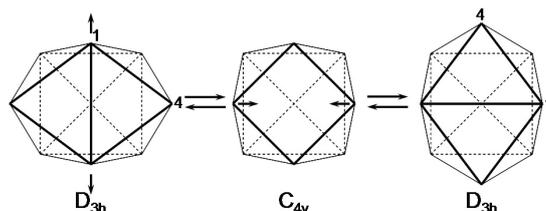
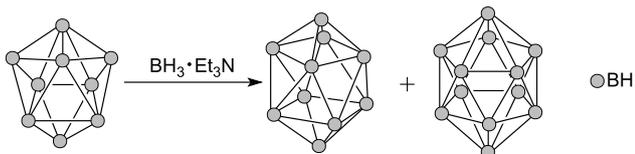


Рис. 2. Схема РКР (ромб-квадрат-ромб) перегруппировки в анионе $[B_9H_9]^{2-}$.

Практическое подтверждение способности к таким перегруппировкам получено в работах [13,14]. Интермедиатом в них является C_{4v} -форма аниона $[B_9H_9]^{2-}$, которая представляет собой одношпичную квадратную антипризму. Наличие квадратной электроноизбыточной грани, по всей видимости, и определяет способность клозо-нонаборатного аниона к реакциям полиэдрического расширения, в том числе, и к присоединению дополнительных В–Н-фрагментов с достройкой до десяти- и двенадцативершинных гомоядерных полиэдров. Так, взаимодействие клозо-нонаборатного аниона и с избытком триэтиламинборана, и с его недостатком дает в качестве продуктов реакции смеси анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в различных соотношениях:



При кипячении наонагидро-клозо-нонабората тетрафенилфосфония в триэтиламинборане анион $[B_9H_9]^{2-}$ полностью подвергается конверсии в анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. В $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектре раствора реакционной смеси в диметилформамиде, наряду

с основным сигналом от триэтиламинборана при -12.14 м.д., присутствуют три сигнала: при 0.17 м.д. и -27.66 м.д. от аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и -14,33 м.д. от аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с соотношением интегральных интенсивностей 1:4:5.9, соответственно (рис. 3). Анализ этого соотношения показал, что клозо-декаборатный и клозо-додэкаборатный анионы образуются в мольном соотношении 1:1. Смесь легко разделяется дробной перекристаллизацией из дихлорметана.

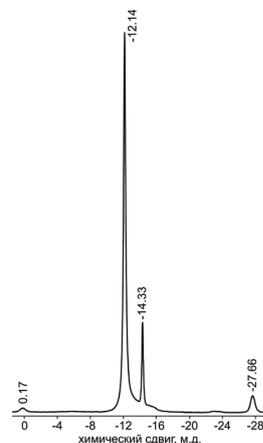


Рис. 3. $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектр реакционной массы в диметилформамиде.

С целью увеличения селективности процесса в сторону получения аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ нами использовано эквимольное количество триэтиламинборана и малополярный растворитель толуол, не участвующий в комплексообразовании. Однако и в этом случае отмечено присутствие в реакционной смеси аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. В ЯМР $^{11}B\{^1H\}$ спектре раствора реакционной массы в дихлорметане наблюдаются сигналы от аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (-0.50; -28.66 м.д.) и аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (-14.99 м.д.) с соотношением интегральных интенсивностей 1:4:1.2. Таким образом, молярное соотношение *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов в смеси равно 5:1.

Кроме упомянутых продуктов, в спектре раствора проявляются также сигналы с небольшой относительной интегральной интенсивностью от непрореагировавшего аниона $[B_9H_9]^{2-}$ (-2.38; -20.13 м.д.).

Таким образом, изученные нами процессы гомоядерного полиэдрического расширения являются основой для разработки методов получения *клозо*-боратов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, а также их замещенных производных. Отметим, что по причине определенной структурной жесткости аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его склонности к процессам полиэдрического расширения на данном этапе исследований не удалось создать подход, позволяющий получать его с достаточно высокой селективностью, исходя из аниона $[B_9H_9]^{2-}$.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №1.П32 и проекта № 14-13-01115 Российского Научного Фонда. ИК-спектры записаны на оборудовании ЦКП «Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП «ИРЕА».

Список литературы:

1. Klanberg F., Muettterties E.L. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 11. P. 1955–1960.
2. Carter J.C., Wilks P.H. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 7. P. 1777–1779.
3. Leyden R.N., Sullivan B.P., Baker R.T., Hawthorne M.F. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 12. P. 3758–3765.
4. Bykov A.Yu., Selivanov N.A., Votnova N.A., Generalova N.B., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Vestnik MITHT. 2012. V. 7. № 6. P. 64–69.
5. Klanberg F., Eaton D.R., Guggenberger L.G., Muettterties E.L. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. № 7. P. 1271–1281.
6. Lipscomb W.N. // Science. 1966. V. 153. № 3734. P. 373–378.
7. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. Т. 3 / под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. 391 с.
8. Selivanov N.A., Bykov A.Yu., Grigor'ev M.S., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Doklady Chemistry. 2016. V. 467. № 1. P. 43–47.
9. Muettterties E.L., Beier B.F. // Bull. des Sociétés Chim. Belges. 1975. V. 84. № 4. P. 397–406.
10. Muettterties E.L., Hoel E.L., Salentine C.G., Hawthorne M.F. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. № 4. P. 950–951.
11. King R.B. // Inorganica Chim. Acta. 1981. V. 49. P. 237–240.
12. Gimarc B.M., Ott J.J. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 16. P. 2708–2711.
13. Wong E.H., Gatter M.G., Kabbani R.M. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 11. P. 4022–4026.
14. Wong E.H., Gatter M.G. // Inorganica Chim. Acta. 1982. V. 61. P. 95–98.

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ВОДОРАСТВОРИМЫМ β-ФУРФУРОЛОКСИМОМ

**Е.В. Волчкова[@], доцент, Т.М. Буслаева, профессор,
И.Е. Сафронова, студент**

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных
и композиционных материалов им. К.А. Большакова, Москва, 119571 Россия*

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

*В работе изучено взаимодействие хлорида меди(II) с водорастворимым β-фурфуро-
локсимом (N-(фуран-2-илметилен)гидроксиламино) в солянокислых растворах. Выявлено,
что степень осаждения меди(II) данным реагентом из водных растворов и до достиже-
ния кислотности 4 М HCl не превышает 52% даже при использовании избытка осадит-
теля. Полученные зависимости сопоставлены с аналогичными данными для осаждения
палладия(II) при прочих равных условиях. Установлено, что при взаимодействии Cu(II)
с β-фурфуро-локсимом в слабокислых растворах (0.01–0.1 М HCl) получается «зеленый»
комплекс состава [CuL₄Cl₂], в котором оксим координируется к центральному атому че-
рез атом кислорода оксимной группы. В диапазоне кислотности 1–4 М HCl, а также в
среде этилового спирта происходит образование так называемого «красного» комплекса
состава [CuL₂Cl₂], в котором координация молекул лиганда осуществляется через атом
кислорода фуранового кольца и кислорода оксимной группы. Реагент N-(фуран-2-илмети-
лиден)-гидроксиламин может быть использован для практически количественного выде-
ления палладия из солянокислых растворов, однако он не обеспечивает разделения меди
и палладия при их совместном присутствии.*

Ключевые слова: медь(II), β-фурфуро-локсим, комплексообразование, комплексы палла-
дия(II), солянокислые растворы, бидентатная координация, термическая устойчивость.

THE FORMATION OF COPPER(II) COMPLEXES WITH WATER SOLUBLE N-(FURAN-2-YLMETHYLIDENE)HYDROXYLAMINE

E.V. Volchkova[@], T.M. Buslaeva, I.E. Safronova

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: volchkovaev@bk.ru

*The paper is devoted to the interaction of copper(II) chloride with water soluble β-furfuraldoxime
(N-(furan-2-ylmethylidene)hydroxylamine) in hydrochloric solutions. It was been revealed that the
degree of copper(II) precipitation from aqueous solutions and hydrochloric solutions with the pH of
4 M HCl by this reagent is not higher than 52% even when the precipitant is used in abundance.
These dependencies has been compared to the similar results of palladium(II) precipitation obtained
when all other conditions were equal. It has been discovered that various complexes are formed
when Cu(II) reacts with a β-furfuraldoxime and that it depends on the acidity of the solution. In weak
acid solutions (0.01–0.1 M HCl) the «green» complex of composition [CuL₄Cl₂] was obtained and in
this complex the oxime is coordinated with the central atom by an oxygen atom of the oxime group.
The so-called «red» complex of composition [CuL₂Cl₂] is formed in the pH range of 1–4 M HCl and in
ethanol. In this complex the coordination of ligand molecules is realized by the oxygen atom of the
furan ring and by the oxygen of the oxime group. Reagent N-(furan-2-ylmethylidene)hydroxylamine
can be used for practical quantitative release of palladium from hydrochloric solutions. However, it
does not provide the separation of copper and palladium in their joint presence.*

Keywords: copper(II), β -furfuraldoxime, complexation, the palladium(II) complexes, hydrochloric solution, bidentate coordination, thermal stability.

Введение

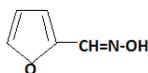
Комплексообразующие свойства реагентов класса оксимов по отношению к переходным металлам привлекли широкое внимание исследователей после опубликования еще в начале XX века работ Л.А. Чугаева [1, 2]. Особое применение данные реагенты нашли в аналитической химии, благодаря высокой избирательности по отношению к ионам никеля(II), палладия(II) и меди(II) [3–5]. Различные β -оксимы являются широко известным классом катионообменных экстрагентов, применяемых в гидрометаллургии меди [6–8]. Оксимный фрагмент – это фармакофорная группировка [2], определяющая биологическую активность содержащих его соединений. Обнаружена цитологическая и каталитическая активность комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pd(II) с оксимами [2, 9, 10]. Взаимодействием катионных, оксимсодержащих, и анионных металлокомплексов можно получать биметаллические комплексы, как, например, $[\text{CuL}_2][\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{A}]$ (где L – β -фурфулоксим, А – азотсодержащие лиганды) [11]; биметаллические комплексы, содержащие атомы двух металлов, известны для комплексов с диметилглиоксимом (DMG) – $[\text{NiPd}(\text{DMG})_4]$, $[\text{NiPt}(\text{DMG})_4]$, $[\text{PdPt}(\text{DMG})_4]$ [12] и могут представлять интерес как предшественники биметаллических порошков.

Цель настоящей работы – выявление особенностей взаимодействия ионов меди(II) с N-(фуран-2-илметилден)гидроксиламином в солянокислых растворах, установление состава, строения и термической устойчивости образующихся комплексов, сопоставление полученных результатов с аналогичными данными для хлорокомплексов палладия(II). Такое сравнение позволит оценить возможность (или невозможность) разделения ионов меди(II) и палладия(II) в солянокислых растворах, образующихся при переработке различных видов вторичного сырья, в частности, биметаллических катализаторов конверсии CO в CO₂ [13], гидрирования ацетилен [14] и других процессов.

Экспериментальная часть

В работе использовали гидрат дихлорида меди CuCl₂·2H₂O, квалификации «чда», производство Acros Organics BVBA, дихлорид палладия PdCl₂, квалификации «ч», ТУ–6–09–2025–84 (ОАО «Аурат»).

N-(Фуран-2-илметилден)гидроксиламин (β -фурфулоксим)* (L). Желтовато-белые иголки. Темпера-



* Реагент любезно предоставлен к.х.н. Бойко И.Н.

тура плавления 82–85°C. ИК-спектр, см⁻¹: 3418, 3221, (OH), 3086, 3045, 2924, 2855 (CH), 1647 (C=N), 1570, 1478, 1378 (C=C, колебания кольца), 1325 (OH), 1239 (=C–H_{oxim}), 1188, 1147, 1084, 1020 (C–O–C), 973 (N–O), 923, 894, 824, 754 (C–O–C, =C–H), 595, 523 (=C–H). Найдено, %: C 54.4; N 12.4; H 4.50. C₅H₅O₂N. Рассчитано, %: C 54.1; N 12.6; H 4.50.

Взаимодействие Cu(II) и Pd(II) с реагентом осуществляли при комнатной температуре в водных и/или солянокислых растворах (концентрацию HCl изменяли от 2 до 4 М). Концентрацию металлов в исходных растворах варьировали от 2·10⁻² до 0.1 моль/л, мольное соотношение М:реагент составляло 1:1 ÷ 1:6.

Опыты по выделению меди и палладия из растворов при их совместном присутствии осуществляли внесением лиганда в раствор (10 мл), полученный растворением соответствующих навесок CuCl₂·2H₂O и PdCl₂ в 1 М HCl (C_{Cu}^{исх} = C_{Pd}^{исх} = 0.01 моль/л). Варьировали мольное соотношение металл (по сумме молей палладия и меди): лиганд = 1:2 ÷ 1:6. Растворы выдерживали в течение 2 суток, затем осадки отделяли и маточники анализировали на содержание ионов металлов.

Синтез комплекса Cu(II) («зеленый» комплекс). Навеску CuCl₂·2H₂O (m=0.426 г) растворили в 0.1 М HCl (25 мл), раствор при комнатной температуре постепенно прилили к навеске реагента β -фурфулоксима, мольное соотношение Cu:L=1: 6. При этом наблюдали образование осадка. Через 1 ч осадок отфильтровали, промыли на фильтре дистиллированной водой и высушили до постоянной массы в эксикаторе. Осадок представляет собой темно-зеленые крупные иголки. Выход составил 41.5%.

Согласно данным элементного химического анализа, найдено, %: N 9.70; C 40.9; H 3.28; Cl 12.1; Cu 11.0; рассчитано на брутто-формулу Cu(C₅H₅O₂N)₄Cl₂, %: N 9.68; C 41.50; H 3.46; Cl 12.3; Cu 11.0.

Синтез комплекса Cu(II) («красный» комплекс). Навеску CuCl₂·2H₂O (m=0.426 г) растворили в 4 М HCl (25 мл), раствор при комнатной температуре постепенно прилили к навеске реагента β -фурфулоксима, мольное соотношение Cu:L=1:6. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли на фильтре водой и высушили до постоянной массы в эксикаторе. Осадок имеет кирпично-красный цвет. Выход 51.9%.

Согласно данным элементного химического анализа, найдено, %: N 7.80; C 34.5; H 2.70; Cl 19.3; Cu 17.2; рассчитано на брутто-формулу Cu(C₅H₅O₂N)₂Cl₂, %: N 7.86; C 33.7; H 2.81; Cl 19.9; Cu 17.8.

Полученные вещества нерастворимы в воде, ацетоне, 2 М HCl. Заметим, что при обработке 2 М HCl или диметилловым эфиром зеленый осадок ста-

новится красно-коричневым. Оба вещества медленно растворяются в этиловом спирте, хорошо растворимы в аммиаке, причем образующиеся аммиачные растворы имеют ярко-синий цвет, характерный для аммиакатов меди(II).

Синтез комплекса Pd(II). К солянокислому раствору PdCl₂ в 1 М HCl ($m_{PdCl_2}=0.035$ г) объемом 10 мл при комнатной температуре и перемешивании добавляли в сухом виде реагент β-фуруролоксим ($m_L=0.044$ г), взятый из расчета мольного соотношения 1:2. При этом сразу наблюдается образование осадка. Через сутки образовавшийся осадок отфильтровали, промыли на фильтре дистиллированной водой и высушили до постоянной массы в эксикаторе. Осадок кристаллизуется в виде тонких игл желтого цвета.

Согласно данным элементного химического анализа, найдено, %: N 7.00; C 30.2; H 2.30; Pd 27.4; рассчитано на брутто-формулу [Pd(C₅H₅O₂N)₂Cl₂], %: N 7.01; C 30.0; H 2.50; Pd 26.6.

Комплекс палладия не растворяется в воде и в концентрированной соляной кислоте, растворяется в этиловом спирте.

Анализ комплексов и растворов на содержание ионов металлов проводили по известным спектрофотометрическим методикам: на медь – с диэтилдитиокарбаматом натрия [4], на палладий – с дихлоридом олова [5]. Выделенные комплексы и растворы перед анализом кипятили с «царской водкой» и упаривали 2–3 раза с концентрированной соляной кислотой.

Степень извлечения металлов в осадок (%) при взаимодействии с оксимом рассчитывали как отношение массы металла в осадке к исходной массе.

Элементный анализ комплексов на C, H, N, Cl проводили на элементном анализаторе EA 112 производства фирмы "TermoFinigan", Италия (погрешность анализа составляет 0.2–0.5% абс.).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре SPECORD UV-Visible «Helios» в интервале длин волн 200–1000 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. ИК-спектры поглощения записывали на ИК-Фурье-спектрометре Eq.55 фирмы Bruker в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹. Термограммы снимали на дериватографе Q–1500 D со скоростью нагрева 10 град/мин при одновременной записи кривых нагревания (Т и ДТА) и убыли массы (TG) в кварцевых тиглях на воздухе. Навески образцов составляли 30–70 мг (погрешность взвешивания ±0.4 мг). Температуру измеряли термопарой платинородий-платиновая (ПП-1) с погрешностью ±2°C в интервале температур от 20 до 1000°C.

Результаты и их обсуждение

Нами обнаружено, что при взаимодействии водного медьсодержащего раствора ($C_{Cu}^{исх}=0.1$ моль/л)

с реагентом сразу происходит образование осадка в виде темно-зеленых крупных иголок. Если $C_{Cu}^{исх} < 0.1$ моль/л, образования осадка не происходит. Установлено, что с ростом мольного отношения Cu : L от 1 : 1 до 1 : 4 степень извлечения меди(II) в осадок увеличивается, дальнейшее увеличение мольного соотношения не приводит к существенному росту извлечения меди(II) (рис. 1). Это может свидетельствовать о том, что во взаимодействии с ионами Cu(II) участвует 4 молекулы лиганда.

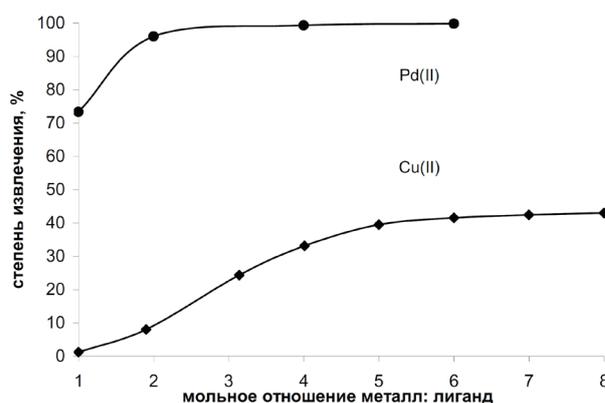


Рис. 1. Зависимость степени извлечения (%) Cu(II) и Pd(II) в твердую фазу от мольного отношения M:L при 20°C ($C_{Cu}^{исх} = 0.1$ моль/л, водный раствор; $C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 М HCl).

Показано, что степень извлечения меди(II) из водного раствора и до pH 1 находится на уровне 30–33% (табл. 1), однако дальнейшее повышение кислотности приводит к росту извлечения. Из растворов с концентрацией соляной кислоты 2–4 М степень извлечения находится на уровне 48–52%. При этом обнаруживается интересный факт: зеленые игольчатые осадки образуются в слабокислых (0.01–0.1 М HCl) растворах, а с увеличением концентрации соляной кислоты ($C_{HCl}=1-4$ М) выпадают осадки кирпично-красного цвета. Отсюда можно заключить, что характер взаимодействия хлорокомплексов меди(II) с β-фуруролоксимом зависит от концентрации HCl.

При взаимодействии Pd(II) с тем же органическим реагентом в кислых растворах наблюдается образование желтых осадков. Происходит количественное осаждение ионов палладия(II) из солянокислых растворов вплоть до достижения кислотности 4 М. Так, степень осаждения Pd(II) даже при мольном отношении Pd:L=1: 2 ($C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) из кислых растворов составляет 97.5–99.9% (табл. 1, рис. 1).

Заметим, что в случае совместного присутствия в растворе ионов Pd(II) и Cu(II) внесение навески β-фуруролоксима сопровождается выпадением желтых осадков, и степень осаждения ионов Cu(II) зависит от количества лиганда, но не превышает 42% даже в случае его избытка, в то время как для Pd(II) осаждение является количественным (табл. 2).

Таблица 1. Степень извлечения меди(II) и палладия(II) (%) в твердую фазу в зависимости от кислотности исходного раствора

Условия осаждения	Концентрация кислоты					
	pH 7	pH 2	pH 1	1 М HCl	2 М HCl	4 М HCl
($C_{Cu}^{исх} = 0.1$ моль/л; соотношение Cu : L = 1: 4)	32.2	30.3	32.3	37.6	48.6	51.9
($C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; соотношение Pd : L = 1: 2)	-	-	97.5	99.9	>99.9	>99.9

Таблица 2. Степень извлечения Cu(II) и Pd(II) (%) в твердую фазу при совместном присутствии в зависимости от исходного мольного отношения металл : лиганд ($C_{Cu}^{исх} = C_{Pd}^{исх} = 0.01$ моль/л; $C_{HCl} = 1$ М)

Степень извлечения, %	Мольное соотношение $\Sigma M:L$		
	1:2	1:4	1:6
Cu	25.8	38.2	42.0
Pd	99.5	>99.9	>99.9

Электронные спектры поглощения растворов. В ЭСП водного раствора лиганда отмечено сильное поглощение в дальней УФ-области (220–245 нм), обусловленное π - π^* -переходами в сопряженных двойных связях фуранового кольца [15], а полоса поглощения при 307 нм связана с наличием хромофорной C=N-группы. В видимой области спектра полосы поглощения отсутствуют.

В ЭСП растворов выделенных комплексов Cu(II) в этиловом спирте в ближней ИК-области наблюдается широкая полоса поглощения d–d-перехода при 820–857 нм, характерная для искаженного октаэдрического окружения иона Cu(II), образованного молекулами лиганда и растворителя [16, 17]. ЭСП растворов, полученных растворением веществ в 6 М HCl, идентичны. В спектрах наблюдаются полосы поглощения при $\lambda = 380$ нм ($\epsilon = 26$ моль⁻¹·см⁻¹), 567 нм ($\epsilon = 41$ моль⁻¹·см⁻¹) и 800 нм ($\epsilon = 40$ моль⁻¹·см⁻¹). Известно [17], что ион меди(II) в конфигурации d⁹ является типичным представителем стереохимически подвижного иона, поэтому природа лиганда и окружения очень сильно влияет на положение полос поглощения в ЭСП. Указанное обстоятельство делает определение геометрии иона в растворе по положению полос крайне затруднительным и неоднозначным. ЭСП полученного раствора отличается от ЭСП раствора [CuCl₄]²⁻ в 6 М HCl, в котором в видимой области присутствуют полосы поглощения при 440 нм ($\epsilon = 51$ моль⁻¹·см⁻¹) и 880 ($\epsilon = 66$ моль⁻¹·см⁻¹). Указанный факт свидетельствует о присутствии в растворе комплексных форм меди(II) с β -фурфуролюксимом.

ИК-спектры выделенных комплексов. Об участии функциональных групп лиганда в комплексообразовании с ионами меди(II) судили на основании анализа ИК-спектров (табл. 3). Комплексообразующие свойства β -фурфуролюксима (N-(фуран-2-ил-

метилиден)гидроксиламина L) обусловлены тремя электронодонорными атомами: атом кислорода фуранового кольца, атомы азота и кислорода оксимной группы. Поэтому следует ожидать, что основные изменения будут касаться полос поглощения, отвечающих за колебания OH, C=N и N–OH групп.

В ИК-спектрах «зеленого» комплекса в диапазоне 3230–3100 см⁻¹ (ν_{OH}) и 1329–1320 см⁻¹ (δ_{OH}) полосы поглощения колебаний гидроксильных групп оксима сохраняются. Широкие полосы валентных колебаний OH-групп свидетельствуют о наличии водородных связей [15]. Полоса валентного колебания $\nu_{C=N}$ в ИК-спектре «зеленого» комплекса в результате комплексообразования претерпевает сдвиг в коротковолновую область на 13 см⁻¹ (1660 см⁻¹). Если к центральному атому координируется атом азота оксима, то, как правило, наблюдается сдвиг в длинноволновую область за счет удлинения связи C=N [18–20]. Так, например, в комплексе палладия(II) с β -фурфуролюксимом полоса $\nu_{C=N}$ сдвигается на 85 см⁻¹ в длинноволновую область (табл. 3) [21]. Наблюдается сдвиг полосы поглощения, отнесенной нами к валентному колебанию группы N–O, от 973 до 988 см⁻¹ (+15 см⁻¹). Существенные изменения происходят в ИК-спектре комплекса в диапазоне 500–750 см⁻¹. В этой области проявляются деформационные колебания связей =C–N (610 пл. см⁻¹ и сильная полоса при 595 см⁻¹). В области скелетных колебаний фуранового кольца (1570–1378 см⁻¹) и колебаний связи C–O–C (1190–990 см⁻¹) не происходит существенных изменений. В спектре «зеленого» комплекса наблюдаются две пары полос: при 707, 670 см⁻¹ и 629 и 594 см⁻¹, отвечающие, по нашему мнению, валентным колебаниям связи металл – кислород оксимной группы [22–24].

Совокупность полученных данных свидетельствует о координации лиганда в комплексах Cu(II) через атом кислорода оксимной группы. В интервале от 400 до 500 см⁻¹ нет полос поглощения, а именно в этой области, как правило, проявляются колебания связи Cu–N [22–24]. Согласно элементному анализу, мольное отношение Cu:L в выделенном соединении равно 1 : 4. Следует подчеркнуть, что в комплексах с мольным соотношением M:реагент, равным 1:4, состава [ML₄X₂] (где M – ионы Co(II) и Ni(II), X – Cl⁻, Br⁻), полученных взаимодействием стехиометрических количеств β -фурфуролюксима с солями метал-

Таблица 3. Положение полос поглощения в ИК-спектрах оксима (L), комплексов меди(II) и палладия(II) (см⁻¹) и их отнесение

Отнесение	Оксим	«Зеленый» комплекс Cu(II)	«Красный» комплекс Cu(II)	Комплекс [PdL ₂]Cl ₂
ν_{O-H}	3423 пл., 3287, 3221, 3086, 3045 ш. неразрешенная полоса с несколькими максимумами	3440 пл, 3231, 3154, 3086 ш. неразрешенная полоса с несколькими максимумами	3254 оч.с.ш., 3169, 3141, 3119, 3057 неразрешенная полоса с несколькими максимумами	3205 [21]
ν_{C-H}	2925 с., 2855 с.	2922 сл., 2871 ср.	2963 - 2857 сл. полосы	2853 ср., 2810 сл.
$\nu_{C=N}, \delta_{H_2O}$	1647 с.	1660 ср.	1653 ср., 1608 ш.сл.	1562 [21]
$\nu_{C=C}$, колебания скелета фуранового кольца	1570 ср., 1478 с., 1448 пл., 1379 с.	1569 ср, 1475 с., 1448 пл., 1384 с.	1570 ср., 1477 оч.с., 1441 с., 1385 с.	1564 ср., 1472 о.с., 1433 с., 1382 с.
δ_{O-H}	1325 ср.	1329 ср.	1320 ср.	1329 ср.
ν_{C-O-C}	1239 с., 1188 с., 1147 с., 1087 с., 1020 оч. с.	1289 ш. сл., 1243 ш.ср, 1194 ш.сл, 1147 ш.сл., 1089 ср., 1023 ср.	1291 сл., 1257 сл., 1192 сл., 1155 сл., 1089 ср., 1035 и 1021 ш. с. полоса с двумя максимумами	1254 ср., 1199, ср., 1154 ср., 1088 ср, 1031 ср.
ν_{N-O}	973 оч.с.	988 оч.с.	986 оч.с.	1008 с.
$\gamma_{C-O-C}, \delta_{C-H}$	923 с., 895 с., 879 пл., 824 ш.оч.с., 754 оч.с., 595 с., 523 ср	939 ш.сл., 916 ш.сл., 886 ш.сл., 829 с., 761 ш.с., 707 ш.сл., 707 ш. сл., 594	942 ср., 911 ср., 887 ср., 830 с., 801 сл., 761 с., 593 с., 506 сл	943 сл., 905 ср., 889 ср, 831 с., 766 о.с., 593 с.
$\nu_{Cu-O(ox)}$		670 ш. ср., 629 ш.ср,	656 ш. ср., 638 ш. ср.	
ν_{Pd-N}				566 [21]
$\nu_{M-O(ring)}$			561 ш.с	512 [21]

пл. – плечо;
ш.с. – широкая сильная;
с. – сильная; ср. – средняя;
сл. – слабая; оч. с. – очень сильная;
 $\nu_{Cu-O(ox)}$ – связь с кислородом оксима;
 $\nu_{Cu-O(ring)}$ – связь с кислородом фуранового кольца

лов в среде этанола или метанола при 4°C [11], наблюдается монодентатная координация лиганда, при этом координация происходит через атом кислорода оксимной группы.

В ИК-спектре «красного» комплекса полосы поглощения валентных и деформационных колебания ОН-групп оксимного фрагмента сохраняются, но в отличие от ИК-спектра «зеленого» соединения, валентному колебанию отвечает сильная узкая полоса при 3246 см⁻¹. Полосы валентных колебаний $\nu_{C=N}$ (1653 см⁻¹) и ν_{N-O} (986 см⁻¹) (лиганд) в ИК-спектре «красного» комплекса, как и спектре «зеленого», сдвигаются в коротковолновую область на 6 и 12 см⁻¹, соответственно. В области колебаний связи С–О–С (1190–990 см⁻¹) фуранового кольца наблюдается расщепление полосы лиганда при 1019 см⁻¹ на дублет 1035 см⁻¹ и 1020 см⁻¹, возможно, вследствие вовлечения кислорода фуранового кольца во взаимодействие с ионом меди(II). Наблюдаются изменения в ИК-спектре комплекса по сравнению с лигандом и в диапазоне 750–500 см⁻¹ (δ_{C-H}): появляются новые полосы поглощения при 656, 638 см⁻¹, отнесенные нами к валентным колебаниям связи Cu–O оксима.

Широкая, средняя по интенсивности, полоса поглощения при 561 см⁻¹ может быть отнесена к валентному колебанию связи Cu–O фуранового кольца [17].

Полученные данные свидетельствуют о бидентатной координации молекул лиганда к центральному атому меди в «красном» комплексе через атомы кислорода оксимной группы и фуранового кольца. Согласно элементному анализу, данный комплекс содержит 2 молекулы оксима.

С целью сопоставления состава образующихся осадков Cu(II) в солянокислых растворах с описанными в литературе комплексами Cu(II) с β-фуруролоксимом [11], полученными в среде этанола, воспроизведены синтезы комплексов меди(II) с β-фуруролоксимом в этиловом спирте при разных температурах: 4°C и 80°C. В [11] указано, что взаимодействие стехиометрических количеств β-фуруролоксима с солями металлов в среде этанола или метанола приводит к образованию комплексов состава $[M(L)_n X_m]$, где M – катионы Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Ag(II), Pt(II), X – галогенид-ион; n = 1, 2, 3, 4; m = 1 или 2. Состав комплексов, по литературным данным, существенно

зависит от температуры синтеза: так, при 80°C во внутреннюю сферу комплексов входит две молекулы лиганда, а при 4°C – четыре.

Полученные при разных температурах синтеза соединения Cu(II) имеют красно-коричневый цвет. Согласно данным элементного химического анализа, найдено, %:

– для соединения, выделенного при 4°C: N 7.45; C 33.9; H 2.87;

– для соединения, выделенного при 80°C: N 7.80; C 33.9; H 2.17.

рассчитано на брутто-формулу $Cu(C_5H_5O_2N)_2Cl_2$, %: N 7.86; C 33.7; H 2.81; Cu 17.8. Это соответствует мольному отношению Cu : L в выделенных соединениях, равному 1 : 2, независимо от температуры синтеза.

Сопоставление ИК-спектров «красного» комплекса, полученного при синтезе в 4 M HCl, и комплексов меди(II), выделенных из среды этанола при разных температурах, показало, что они идентичны. Это свидетельствует об одинаковом строении данных веществ.

Таким образом, нами показано, что в этанольных растворах, независимо от температуры синтеза, либо в солянокислом растворе в диапазоне 1–4 M HCl получается соединение меди состава $[CuL_2Cl_2]$.

Термическая устойчивость комплексов. Изучена термическая устойчивость полученных комплексов меди и палладия с β -фурфуролюксимом*.

По данным термогравиметрического анализа (рис. 2), «зеленый» комплекс устойчив до температуры 86°C, разрушение комплекса описывается рядом трудноразделимых стадий. В интервале температур 86–156°C происходит основная потеря массы образца, составляющая 49.1%, процесс сопровождается экзоэффектом с максимумом при 145°C. Следует отметить, что в ИК-спектре образца, полученного изотермической выдержкой при 150°C в течение 20 ч, появляется слабая полоса поглощения при 2220 cm^{-1} , отнесенная нами к валентному колебанию $\nu_{C=N}$ и свидетельствующая о том, что промежуточным продуктом разложения являются нитрилы меди. Дальнейшее повышение температуры до 488°C приводит к медленной потере массы еще на 27.0%. Суммарная потеря массы составила 76.1%. Рассчитанное значение потери массы при условии удаления 4-х молекул лиганда составляет 76.8%. При этом в диапазоне температур 473–523°C наблюдается экзоэффект с

*Следует отметить, что термическое разложение самого N-(фуран-2-илметилиден)гидроксиламина происходит в одну стадию. Начало разложения 65°C, конец 196°C. Реагент полностью разлагается с образованием летучих продуктов. Процесс сопровождается двумя узкими эндоэффектами при 75–105°C (максимум при 87°C), связанный с плавлением вещества, и 157–206° (186°C) – с разрушением вещества.

максимумом на кривой ДТА при 506°C, вызванный, по-видимому, выгоранием углеродного остатка – продукта разложения органической части комплекса.

Дальнейшее нагревание образца до 600°C сопровождается потерей массы на 12.4%, что может быть связано с удалением хлорид-ионов (теоретическая потеря массы составляет 12.3%). Суммарная потеря массы образца составила 88.7%. Масса остатка 11.3% (рассчитано на оксид меди 13.8%). Следует отметить, что соединение обладает летучестью, о чем свидетельствует окрашивание верхнего слоя реперного вещества – оксида алюминия в голубой цвет.

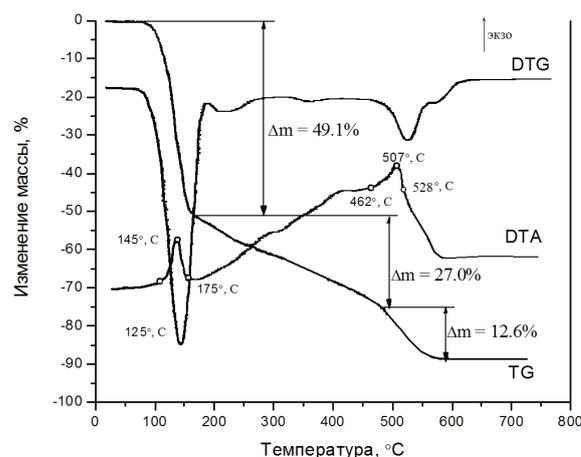


Рис. 2. Термограмма «зеленого» комплекса Cu(II) на воздухе.

«Красный» комплекс, в отличие от «зеленого», термически устойчив до 140°C. Затем до температуры 164°C идет резкая потеря массы – на 37.8%. Процесс сопровождается экзоэффектом в широком интервале температур (143–180°C) с максимумом при 156°C. По-видимому, на данном этапе происходит термодеструкция двух координированных оксимов с образованием в качестве промежуточных соединений нитрильных комплексов. Высказанное предположение подтверждается появлением в ИК-спектре образца, подверженного изотермической выдержке при температуре 150°C в течение суток, валентного колебания связи $\nu_{C=N}$ при 2236 cm^{-1} . Дальнейшее разложение идет без выраженных термических эффектов, хотя в диапазоне температур 594–648°C имеет место широкий слабый экзоэффект, по-видимому, связанный с выгоранием углеродного остатка. Полученная масса остатка –19.2% от общей массы образца ниже ожидаемой в расчете на оксид меди(II) – 24.0%, что также обусловлено некоторой летучестью промежуточных медьсодержащих продуктов термолитиза.

Термическое разложение комплекса Pd(II) также протекает в ряд трудноразделимых стадий. Начало разложения 170°C. Процесс сопровождается двумя сильными экзоэффектами при 200–225°C (макси-

мум при 210°C) и 331–436°C (максимум при 380°C), обусловленными разрушением комплекса и окислением органической части лиганда. Конец разложения 404°C. Конечная масса палладия составляет 26.7% (расч. на брутто-формулу $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$ – 26.6%). Полученный черный осадок, согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой металлический Pd.

По термической устойчивости соединения палладия(II) и меди(II) располагаются в следующий ряд: комплекс Pd(II) > «красный» комплекс Cu(II) > «зеленый» комплекс Cu(II), что может свидетельствовать об ослаблении связи металл–лиганд в указанном ряду. Близость температур разложения «красного» комплекса меди(II) и комплекса палладия(II) подтверждает вывод о бидентатной координации лиганда.

Заключение

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что при взаимодействии Cu(II) с β -фуруролоксимом (N-(фуран-2-илметилен)гидроксиламином) в зависимости от кислотности раствора образуются различные комплексы. В слабокислых растворах (0.01–0.1 М HCl) получен «зеленый» комплекс состава $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$, в котором оксим координируется к центральному атому через атом кислорода оксимной группы. В диапазоне кислотности 1–4 М HCl, а также в среде этилового спирта происходит образование так называемого «красного» комплекса состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$, в котором координация молекул лиганда осуществляется через атом кислорода фуранового кольца и кислорода оксимной группы.

Реагент N-(фуран-2-илметилен)гидроксиламин может быть использован для практически количественного выделения палладия из солянокислых растворов, однако он не обеспечивает разделения меди и палладия при их совместном присутствии.

Список литературы:

1. Чугаев Л.А. // Журнал Русского физико-химического общества. 1905. Т. 37. № 2. С. 243–245.
2. Михалева А.И., Зайцев А.Б., Трофимов Б.А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 9. С. 884–909.
3. Balakrishna V.V., Hussain R.C. and N. Appala Raju // Proc. Indian Acad. Sci. 1978. V. 87A (Chemical Sciences-4). № 8. P. 291–294.
4. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь / под ред. И.В. Пятницкого. Москва: Наука, 1990. 279 с.
5. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 614 с.
6. Szymanowski J. // J. Radioanalyt. and Chemistry. 1996. V. 208. № 1. P. 183–194.
7. Anh Son Hoang, Thi Huong Tran, Hong Nhung Nguyen, Hong Son Vu, Thanh Phong Vo, Chi Phan, and Thanh Vinh Nguyen // Korean J. Chem. Eng. 2015. V. 32(8). P. 15981605.
8. Asghari H., Safarzadeh M.S., Asghari G., Moradkham D. // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2009. V. 50. № 2. P. 89–96.
9. Potkin V.I., Bumagin N.A., Zelenkovskii V.M., Petkevich S.K., Livantsov M.V., Golantsov N.E. // Rus. J. General Chem. 2014. V. 84. № 9. P. 1782–1792.
10. Singh B.K., Jetley U.K., Sharma R.K., Garg B.S. // Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2007, doi: 10.1016/j.saa.2006. 11. 001
11. Bouet G.M., Dugue Bouet J. // Transition Met. Chem. 1990. No.15. P. 257–263.
12. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М.: Мир, 1978. 366 с.
13. Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 57–63.
14. Alan J. McCue, James A. Anderson McCue, Alan J. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. № 9 (2). P. 142–153.
15. Преч Э. Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 468 с.
16. Bipin B. Mahapatra, Debendra Panda and Surendra K. Pujari Bipin, B. Mahapatra // Transition Met. Chem. 1983. V. 8. P. 119–121.
17. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 2. 443 с.
18. Kilic A., Tas E., Gumgum B., Yilmaz I. // Transition Metal Chemistry. 2006. № 31. P. 645–652.
19. Karaböcek N., Armutcu A., Karaböcek S. // Transition Metal Chemistry. 2006. № 31. P. 938–942.
20. Gur'eva Ya.A., Zalevskaya O.A., Frolova L.L., Alekseev I.N., Slepukhin P.A., Kuchin A.V. // Rus. J. General Chem. 2014. V. 84. № 1. P. 137–142.
21. Singh S.G, Mehta B.H. // Oriental J. Chem. 2008. V. 24. No. 3. P. 995–999.
22. Dong W.-K., Gong Sh.-Sh., Sun Y.-X., Tong, J.-F. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 5. P. 1018–1024.
23. Латыпова Д.Р., Байбулатова Н.З., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И., Докичев В.А. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 6. С. 1038–1041.
24. Кокина Т.Е., Ткачев А.В., Мячина Л.И., Бизяев С.Н. [и др.] // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 2. С. 282–293.

**О МЕХАНИЗМАХ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
В ОКИСЛЕНИИ ОЛЕФИНОВ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II)
В СРЕДЕ ВОДА–АЦЕТОНИТРИЛ–ХЛОРНАЯ КИСЛОТА**

**Д.С. Захарова¹, ассистент, И.В. Мартынов¹, студент, В.М. Носова²,
научный сотрудник, О.Н. Темкин^{1,@}, профессор**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,
Москва, 119571 Россия

²ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений, Москва, 105118 Россия

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

*В результате исследования системы Pd(OAc)₂-HClO₄-CH₃CN (AN)-H₂O, проявляющей ката-
литическую активность в реакции окисления олефинов, получена информация о путях
формирования каталитически активных катионных комплексов палладия. Методом элек-
тронной спектроскопии показано, что с большой вероятностью в системе существуют
комплексы состава [Pd(AN)(H₂O)₃]²⁺ (λ_{max} = 360–365 нм), [Pd(AN)₂(H₂O)₂]²⁺ (λ_{max} = 335–345 нм).
Предложена методика приготовления стабильной и достаточно активной исходной ка-
талитической системы для получения воспроизводимых кинетических данных.*

Ключевые слова: ацетат палладия, смешанные акваацетонитрильные комплексы
палладия(II), окисление олефинов, активный катализатор.

**CATIONIC Pd(II) COMPLEXES CATALYTICALLY ACTIVE IN THE OXIDATION
OF OLEFINS: MECHANISMS OF THE FORMATION
IN WATER-ACETONITRILE-CHLORIC ACID MEDIUM**

D.S. Zakharova¹, I.V. Martynov¹, V.M. Nosova², O.N. Temkin^{1,@}

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
Moscow, 105118 Russia

@ Corresponding author e-mail: bykov@igic.ras.ru

*The catalytic system Pd (OAc)₂-HClO₄-CH₃CN (AN)-H₂O of olefins oxidation was studied. Information
about the ways of forming catalytic active cationic palladium complexes was detected. Analysis of the
electron spectroscopy data shows the probability of existence complexes [Pd(AN)(H₂O)₃]²⁺ (λ_{max} = 360–365
nm), [Pd(AN)₂(H₂O)₂]²⁺ (λ_{max} = 335–345 nm) in catalytic system. The preparation method of stable
and sufficient active catalytic system for obtaining reproducible kinetic data was designed.*

Keywords: oxidation of olefins, water – acetonitrile, complexes of palladium (II), the active catalyst.

Введение

Катионные комплексы Pd(II) (и других пере-
ходных металлов) давно привлекают внимание ис-
следователей как активные и суперэлектрофильные
катализаторы и реагенты превращений олефинов и
алкинов [1–15]. Кроме повышенной и специфической

реакционной способности по отношению к олефи-
нам, катионные комплексы палладия в водно-органи-
ческих средах проявляют и особое «неклассическое»
кинетическое поведение [1, 8, 12, 13] в реакции
окисления олефинов до карбонильных соединений.
Оно заметно отличается от закономерностей реакции
окисления в растворах анионных хлоридных ком-

плексов палладия(II) (Вакер-окисление) [16]. Выявлено [8], что в среде вода–ацетонитрил (и в других водно-органических средах) в присутствии сильных кислот, ацидолиганды HSO_4^- , NO_3^- , ClO_4^- , OAc^- не оказывают влияния на скорость процесса. В свою очередь, этот факт является свидетельством участия в процессе катионных комплексов Pd^{2+} , содержащих в качестве лигандов ацетонитрил (AN) и воду.

Наиболее удачной формой прекурсора катализаторов для водно-органических сред является тример $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$, который в кислой среде образует катионные комплексы. Так, система $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{--HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN (AN)--H}_2\text{O}$ исследована в реакции окисления циклогексена *n*-бензохиноном при 25°C с попыткой построения кинетической модели для описания полученных кинетических закономерностей в рамках определенной стандартизированной процедуры приготовления контактных растворов [12].

Вместе с тем, поведение тримера $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в органических средах является весьма сложным [17]. В метаноле наблюдается замещение мостиковых лигандов $\mu_2\text{--OAc}$ на $\mu_2\text{--OMe}$ с сохранением тримерной структуры диацетата палладия [18]. При взаимодействии с координирующими растворителями (L) тример претерпевает ряд превращений с образованием димерных и моноядерных комплексов с растворителем состава $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{L})_2$. Изучено образование катионных комплексов палладия(II) с ацетонитрилом в кислых водных растворах [19]. Ранее нами показано, что на электронные спектры поглощения и кинетическое поведение каталитической системы в реакции окисления олефинов *n*-бензохиноном влияет время выдерживания системы $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6\text{--AN}$ [14].

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы явилось установление путей формирования активной и воспроизводимой в окислении циклогексена и этилена каталитической системы и выявления зависимости состояния комплексов в растворах от концентрации H_2O , HClO_4 , палладия и времени формирования активных в катализе прекурсоров методами УФ- и ЯМР-спектроскопии.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реагенты: ацетонитрил, CH_3CN , марки Lab-scan HPLC (SG) CAS: 75–05–8, с содержанием основного вещества $\geq 99.9\%$; хлорная кислота, HClO_4 , квалификации «хч», ТУ 6–09–2878–84, 11 М; литий хлорнокислый б/в, LiClO_4 , квалификации «ч», ТУ 6–09–3360–73; этилен, C_2H_4 , ГОСТ 25070–87; *n*-бензохинон, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, чистотой 99%, $t_{\text{пл}} = 116^\circ\text{C}$ (дополнительно очищали возгонкой); дихлорид палладия квалификации «ч» ТУ 2625–048–00205067–2003.

Тример диацетата палладия $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$ получали согласно методике [20] и идентифицировали

методом ^1H -ЯМР-спектроскопии [21]. Дополнительным подтверждением тримерной кристаллической структуры полученного продукта является хорошая растворимость в органических растворителях [17].

Комплекс состава $[\text{Pd}(\text{AN})_4](\text{NO}_3)_2$ получали растворением дихлорида палладия в ацетонитриле с последующим добавлением нитрата серебра в количестве, необходимом для прекращения выпадения осадка хлорида серебра. Отфильтрованный раствор комплекса с $\lambda_{\text{max}} = 380\text{--}385$ нм далее использовали в опытах.

Перхлорат Pd(II) в водном растворе получали по методике [22], усовершенствованной нами для получения воспроизводимых результатов. Навеску хлорида палладия(II) растворяли в соляной кислоте при температуре 40–50°C, полученный прозрачный коричневый раствор разбавляли в 8–10 раз и добавляли к нему по каплям, тщательно перемешивая, 0.2 М раствор гидроксида натрия до полной нейтрализации, сопровождающейся образованием коричневого хлопьеобразного осадка гидроксида палладия. При этом раствор обесцвечивается*. Осадок отмывали от ионов хлора многократным декантированием и затем растворяли, добавляя концентрированную хлорную кислоту и воду в таком количестве, чтобы полученный раствор имел концентрацию $[\text{H}^+] = 1.2$ М. Указанная кислотность необходима, чтобы исключить возможность процесса гидролиза аквакомплекса палладия(II). После добавления кислоты осадок гидроксида быстро растворяется, и раствор вновь приобретает темно-коричневый цвет. Через сутки цвет раствора меняется на желтый, и УФ-спектры желтого раствора совпадают с литературными данными для перхлората Pd(II) [22]. Катионный комплекс палладия в кислых водных растворах перхлората находится в форме $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Количество образующегося комплекса определяли по количеству палладия(II) в растворе с использованием калибровочных прямых (УФ-спектры) при переводе палладия(II) в хлоридные комплексы PdCl_4^{2-} . Потери синтеза составляют около 15–20% от начального количества палладия.

ЭСП растворов записывали на спектрофотометре Spесord M-40 в закрытой кварцевой кювете толщиной 0.5 см при комнатной температуре. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре AVANCE600 на рабочих частотах 600 и 150 МГц, соответственно. В качестве стандарта использовали сигналы растворителей: CD_3CN (1.93 м.д. для ^1H и 1.28 м.д. для ^{13}C); CDCl_3 (7.25 м.д. для ^1H и 77.00 м.д. для ^{13}C). Измерения проводили при температуре 30°C.

Для измерения кинетических зависимостей использовали закрытую волюмометрическую установку с реактором объемом 100 мл и объемом раствора

*Если добавляется избыток щелочи, осадок гидроксида начинает растворяться, и раствор окрашивается в коричневый цвет.

10 мл. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой. Температуру 300°C поддерживали постоянной с помощью термостатированного шкафа, в котором располагался реактор, бюретка и большинство соединительных шлангов.

Результаты и их обсуждение

В системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4$ возможно образование комплексов Pd(II) различного состава, поэтому предстояло выявить:

- возможные превращения тримера $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в растворах AN;
- условия существования дикатионных комплексов палладия при отсутствии моно- и диацетатных комплексов в кислых средах, а именно: $\text{Pd}(\text{OAc})^+$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$;
- условия прекращения гидролиза катионных комплексов палладия;
- наличие многоядерных комплексов;
- условия образования катионных комплексов предполагаемого состава $[\text{Pd}(\text{AN})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$ с различными значениями x .

Взаимодействие тримера $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ с ацетонитрилом. Анализ изменения УФ-спектров растворов $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6\text{-AN}$ во времени (рис. 1) показал, что в течение первых 30 мин после смешения наблюдается максимум поглощения при 393 нм, который совпадает со спектрами $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в ТГФ и хлороформе [20]. Однако указанная полоса практически исчезает в течение одного дня. Через 7 дней появляется слабый перегиб в области 370 нм.

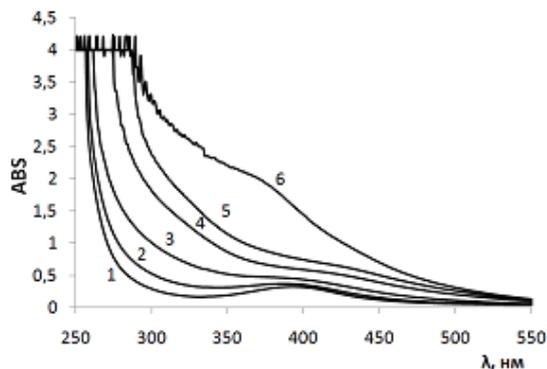


Рис. 1. Изменение УФ-спектров системы $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6\text{-AN}$ ($[\text{Pd}(\text{OAc})_2]=0.005$ моль/л) во времени: 3 мин (1), 21 мин (2), 45 мин (3), 150 мин (4), один день (5), семь дней (6).

Более полная информация о превращениях в растворе тримера диацетата палладия в ацетонитриле во времени получена при исследовании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C насыщенного раствора тримера диацетата палладия в CD_3CN . Регистрацию спектров ЯМР ^1H проводили в течение 6 ч. Затем в течение двух недель периодически проводилась регистрация спектров ЯМР- ^1H и ^{13}C .

В спектре ЯМР ^1H , снятом сразу же после приготовления образца, наблюдались следующие сигналы:

- 1) квинтет остаточных протонов ацетонитрила при 1.93 м.д.;
- 2) сигнал тримера ацетата палладия при 1.89 м.д.; в дальнейшем интенсивность этого сигнала постоянно уменьшалась, и через две недели он практически исчез;
- 3) сигнал уксусной кислоты при 1.95 м.д., интенсивность которого постоянно увеличивалась во времени;
- 4) шесть сигналов разной интенсивности при 1.75; 1.83; 1.87; 1.88; 1.91 и 2.00 м.д., предположительно относящихся к ацетатным лигандам в комплексах палладия: их интенсивность во времени уменьшалась, но в той же области (1.6÷2.2 м.д.) возникали другие сигналы, интенсивность которых росла;
- 5) широкий сигнал при 8.88 м.д. кислотного протона уксусной кислоты, интенсивность которого во времени увеличивалась, и он смещался в слабое поле (через две недели – 9.29 м.д.);
- 6) широкий сигнал при 0.75 м.д., вероятно, координированной палладием воды, интенсивность которого постепенно уменьшалась, и через сутки он практически исчез (его можно было увидеть только при длительном накоплении с числом импульсов $\text{NS}=160$);
- 7) широкий сигнал при 2.13÷2.15 м.д., скорее всего, воды, находящейся в обмене с координированной водой и кислотным протоном, интенсивность которого во времени также уменьшалась, и через сутки практически не наблюдался даже при длительном накоплении.

Наличие воды можно объяснить присутствием следов воды в растворителе. При содержании воды не более 0.1% в использованном ацетонитриле количество моль H_2O на моль $[\text{Pd}]_3$ примерно равно 10.

8) широкий сигнал при -2.12 м.д. впервые зарегистрирован (число импульсов $\text{NS}=64$) через 1.5 ч после смешивания ацетата палладия с ацетонитрилом. В течение суток интенсивность сигнала достигла максимума и держалась на этом уровне два дня, а затем стала уменьшаться, и через две недели сигнал почти исчез (длительное накопление, число импульсов $\text{NS}=160$). Этот сигнал можно предположительно отнести к мостиковому $\mu\text{-OH}$ лиганду в образующемся комплексе палладия, который затем подвергается дальнейшим превращениям.

Такая же картина изменений, аналогичная протонным спектрам, наблюдалась в спектрах ЯМР ^{13}C : интенсивность сигналов уксусной кислоты увеличивались, а сигналов ацетатных групп тримера уменьшались. Следовательно, во всех имеющихся в растворе комплексах общее количество ацетатных

лигандов снижается, что, в свою очередь, означает возможную координацию палладием ацетонитрила. К сожалению, ни в одном из зарегистрированных в двухнедельный период углеродных спектров, не удалось наблюдать дополнительные сигналы в ацетонитрильной области (0–4 м.д.), подтверждающие координацию ацетонитрила палладием, что не исключает наличие ацетонитрильных лигандов, т.к. сигналы углеродных ядер координированного CD_3CN в спектре ЯМР ^{13}C должны наблюдаться в виде квинтетов (аналогично сигналам ^{13}C растворителя CD_3CN), и из-за низкой концентрации они могли не накопиться.

В целом, превращение циклического тримера в отсутствие добавок воды и кислоты можно объяснить его постепенной трансформацией в различные комплексы палладия, среди которых могут быть и циклические комплексы, и линейные – тример, димер или мономер, содержащие ацетатные лиганды (по спектрам ЯМР), и, возможно, ацетонитрил. Вода в растворе $Pd_3(OAc)_6-AN$, присутствующая в небольшом количестве в растворителе, по нашему мнению, также может координироваться палладием(II).

Определение условий достижения равновесий в системе $Pd(OAc)_2-AN-H_2O-HClO_4-LiClO_4$. Поскольку УФ-спектры каталитической системы после внесения воды и кислоты, а также скорость реакции окисления этилена зависят от времени предварительного выдерживания растворов диацетата палладия в ацетонитриле, следовало проследить, как влияет выдерживание растворов до внесения воды и кислоты на положения максимумов в электронных спектрах поглощения через 20 мин после внесения кислоты, воды и $LiClO_4$ и после длительного выдерживания кислых водно-ацетонитрильных растворов.

Оказалось, что УФ-спектры растворов, полученных из двух исходных растворов $Pd(OAc)_2-AN$ (свежеприготовленный **ИР I** и выдержанный неделю **ИР II**), через 20 мин после внесения кислоты, воды и $LiClO_4$ (системы **III** и **IV**, соответственно) сильно различаются. Так, система **III**, полученная из раствора **I**, характеризуется максимумами при 275 и 345–350 нм (рис. 2, спектр 1), а раствор **IV** (из выдержанного раствора **II**) – максимумом при 360–365 нм (рис. 2, спектр 6). При этом состояние комплексов палладия в системах **III** и **IV** при выдерживании в течение недели становится одинаковым, поскольку в УФ-спектрах этих растворов наблюдается одна полоса при 305–310 нм (система **V**). Отметим, что в такое же конечное состояние приходит и система, полученная на основе перхлората палладия(II), т.е. при отсутствии ацетатных лигандов (см. ниже).

С целью установления влияния времени выдерживания исходного раствора (**ИР**) на состояние каталитической системы нами поставлен эксперимент, в ходе которого каждый день в течение недели после приго-

товления исходного раствора $Pd_3(OAc)_6-AN$ (**I**) готовили системы на его основе с добавлением воды, кислоты и $LiClO_4$ (для поддержания постоянной ионной силы). Спектры полученных растворов также представлены на рис. 2. Наблюдается тенденция постепенного изменения спектральных полос исследуемых растворов от состояния **III** до **IV** по мере использования исходных растворов при переходе от **ИР I** к **ИР II**. Полоса с максимумом 275 нм при увеличении времени выдержки **ИР** исчезает, а полоса при 347 нм сдвигается в область 360 нм (система **IV**).

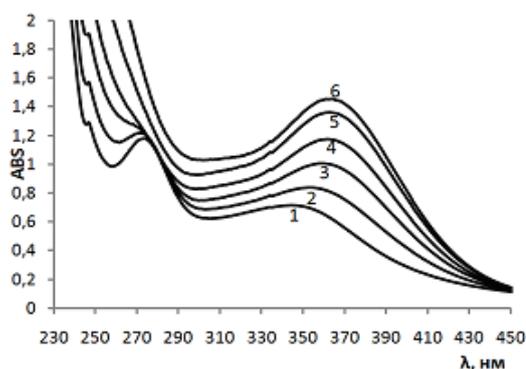


Рис. 2. Влияние времени предварительного выдерживания исходного раствора **ИР** на спектры каталитической системы $Pd(OAc)_2-AN-H_2O-HClO_4-LiClO_4$ (**I**): $[H^+] = 0.2$ M, $I = 0.5$ M, $[H_2O] = 0.74$ (мол. д. в системе $AN-H_2O$), $[Pd(OAc)_2] = 0.005$ M): свежеприготовленный (1), один день (2), два дня (3), три дня (4), четыре дня (5), шесть дней (6).

Следующий эксперимент проводили с использованием раствора системы $Pd(OAc)_2-AN-H_2O-HClO_4-LiClO_4$, полученного путем предварительного выдерживания **ИР** три дня (спектр 3 на рис. 2). Этот раствор (условно обозначим его как раствор **3**) перед регистрацией УФ-спектров выдерживали от 1 до 8 дней. Электронные спектры раствора **3** приведены на рис. 3.

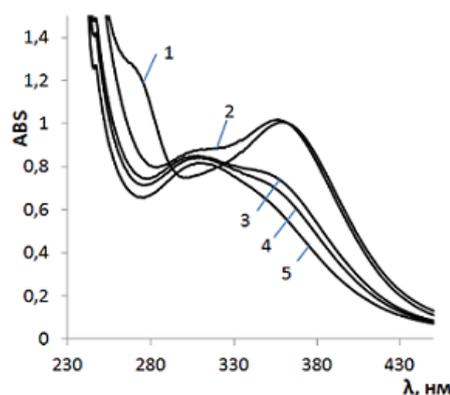


Рис. 3. Влияние времени выдерживания раствора **3** системы $Pd(OAc)_2-AN-H_2O-HClO_4-LiClO_4$ ($[H^+] = 0.2$ M, $I = 0.5$ M, $[H_2O] = 0.74$ (мол. д.), $[Pd(OAc)_2] = 0.005$ M): 20 мин (1), один день (2), пять дней (3), шесть дней (4), восемь дней (5).

Из рис. 3 видно, что уже на второй день пропадает полоса при 275 нм и появляется максимум при 305 нм, который в последующие дни незначительно уменьшается, в то время как полоса при 360 нм монотонно убывает и полностью переходит в состояние с максимумом в области 305–307 нм.

Систему $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-CH}_3\text{CN-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ исследовали методом ЯМР. Готовили раствор $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в CDCl_3 (5 мг (0.029 М) диацетата палладия в 0.75 мл хлороформа) с добавлением 30 мкл CH_3CN (0.71 М) (мольное соотношение $\text{MeCN} : \text{Pd} = 25 : 1$), к которому затем добавляли 10 мкл 65%-ной HClO_4 (0.145 М) в воде (0.396 М). По спектрам ^1H и ^{13}C ЯМР обнаружено, что в течение недели тример ацетата палладия в среде хлороформа не взаимодействует с ацетонитри-

лом. После добавления кислоты и воды в растворе по всему объему появились белые хлопья, и через час желто-коричневый раствор обесцветился. Первый же зарегистрированный спектр ^1H ЯМР (через 5 мин после добавления кислоты) показал существенные изменения:

(а) сигналы ацетатных групп тримера ацетата палладия, тримера гидроксо-комплекса и примесей исчезли (см. [18] о составе ацетата палладия в хлороформе), а интенсивность сигнала уксусной кислоты (2.05 м.д.) увеличилась, что свидетельствует о разрушении структуры кластера палладия;

(б) интенсивность сигнала свободного ацетонитрила (1.97 м.д.) уменьшилась, и в спектре появились широкие сигналы при 2.27; 2.35; 2.37 и 2.74 м.д., а также более узкий сигнал при 2.65 м.д. (рис. 4).

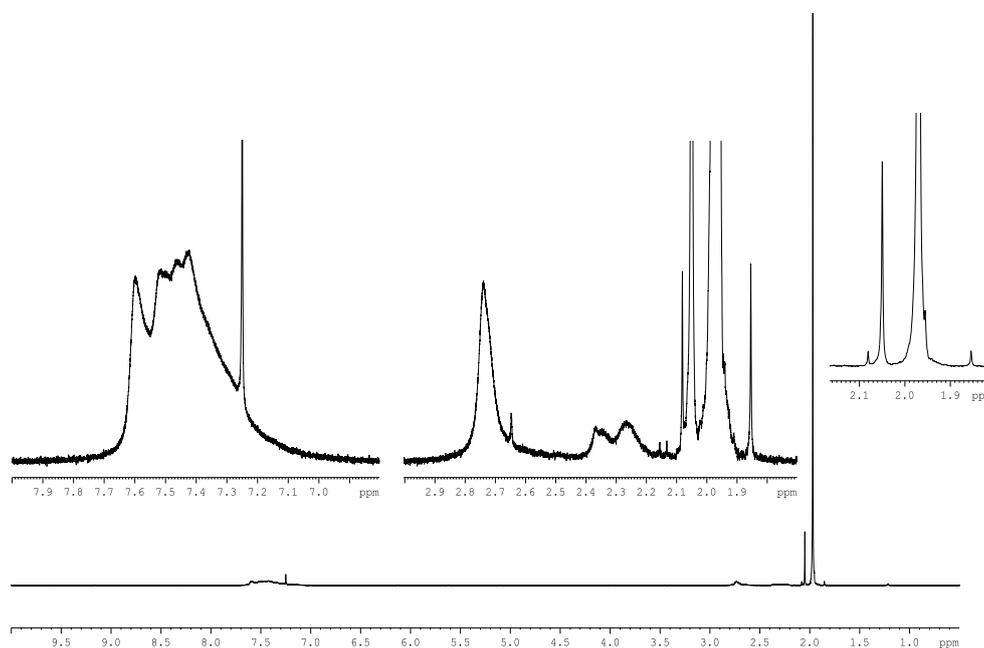


Рис. 4. Спектр ^1H ЯМР через 5 мин после добавления HClO_4 (65%-ный водный раствор) к раствору смеси $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и CH_3CN в CDCl_3 : $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0.029 \text{ М}$, $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0.71 \text{ М}$, $[\text{HClO}_4] = 0.145 \text{ М}$.

В течение часа зарегистрировано 7 спектров ^1H ЯМР. За это время в области 2.1÷3.0 м.д. наблюдались изменения сигналов по химическим сдвигам, соотношению интенсивностей, а также по ширине сигналов. Измерения проводили периодически в течение 20 дней. Сложная суперпозиция сигналов хлорной кислоты и воды наблюдалась в области 7.0 ÷ 7.7 м.д. Эти сигналы также со временем изменяли химические сдвиги и соотношение интенсивностей. Полученные данные говорят о непрерывных, протекающих в течение длительного времени обменных процессах в исследуемой системе ($\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-CDCl}_3\text{-CH}_3\text{CN-H}_2\text{O-HClO}_4$).

Через пять дней после добавления хлорной кислоты зарегистрирован спектр ^{13}C ЯМР (накопление в течение 16 ч, $\text{NS} = 7627$), в котором, помимо сигналов уксусной кислоты и ацетонитрила, наблюдались ши-

рокие сигналы в ацетонитрильной области 0.8÷4 м.д. (метильные группы) и 115÷126 м.д. (CN-группы), а также широкие сигналы ацетатных групп в области 18÷30 м.д. (метильные группы) и 175÷183 м.д. (карбонильные группы) (рис. 5).

На основании данных ^1H и ^{13}C ЯМР можно предполагать, что в растворе, содержащем $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-CDCl}_3\text{-CH}_3\text{CN-H}_2\text{O-HClO}_4$, присутствуют различные комплексы палладия, находящиеся в сложном обменном взаимодействии и содержащие как ацетатные, так и ацетонитрильные лиганды. Ацетатные лиганды, как будет показано ниже, не сохраняются в более кислых растворах при больших концентрациях ацетонитрила.

Сравнение свойств растворов, полученных на основе $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Сопоставление УФ-спектров систем $\text{Pd}^{2+}\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$ на основе перхлората и диацетата палладия и последующие кинетиче-

ские исследования проводили при постоянной ионной силе растворов ($I = 1.0$ М), которую поддерживали введением LiClO_4 , при различном времени выдерживания растворов. Из УФ-спектров видно (рис. 6), что во време-

ни эти системы приходят в некоторое одинаковое конечное состояние с характеристической полосой поглощения в диапазоне 305–310 нм.

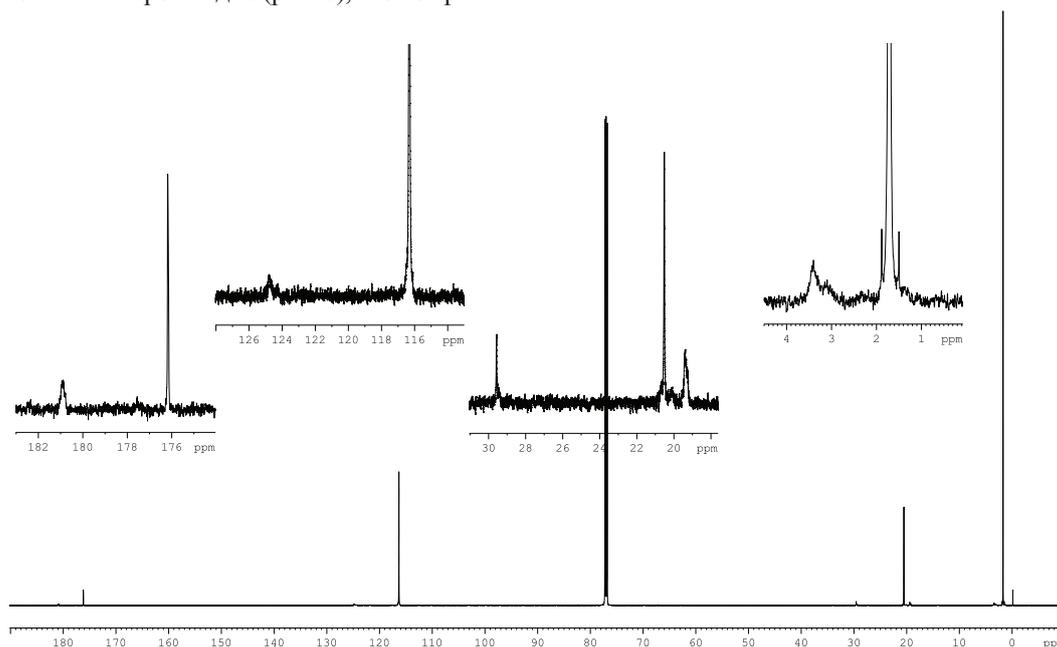


Рис. 5. Спектр ^{13}C ЯМР через 5 дней после добавления кислоты к раствору смеси $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и CH_3CN в CDCl_3 : $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]=0.029$ М, $[\text{CH}_3\text{CN}]=0.71$ М, $[\text{HClO}_4]=0.145$ М.

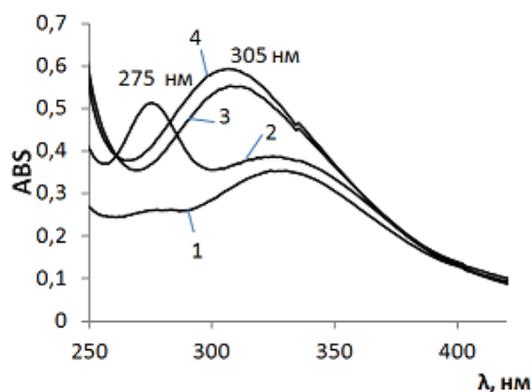


Рис. 6. УФ-спектры систем $\text{Pd}(\text{II})\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$ в зависимости от времени выдержки ($[\text{Pd}]_0 = 0.005$ М, $I = 1.0$ М, $[\text{H}^+] = 0.2$ М, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.74$ (мол.д.):

Перхлоратная система: $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (1), 20 мин;

$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, неделя (3);

Ацетатная система: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 20 мин (2);

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, неделя (4).

Различие между свежеприготовленными растворами на основе диацетата и перхлората палладия(II) заключается в присутствии интенсивного максимума при 275 нм в ацетатной системе и очень слабого перегиба в этой области – в перхлоратной. Для выяснения природы максимума при 275 нм провели следующие опыты.

1. Добавление уксусной кислоты (0.016 М) или ацетата натрия (0.016 М) в перхлоратную систему $\text{Pd}^{2+}\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$ ($[\text{Pd}]_0 = 0.004$ М, $I = 1.0$

М, $[\text{H}^+] = 0.5$ М) показало отсутствие изменений в спектре. Вероятнее всего, это указывает на необратимое замещение ацетатного лиганда в кислых средах при растворении тримера $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в растворах, имеющих значительные (более 7 М) концентрации ацетонитрила.

2. Добавление ацетонитрила в водный раствор перхлората палладия ($[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\text{-H}_2\text{O-HClO}_4$ при $[\text{H}^+] = 0.2$ М привело к появлению заметного максимума при $\lambda = 275\text{--}280$ нм, исчезающего со временем (рис. 7).

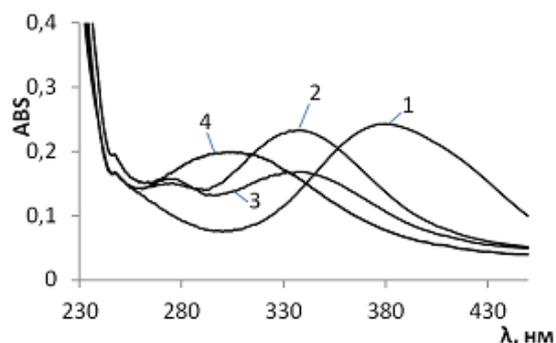


Рис. 7. УФ-спектры перхлоратной системы $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\text{-H}_2\text{O-HClO}_4$ через один день в зависимости от концентрации AN:

($[\text{Pd}^{2+}] = 0.005$ М, $I = 0.5$ М, $[\text{H}^+] = 0.2$ М):

в отсутствие AN (1),

$[\text{AN}] = 3.7$ М (0.11 мол.д.) (2),

$[\text{AN}] = 7.5$ М (0.26 мол.д.) (3),

$[\text{AN}] = 7.5$ М (0.26 мол. д.) (4).

Совокупность результатов, приведенных на рис. 6 и 7, позволяют высказать предположение, что максимум в УФ-спектрах при $\lambda = 275$ нм в кислых средах не относится к комплексу Pd(II) с ацетатными лигандами. Равенство скоростей окисления этилена в перхлоратной и ацетатной системах также свидетельствует о малом вкладе в скорость реакции комплекса, содержащего ацетатные лиганды, даже в случае его присутствия в растворе.

Влияние концентрации HClO_4 на спектры системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$. К исходному раствору $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-AN}$ сразу после приготовления добавляли LiClO_4 , H_2O и кислоту. Спектры снимали через 20 мин после смешения компонентов. Из спектров на рис. 8 следует, что увеличение концентрации кислоты влияет на интенсивность полосы при 275 нм. При концентрации кислоты 1.0 М полоса 275 нм практически отсутствует, и полученный спектр данного раствора совпадает со спектром системы на основе перхлората палладия(II) (спектр 1 на рис. 6). Указанное обстоятельство объясняет факт совпадения кинетических зависимостей процесса окисления этилена при использовании в качестве исходного раствора для каталитической смеси ацетата и перхлората палладия(II) в кислой среде.

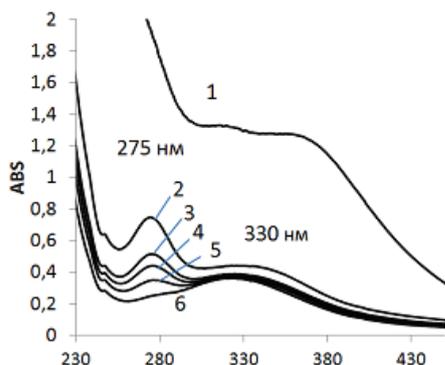


Рис. 8. УФ-спектры в зависимости от концентрации кислоты в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$ ($[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0.005$ М, $I = 1.0$ М; $[\text{H}_2\text{O}] = 0.74$ (мол.д.)): $[\text{H}^+] = 0$ М (1), $[\text{H}^+] = 0.1$ М (2), $[\text{H}^+] = 0.2$ М (3), $[\text{H}^+] = 0.3$ М (4), $[\text{H}^+] = 0.5$ М (5), $[\text{H}^+] = 1.0$ М (6).

Если вывод об отсутствии комплексов, содержащих ацетатные лиганды, в кислой среде справедлив, влияние $[\text{H}^+]$ на величину оптической плотности полосы $\lambda_{\text{max}} = 275\text{--}280$ нм можно было бы объяснить разрушением гидроксокомплексов предполагаемого состава $[\text{Pd}(\text{OH})(\text{AN})_x(\text{H}_2\text{O})_{3-x}]^+$ в области $0.5\text{--}1.0$ М HClO_4 или ускорением (каталитическим) кислотой процессов замещения лигандов в координационной сфере Pd(II): полоса при 275 нм исчезает со временем уже при концентрации $[\text{H}^+] = 0.2$ (рис. 6). Добавление воды в раствор нитрата палладия(II) в AN при $[\text{H}^+] = 1.0$ М приводит к появлению полосы поглощения при 275 нм так же, как и добавление AN

в раствор $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ в воде при $[\text{H}^+] = 1.0$ М. Поэтому объяснение влияния кислоты ускорением процессов замещения лигандов или *цис-транс*-изомеризацией комплексов $[\text{Pd}(\text{AN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ является более правдоподобным.

Проверка выполнения закона Бугера – Ламберта – Бера. Обращает на себя внимание факт, что в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$ при различных временах выдержки (от 1 до 7 дней) ИР наблюдается линейная зависимость интенсивности поглощения от концентрации палладия в интервале $2.5\text{--}10$ ммоль/л ($[\text{H}^+] = 0.2$ М, $I = 0.5$ М, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.74$ мол. д.) при $\lambda = 273$ нм и $\lambda = 344$ нм. Аналогичные линейные зависимости наблюдаются также после выдержки растворов в течение недели. Отклонения от линейности не превышают 5%. Эти результаты можно трактовать как отсутствие полиядерных комплексов палладия в наблюдаемых условиях.

Полученные результаты позволяют обсудить процессы, происходящие на различных этапах формирования каталитической системы.

1. На первом этапе (растворы в ацетонитриле без добавления H^+ и H_2O) происходит очень медленное превращение кластера $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$, предположительно, в смесь нейтральных комплексов $\text{Pd}_n(\text{OAc})_{2n}(\text{AN})_x$ [23], дающих сплошную полосу в области $200\text{--}400$ нм без выраженных максимумов поглощения (рис. 1). Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР системы $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6\text{-CD}_3\text{CN}$ показали, что в результате постепенного замещения $\mu\text{-OAc}$ -лигандов образуется CH_3COOH , вероятно, за счет примесей H_2O в растворителе.

2. По нашему предположению, разрушение циклического тримера (и продуктов его превращения в реакции с ацетонитрилом) при добавлении HClO_4 и H_2O сопровождается полным замещением ацетатных лигандов у палладия при высоких концентрациях AN и кислоты. В среде хлороформа в системе $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6\text{-CDCl}_3\text{-CH}_3\text{CN}$ после добавления HClO_4 и H_2O также происходит разрушение циклического тримера, но при этом образуются комплексы палладия, имеющие как ацетатные, так и ацетонитрильные лиганды, находящиеся в обмене (по данным ^1H и ^{13}C ЯМР спектров). Причиной неполного замещения ацетатных лигандов могут быть не только низкие концентрации кислоты (0.145 М) и ацетонитрила (0.71 М), но и среда хлороформа, в которой ацетат палладия ведет себя особым образом.

3. Если судить по данным, полученным для водных растворов [19], полоса при $360\text{--}365$ нм может принадлежать комплексу $[\text{Pd}(\text{AN})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Полоса при $335\text{--}345$ нм (рис. 2, 7, 8, система III), согласно данным работы [19], может принадлежать диацетонитрильному комплексу состава $[\text{Pd}(\text{AN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Судя по динамике превращений в изученных системах, переход *транс*-изомеров в возможные *цис*-изомеры

динитрильного комплекса является очень медленным процессом, что было также отмечено авторами [19]. Полоса при 275 нм, возможно, также относится к одному из изомеров диацетонитрильных комплексов. Максимум при 380–385 нм в спектре, который получен в системе Pd(AN)₄(NO₃)₂ в ацетонитриле, не обнаружен в спектрах водных и водно-ацетонитрильных систем. Полосу с $\lambda_{\text{max}} = 305\text{--}310$ нм в системе V, в которую при длительном выдерживании переходят все растворы, можно отнести к комплексу [Pd(AN)₃(H₂O)]²⁺.

Стандартизованная методика приготовления каталитической системы

- Готовится исходный раствор путем растворения 0.0114 г Pd(OAc)₂ в 10 мл AN, ([Pd(OAc)₂] = 0.005 М), который выдерживается в течение недели.
- В реакторе, перед началом процесса окисления находится раствор AN–H₂O–LiClO₄–C₆H₄O₂(Q) (8 мл) под атмосферой этилена. ($V_{\text{AN}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 5:3$, [LiClO₄] = 0.3 М, [Q] = 0.2 М).
- Каталитический раствор, полученный смешением 1 мл исходного прекурсора Pd(OAc)₂–AN ([Pd²⁺] = 0.005 М), 1 мл воды и 0.192 мл 65%-ной кислоты HClO₄ ([H⁺] = 11 М) выдерживается в течение 10 мин и затем с помощью шприца вводится в реактор.

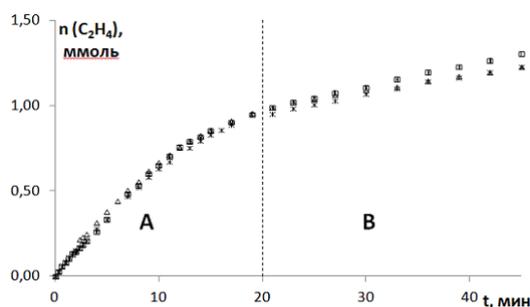


Рис. 9. Кинетические зависимости поглощения этилена с использованием каталитической системы Pd(OAc)₂–AN–H₂O–HClO₄–LiClO₄; [Pd(OAc)₂] = 0.0005 М, I = 0.5 М; H₂O = 0.74 (мол.д.).

С этим каталитическим раствором было изменено пять воспроизводимых кинетических зависимостей процесса окисления этилена *n*-бензохиноном (рис. 9). На кинетических кривых наблюдаются два участка, которые ранее были обнаружены и описаны кинетической моделью при исследовании окисления циклогексена [12]. На начальном участке хорошо воспроизводится скорость реакции со средней ошибкой не более 3% для 5 параллельных опытов. Второй участок начинает формироваться при расходовании 1 ммоль этилена, что соответствует половине от стехиометрического количества. При этом отличие в скоростях увеличивается и достигает 10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00450).

Авторы выражают благодарности О.Н. Шишилову за предоставление образцов ацетата палладия, синтезированных в ИОХХ им. Н.С. Курнакова РАН, проф. Л.Г. Бруку за полезные обсуждения результатов.

Список литературы

1. Матвеев К.И., Шитова Н.Б., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 893–902.
2. Sen A., Lai Ta-Wang // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4627–4629.
3. Sen A., Lai Ta-Wang // Organometallics. 1982. V. 1. P. 415–417.
4. Lai Ta-Wang, Sen A. // Organometallics. 1984. V. 3. P. 866–870.
5. Hegedus L.S., Mulbern T.A., Asada H. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6224–6228.
6. Tsuji J., Minato M. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. № 32. P. 3683–3686.
7. Backvall J.-E., Hopkins R.B. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 23. P. 2885–2888.
8. Miller D.G., Wayner D.D.M. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2924–2927.
9. Hahn C., Morvillo P., Vitagliano A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. № 2. P. 419–429.
10. Cucciolo M., D'Amora A., Vitagliano A. // Organometallics. 2005. V. 24. P. 3359–3361.
11. Cochran B.M., Michael F.E. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 2786–2792.
12. Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702–714.
13. Захарова Д.С., Черткова О.А., Челкин А.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2013. № 3. С. 843–853.
14. Захарова Д.С., Семеняко А.Н., Черткова О.А., Фролова А.В., Кацман Е.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10. № 3. С. 77–84.
15. Темкин О. Н. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 2. С. 181–221
16. Моисеев И.И. π -Комплексы олефинов в жидкофазном окислении. М.: Наука, 1970. 270 с.
17. Мулагалеев Р.Ф., Кирик С.Д., Головнёв Н.Н. // J. Siberian Federal University. Chemistry 3. 2008. № 1. P. 249–259.
18. Nosova V.M., Ustynyuk Y.A., Bruk L.G., Temkin O.N., Kisin A.V., Storozhenko P.A. // Inorg. Chem. 2011. V. 50(19). P. 9300–9310.
19. Hellquist B., Elding L.I., Ducommun Y. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 3620–3623.
20. Загородников В.П., Рябов А.Д., Яцимирский А.К. // Кинетика и катализ. 1981. Т. XXII. № 1. С. 131–138.
21. Столяров И.П., Демина Л.И., Черкашина

Н.В. // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1611–1616.

22. Набиванец Б.И., Калабина Л.В. // Журн. неорг. химии. 1970. Т. 15. № 6. С. 1595–1600.

23. Бирюков А.А. Комплексообразование двухвалентного палладия с некоторыми неорганическими лигандами в водных растворах : дис. . . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1965.

**СТРОЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ:
ОПАЛОВЫЕ МАТРИЦЫ – ОКСИДЫ ТИТАНА И ТИТАНАТЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**М.И. Самойлович¹, профессор, А.Ф. Белянин^{1,@}, профессор,
А.С. Багдасарян², профессор, В. Бовтун³, ведущий научный сотрудник**

¹ЦНИТИ «Техномаш», Москва, Россия

²НПП «Технологии радиочастотной идентификации и связи», Москва, Россия

³Институт физики АН Чешской Республики, Прага, Чехия

@ Автор для переписки, e-mail: belyanin@cnititm.ru

Рассмотрены особенности формирования нанокomпозитов на основе решетчатых упаковок наносфер SiO₂ (опаловых матриц), содержащих в межсферических полостях кластеры кристаллических фаз оксидов титана (TiO₂ и TiO) и титанатов редкоземельных элементов состава R₂TiO₅ или R₂Ti₂O₇, где R – Er, Dy, Gd, Pr, Tb и Yb. Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены состав и строение нанокomпозитов. Приведены результаты измерений частотных зависимостей действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, а также микроволновой проводимости (в диапазоне 10²–10¹² Гц) полученных наноструктур.

Ключевые слова: опаловые матрицы, нанокomпозиты, оксиды титана, титанаты редкоземельных элементов, рентгенофазовый анализ, спектроскопия КР, диэлектрические характеристики.

**STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES:
OPAL MATRIX – TITANIUM OXIDE AND RARE-EARTH TITANATES**

M.I. Samoylovich¹, A.F. Belyanin^{1,@}, A.S. Bagdasaryan², V. Bovtun³

¹CRTI «Technomash», Moscow, Russia

²SEC «Technological developments of telecommunication and radio frequency identification», Moscow, Russia

³Institute of Physics ASCR, Praha, Czech Republic

@ Corresponding author e-mail: belyanin@cnititm.ru

The conditions for the formation of nanocomposites based on the basis of lattice packings SiO₂ nanospheres (opal matrices) with included clusters of crystalline phase of titanium oxide (TiO₂ and TiO) and rare-earth titanates of the general formula R₂TiO₅ or R₂Ti₂O₇, where R – Er, Dy, Gd, Pr, Tb and Yb in interspherical nanospacing are considered. The composition and structure of the nanocomposites studied electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Results of measuring of the frequency dependences of real and imaginary components of the permittivity and microwave conductivity (ranging 10²–10¹² Hz) obtained nanostructures are viewed.

Keywords: opal matrix, nanocomposites, titanium oxide, rare-earth titanates, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, dielectric properties.

Введение

Нанокomпозиты на основе опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены различными веществами (упорядоченные 3D-нано-

решетки кристаллитов), являются одним из новых видов метаматериалов. В свою очередь, метаматериалы на основе опаловых матриц перспективны в электронной технике для создания приборов управления фазовыми скоростями в оптическом, СВЧ- и

ТГц-диапазонах [1, 2], различных твердотельных СВЧ-устройств (фильтров, линий задержки, фазовращающих элементов и др.), а также источников направленного рентгеновского излучения и акустических волн [3, 4].

Опаловые матрицы, т.е. трехмерные трехслойные кубические структуры на основе решетчатой упаковки наносфер рентгеноаморфного SiO_2 диаметром 200–350 нм [5], у которых межсферические полости заполнены оксидами титана или титанатов редкоземельных элементов (РЗЭ), представляют особый практический интерес. Так, диоксид титана – это один из наиболее широко изученных фотокаталитических широкозонных полупроводниковых материалов, фотоэлектрохимическая активность которого сильно зависит от фазового состава (кристаллические и аморфные фазы TiO_2) [6]. Области применения различных фаз монооксида титана TiO могут проявиться в результате стабилизации фазы при нормальных условиях, в частности, в процессе синтеза в условиях ограниченной геометрии межсферических полостей опаловых матриц.

Перспективными веществами для заполнения межсферических полостей опаловых матриц являются также такие мультиферроики, как титанаты, например, дититанаты $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (R – РЗЭ), обладающие высокой температурой плавления и сегнетоэлектрическими свойствами. Мультиферроики возможно использовать для производства элементов устройств, взаимопреобразующих магнитные и электрические сигналы. Это свойство связано с большим магнитоэлектрическим эффектом, наблюдаемым для ряда соединений, например, для большого класса оксидов

титана. Известны дититанаты РЗЭ, у которых антиферромагнитные, магнитные и сегнетоэлектрические свойства сосуществуют при низких температурах, и, как следствие, они могут служить как магнитные носители и магнитные датчики [7, 8]. Антиферромагнитные свойства обнаружены для $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (так называемые «фрустрированные» материалы) [9].

Синтез в замкнутом наноразмерном объеме межсферических полостей опаловых матриц способствует стабилизации высокотемпературных фаз при низких температурах и снижению температуры формирования синтезируемого вещества.

Цель настоящей работы – установление влияния условий получения на состав и диэлектрические свойства нанокompозитов на основе опаловых матриц, в межсферических полостях которых синтезированы кристаллические оксиды титана (TiO и TiO_2) и титанаты РЗЭ, имеющие формулу $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (оксотитанаты) или $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (дититанаты), где R – РЗЭ ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

Экспериментальная часть

Опаловые матрицы получали реакцией гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты с раствором этанола в присутствии гидроксида аммония, как описано в работе [5]*. Правильность упаковки наносфер SiO_2 достигалась их самоорганизацией (рис. 1а, б; растровый электронный микроскоп (РЭМ) CARL ZEISS LEO 1430 VP и атомно-силовой микроскоп (АСМ) Digital Instruments, Nanoscope 3).

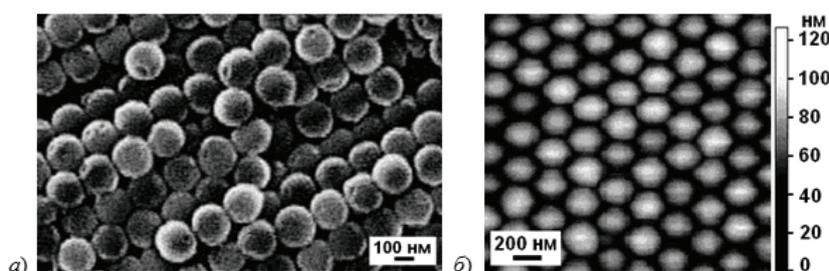


Рис. 1. Структура (а – РЭМ; б – АСМ) поверхности формирования образцов опаловых матриц (решетчатая упаковка наносфер SiO_2).

На рис. 2а показаны три слоя 1–3 плотнейшей кубической решетчатой упаковки наносфер SiO_2 . Каждая наносфера А в плоском плотнейшем слое окружена 6 треугольными зазорами различной ориентации (В и С). Верхний слой наносфер относительно нижнего может быть ориентирован либо по положениям В, либо по положениям С. При использованных в работе условиях формировалась трехслойная (кубическая) структура .../ABC/... [5]. Структура выражает плотнейшую упаковку со степенью заполнения наносферами SiO_2 пространства, равной 74.05% [10]. Плотнейшая упаковка наносфер образует тетраэдри-

ческие и октаэдрические межсферические полости, объем которых составляет 25.95% объема опаловых матриц, условно состоящие из сфер 10 и 11 (рис. 2б), вписанных в полости, и соединяющего их пространства. Диаметр сфер, вписанных в тетраэдрические и октаэдрические полости равны соответственно $\sim 0.22d$ и $\sim 0.41d$ (d – диаметр наносфер SiO_2). На вписанные в межсферические полости сферы приходится 6.94% объема опаловых матриц.

* Здесь и далее по тексту упоминаются реагенты, использованные при синтезе опаловых матриц и образцов нанокompозитов, все – производства фирм Aldrich и Sigma.

Показанные на рис. 2а полости 5 и 7 сформированы наносферами SiO₂ 1 и 2-го слоев, а полости 6, 8 и 9 – 2 и 3-го слоев плотнейшей упаковки наносфер. Соединив центры шести и четырех формирующих полости наносфер, получаем, соответственно, октаэдры (O_к) и различно ориентированные тетраэдры (T1 и T2) (рис. 2а). Октаэдры и тетраэдры полностью заполняют пространство. Межсферические полости на стыке тетраэдров и октаэдров (показаны на рис. 2б) имеют максимальный размер 0.37d. Межсферические тетраэдрические и октаэдрические полости могут быть заполнены различными веществами. На рис. 2б показана объемная модель вещества, заполнившего десять межсферических полостей, находящихся в трехслойной упаковке (четыре октаэдрических и шесть тетраэдрических).

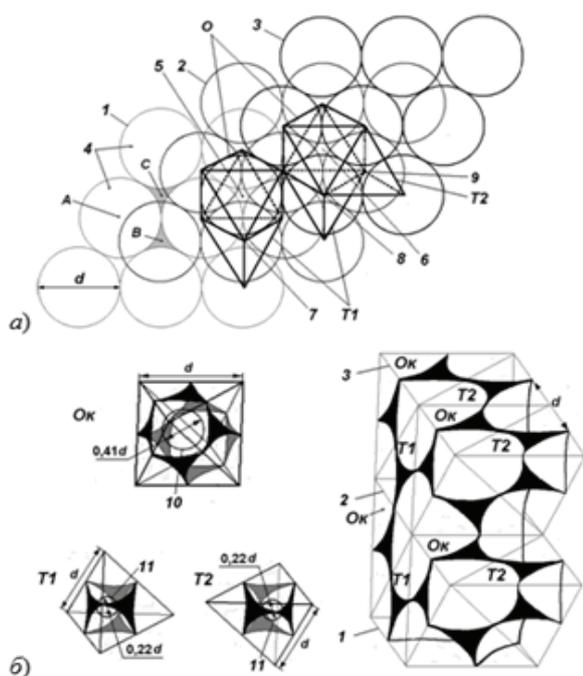


Рис. 2. а) Строение трех (1–3) плотноупакованных слоев наносфер SiO₂ (4) диаметром *d* (проекция на плоскость {111}); центры наносфер SiO₂ образуют гранецентрированную кубическую решетку), образующих октаэдрические (5, 6) и тетраэдрические (7, 8, 9) полости.
 б) Октаэдры (O_к) и тетраэдры (T1 и T2), образованные наносферами SiO₂ (10, 11 – сферы, вписанные в октаэдрические и тетраэдрические полости), и объемная модель вещества, заполняющего межсферические полости трех (1–3) плотноупакованных слоев наносфер SiO₂.

Для формирования нанокompозитов использовали образцы опаловых матриц объемом 2–3 см³ с размерами монодоменных областей ≥0.1 мм³ и диаметром наносфер SiO₂, равным ~260 нм. Заполнение межсферических полостей опаловых матриц оксидами титана и титанатами РЗЭ осуществляли также методом пропитки [5].

Нанокompозиты на основе опаловых матриц, чьи межсферические полости заполняли титанатами РЗЭ (Er₂TiO₅, Dy₂Ti₂O₇, Gd₂Ti₂O₇, Pr₂Ti₂O₇, Tb₂Ti₂O₇, Yb₂Ti₂O₇), получали введением нитратов РЗЭ в 15%-ном растворе TiCl₃ в слабо концентрированном растворе соляной кислоты (HCl). Пропитку проводили 6–10 раз с последующей низкотемпературной термообработкой при 300–500°C. Далее опаловые матрицы с введенными веществами подвергали термообработке на воздухе при 800–1000°C. Синтезируемые вещества заполняли 40–60% объема межсферических полостей опаловых матриц.

Нанокompозиты на основе опаловых матриц, межсферические полости которых заполняли оксидами титана, получали введением в межсферические полости опаловых матриц 15%-ного раствора TiCl₃ в растворе HCl и последующей термообработкой. Заполнение полостей раствором и предварительную термообработку при 300–400°C проводили до 8 раз. Кристаллическую фазу TiO₂ формировали термообработкой нанокompозитов на воздухе при 700–1000°C, а TiO – термообработкой в H₂. Термообработку в токе водорода проводили с использованием установки «Отжиг ТМ–6» (разработка «НИИ точного машиностроения», Зеленоград), обеспечивающей автоматическую работу нагревательной камеры по заданной программе. Параметры процесса высокотемпературной термообработки при получении нанокompозитов, содержащих TiO, следующие: предварительная продувка реакционной камеры химически пассивным газом (N₂ или Ar) – 20 мин; нагрев со скоростью 600 град/ч в потоке H₂ (при давлении 5 атм), температура обработки в H₂ – 1000°C (2 ч при давлении H₂ 3–5 атм). Так получены нанокompозиты, чьи межсферические полости заполнены кристаллитами TiO₂ или TiO на 30–40%.

Для идентификации кристаллических фаз соединений, синтезированных в межсферических полостях, применяли рентгеновские дифрактометры ARL X'tra и XRD-6000 (Cu K_α-излучение, энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, графитовый монохроматор, без вращения образца, величина шага 0.01°, непрерывный режим 1° в мин). Рентгенограммы анализировали с использованием автоматизированной базы данных ICDD PDF-2.

Результаты и их обсуждение

Рентгеновская дифрактометрия. Рентгенофазовый анализ образцов нанокompозитов, содержащих титанаты РЗЭ, позволил установить следующие кристаллические фазы: Gd₂Ti₂O₇; Tb₂Ti₂O₇; Dy₂Ti₂O₇; Yb₂Ti₂O₇ (все – кубическая сингония, пространственная группа Fd3m); Pr₂Ti₂O₇ (моноклинная сингония, P₂); Er₂TiO₅ (гексагональная сингония), а также (в

набольших количествах) различные оксиды титана: TiO_2 -рутил (тетрагональная сингония, $P4_2/mnm$); $Ti_{0.72}O_2$ -анатаз (тетрагональная сингония, $I4_1/amd$).

Рентгенограммы опаловых матриц, содержащих кристаллические фазы Eg_2TiO_5 и $Dy_2Ti_2O_7$, представлены на рис. 3.

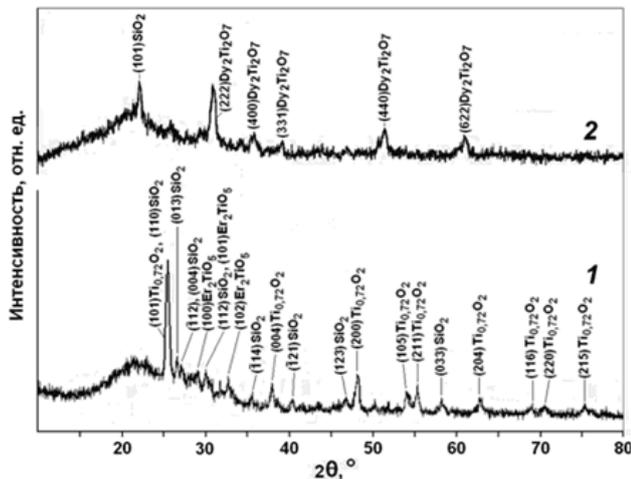


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов опаловых матриц, межсферические полости которых содержат кристаллиты Eg_2TiO_5 (1) и $Dy_2Ti_2O_7$ (2).

Рентгеновские дифрактограммы образцов опаловых матриц, чьи межсферические полости заполнены оксидами титана, приведены на рис. 4. Установлено наличие следующих кристаллических фаз: TiO_2 -рутил (тетрагональная сингония, $P4_2/mnm$) и TiO (кубическая сингония, $Fm-3m$).

Заметим, что при проведении синтеза в замкнутом наноразмерном объеме, в качестве которого использовали межсферические полости опаловых матриц, состав и строение веществ существенно отличаются от результатов синтеза массивных образцов. Полученные данные могут являться результатом синтеза при ограничении размеров кристаллитов (процесс роста или рекристаллизации в условиях ограниченной геометрии кристаллизатора).

Высокотемпературная термообработка образцов сопровождается образованием в небольших концентрациях кристаллических фаз SiO_2 . В образцах титанатов РЗЭ, синтезированных при температуре $\geq 800^\circ C$, установлены три кристаллические фазы диоксида кремния: SiO_2 -кristобалит (тетрагональная сингония, $P4_12_12$); SiO_2 -тридимит (гексагональная сингония, $P6_3/mmc$) и SiO_2 (моноклинная сингония, $I2/a$). При синтезе оксидов титана образуется кристаллическая фаза SiO_2 (кварц, гексагональная сингония, $P3_12_1$) (рис. 4, дифрактограмма 1). При высокотемпературной термообработке в атмосфере H_2 кристаллических фаз SiO_2 не образуется.

Рассчитанный по уширению дифракционных максимумов на рентгеновских дифрактограммах

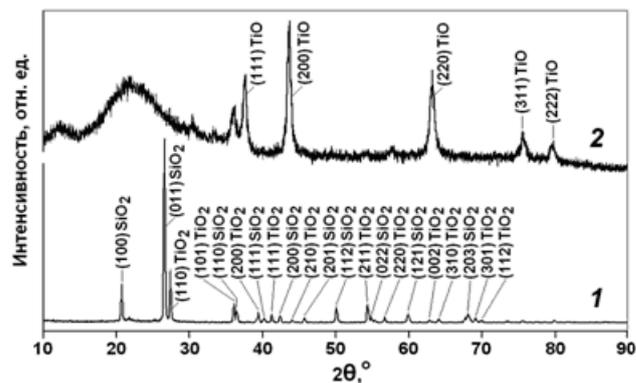


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами TiO_2 -рутил (1) и TiO (2).

размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) синтезированных веществ равен 49.0–59.8 нм для фазы TiO_2 -рутил, 15.8–18.0 нм для TiO и 16–36 нм для титанатов РЗЭ. Указанные величины меньше диаметров сфер, вписанных в тетраэдрические и октаэдрические полости опаловых матриц, равных 57.2 нм ($0.22d$) и 106.6 нм ($0.41d$), соответственно.

Строение опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях оксидами титана исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием методики SiO_2 и частицы синтезированного вещества (рис. 5; электронный микроскоп JEM 200C). Частицы синтезированных веществ имели форму кристаллитов, близкую к равноосной. Температура синтеза в пределах $700-1000^\circ C$ не влияет на размер и форму кристаллитов оксидов титана. Синтезированные титанаты РЗЭ и оксиды титана не взаимодействовали с наносферами SiO_2 . Видимый на ПЭМ размер частиц синтезированного вещества ($\sim 20-30$ нм для TiO и $\sim 25-90$ нм для фазы TiO_2 -рутил) соответствует размеру кристаллитов, рассчитанному по рентгеновским дифрактограммам.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. Рентгеновская дифрактометрия не чувствительна к фазам с размером кристаллитов < 1 нм, которые сохраняют функциональные свойства синтезируемых материалов. В то же время спектроскопия КР дает возможность анализировать материалы и в кристаллическом, и в рентгеноаморфном состоянии. Спектры КР регистрировали с применением лазерного (линия 632.8 нм He-Ne- лазера; мощность лазера < 300 мВт; диаметр пятна луча ~ 4 мкм², глубина анализируемого слоя ~ 3 мкм) микрорамановского спектрометра КР LabRAM HR800 (HORIBA Jobin-Yvon).

Спектры КР нанокмозитов, содержащих кристаллиты оксидов титана, представлены на рис. 6,

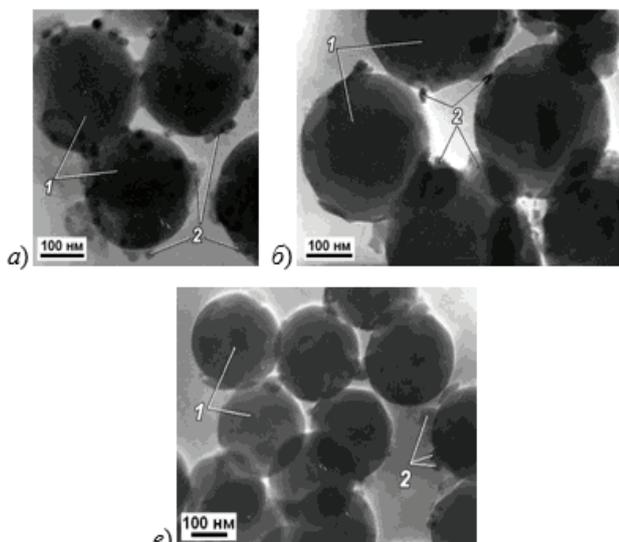


Рис. 5. Строение (ПЭМ) наносфер SiO₂ (1) опаловых матриц и синтезированных в их межсферических полостях кристаллитов (2): а) TiO; б) TiO₂-рутил; в) смеси оксидов Ti.

кривые 1, 2. На спектрах КР термодинамически стабильная фаза TiO₂-рутил имеет основные полосы в области сдвига КР Δν, равного 462 и 622 см⁻¹ (уширение полос Δν_{1/2} ≈ 36.9 и 39.5 см⁻¹, соответственно) и слабые полосы при Δν 235, 295 и 703 см⁻¹. Полосы кристаллической фазы TiO₂-рутил наблюдаются после термообработки рентгеноаморфного образца при 400°C и выше, причем их интенсивность возрастает по мере увеличения температуры вследствие повышения степени кристалличности фазы TiO₂-рутил. Рентгеноаморфный TiO₂ преобразуется, в основном, в TiO₂-анатаз при температуре ~400°C. Изменения в положении полос в спектре КР наноструктурированных фаз TiO₂-анатаз и TiO₂-рутил могут быть обусловлены отклонениями состава от стехиометрии. Полосы на спектрах КР при Δν, равном 246–272 и 1077–1170 см⁻¹, относятся к фазам SiO₂ различных модификаций: кристобалит; тридимит и α-кварц.

Спектр КР нанокмозита, содержащего TiO, представлен на рис. 6, кривая 2. На спектрах КР образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены TiO, присутствуют полосы, относящиеся к фазам TiO₂-рутил и TiO₂-анатаз. Уширение спектральных полос оксидов титана связано с малыми размерами кристаллитов фаз синтезированных оксидов. С повышением температуры синтеза на спектрах КР образцов Δν_{1/2} увеличивается, в то время как положение полос демонстрируют разнонаправленную зависимость.

Спектры КР образцов титанатов РЗЭ, сформированных при температурах ≤700°C, показывают, что в межсферических полостях образуется многофазное рентгеноаморфное вещество. Спектры КР образцов нанокмозитов, содержащих кристаллиты тита-

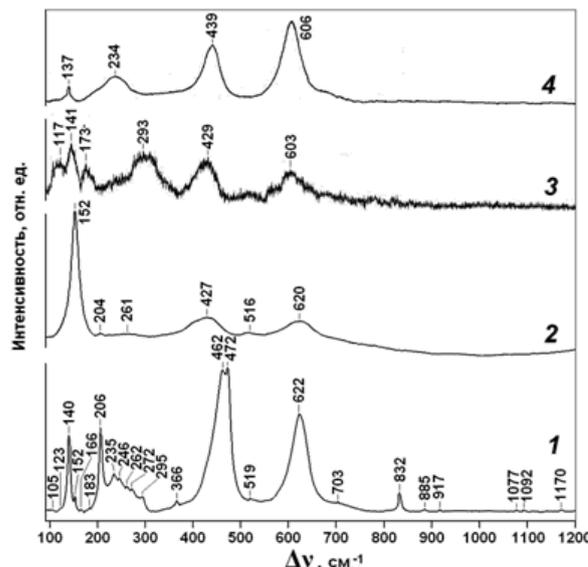


Рис. 6. Спектры КР образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами TiO₂-рутил (1), TiO (2), Dy₂Ti₂O₇ (3) и Yb₂Ti₂O₇ (4).

натов РЗЭ (Dy₂Ti₂O₇ и Yb₂Ti₂O₇), синтезированные при температурах >800°C, представлены на рис. 6, кривые 3 и 4. На спектрах КР присутствуют полосы, характерные для заполняющих межсферические полости кристаллических фаз титанатов РЗЭ, а также рентгеноаморфных оксидов РЗЭ и кристаллических фаз оксида титана [11, 12].

Диэлектрические характеристики. Измерения действительной (ε') и мнимой (ε'') компонент диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10⁶–1.8·10⁹ Гц выполняли с использованием диэлектрического спектрометра с коаксиальной измерительной ячейкой Novocontrol BDS 2100 и импедансным анализатором Agilent 4291B. Измерительное оборудование фирмы Agilent содержало компонент для измерения диэлектрической и магнитной проницаемости, включая потери, в диапазоне 10 МГц – 110 ГГц. В микроволновой области (2·10⁸–2·10¹⁰ Гц) измерения проводили методом коаксиального зонда с открытым концом (Agilent 8507E), для чего использовали сетевой анализатор Agilent E8364B. В области ТГц – методом трансмиссионной ТГц спектроскопии с фемтосекундной Ti-сапфировой лазерной системой. Коаксиальные измерения (1·10⁶–1.8·10⁹ Гц) выполняли на образцах в форме цилиндров (диаметр 3 мм, высота 4–5 мм), все остальные измерения проводили на образцах в форме пластин размерами 10×10 мм и толщиной 1–3 мм. Оценку параметров действительной (ε') и мнимой (ε'') компонент диэлектрической проницаемости проводили с использованием подпрограммы superlattice0000_04_my.m.

Исследованы частотные зависимости ε' и ε'' компонент диэлектрической проницаемости (в диапазоне частот 10⁶–10¹² Гц) опаловых матриц с синтезиро-

ванными в межферических полостях кристаллитами титанатов РЗЭ ($\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и Er_2TiO_5). Результаты измерений обобщены на рис. 7. Измерения осуществляли на образцах без нанесения электродов. Диэлектрическая дисперсия частот в микроволновом диапазоне выражена слабо. Выявлено, что у опаловых матриц, межферические полости которых заполнены титанатами РЗЭ, диэлектрическая проницаемость ϵ' выше, чем ϵ' опаловых матриц без заполнения. Показано, что для исследованных нанокмозитов диэлектри-

ческие потери возрастают как в сторону низких частот ($f < 10$ МГц), так и в сторону высоких (ближе к ТГц) частот: возрастание низкочастотных потерь ϵ'' обусловлено вкладом проводимости на постоянном токе, а высокочастотных – связано с дисперсией ϵ' .

Исследованы частотные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент диэлектрической проницаемости, а также проводимости (σ) опаловых матриц, межферические полости которых заполнены кристаллитами TiO_2 -рутил и TiO , синте-

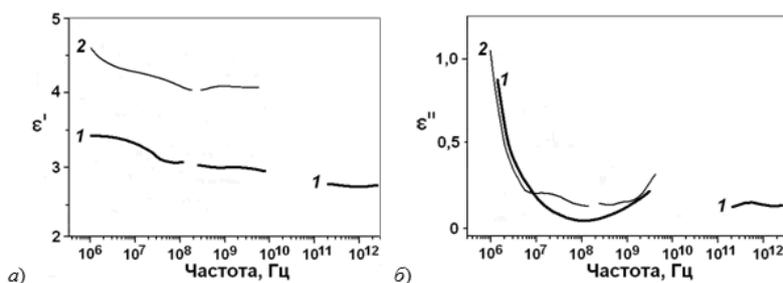


Рис. 7. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^6 – 10^{12} Гц для образцов опаловых матриц, межферические полости которых заполнены кристаллитами $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1) и Er_2TiO_5 (2).

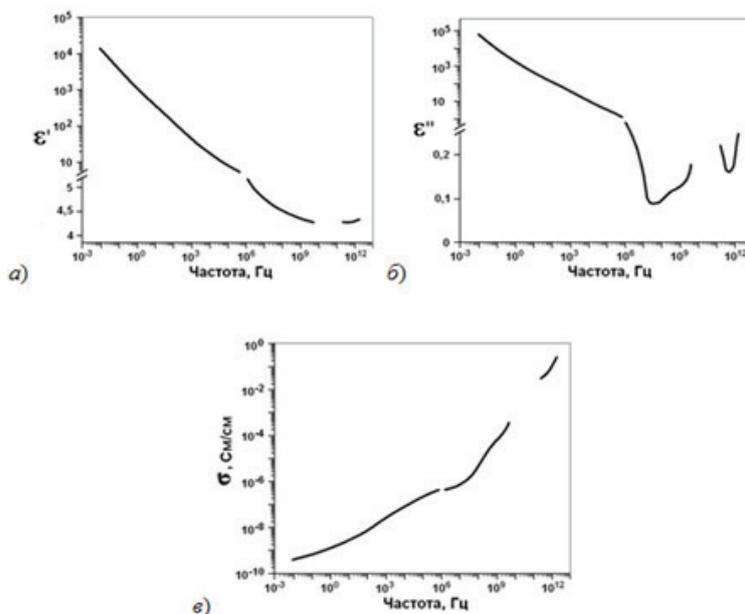


Рис. 8. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости, а также микроволновой проводимости (в) образцов опаловых матриц, межферические полости которых заполнены кристаллитами TiO_2 -рутил.

На рис. 8 представлены результаты измерений образца, содержащего по данным рентгенофазового анализа и спектроскопии КР кристаллиты фазы TiO_2 -рутил и рентгеноаморфные фазы оксидов титана. Вид кривых частотной зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости нанокмозитов, содержащих TiO , близок представленным на рис. 8 результатам по нанокмозитам, содержащим фазу TiO_2 -рутил. Введение кристаллитов оксидов титана приводит к повышению ϵ' опаловых матриц на

40–200%, но не влияет на диэлектрические потери, остающиеся низкими ($\epsilon'' < 0,1$) во всем использованном диапазоне частот. Имеет место небольшое повышение диэлектрических потерь в области низких частот ($\sim 10^6$ Гц) и их рост в диапазоне высоких (10^{10} – 10^{12} Гц) частот. Рост потерь в ТГц-области, очевидно, обусловлен низкочастотным крылом фононного спектра вводимых соединений.

Образцы опаловых матриц, межферические полости которых заполнены кристаллитами оксидов

титана, имеют незначительный ток проводимости на постоянном токе. На это указывает низкочастотное плато зависимости $\sigma(f)$, скорее всего, связанное с поверхностными токами утечки, а также с присутствием рентгеноаморфных фаз. Диэлектрическая проницаемость ϵ' исследованных опаловых матриц, полости которых заполнены кристаллитами TiO_2 и TiO , выше, чем значения ϵ' для незаполненной опаловой матрицы. Во всем приведенном диапазоне частот проявляется диэлектрическая дисперсия, характерная для композитных материалов, при этом значения ϵ' незначительно понижаются с частотой. Одновременно, диэлектрические потери возрастают как в сторону низких частот ($f < 10$ МГц), так и в сторону ТГц-частот.

Изучение эффектов воздействия электрического поля на вышеуказанные зависимости в области частот $1-10^6$ Гц проводили для образцов нанокomпозитов, содержащих TiO (рис. 9). Измеренные зависимости от электрического поля смещения (при температуре 300 К) для такого образца показали низкую проводимость на постоянном токе и слабую зависимость от полей смещения на низких частотах. Изученные материалы являются так называемыми

«плохими» диэлектриками с высокими потерями и развитой релаксационной поляризацией, а их характеристики (потери и проводимость на высоких частотах) мало отличаются от параметров незаполненной опаловой матрицы. На частоте 1 кГц нелинейность практически не заметна, а на частоте 1 Гц имеет место небольшое снижение ϵ' , ϵ'' и σ с увеличением напряженности поля (рис. 9).

Слабая нелинейность свидетельствует, по нашему мнению, о том, что большие низкочастотные снижения величин ϵ' , ϵ'' и σ не связаны с приэлектродными процессами, а вызваны релаксационной поляризацией (или наличием прыжковой проводимости) нанокomпозита. При этом основной вклад вносят оксиды титана, синтезированные в межсферических полостях опаловых матриц. Приложенное поле преимущественно воздействует на опаловую матрицу (SiO_2), которая электрически не активна и не обладает сколько-нибудь значимыми проводимостью или диэлектрической нелинейностью. Образование кристаллических фаз SiO_2 происходит с поверхности наносфер, а строение и концентрация кристаллических фаз SiO_2 , в свою очередь, зависят от условий термообработки.

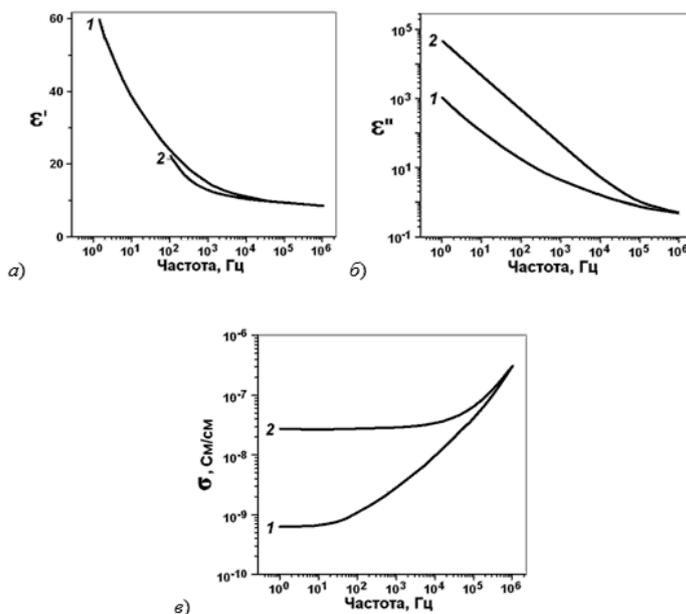


Рис. 9. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости, а также микроволновой проводимости (в) образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами TiO : 1) без приложенного поля; 2) при напряжении приложенного поля 100 В.

Все материалы ведут себя как композиты керамического типа с концентрацией проводящего наполнителя несколько выше порога перколяции. О слабой перколяции свидетельствует и низкий уровень низкочастотной проводимости и, как следствие, проводимости на постоянном токе. Измеренные спектры частотной зависимости проводимости и параметров диэлектрической проницаемости показывают, что

исследованные образцы относятся к материалам, прошедшим порог перколяции для вводимых компонентов.

Заклучение

Получены образцы опаловых матриц (3D-решетчатых упаковок наносфер SiO_2 диаметром ~ 260 нм) объемом $2-3 \text{ см}^3$, с размерами монодоменных

областей до 0.1 мм^3 . На основе опаловых матриц с заполненными межсферическими полостями изготовлены упорядоченные 3D-нанорешетки кристаллитов оксидов титана (TiO_2 и TiO) и титанатов РЗЭ ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Изучены особенности кристаллизации и фазовых превращений в межсферических полостях опаловых матриц указанных веществ. Формирование в межсферических полостях опаловых матриц низшего оксида титана (TiO) достигали контролируемой высокотемпературной термообработкой в водородной среде. Синтезированные в межсферических полостях кристаллиты титанатов РЗЭ имели размер в области 16–36 нм, а оксидов титана – 490–59.8 нм для TiO_2 и 15.8–18.0 нм для TiO .

Измерены частотные зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, а также проводимости в диапазоне 10^{-2} – 10^{12} Гц. Повышенные значения диэлектрической проницаемости опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами титанатов РЗЭ ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), при сохранении низких потерь в микроволновом диапазоне объясняют интерес к исследованным композитам как этап поиска и последующего создания новых метаматериалов. Понимание особенностей фазовых превращений и кристаллизации в межсферических полостях опаловых матриц позволяет создавать метаматериалы с управляемыми значениями функциональных свойств и эксплуатационных характеристик.

Установлена взаимосвязь между микроволновыми характеристиками и фазовым составом оксидов титана и титанатов РЗЭ, а также получены данные, необходимые для применения подобных некристаллических неоднородных материалов с пространственной модуляцией (дисперсией) электрических и диэлектрических параметров в нанодиапазоне. Предполагается, что подход, связанный с применением подобных нанокомпозитов, будет наиболее эф-

фективен при разработке различных твердотельных СВЧ-устройств: фильтров, линий задержки и других управляющих элементов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-07-00529 А).

Список литературы:

1. Sarychev A.K., Shalaev V.M. *Electrodynamics of metamaterials*. World Scientific and Imperial College Press, 2007. 200 p.
2. Kong J.A. // *Progress In Electromagnetics Research, PIER*. 2002. V. 35. P. 1–52.
3. Чернега Н.В., Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Кудрявцева А.Д., Клещева С.М. // *Нано- и микросистемная техника*. 2011. № 4. С. 21–31.
4. Tcherniega N. V., Samoilovich M. I., Kudryavtseva A. D., Belyanin A. F., Pashchenko P. V., Dzbanovski N. N. // *Optics letters*. 2010. V. 35. № 3. P. 300–302
5. Самойлович М.И., Клещева С.М., Белянин А.Ф., Житковский В.Д., Цветков М.Ю. // *Нано- и микросистемная техника*. 2004. № 6. С. 3–7.
6. Hardcastle F.D. // *J. of the Arkansas Academy of Science*. 2011. V. 65. P. 43–48.
7. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Amira T., Tokura Y. // *Nature*. 2003. V. 426. P. 55–58.
8. Hill N.A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? // *J. of Phys. Chem/ B*. 2000. V. 104 (29). P. 6694–6709.
9. Bramwell S.T., Field M.N., Harris M.J., Ivan M.J. // *J. of Physics Condensed Matter*. 1999. V. 12(4) P. 483. DOI: 10.1088/0953-8984/12/4/308.
10. Белов Н.В. *Структура ионных кристаллов и металлических фаз*. М: Изд. АН СССР. 1947. 237 с.
11. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Ринкевич А.Б., Багдасарян С.А., Бовтун В. // *Наукоемкие технологии*. 2015. Т. 16. № 10. С. 65–71.
12. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Багдасарян А.С., Ринкевич А.Б., Багдасарян С.А., Бовтун В. // *Наноинженерия*. 2015. № 11. С. 12–21.

ГИПЕРБОЛИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Э.М. Карташов[@], профессор, И.В. Антонова, старший преподаватель

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра высшей и прикладной математики,
Москва, 119571 Россия*

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

Рассмотрены вопросы корректной постановки краевых задач для уравнений гиперболического типа. Разработан аналитический метод решения гиперболических моделей переноса для конечных областей канонического типа с обобщением на случай наличия в исходной постановке задачи временных и пространственных неоднородностей. Рассмотрена серия иллюстративных примеров.

Ключевые слова: модели переноса, гиперболическое уравнение, краевые задачи, аналитические решения.

HYPERBOLIC MODEL OF NON-STATIONARY THERMAL CONDUCTIVITY

E.M. Kartashov[@], I.V. Antonova

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: kartashov@mitht.ru

The article presents fundamentally new results on the analytical theory of thermal conductivity for hyperbolic transport models. The questions of the correct formulation of boundary value problems are considered. A technique for finding exact analytical solutions of a rather complex class of boundary value problems based on the method of Green's functions and operational calculus is developed.

Keywords: transport model, a hyperbolic equation boundary, value problems, analytical solutions.

Введение

Исторически сложилось так, что наиболее распространенной на практике моделью теплопроводности в недеформированных телах явилось линейное градиентное соотношение Фурье $\bar{q}(M, t) = -\lambda \text{grad} T(M, t)$. Вместе с уравнением энергии для изотропных твердых тел $c\rho \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = -\text{div} \bar{q}(M, t) + F(M, t)$ закон Фурье приводит к уравнению параболического типа для нестационарного теплопереноса вида

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = a \Delta T(M, t) + \frac{1}{c\rho} F(M, t), \quad M \in D, t > 0, \quad (1)$$

и соответствующим для (1) краевым задачам с начальным и граничным условиями:

$$T(M, t) \Big|_{t=0} = \Phi_0(M), \quad M \in \bar{D}, \quad (2)$$

$$\beta_1 \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} + \beta_2 T(M, t) = \beta_3 \varphi(M, t), \quad M \in S, t > 0. \quad (3)$$

Здесь D – конечная или частично ограниченная выпуклая область изменения $M(x, y, z)$, S – кусочно-гладкая поверхность, ограничивающая область D , \bar{n} – внешняя нормаль к S (вектор, непрерывный в точках S), $\Omega = (M \in D, t > 0)$ – цилиндрическая область в фазовом пространстве (x, y, z, t) с основанием D при $t = 0$. Входящие в (1)–(3) параметры – теплофизические характеристики среды, постоянные величины в интервале температур, не выходящих за точки перехода [1, 2]. Краевые функции в (1)–(3) принадлежат классу функций $F(M, t) \in C^0(\bar{\Omega})$, $\Phi_0(M) \in C^1(\bar{\Omega})$, $\varphi(M, t) \in C^0(S \times t \geq 0)$, искомое решение $T(M, t) \in C^2(\Omega) \cap C^0(\bar{\Omega})$; $\text{grad}_M T(M, t) \in C^0(\bar{\Omega})$, $\beta_1^2 + \beta_2^2 > 0$.

Авторами [1] развита серия аналитических методов нахождения точных решений краевых задач

(1)–(3), в частности, в виде следующего интегрального представления при временных и пространственных неоднородностях в исходной постановке задачи:

$$T(M,t) = \iiint_D \Phi_0(P)G(M,t,P,\tau)|_{\tau=0} dV_P + a \int_0^t \iiint_S \left[G(M,t,P,\tau) \frac{\partial T(P,\tau)}{\partial n_P} - T(P,\tau) \frac{\partial G(M,t,P,\tau)}{\partial n_P} \right] d\tau d\sigma_P + \int_0^t \iiint_D \frac{1}{c\rho} F(P,\tau)G(M,t,P,\tau) d\tau dV_P \tag{4}$$

Здесь $G(M,t,P,\tau)$ – функция Грина для данной области как решение более простой задачи для однородного уравнения (1) с однородными граничными условиями того же типа, что и (3):

$$\frac{\partial G}{\partial t} = a\Delta_M G(M,t,P,\tau), \quad M \in D, t > \tau, \tag{5}$$

$$G(M,t,P,\tau)|_{t=\tau} = \delta(M,P), \quad (M,P) \in D, \tag{6}$$

$$\beta_1 \frac{\partial G(M,t,P,\tau)}{\partial n} + \beta_2 G(M,t,P,\tau) = 0, \quad M \in S, t > \tau. \tag{7}$$

Для ограниченных областей канонического типа функция Грина G имеет вид:

$$G(M,t,P,\tau) = G(M,t-\tau,P) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Psi_n(M)\Psi_n(P)}{\|\Psi_n\|^2} \exp\left[-(\sqrt{a}\gamma_n)^2(t-\tau)\right], \tag{8}$$

где $\Psi_n(M)$ и γ_n^2 – собственные функции и собственные значения соответствующей для (1)–(3) однородной задачи

$$\begin{cases} \Delta\Psi(M) + \gamma^2\Psi(M) = 0, & M \in D, \\ \beta_1 \frac{\partial\Psi(M)}{\partial n} + \beta_2\Psi(M) = 0, & M \in S, \end{cases} \tag{9}$$

$\|\Psi_n\|^2 = \iiint_D \Psi_n^2(M) dV_M$ – квадрат нормы собственных функций.

Здесь $\delta(z)$ – дельта-функция Дирака. На основе решения спектральных задач (9) в [1–3] разработаны Таблицы Карташова (термин, устоявшийся в научной и учебной литературе), позволяющие по достаточно простой схеме выписать точное аналитическое решение тепловой задачи (1)–(3) в декартовой, цилиндрической и сферической системах координат в виде рядов Фурье – Ханкеля с улучшенной сходимостью вплоть до границы области, что весьма удобно для инженерных расчетов при определении теплофизических характеристик материалов, определении времени прогрева образцов, установлении времени перехода к стационарной фазе при нагревании или охлаждении и т.д.

Несмотря на некоторые парадоксы при использовании модельных представлений (1)–(4) (отсутствие инерционности процесса теплопроводности в законе Фурье и, как следствие, вытекающий из (4) вывод о бесконечной скорости распространения теплоты; сингулярный характер теплового потока и скорости движения изотерм в области $x > 0, t > 0$ при $x \rightarrow 0, t \rightarrow 0$), последнее не ограничивает область применения краевых задач (1)–(3) как предмет практически необозримого числа исследований, охваты-

вающих все новые содержательные математические объекты и все большее число самых разнообразных аналитических методов, дающих точные аналитические решения задач (1)–(3) [1–3].

Начиная с 30-х годов XX в. развиваются исследования, связанные с изучением распространения теплоты в жидкостях, газах и твердых телах с конечной скоростью ([4] и ссылки в [4]). В 1940 г. Л. Тисса и в 1941 г. независимо от него Л. Ландау указали на возможность существования конечной скорости распространения теплоты v_T в жидком гелии II (что получило название второго звука – ВЗ). Эти исследования продолжили В. Пешков (1946 г.), показавший, что ВЗ может существовать в чистых твердых телах (было обнаружено, что в кристаллах при $T = 3,4^{\circ}K$ $v_T \approx 720$ м/с), Г. Уард и Г. Уилкс (1952 г.), которые предложили формулу для оценки v_T в твердых телах через измеримые макроскопические параметры ($v_T \approx \frac{v_p}{\sqrt{3}}$ в кристаллах, в металлах, v_p –

скорость звука); Р. Дингл (1952 г.) изучал распространение теплоты в диэлектриках, сверхпроводниках и ферромагнетиках, Ф. Лондон (1954 г.) – в металлах и стеклах, С. Акерман, В. Бергман, Н. Фейербенк, Р. Гюйе (1966 г.) – в кристаллическом гелии; М. Честер (1963 г.) рассмотрел второй звук в твердых телах с макроскопической точки зрения и указал на необходимость наличия в уравнении переноса теплоты слагаемого, содержащего скорость v_T , на основе результатов Максвелла – первого, кто ввел инерционность в уравнения переноса – и Каттанео, предложившего версию закона Фурье с релаксационным членом теплового потока. В 1965 г. С. Калиски [5] установил обобщенный закон теплопроводности, введя в принцип Онзагера характеристику скорости изменения теплового потока – тепловую инерцию.

Практически одновременно (1965 г.) и независимо для изотропных тел обобщенный закон тепло- и массопереноса установил А.В. Лыков [3] как гипотезу о конечных скоростях распространения теплоты и массы для тепло- и влагопереноса в капиллярно-пористых телах.

Обобщенную систему уравнений Онзангера запишем в виде

$$\bar{J}(M, t) = L_r \frac{\partial \bar{J}(M, t)}{\partial t} + \sum_{k=1}^N \left[L_k \bar{X}_k(M, t) + L'_k \frac{\partial \bar{X}_k(M, t)}{\partial t} \right],$$

где $\bar{J}(M, t)$ – поток субстанции (теплоты, массы и т.д.) в области D при $t > 0$; $\bar{X}_k(M, t)$ – термодинамические движущие силы (градиенты температуры, концентрации и т.д.); L_r, L_k, L'_k – кинетические коэффициенты (постоянные феноменологические коэффициенты переноса). Если пренебречь производной по времени от движущей силы \bar{X}_k , а также считать, что $\bar{J}(M, t) = \bar{q}(M, t)$ – вектору плотности теплового потока, и при этом $L_r = -\tau_r, \bar{X}_k = grad T(M, t), L_k = -\lambda$ (теплопроводность среды) ($N=1$), то приходим к следующему обобщенному закону теплопроводности твердых тел

$$\bar{q}(M, t) = -\lambda grad T(M, t) - \tau_r \frac{\partial \bar{q}(M, t)}{\partial t}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = a \Delta T(M, t) - \tau_r \frac{\partial^2 T(M, t)}{\partial t^2} + \frac{\tau_r}{c\rho} \left[\frac{\partial F(M, t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau_r} F(M, t) \right], \quad M \in D, t > 0. \quad (11)$$

и соответствующим краевым задачам теплопроводности для уравнения (11) обобщенного вида.

Уравнение (11) было также получено А.С. Предводителевым, но исходя из иных представлений, а именно – из анализа скоростей перемещения изотермических поверхностей с использованием представления Римана, т.е. при полном отказе от релаксационной формулы (10).

Систематические публикации по гиперболическим моделям переноса можно отнести к концу 60-х годов прошлого столетия. Авторы [6] выполнили одну из первых работ, используя модельные представления для уравнения (11) для описания тепловой реакции $T(z, t)$ упругого полупространства $z > 0, t > 0$ при температурном нагреве его границы (граничные условия 1 рода). Проанализировав аналитическое решение аналогичной задачи при граничной температуре

$$T(0, t) = T_0 + \left[\frac{T_c - T_0}{t_0} \right] [t - \eta(t - t_0)(t - t_0)], \quad (\eta(z) -$$

функция Хевисайда), А.В. Лыков дал обоснование физического смысла конечной скорости распространения теплоты, представляющей собой производную во времени от глубины проникновения теплоты. Обобщенные задачи переноса значительно отличаются от классических (1)–(3), являясь более слож-

ными при нахождении аналитических решений этих задач. Отсюда весьма незначительные успехи в нахождении точных аналитических решений краевых задач для уравнения (11) и в основном для полуограниченной области $z > 0, t > 0$ (в основной постановке) при постоянных граничных функциях и нулевых граничных условиях [7, 8]. Для областей канонического типа (бесконечная пластина, цилиндр сплошной или полый, шар сплошной или полый и т.д.) точные решения гиперболических моделей переноса до сих пор неизвестны и данная проблема по существу остается открытой, включая вопросы корректной постановки краевых задач для уравнений гиперболического типа. Всем этим вопросам и посвящена настоящая публикация.

где τ_r – время релаксации теплового потока, связанное со скоростью распространения теплоты соотношением $v_T = \sqrt{a/\tau_r}$. Для металлов $\tau_r \approx (10^{-14} - 10^{-11})$ с; для аморфных тел типа неорганического стекла и полимеров, имеющих сложную структуру, $\tau_r \approx (10^{-11} - 10^{-5})$ с (для неорганического стекла $\tau_r \approx 10^{-7}$ с, для органического стекла $\tau_r \approx 10^{-11}$ с); для азота $\tau_r \approx 10^{-9}$ с; опытное измерение τ_r во многих случаях не представляется возможным. Скорость распространения теплоты для стали $v_T = 1800$ м/с (скорость распространения звука $v_p = 6100$ м/с); для алюминия $v_T = 2930$ м/с ($v_p = 6260$ м/с); для неорганического стекла $v_T = 2 \cdot 10^6$ м/с ($v_p = 4.5 \cdot 10^3$ м/с); для азота $v_T = 150$ м/с и для газов в условиях разряженного сверхзвукового потока влияние конечной скорости распространения теплоты на теплообмен становится заметным. Подобное влияние может проявляться также при очень низких температурах (например, в жидком гелии $v_T = 19$ м/с при $T = 1.4^0 K$) и даже при обычных температурах в твердых телах, когда в нестационарном процессе рассматривается малый период времени [6]. Уравнение энергии для изотропных твердых тел и соотношение (10) приводит к уравнению теплопроводности гиперболического типа:

1. **Краевые условия для гиперболического уравнения теплопроводности.** Для уравнения (11) начальные условия могут быть записаны в виде функций общего вида

$$T(M, t)|_{t=0} = \Phi_0(M), \quad M \in \bar{D} \quad (12)$$

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial t}|_{t=0} = \Phi_1(M), \quad M \in \bar{D} \quad (13)$$

В зависимости от вида граничных условий для уравнения (11) могут быть рассмотрены:

1-я краевая задача (граничные условия 1 рода)

$$T(M, t) = \varphi_C(M, t), M \in S, t > 0; \quad (14)$$

2-я краевая задача (обобщенное граничное условие 2 рода)

$$-\lambda \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = \left(1 + \tau_r \frac{\partial}{\partial t}\right) \varphi_C(M, t), M \in S, t > 0 \quad (15)$$

3-я краевая задача (обобщенное граничное условие 3 рода)

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial n} = -h \left(1 + \tau_r \frac{\partial}{\partial t}\right) [T(M, t) - \varphi_C(M, t)], M \in S, t > 0. \quad (16)$$

Функции, входящие в (12)–(16), принадлежат

$$\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} \exp\left[-\frac{t-\tau}{\tau_r}\right] d\tau = -h [T(M, t) - \varphi_C(M, t)], M \in S, t \geq 0 \quad (18)$$

если выполняется условие $\varphi_C(M, 0) = \Phi_0(M), M \in \bar{D}$.

2. Аналитические решения. Граничные условия 2 и 3 родов в виде (основных) (15)–(16) показывает, что для второй и третьей краевых задач соответствующие спектральные задачи решены быть не могут, а значит не могут быть применены разработанные на основе решения этих задач Таблицы Карташова интегральных преобразований Фурье – Ханкеля (в декартовой, цилиндрической и сферической системах координат) при нахождении аналитических решений. Поэтому до сих пор не найдены точные аналитические решения второй, третьей и смешанных краевых задач для областей канонического типа.

Рассмотрим одну из таких задач прикладной термомеханики, представляющей интерес для теории теплового удара [2]. Имеется плоскопараллельный упругий однородный изотропный слой конечной толщины l при свободных от напряжения границах, занимающий в декартовых координатах область $0 \leq x \leq l, -\infty < y, z < +\infty$. Через поверхность слоя $x = l$ осуществляется теплообмен с внешней средой, температура которой изменяется в начальный момент времени от T_0 до T_c ($T_c > T_0$), оставаясь в дальнейшем постоянной, а поверхность $x = 0$ поддерживается при температуре T_0 . При $t \leq 0$ температура слоя равна T_0 , и скорость нагрева предполагается равной нулю. Математическую модель задачи для уравнения (11) относительно температурной функции $T(x, t)$ (при отсутствии внутренних источников) запишем в безразмерных переменных, полагая:

$$z = x/l; F_0 = at/l^2; Bi = hl; c^* = a\tau_r/l^2; W(z, F_0) = \frac{T(x, t) - T_0}{T_c - T_0}$$

классу функций $\Theta(M, t) \in C^2(\Omega); \Phi_0(M) \in C^1(\bar{D}); \Phi_1(M) \in C^0(\bar{D}); \varphi_C(M, t) \in C^1(\Omega)$; искомое решение $T(M, t) \in C^2(\Omega) \cap C^1(\bar{\Omega})$.

Обобщенные граничные условия (15)–(16) записаны в дифференциальной форме, допускающей иную – интегральную форму записи. Последнее возможно лишь при выполнении определенных условий, накладываемых на краевые функции в (12)–(16). Так, для случая (15) можно записать эквивалентное граничное условие 2 рода

$$-\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} \exp\left[-\frac{t-\tau}{\tau_r}\right] d\tau = \frac{1}{\lambda} \varphi_C(M, t), M \in S, t \geq 0, \quad (17)$$

при выполнении равенства $\varphi_C(M, 0) = 0, M \in S$. Для условия (16) имеем эквивалентную интегральную форму записи:

Имеем следующую гиперболическую модель нестационарной теплопроводности:

$$\frac{\partial W}{\partial F_0} = \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} - c^* \frac{\partial^2 W}{\partial F_0^2}, \quad 0 < z < 1, F_0 > 0, \quad (19)$$

$$W \Big|_{F_0=0} = \frac{\partial W}{\partial F_0} \Big|_{F_0=0} = 0, \quad 0 \leq z \leq 1, \quad (20)$$

$$W \Big|_{z=0} = 0, \quad F_0 > 0, \quad (21)$$

$$\frac{\partial W}{\partial z} \Big|_{z=1} = -Bi(1 + c^* \frac{\partial}{\partial F_0})(W \Big|_{z=1} - 1), \quad F_0 > 0. \quad (22)$$

В пространстве изображений по Лапласу $\bar{W}(z, p) = \int_0^\infty W(z, F_0) \exp(-pF_0) dF_0$ решение задачи (19)–(22) имеет вид:

$$\bar{W}(z, p) = \frac{Bish\sqrt{\gamma}z}{\sqrt{\gamma}(pch\sqrt{\gamma} + Bi\sqrt{\gamma}sh\sqrt{\gamma})}, \quad (23)$$

где $\sqrt{\gamma} = \sqrt{c^*p^2 + p}$. Выражения типа (23) являются типичными изображениями для гиперболических моделей переноса после применения к (19)–(22) преобразования Лапласа. Переход к оригиналу в (23) связан с длительными преобразованиями, поэтому остановимся лишь на главных моментах перехода. Используя соотношение [1]

$$\gamma_1 sh\sqrt{\gamma} + \gamma_2 ch\sqrt{\gamma} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \exp(\sqrt{\gamma}) \left[1 - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \exp(-2\sqrt{\gamma}) \right]$$

преобразуем выражение (23) к виду

$$\bar{W}(z, p) = Bi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(Bi\sqrt{\gamma} - p)^n}{(Bi\sqrt{\gamma} + p)^{n+1}} \sum_{k=1}^2 (-1)^{k-1} \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \exp[-\alpha_{k,n}(z)\sqrt{\gamma}] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{p} \frac{(\sqrt{c^* + \frac{1}{p}} - 1/Bi)^n}{\sqrt{c^* + \frac{1}{p} + 1/Bi}^{n+1}} \times$$

$$\times \sum_{k=1}^2 (-1)^{k-1} \frac{1}{\sqrt{c^* \sqrt{p(p+1/c^*)}}} \exp[-\alpha_{k,n}(z)\sqrt{c^* \sqrt{p(p+1/c^*)}}],$$

где $\alpha_{1n}(z) = (2n+1) - z; \alpha_{2n} = (2n+1) + z$.

Оригинал выражения
$$\bar{W}_1(p) = \frac{1}{p} \frac{(\sqrt{c^* + \frac{1}{p}} - 1/Bi)^n}{(\sqrt{c^* + \frac{1}{p} + 1/Bi}^{n+1})}$$

находится с использованием следующих соотношений операционного исчисления:

$$\bar{W}_1(p) = \frac{1}{p} \bar{F}\left(\frac{1}{p}\right) \leftarrow \int_0^{\infty} J_0(2\sqrt{F_0\tau}) F(\tau) d\tau,$$

$$\bar{F}(p) = \frac{(\sqrt{c^* + p} - 1/Bi)^n}{(\sqrt{c^* + p + 1/Bi})^{n+1}} \leftarrow \exp(-c^* F_0) F_1(F_0) = F(F_0);$$

$$\bar{F}_1(p) = \frac{(\sqrt{p} - 1/Bi)^n}{(\sqrt{p + 1/Bi})^{n+1}} = \bar{F}_2(\sqrt{p}) \leftarrow \int_0^{\infty} \frac{y}{2\sqrt{\pi} F_0^{3/2}} \exp(-\frac{y^2}{4F_0}) F_2(y) dy;$$

$$\bar{F}_2(p) = \frac{(p - 1/Bi)^n}{(p + 1/Bi)^{n+1}} \leftarrow \exp(-\frac{F_0}{Bi}) L_n\left(\frac{2F_0}{Bi}\right) = F_2(F_0)$$

$$F_1(F_0) = \int_0^{\infty} \frac{y}{2\sqrt{\pi} F_0^{3/2}} \exp(-\frac{y^2}{4F_0} - \frac{y}{Bi}) L_n\left(\frac{2y}{Bi}\right) dy$$

$$F(F_0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi} F_0^{3/2}} \exp(-c^* F_0) \int_0^{\infty} y \exp(-\frac{y^2}{4F_0} - \frac{y}{Bi}) L_n\left(\frac{2y}{Bi}\right) dy.$$

Таким образом:

$$W_1(F_0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{1}{\tau^{3/2}} J_0(2\sqrt{F_0\tau}) \exp(-c^* \tau) d\tau \int_0^{\infty} y \exp(-\frac{y^2}{4\tau} - \frac{y}{Bi}) L_n\left(\frac{2y}{Bi}\right) dy. \tag{25}$$

Здесь: $J_0(z)$ – функция Бесселя первого рода, нулевого порядка; $L_n(z)$ – полиномы Лагерра.
Оригинал выражения

$$\bar{W}_{k,n}(z, p) = \frac{1}{\sqrt{c^* \sqrt{p(p+1/c^*)}}} \exp[-\alpha_{k,n}(z)\sqrt{c^* \sqrt{p(p+1/c^*)}}]$$

записывается следующим образом:

$$W_{k,n}(z, F_0) = \frac{1}{\sqrt{c^*}} \exp(-\frac{F_0}{2c^*}) I_0\left(\frac{1}{2c^*} \sqrt{F_0^2 - c^* \alpha_{k,n}^2(z)}\right) \eta[F_0 - \sqrt{c^*} \alpha_{k,n}(z)]. \tag{26}$$

Здесь: $I_0(z)$ – модифицированная функция Бесселя. Теперь, имея (25) и (26), по теореме о свертке находим точное решение задачи (19)–(22) в виде:

$$W(z, F_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=1}^2 (-1)^{k-1} \int_0^{F_0} W_1(\tau) W_{k,n}(z, F_0 - \tau) d\tau. \tag{27}$$

Однако решение (27) может иметь и другую функциональную конструкцию, и здесь отчетливо проявляются особенности гиперболических моделей переноса.

Остановимся кратко на этом вопросе.

Знаменатель функции (23), записанной в виде

$$\frac{\bar{W}(z, p)}{Bi} = \frac{\bar{f}_1(z, p)}{\bar{f}_2(p)} = \frac{shz\sqrt{\gamma} / \sqrt{\gamma}}{pch\sqrt{\gamma} + Bi\sqrt{\gamma}sh\sqrt{\gamma}}, \quad (28)$$

в плоскости p имеет бесчисленное множество нулей (полюсов), определяемых уравнением $p_n ch\sqrt{\gamma_n} + Bi\sqrt{\gamma_n} sh\sqrt{\gamma_n} = 0$, откуда $\sqrt{\gamma_n} = -i\mu_n^2, c * p_n^2 + p_n + \mu_n^2 = 0, p_n = Bi\mu_n tg\mu_n$, при этом

$$p_n = -(1/2c*) \pm i\omega_n, \omega_n = \frac{1}{\sqrt{c*}} \sqrt{\mu_n^2 - 1/(4c*)}, \quad \text{значение}$$

$$W(z, F_0) = \frac{Biz}{1+Bi} + 2Bi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\varphi_{1n} \cos \omega_n F_0 + \varphi_{2n} \sin \omega_n F_0) \cos \mu_n \sin \mu_n z}{\varphi_{1n}^2 + \varphi_{2n}^2} \exp\left(-\frac{F_0}{2c*}\right) \quad (30)$$

где $\varphi_{1n} = \mu_n \cos^2 \mu_n, \varphi_{2n} = (\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n) Bi c * \omega_n$.

Применяя изложенные подходы, можно получить точные аналитические решения тепловых задач для уравнения (11) в области $x \in [0, l], t \geq 0$ с граничными условиями любого рода. Однако, если уравнение (11) и краевые условия (12)–(18) содержат временные и пространственные неоднородности достаточно общего вида, технические трудности на пути решения могут стать непреодолимыми. Этим трудностям можно

$$G(M, t - \tau, P) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Psi_n(M)\Psi_n(P)}{\|\Psi_n\|^2 \sqrt{(\sqrt{a\tau_r}\gamma_n)^2 - \frac{1}{4}}} \sin \left[\sqrt{(\sqrt{a\tau_r}\gamma_n)^2 - \frac{1}{4}} \left(\frac{t - \tau}{\tau_r} \right) \right] \exp\left(-\frac{t - \tau}{2\tau_r}\right), \quad (31)$$

где $\Psi_n(M)$ и γ_n^2 – собственные функции и собственные значения спектральной задачи (9) соответственно граничным условиям первого или второго рода. Имея результат (31) и интегральное соотношение в [9], нетрудно записать аналитическое решение уравнения (11) с краевыми условиями достаточно общего вида. Заметим, что результаты (26), (30), (31) представлены в печати, по-видимому, впервые.

Приведенные соотношения наглядно демонстрируют трудности нахождения аналитических решений гиперболических моделей переноса, и в этом отношении предстоит большая работа по развитию соответствующего направления аналитической теории теплопроводности твердых тел.

Выводы

Изложены принципиально новые результаты аналитической теории теплопроводности твердых тел, относящиеся к гиперболическим моделям переноса. Показано, что метод функции Грина в соче-

$p = 0$ также является полюсом функции (28), а числа $\mu_n > 0$ представляют собой корни уравнения

$$Bi^2 c * \mu_n tg^2 \mu_n + Bi tg \mu_n + \mu_n = 0. \quad (29)$$

Пользуясь теоремой разложения Ващенко–Захарченко [1] в виде

$$\frac{W(z, F_0)}{Bi} = \frac{\bar{f}_1(z, 0)}{\bar{f}_2(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\bar{f}_1(z, p_n)}{\bar{f}_2(p_n)} \exp(p_n F_0)$$

после длительных преобразований находим оригинал изображения (28) – точное аналитическое решение задачи (19)–(22) в форме, отличной от (26):

избежать, если объединить метод функции Грина для гиперболических моделей переноса с операционным (что означает первоначальное нахождение соответствующей функции Грина – более простой задачи, а затем искомого решения через его интегральное представление-аналог (4)–(8), но для уравнения (11)). Этот метод разработан автором в [9]. Так, в случае первой краевой задачи в (14) или второй краевой задачи в (15) функция Грина $G(M, t, P, \tau) = G(M, t - \tau, P)$ имеет вид:

тании с операционным позволяют получить точные аналитические решения задач в интегральной форме, содержащей все неоднородности в исходной постановке задачи.

Список литературы:

1. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001.
2. Карташов Э.М. // Изв. РАН. Энергетика. 1993. № 2. С. 99–127.
3. Карташов Э.М. // Изв. РАН. Энергетика. 1993. № 3. С. 106–125.
4. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термодинамики. М.: URSS, 2013.
5. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967.
6. Бауместер К., Хагилл Т. // Теплопередача. 1969. № 4. С. 112–119.
7. Подстригач Я.С., Коляно Ю.М. Обобщенная

термомеханика. Киев: Наукова думка, 1976.

8. Шашков А.Г., Бубнов В.А., Яновский С.Ю.
Волновые явления теплопроводности: систем-

но-структурный подход. М.: Едиториал. УРСС, 2004.

9. Каргашов Э.М. // Изв. РАН. Энергетика.
2011. № 6. С. 185–195.

ДИНАМИКА СИСТЕМ, ДОПУСКАЮЩИХ СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

М.Д. Рагушина[@], студент, Е.С. Савин, заведующий лабораторией

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра высшей и прикладной математики,
Москва, 119571 Россия*

[@] Автор для переписки, e-mail: swetik1969@yandex.ru

В рамках предложенной нами ранее модели взаимодействия атомов, основанной на трехминимном потенциале специального вида, рассмотрена динамика активных атомов, определяющих структурные фазовые переходы в твердом теле. Получены периодические и солитоноподобные решения нелинейного дифференциального уравнения движения. Величина энергии связи активных атомов по отношению к высоте потенциального барьера в одночастичном потенциале с тройным минимумом определяет характер фазового перехода. В качестве объектов применения полученных результатов могут рассматриваться, в частности, кристаллы семейства $Me^I Me^II BX_4$, а также кристаллы и металлы, на поверхности которых абсорбируются атомы газов или металлов.

Ключевые слова: колебание, трехминимумный потенциал, структурный фазовый переход, динамика систем.

DYNAMICS OF SYSTEMS ALLOWING STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS

M.D. Ragushina[@], E.S. Savin

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: swetik1969@yandex.ru

The dynamics of active atoms that determine structure phase transitions in a solid body is considered in the context of the previously presented atom interaction model based on a special type of three-minimum potential. Periodical and soliton-like solutions of nonlinear differential equation of motion were obtained. The value of the bond energy of active atoms with respect to the potential barrier height in a single-particle potential with a triple minimum determines the character of a phase transition. Crystals of the $Me^I Me^II BX_4$ kind, as well as crystals and metals, on the surface of which atoms of gases and metals are absorbed, are considered as objects, in which the obtained results can be used.

Keywords: oscillation, three-minimum potential, structural phase transition, dynamics of systems.

Введение

Физика твердого тела изучает целый ряд соединений (сегнетоэлектрики, сверхпроводники, магнитные материалы и др.), наиболее интересные свойства которых связаны с происходящими в них структурными превращениями. Структурные фазовые переходы возникают, когда изменяется кристаллографическая структура вещества. Обычно при таких переходах симметрия кристаллов нарушается перегруппировкой только некоторых атомов, тогда как положения всех остальных остается неизменным

[1, 2]. Принято считать, что фазовые переходы можно разделить на два основных класса: типа порядок–беспорядок и типа смещения [3]. В первом случае фазовый переход состоит в статистическом упорядочении активных атомов относительно нескольких положений равновесия, определяемых в каждой элементарной ячейке остальными атомами. Во втором случае фазовый переход вызывается динамической неустойчивостью решетки относительно коллективного смещения активных атомов относительно симметричных положений в ячейке.

В большинстве случаев (см., например, [4, 5])

модель структурного перехода в простейшем случае описывается гамильтонианом в виде суммы одночастичных энергий, определяемых потенциалом с двойным минимумом, и гармонической связью между активными атомами в разных ячейках. Величина связи по отношению к высоте потенциального барьера в одночастичном потенциале и определяет характер фазового перехода. В случае перехода порядок–беспорядок коллективные колебания атомов не играют существенной роли, в случае перехода смещения решающей оказывается динамическая корреляция смещений атомов в разных ячейках. Возможность занять активными атомами двух эквивалентных положения равновесия не является единственной. Как показывает опыт, имеются вещества, в которых наблюдается последовательность нескольких фазовых переходов, и модель двухямного потенциала неприменима. Картина фазового перехода становится значительно сложнее, и для её описания необходимо привлекать многоямный одночастичный потенциал. Теория данных переходов развита значительно меньше, чем теория для случая двухямного потенциала. В настоящей работе рассматривается динамика систем, в которых упорядочение активных атомов может происходить по трем эквивалентным положениям.

Результаты и их обсуждение

При описании фазовых переходов обычно удается выделить группу атомов, характер движения которых существенно зависит от температуры, так что их можно считать ответственными и за возникновение фазового перехода. При этом в первом приближении действие остальных атомов можно заменить средним статическим полем. Рассмотрим простую квазиодномерную модель, в которой учитывается движение лишь активных атомов:

$$H = \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{1}{2} m \left(\frac{du_n}{dt} \right)^2 + V(u_n) + \frac{1}{2} k_0 (u_{n+1} - u_n)^2 \right\}. \quad (1)$$

Здесь u_n – смещение активного атома массы m из положения равновесия; $V(u_n)$ – одночастичный потенциал, создаваемый остальными атомами; параметр k_0 учитывает диполь-дипольное взаимодействие смещений u_n активных атомов. Потенциал $V(u_n)$ имеет два минимума или более, что и обеспечивает возможность упорядочения активных атомов по этим состояниям в ячейке.

Гамильтониану (1) соответствует система уравнений движения

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + k_0 (2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) + \frac{dV}{du_n} = 0. \quad (2)$$

С помощью гамильтониана (1) и уравнений движения (2) описывали структурные фазовые переходы в работах [4–6], полагая, что потенциал $V(u)$ имеет два минимума. В настоящей работе рассматриваются вопросы динамики решетки с потенциальной функцией [7, 8]

$$V(u) = \varepsilon u^2 (1 - u^2)^2, \quad (3)$$

обладающей тремя минимумами при $u = 0, \pm 1$, разделенными потенциальными барьерами высотой $4\varepsilon/27$ при $u = \pm 1/\sqrt{3}$. Далее положим энергетический параметр $\varepsilon = 1$.

Свойства системы, описываемой гамильтонианом (1) при значении (3), зависят существенно от относительной роли потенциального барьера $\Delta V = 4/27$ и энергии связи $\approx k_0 a^2$ (a – постоянная решетки активных атомов) между смещениями в соседних узлах решетки.

1. Если энергия связи между смещениями в соседних узлах решетки $k_0 a^2$ очень мала по сравнению с потенциальным барьером ΔV , то колебания активных атомов в разных узлах практически независимы. В этом случае уравнения движения (2) сводятся к следующей системе независимых уравнений:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \frac{dV}{du_n} = 0. \quad (4)$$

Интегрируя уравнение (4), получаем (опуская индекс узла n), что

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{du}{dt} \right)^2 + V(u) = E, \quad (5)$$

где E – полная энергия осциллятора.

Решение (5) с учетом (3) можно записать в следующем виде:

$$\frac{du}{dt} = \pm \sqrt{2[E - u^2(1 - u^2)^2]}. \quad (6)$$

Выражение (6) задает фазовые траектории на плоскости $(u, du/dt)$. Все фазовые траектории замкнутые, что отвечает осцилляторным движениям. Сепаратрисы имеют вид петель, начинающихся и заканчивающихся в одном и том же седле. Сепаратрисные кривые отделяют траектории, соответствующие колебаниям разного характера: малоамплитудные колебания относительно минимумов $u = 0, \pm 1$ отделены сепаратрисой от колебаний с большой амплитудой относительно начала координат.

Интегрируя выражение (6), получим, что

$$\int_{u_0}^u \frac{du}{\sqrt{2[E - u^2(1 - u^2)^2]}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{u_0}^u \frac{du}{\sqrt{P_6(u, E)}} = \pm t, \quad (7)$$

где $P_6(u, E) = E - u^2(1 - u^2)^2$. Пределы интегрирования u_0, u выбираются из условия $P_6(u, E) > 0$.

В результате замены переменных $u^2 = y$ можно понизить степень подкоренного выражения в левой части (7). Используя эту замену, преобразуем (7) к следующему виду:

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{\sqrt{P_4(y, E)}} = \pm 2\sqrt{2}t \quad (8)$$

где $P_4(y, E) = Ey - y^4 + 2y^3 - y^2$.

Периодические решения (8) существуют при положительных энергиях ($E \geq 0$). В случае $0 \leq E \leq 4/27$ уравнение $P_4(y, E) = 0$ имеет четыре действительных корня $c_1 > c_2 > c_3 > c_4 = 0$. Константы $c_i (i=1, 2, 3)$ удовлетворяют условиям: $c_1 + c_2 + c_3 = 2$, $c_1c_2 + c_1c_3 + c_2c_3 = 1$, $c_1c_2c_3 = E$. Полином $P_4(y, E)$ будет положительным при $c_4 \leq y < c_3$, и интеграл в левой части (8) выражается в эллиптических функциях Якоби [9]:

$$\int_0^y \frac{dy}{\sqrt{y(c_2 - y)(c_3 - y)(c_1 - y)}} = \frac{2}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}} F(\beta, r), \quad (9)$$

$$\text{где } \beta = \arcsin \sqrt{\frac{(c_1 - c_2)y}{(c_1 - y)c_3}}, \quad r = \sqrt{\frac{(c_1 - c_2)c_3}{(c_1 - c_3)c_2}}. \quad (10)$$

Учитывая правую часть выражения (8), получим, что

$$F(\beta, r) = \pm z, \quad (11)$$

где $z = \sqrt{2c_2(c_1 - c_3)}t$.

Выражение (11) представляет собой решение уравнения (8) в неявном виде через эллиптический интеграл первого рода. В явной форме решение записывается через функцию синус Якоби: $sn(z, r) = \sin \beta$, так что

$$y(t) = \frac{c_1c_3sn^2(z, r)}{c_1 - c_3cn^2(z, r)}. \quad (12)$$

Возвращаясь к первоначальной переменной, получим, что

$$u(t) = \pm \frac{\sqrt{c_1c_3}sn(z, r)}{\sqrt{c_1 - c_3}cn^2(z, r)}. \quad (13)$$

Функция $u(t)$ (13) является нечетной, период и частота колебаний определяются выражениями

$$T = \frac{4K(r)}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}, \quad \omega = \frac{\pi\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}{K(r)}, \quad (14)$$

где $K(r)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. При малых значениях модуля эллиптического синуса ($r^2 \ll 1$) имеем $sn(z, r) \rightarrow \sin z$, $cn(z, r) \rightarrow \cos z$, и движение будет гармоническим,

$$u(t) \approx \sqrt{c_3} \sin(\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}t). \quad (15)$$

При $r^2 \ll 1$ значение $K(r) \approx \frac{\pi}{2}$, поэтому частота колебаний $\omega = 2\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}$.

При $r = 1$ ($c_2 = c_3$) из выражения (13) ($sn(z, r) \rightarrow thz$, $cn(z, r) \rightarrow 1/chz$) следует сепаратрисное решение

$$u(t) = \pm \frac{\sqrt{c_1c_3}shz}{\sqrt{c_1ch^2z - c_3}}. \quad (16)$$

Графиком функции (16) будет колоколообразная кривая: при $z = 0$ смещение $u = 0$, а при $z \rightarrow \pm\infty$ получаем, что $u = \pm\sqrt{c_3}$.

Полином $P_4(y, E)$ будет также положительным в интервале $c_2 \leq y \leq c_1$. Интеграл в левой части (8) будет иметь следующий вид:

$$\int_{c_2}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y - c_3)(y - c_2)(c_1 - y)}} = \frac{2}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}} F(\lambda, r), \quad (17)$$

$$\text{где } \lambda = \arcsin \sqrt{\frac{(c_1 - c_3)(y - c_2)}{(c_1 - c_2)(y - c_3)}}. \quad (18)$$

Учитывая выражения (11) и (17), для смещения получим следующее выражение:

$$u(t) = \pm \sqrt{\frac{c_2(c_1 - c_3) - c_3(c_1 - c_2)sn^2(z, r)}{c_1 - c_3 - (c_1 - c_2)sn^2(z, r)}}. \quad (19)$$

Функция (19) является четной, выражения для периода и частоты колебаний имеют вид

$$T = \frac{2K(r)}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}, \quad \omega = \frac{\pi\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}}{K(r)}. \quad (20)$$

При $E \geq 4/27$ полином $P_4(y, E)$ имеет два действительных ($y_1 = 0, y_2 = c$) и два комплексных ($y_{3,4} = a \pm ib$) корни. В этом случае выражение (8) представляется в следующем виде:

$$\int_0^y \frac{dy}{\sqrt{y(c - y)[(y - a)^2 + b^2]}} = \pm 2\sqrt{2}t. \quad (21)$$

Согласно [7], интеграл в левой части (21) выражается в эллиптических функциях, так что

$$\frac{1}{\sqrt{pq}} F\left(2\text{arctg} \sqrt{\frac{q(c - y)}{py}}, \frac{1}{2} \sqrt{\frac{-(p - q)^2 + c^2}{pq}}\right) = \pm 2\sqrt{2}t \quad (22)$$

где $p^2 = (a - c)^2 + b$, $q^2 = a^2 + b^2$.

Пусть $z = 2\sqrt{2pq}t$, тогда $z = \pm F(\gamma, k)$,

где $\gamma = 2\text{arccctg}\sqrt{\frac{q(c-y)}{py}}$, $k = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{-(p-q)^2 + c^2}{pq}}$.

Для записи решения в явной форме используем функцию, обратную эллиптическому интегралу:

$$\text{sn}(z, k) = \sin\left(2\text{arccctg}\sqrt{\frac{q(c-y)}{py}}\right) = 2\frac{\sqrt{pqy(c-y)}}{py + q(c-y)}.$$

Отсюда

$$u(t) = \pm \frac{\sqrt{qcsn(z, k)}}{\sqrt{qsn^2(z, k) + p(cn(z, k) \pm 1)^2}}. \quad (23)$$

Функция $u(t)$ в виде (23) является нечетной функцией с периодом $T = \frac{4K(k)}{\sqrt{pq}}$.

В области $E \approx \frac{4}{27}$ модуль $k^2 = 1$, и функция (23) аппроксимируется функцией, совпадающей с (16) и обладающей бесконечным периодом ($\omega \approx 0$) – мягкая мода. При возрастании E полный эллиптический интеграл $K(k)$ уменьшается, а частота колебаний возрастает.

2. Если выполняется условие $k_0 a^2 \gg \Delta V$, то колебательное состояние перемещается вдоль решетки и принимает существенно коллективный характер. В этом случае можно перейти к континуальному приближению, заменив положения узлов на непрерывной переменной x . Тогда гамильтониан цепочки активных атомов (1) преобразуется к следующему виду:

$$H = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{a} \left\{ \frac{1}{2} m \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} m c_0^2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + V(u) \right\}, \quad (24)$$

где $c_0 = a\sqrt{\frac{k_0}{m}}$ – скорость звука.

Гамильтониану (24) соответствует следующее уравнение движения в частных производных:

$$m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - m c_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \quad (25)$$

Будем рассматривать далее возбуждения, перемещающиеся вдоль цепочки с постоянной скоростью

$$\int_{c_3}^y \frac{dy}{\sqrt{y[Y_0^2(y^3 - 2y^2 + y) + E]}} = \int_{c_3}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y-c_3)(c_2-y)(c_1-y)}} = \frac{2F(\delta, q)}{\sqrt{c_2(c_1-c_3)}} \quad (30)$$

$$\text{где } \delta = \arcsin \sqrt{\frac{c_2(y-c_3)}{y(c_2-c_3)}}, \quad q = \sqrt{\frac{c_1(c_2-c_3)}{c_2(c_1-c_3)}}. \quad (31)$$

$V < c_0$. Введем новую переменную $z = x - Vt$ (т.е. $u(x, t) = u(x - Vt)$). Тогда частное дифференциальное уравнение (25) переходит в обычное дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^2 u}{dz^2} - Y_0^2 \frac{dV}{dz} = 0, \quad (26)$$

где $Y_0^2 = 1/m(c_0^2 - V^2)$.

Интегрируя уравнение (26), получаем:

$$\frac{du}{dz} = \pm \sqrt{2[E + Y_0^2 u^2 (1 - u^2)]}. \quad (27)$$

Выражение (27) задает фазовые траектории на плоскости $(u, du/dz)$. Фазовый портрет имеет пять основных элементов: особые точки типа центр при $u = \pm 1/\sqrt{3}$ и три седловые особые точки $u = 0, \pm 1$, $du/dz = 0$. Траектория, выходящая из одного седла и входящая в другое – сепаратриса – разделяет области фазовой плоскости с существенно различным характером движения. В нашем случае сепаратрисная кривая соединяет три особые точки и отделяет периодические по времени решения от аperiodических. Решениям, имеющих вид пространственно-периодических волн, соответствуют замкнутые траектории. Незамкнутым траекториям отвечают неограниченно растущие решения.

Интегрируя уравнение (27), получаем:

$$\int_{u_0}^u \frac{du}{\sqrt{2[E + Y_0^2 u^2 (1 - u^2)]}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{u_0}^u \frac{du}{\sqrt{P_6(u, E)}} = \pm z, \quad (28)$$

где $P_6(u, E) = E + Y_0^2 u^2 (1 - u^2)^2$. Из условия $P_6(u, E) > 0$ выбираются пределы интегрирования u, u_0 . Используя замену переменной $u^2 = y$, можно преобразовать выражение (28) к следующему виду:

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{P_4(y, E)} = \pm 2\sqrt{2}z, \quad (29)$$

где $P_4(y, E) = Y_0^2 (y^4 - 2y^3 + y^2) + Ey$.

Периодические решения существуют при отрицательных энергиях ($-4Y_0^2/27 \leq E \leq 0$). В этом случае уравнение $P_4(y, E) = 0$ имеет четыре действительных корня $c_1 > c_2 > c_3 > c_4 = 0$.

Полином $P_4(y, E)$ будет положительным при $c_3 < y < c_2$, и интеграл в левой части (29) выражается в эллиптических функциях Якоби [9]:

Учитывая правую часть выражения (29), получаем, что $F(\delta, q) = \pm p$, $p = \sqrt{2c_2(c_1 - c_3)}z$.

В явном виде решение уравнения (29) записывается через функцию синус Якоби $sn(p, q) = \sin \delta$, так что $y(t) = \frac{c_2 c_3}{c_2 - (c_2 - c_3)sn^2(p, q)}$.

Возвращаясь к первоначальной переменной ($y > 0$), находим, что

$$u(t) = \pm \frac{\sqrt{c_3 c_2}}{\sqrt{c_2 - (c_2 - c_3)sn^2(p, q)}} \quad (32)$$

Функция $u(t)$ вида (32) является четной функцией с периодом

$$T = \frac{2K(q)}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}} \quad (33)$$

При малых значениях модуля эллиптического синуса ($q \ll 1$) функции $sn(p, q)$, $K(p, q)$ могут быть разложены в степенные ряды по параметру q (см. [9]), и для смещения и частоты колебаний получим следующие выражения:

$$u(t) \approx \pm \sqrt{\frac{c_2 c_3}{c_2 \cos^2 p + c_3 \sin^2 p}}, \quad \omega \approx 2\sqrt{c_2(c_1 - c_3)} \left(1 - \frac{q^2}{4}\right) \quad (34)$$

При $q \rightarrow 1$ период колебаний (33) стремится к бесконечности ($K(q) \rightarrow \ln(4/\sqrt{1-q^2})$), а частота стремится к нулю. Синус Якоби превращается в гиперболический тангенс: $sn(p, q) \rightarrow thp$, и выражение (32) представляет собой сепаратрисное решение

$$u(t) = \pm \sqrt{\frac{c_3 c_2}{c_2 - (c_2 - c_3)thp}} \quad (35)$$

График функции (35) имеет колоколообразную форму, при $p=0$ смещение $u = \pm\sqrt{c_3}$, а при $p \rightarrow \pm\infty$ решение $u = \pm\sqrt{c_2}$.

Полином $P_4(u, E)$ положителен также при $y > c_1$, при этом

$$\int_{c_1}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y-c_1)(y-c_2)(y-c_3)}} = \frac{2}{\sqrt{c_2(c_1 - c_3)}} F(v, q), \quad (36)$$

$$\text{где } v = \arcsin \sqrt{\frac{c_2(y-c_1)}{c_1(y-c_2)}}, \quad q = \sqrt{\frac{c_1(c_2 - c_3)}{c_1(c_1 - c_3)}}.$$

Пусть $d = \sqrt{2c_2(c_1 - c_3)}z$, тогда $F(v, q) = \pm d$ и, следовательно, $sn d = \sin v = \sqrt{\frac{c_2(y-c_1)}{c_1(y-c_2)}}$.

Далее нетрудно найти

$$u(t) = \pm \frac{\sqrt{c_1 c_2} cn(d, q)}{\sqrt{c_2 - c_1 sn^2(d, q)}} \quad (37)$$

Учитывая, что $c_1 > c_2$ и $|sn(d, q)| \leq 1$, из выражения (37) получаем, что при выполнении условия $c_2 - c_1 sn^2(d, q) \leq 0$ колебательные состояния, имеющие коллективный характер, распространяться не могут.

Заключение

Для принятой модели межатомного взаимодействия определен спектр колебаний систем, допускающих структурные фазовые переходы. Получены периодические и солитоноподобные решения нелинейного дифференциального уравнения движения. Характер фазового перехода (типа порядок–беспорядок, типа смещений) определяется величиной отношения энергии связи активных атомов к высоте потенциального барьера в одночастичном потенциале с тройным минимумом. Возможными объектами применения полученных результатов могут стать кристаллы семейства $Me^I Me^{II} BX_4$, а также кристаллы или металлы, на поверхности которых абсорбируются атомы газов или металлов (например, водород на поверхности вольфрама).

Список литературы:

1. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. М.: Наука, 1973. 275 с.
2. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984. 407 с.
3. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
4. Aubry S.A. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 8. P. 3217–3229.
5. Krumhansl J.A., Schriffer J.R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. № 9. P. 3535–3545.
6. Schneider T., Stoll E. // Phys. Rev. L. 1973. V. 31. № 20. P. 1254–1260.
7. Матвеев А.В., Савин Е.С. // Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках. Труды XV Школы-семинара молодых ученых и специалистов под руковод. академика РАН А.И. Леонтьева. 23–27 мая 2005, г. Калуга, Россия. В 2-х т. Москва, 2005. Т. 2. С. 439–441.
8. Ахмадулина Э.Н., Савин Е.С. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 6. С. 88–92.
9. Грандштейн М.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматлит, 1971. 1108 с.

ПЛОТКИН СЕМЁН ЯКОВЛЕВИЧ (К 110-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

С.С. Плоткин¹, старший научный сотрудник, А.В. Дорохов², @, доцент¹Кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина²Кафедра неорганической химии им. А.Н. РеформатскогоМосковский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

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

В статье рассказано о жизни и судьбе, научной, общественной и журналистской работе Плоткина Семёна Яковлевича (1906–2000). С момента образования МИТХТ как самостоятельного института он был назначен его директором и успешно руководил им в течение шести лет, когда был переведён на должность начальника Главка Всесоюзного комитета по делам высшей школы, преобразованного впоследствии в Минвуз СССР. В годы войны он был уполномоченным Правительства по эвакуации ВУЗов на Восток и последующей их реэвакуации. В разные годы С.Я. Плоткин был корреспондентом, автором статей, сотрудником редакций во многих газетах и журналах. Он член Союза журналистов СССР, Заслуженный работник культуры РСФСР, Почетный член Международного Института науки о спекании.

Ключевые слова: Плоткин Семён Яковлевич, МИТХТ, директор института, история науки.

PLOTKIN SEMEN YAKOVLEVICH (TO THE 110TH ANNIVERSARY)

S.S. Plotkin, A.V. Dorokhov@

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

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

The article tells about life and fate of S.Ya. Plotkin, whose 110-th anniversary of birth was marked on March 2016. He was born in 1906 in Melitopole town (Ukraine). Having graduated at the Moscow Institute of Fine Chemical Technology in 1931, he was asked for administration works firstly as the director of the Institute and then as the member of the All-Union Committee for High School problems. During all his life S.Ya. Plotkin successfully combine administrative, scientific, pedagogical and journalistic activities. He was the expert in the problems of hard alloys and powder metallurgy, professor, editor in chief of the journal «History of Natural Sciences and Technique». He was the member of the Journalist's Union of the USSR, Honorary member of the International Institute for the Sciences of Sintering and Honorary worker of Culture of Russian Federation.

Keywords: Plotkin Semen Yakovlevich, MITHT, director of the institute, science history.

В марте 2016 года исполнилось 110 лет со дня рождения первого директора МИТХТ Семёна Яковлевича Плоткина – видного организатора высшего образования, кандидата технических наук, педагога, учёного-металлурга, историка и популяризатора науки, Почётного члена Международного института науки о спекании, Заслуженного работника культуры РСФСР, члена Союза журналистов СССР.

Плоткин Семён Яковлевич родился 8 марта (23 февраля по ст. ст.) 1906 г. в г. Мелитополе Таврической губернии (ныне Запорожская обл. Украины), умер 6 марта 2000 г. в Москве. Его долгая жизнь охватила почти весь XX век со всеми его коллизиями – войнами, революциями, сменами государственного строя от Российской Империи до современной России, что, конечно, не могло не отразиться на судьбах людей того поколения. Это свидетели и участники становления и расцвета СССР и свидетели его распада.

Его отец – помощник нотариуса, умер от тифа в 1922 году, мать – домохозяйка, умерла в 1946 г. В Мелитопо-



Родители С.Я. Плоткина –
Яков Моисеевич и Раиса Абрамовна

называется, «лёгким пером», и первые его публикации появились уже в 1920 году. В мелитопольский период жизни (до конца 1925 года) он был репортёром местных уездных газет «Известия Ревкома», «Советский путь», «Думка», затем специальным корреспондентом Радиотелеграфного агентства Украины (РАТАУ) и губернских газет – Екатеринославской (ныне Днепропетровск) «Звезда» и «Красное Запорожье».

В дальнейшем после переезда в Москву (конец 1925 г.) его тесная связь с печатью расширилась, и журналистика оставалась на протяжении всей его жизни одним из основных (а часто и основным) направлением его деятельности. В предвоенный период С.Я. Плоткин – литературный сотрудник многих периодических изданий, в том числе центральных газет и журналов: 1926–28 гг. – газета «Красная Звезда» – корреспондент; 1928–32 гг. – журнал «Изобретатель» (изд-во «Огонёк») – секретарь редакции, журнал «Советское студенчество» («Профиздат») – зав. отделом культуры и быта, губернская газета «Северный рабочий» (Ярославль) – спецкор в Москве; 1932–36 гг. – журнал «Химия на производстве» (изд-во Всесоюзного НТО) – зам. главного редактора, журнал «Редкие металлы» (изд-во «Металлургия») –



25-летний инженер (1931 г.)

член редколлегии. В эти нэповские годы (середина двадцатых – начало тридцатых годов) в редакциях газет и журналов он встречал Н.И. Бухарина, А.В. Луначарского, В.В. Маяковского, Ю.К. Олешу. Журналистскую активность С.Я. Плоткин успешно сочетал с учёбой и основной работой. В 1927 году С.Я. Плоткин поступил на химико-фармацевтический факультет 2-го МГУ и в 1931 году окончил уже Единый Московский химико-технологический институт (ЕМХТИ). В Музее МИТХТ находятся оригиналы зачётной книжки студента 2-го МГУ С.Я. Плоткина с автографами его учителей – А.Н. Реформатского, А.М. Беркенгейма, О.Н. Цубербиллер, И.Я. Башилова и др., а также диплом инженера-технолога по специальности «Редкие элементы», подписанный и.о. директора ЕМХТИ М.И. Проziным. В студенческие годы С.Я. Плоткин был зам. главного редактора многотиражной газеты 2-го МГУ «За Лениным», в которой он неоднократно выступал как автор злободневных публикаций. В Музее МИТХТ имеется также экземпляр научно-популярной книги [1], написанной им в эти годы по заказу ЦК ВЛКСМ, с его дарственной надписью редактору А.Н. Реформатскому. Среди соучеников С.Я. Плоткина, окончивших институт в 1931 году по специальности «Редкие элементы», были известные в будущем



Страничка из блокнота корреспондента

В эти нэповские годы (середина двадцатых – начало тридцатых годов) в редакциях газет и журналов он встречал Н.И. Бухарина, А.В. Луначарского, В.В. Маяковского, Ю.К. Олешу. Журналистскую активность С.Я. Плоткин успешно сочетал с учёбой и основной работой.

В 1927 году С.Я. Плоткин поступил на химико-фармацевтический факультет 2-го МГУ и в 1931 году окончил уже Единый Московский химико-технологический институт (ЕМХТИ). В Музее МИТХТ находятся оригиналы зачётной книжки студента 2-го МГУ С.Я. Плоткина с автографами его учителей – А.Н. Реформатского, А.М. Беркенгейма, О.Н. Цубербиллер, И.Я. Башилова и др., а также диплом инженера-технолога по специальности «Редкие элементы», подписанный и.о. директора ЕМХТИ М.И. Проziным. В студенческие годы С.Я. Плоткин был зам. главного редактора многотиражной газеты 2-го МГУ «За Лениным», в которой он неоднократно выступал как автор злободневных публикаций. В Музее МИТХТ имеется также экземпляр научно-популярной книги [1], написанной им в эти годы по заказу ЦК ВЛКСМ, с его дарственной надписью редактору А.Н. Реформатскому. Среди соучеников С.Я. Плоткина, окончивших институт в 1931 году по специальности «Редкие элементы», были известные в будущем

учёные в области порошковой металлургии, твёрдых сплавов, технологии редких элементов – М.Ю. Бальшин – зав. лабораторией Института металлургии АН СССР, В.А. Ивенсен – зав. отделом ВНИИ твёрдых сплавов, В.И. Бабикина и А.П. Мастерова – зав. лабораториями Государственного института редких металлов.

После окончания учёбы С.Я. Плоткин был оставлен в институте для преподавательской и научной работы как ассистент и зав. отделом редких металлов на кафедре, руководимой проф. И.Я. Башиловым. В эти годы он познакомился и сдружился с московскими химиками своего поколения, среди которых известные имена – Н.П. Сажин, С.И. Вольфович, Б.М. Кедров, Н.М. Жаворонков, И.Л. Кнунянц. Иван Людвигович Кнунянц был одним из его самых близких друзей до своей смерти в 1990 году. Здесь уместно сделать отступление и рассказать об учителях Семёна Яковлевича – профессоре А.Н. Реформатском и профессоре И.Я. Башилове.

Александр Николаевич Реформатский (1864–1937) – крупный учёный-химик, блестящий педагог и методист, организатор науки и высшего образования, видный общественный деятель. Он является автором знаменитых учебников по неорганической химии (выдержал с 1903 по 1930 г. 17 изданий) и по органической химии (выдержал с 1904 по 1930 г. 7 изданий). А.Н. Реформатский родился в с. Борисоглебское Костромской губернии в семье сельского священника. Первоначальное образование получил в Кинешемском духовном училище, а затем в Костромской семинарии. Однако по примеру своего брата Сергея Николаевича выбрал для продолжения образования физико-математический факультет Казанского университета, став учеником выдающегося химика-органика А.М. Зайцева. За свою кандидатскую работу (аналог теперешней дипломной) «Исследование льняной кислоты» награждён золотой медалью (1888 г.).

Вся дальнейшая научно-педагогическая и просветительская деятельность А.Н. Реформатского связана с Москвой. Здесь он в должностях ассистента, приват-доцента, профессора вёл лабораторные занятия и читал различные разделы химии в Московском Университете, в Московском высшем техническом училище, в Университете им. А.А. Шанявского (в котором он был также членом попечительского совета). В 1893 г. А.Н. Реформатский был избран профессором химии Московских коллективных курсов, которые в 1900 г. были преобразованы в Московские высшие женские курсы, затем во 2-й МГУ (1918 г.) и МИТХТ (1931 г.). В этих учебных заведениях он был бессменным руководителем кафедры общей и неорганической химии в течение более 40 лет. В 1929 г. (ещё при его жизни) кафедре было присвоено имя профессора А.Н. Реформатского, которое она носит по сей день.

В 1990-х годах С.Я. Плоткин начал готовить материал для книги о жизни и научно-просветительской деятельности А.Н. Реформатского. Был собран огромный объём архивных документов, переписки, воспоминаний современников, фотографий, автографов. К сожалению, эта работа осталась неоконченной и, видимо, ждёт своего продолжателя.

Иван Яковлевич Башилов (1892–1953) – выдающийся учёный, химик-технолог, инженер-металлург, один из основателей радиевой, редкометаллической и платиновой промышленности в СССР, профессор, доктор технических наук, лауреат Государственной (Сталинской) премии, автор первой в нашей стране монографии, посвящённой редким металлам [2]. Это был человек трагической судьбы. Невозможно без боли читать его дневники и переписку, сохранённые его дочерью [3].

Он родился в г. Кинешме Тверской губернии в семье бухгалтера. После окончания гимназии с отличием, поступил на металлургическое отделение Петербургского политехнического института. Ещё в студенческие годы занялся разработкой оригинальной технологии извлечения радия, которая была доведена до практической реализации. С 1924 г. И.Я. Башилов работает в Москве – в Институте прикладной минералогии, во Всесоюзном тресте по редким металлам, в Государственном институте редких металлов и в Институте тонкой химической технологии, где возглавлял основанную им кафедру редких элементов. Его работы по технологии радия, ванадия, молибдена, вольфрама и получения золота из шламов внедрены в производство, получили высокую оценку и отмечены благодарностью [4].

Успешная творческая работа Ивана Яковлевича Башилова была прервана в августе 1938 года арестом по доносу. Он был приговорён Особым совещанием к пяти годам исправительных лагерей «за вредительство и участие в антисоветской организации». «Наказание» отбывал до 1943 года в Ухте, работая на построенном по его же проекту радиевом заводе, а затем до конца жизни – на поселении в Красноярске. Здесь он создал технологию получения сверхчистой платины, за что был награждён орденом Знак Почёта (1945 г.) и удостоен Сталинской премии (1948 г.), оставаясь при этом в статусе заключённого. В 1957 году И.Я. Башилов был реабилитирован посмертно «за отсутствие в его действиях состава преступления». Умер в Красноярске, не дождавшись освобождения и не понимая, в чём его вина перед родиной.

Немного из истории МИТХТ. Реорганизация 2-го МГУ произошла в апреле 1930 г., когда его химико-фармацевтический факультет был выделен в самостоятельный химико-технологический институт (ВТУЗ). В этом же году началось объединение всех химико-технологических институтов и химических факультетов Москвы в ЕМХТИ, куда бывший химико-фармацевтический факультет вошёл как 3-й филиал. В январе 1932 года С.Я.

Плоткин был назначен его директором (Приказ № 44 по Единому Московскому Химико-Технологическому Институту от 22 января 1932 г. Оригинал приказа хранится в Музее МИТХТ). (Здесь следует пояснить, что до 1960-х годов руководитель института, в отличие от руководителя университета – ректора, имел должность директора).

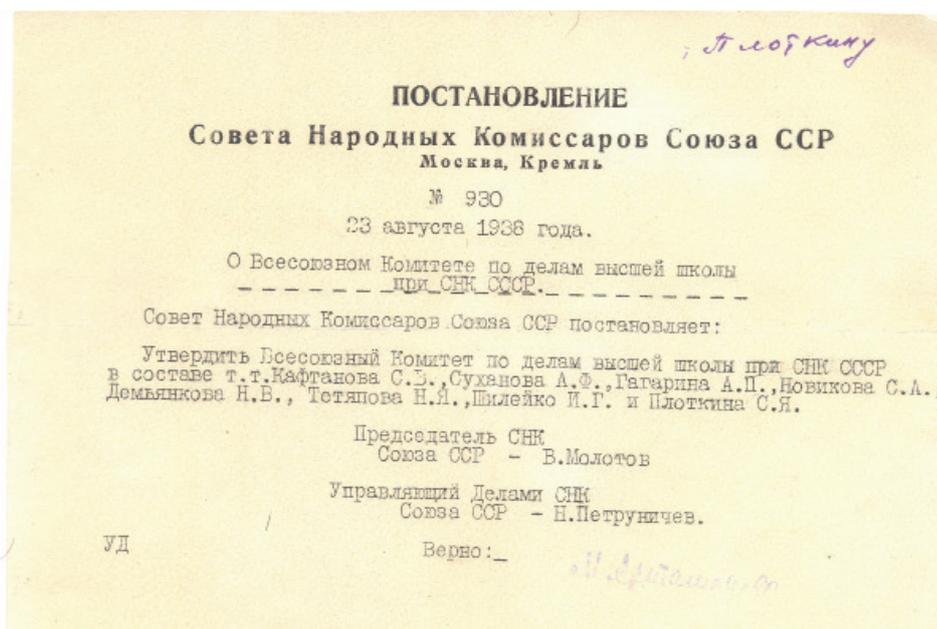
В начале 1932 г. группа московских химиков, в их числе ведущие профессора 3-го филиала, была принята Наркомом тяжелой промышленности Г.К. Орджоникидзе (в то время ВТУЗы были подчинены по профилю соответствующим Наркоматам). Учёные высказали мнение, что создание ЕМХТИ привело к нарушению многолетних традиций, сложившихся педагогических и научных коллективов, систем внутреннего управления и сказалось на качестве подготовки специалистов. Нарком нашёл приведенные доводы обоснованными, и самостоятельность МИТХТ была сохранена. Инициатором, организатором и участником этой встречи был директор института С.Я. Плоткин, в то время 25-летний инженер, самый молодой тогда (а возможно и до сих пор) руководитель ВУЗа в стране.

В период работы на этом посту определились его многосторонние способности как организатора образования и науки, ученого, журналиста. По его инициативе в институте расширились научные исследования, укрепилась связь с предприятиями, появились новые специальности, были приглашены на постоянную научно-педагогическую работу известные учёные: А.Н. Несмеянов, Г.Г. Уразов, Я.К. Сыркин, Н.А. Преображенский, Н.И. Гельперин, К.А. Большаков, Б.А. Догадкин. В то же время был сохранен цвет профессорско-преподавательского состава Высших женских курсов и 2-го МГУ: Н.А. Реформатский, А.М. Беркенгейм, И.Я. Башилов, О.Н. Цубербиллер, С.С. Наметкин, М.И. Прозин, Н.И. Краснопевцев. В эти годы сложилась уникальная научно-педагогическая школа МИТХТ, традиции которой сохранялись до недавнего времени. В 1935 г. за успешное выполнение научно-исследовательских работ институт был отмечен приказом по Наркомату тяжелой промышленности,



В кабинете директора (1937 г.)

подписанным Г.К. Орджоникидзе, а директор института награжден Почетной грамотой Комитета Всесоюзного соревнования высших школ [4] и включен в Оргкомитет по организации Всесоюзной выставки научно-исследовательских работ [5]. В это же время для расширения научно-исследовательской базы началась надстройка двух этажей исторического здания института на М. Пироговской. Воспоминания С.Я. Плоткина о двух встречах с Г.К. Орджоникидзе были напечатаны после смерти Наркома в феврале 1937 года [6]. В 1932 году С.Я. Плоткин был принят в партию (тогда



Постановление Совнаркома

ВКПб), членом которой числил себя до конца жизни.

Молодой энергичный руководитель обратил на себя внимание инициативностью, широтой своих взглядов, организаторскими способностями. В конце 1937 года С.Я. Плоткин вошел в состав Всесоюзного Комитета по делам высшей школы при Совнаркоме Союза ССР (ВКВШ) на должность начальника отдела промВУЗов, а затем после преобразования ВКВШ в Министерство высшего образования СССР (1946 г.) – членом коллегии Минвуза, заместителем министра.

К сожалению, работа на административных должностях (директор института, в аппарате ВКВШ и Минвуза) не представляла возможности для систематического занятия собственными научными исследованиями, начатыми ещё в студенческие годы под руководством проф. И.Я. Башилова. В этой системе С.Я. Плоткин проработал 15 лет (1932–1947 гг.), которые пришлись на тревожные и непростые тридцатые, тяжелейшие годы войны и трудные послевоенные годы. На протяжении всех этих лет он продолжал выступать в печати («Правда», «Известия», «Индустрия», «Комсомольская правда», «Наука и жизнь», «Природа») с материалами, посвященными высшей школе, науке, образованию.

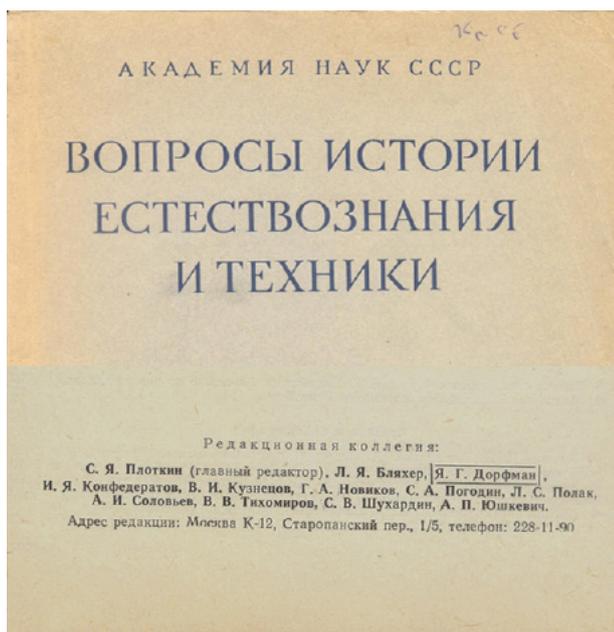
Во время войны С.Я. Плоткин был уполномоченным по эвакуации ВУЗов и НИИ из прифронтовых районов на Восток – Урал, Сибирь, Казахстан, Средняя Азия, по организации их работы и размещению сотрудников и членов семей, а затем по мере освобождения оккупированных территорий – их реэвакуации. За успешное выполнение этого задания он был награжден Орденом Трудового Красного Знамени (1944 год). За пределами всех официальных обязанностей он всегда откликался на просьбы людей, оказавшихся в трудном положении эвакуированных, помогая в решении житейских и профессиональных проблем. В его архиве хранятся письма с выражением благодарности за проявленное внимание и помощь.

В 1947 году (год начала борьбы с «космополитизмом») С.Я. Плоткин был отстранен от занимаемых руководящих постов и хотя, к счастью, не оказался «в круге первом», в течение нескольких лет был лишен возможности работать в Москве. В этот период он смог закончить работу над диссертацией и работал сначала начальником цеха на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате (Восточно-Казахстанская обл.), а затем преподавал в Тульском механическом институте. После возвращения в Москву (1954 г.) С.Я. Плоткин вернулся к научной и педагогической работе во ВНИИ твердых сплавов и в Московском институте цветных металлов и золота, а также к своему любимому делу – журналистике и историко-научной работе. Выступал как автор, соавтор и редактор [7–9], был одним из инициаторов издания журнала «Химическая наука и промышленность» (1955 г.) и его научным реактором (1955–1959 гг.), участвовал во многих Менделеевских съездах.

С конца 1950-х годов в течение более 30 лет С.Я. Плоткин работал в Институте истории естествознания и техники АН СССР, являясь главным редактором журнала «Вопросы естествознания и техники», и возглавлял Комиссию по истории порошковой металлургии. Был среди организаторов и участников всех Международных конгрессов историков науки – в Москве, Праге, Белграде, Риме, Париже, Киото, Эдинбурге. За вклад в развитие порошковой металлургии (металлокерамики) и ее историографии С.Я. Плоткин был избран действительным

членом, а затем почетным членом Международного института науки о спекании (1981 г.).

Большой круг интересов и обширная эрудиция во многих областях знаний определили широкий спектр публицистической деятельности С.Я. Плоткина. Его перу принадлежит 5 книг и более 300 статей, эссе, очерков и



Главный редактор журнала



XV Международный Конгресс историков науки, Эдинбург (1977 г.)

обзоров в отечественных и зарубежных изданиях (Югославия, Чехословакия, Польша, Германия, Франция, США, Япония) по различным вопросам науки, образования, научной историографии. За многолетнюю публицистическую и редакторскую работу он был принят в члены Союза журналистов СССР (1971 г.), а в 1978 году ему было присвоено звание Заслуженного работника культуры РСФСР.

Семён Яковлевич Плоткин был разносторонне образованным, интеллигентным, доброжелательным и отзывчивым человеком, хорошим другом. Он всегда с большой теплотой вспоминал своих учителей и коллег, МИТХТ – свою Alma Mater, которой он посвятил лучшие годы жизни. Он умер 6 марта 2000 года, не дожив двух дней до своего 94-летия. Похоронен на Донском кладбище в Москве.

Список литературы:

1. Плоткин С. (Кин). Химия молодого колхозника. М., Л.: Молодая Гвардия, 1930. 111 с.
2. Башилов И.Я. Редкие элементы и их использование. М.: Институт прикладной минералогии, 1930. 275 с.
3. Башилов И.Я. // Химия и жизнь. 1989. №11. С. 22-33.
4. ПРИКАЗ по Народному Комиссариату тяжёлой промышленности СССР г. Москва. № 876. 17 июля 1935 года.
5. ПРИКАЗ по Народному Комиссариату тяжёлой промышленности СССР г. Москва. № 78. 25 января 1937 года.
6. Плоткин С.Я. // За промышленные кадры. 1937. № 3-4. С. 21-22.
7. Плоткин С.Я. Петр Григорьевич Соболевский. М.: Наука, 1966. 127 с.
8. Самсонов Г.В., Плоткин С.Я. Производство железного порошка. М.: Государственное научно-техническое издательство, 1957. 348 с.
9. Порошковая металлургия в СССР/ Под ред. Плоткина С.Я. М.: Наука, 1986. 295 с.

ПОЗДРАВЛЯЕМ Виталия Ивановича Швеца

19 марта 2016 года исполнилось 80 лет профессору кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий Московского технологического университета, Заслуженному деятелю науки РФ, лауреату Государственной премии СССР в области науки и техники, лауреату премии Правительства России в области образования, доктору химических наук, академику РАН **Виталию Ивановичу Швецу**.

В.И. Швец – выдающийся российский педагог, ученый, организатор подготовки специалистов в области медицинской биотехнологии, создатель ряда инновационных лекарственных и диагностических препаратов. Вся научная и педагогическая деятельность Виталия Ивановича связана с МИТХТ. Неоценим его вклад в развитие образования и научных исследований в нашем вузе. В 1985 году он организовал и возглавил одну из первых в стране кафедру биотехнологии (впоследствии переименованную в кафедру биотехнологии и бионанотехнологии), которой он успешно руководил в течение 30 лет.

В.И. Швец внес значительный вклад в развитие фундаментальной медицины своими выдающимися результатами по созданию новых лекарственных, диагностических и биохимических препаратов на основе фундаментальных работ по изучению свойств, физиологии и фармакологии биологически активных соединений и внедрением некоторых из них в практику. Особо следует отметить проведенную под руководством В.И. Швеца разработку подходов к конструированию новых медицинских и биохимических препаратов нанодиапазона на основе соединений липидной природы, в том числе препараты общеукрепляющего действия (липин, лиолив), препаратов для лечения онкологических и вирусных заболеваний (липосомальный доксорубин – липодокс, а также липофтор и липоплат), препараты для коррекции иммунной системы, лечения органов дыхания и туберкулеза (липосомальные формы изониазида, рифабутин и рифампицин), гемолитической болезни новорожденных, комплексные системы для приготовления кровезаменителей, для парэнтерального питания. Созданы липосомальные препараты ДОФА и ДОФАмина для лечения болезни Паркинсона. Результаты работ В.И. Швеца и возглавляемой им научной школы по биоорганической химии и биотехнологии в этой области имеют пионерский характер и высоко оценены в Советском Союзе, России и за рубежом.

В.И. Швец является известным специалистом в области создания эффективной образовательной системы подготовки кадров для биофармацевтической отрасли. Только в последние годы под его руководством созданы стандарты III поколения для подготовки кадров в этой области, организована и реализована магистерская программа «Технология биофармацевтических препаратов», внедрена система теоретического обучения кадров высшей квалификации – кандидатов и докторов наук.

За многогранную плодотворную деятельность ученого, педагога, организатора науки и высшего образования В.И. Швец награжден орденами «Знак Почёта» (СССР), «За заслуги перед Отечеством» IV степени (РФ), орденом Почёта (РФ), медалями СССР и РФ, отраслевыми званиями и знаками.

Ректорат, преподаватели и научные сотрудники, аспиранты и студенты университета, а также редколлегия и редакция журнала «Тонкие химические технологии» поздравляют Виталия Ивановича с замечательным юбилеем и желают здоровья, благополучия и новых творческих успехов в его многогранной деятельности!



ПОЗДРАВЛЯЕМ Людмилу Ромуальдовну Люсову

Дирекция, преподаватели, сотрудники, аспиранты и студенты отделения Научно-технологических химических технологий, редакция журнала «Тонкие химические технологии» сердечно поздравляют заместителя начальника отделения Научно-технологических химических технологий, заведующего кафедрой Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий **Людмилу Ромуальдовну Люсову** с юбилеем!

Вся профессиональная деятельность Людмилы Ромуальдовны неразрывно связана с МИТХТ и кафедрой ХТПЭ. Здесь она прошла путь от студента и аспиранта до профессора, заведующего кафедрой, декана факультета и заместителя начальника отделения.



Людмила Ромуальдовна Люсова – крупный педагог-ученый, ведущий преподаватель Института тонких химических технологий Московского технологического университета. Продолжая традиции, заложенные руководителями кафедры ХТПЭ – профессорами Ф.Ф. Кошелевым и А.Е. Корневым, под руководством Л.Р. Люсовой эффективно осуществляется подготовка уникальных специалистов в области химии и технологии переработки эластомерных материалов для стратегически важных отраслей промышленности, отвечающая стандартам и требованиям современной высшей школы.

Профессор Л.Р. Люсова является одним из ведущих специалистов в области адгезии полимерных материалов. Она стояла у истоков научного направления «Адгезионные системы в эластомерных материалах», которое успешно возглавляет по настоящее время. Её фундаментальные работы по исследованию и разработке принципов создания эластомерных клеев получили признание у нас в стране и за рубежом, а разработанные адгезионные композиции и способы крепления различных материалов успешно внедрены в промышленности. В настоящее время Л.Р. Люсова является вице-президентом Ассоциации производителей клеев и герметиков России.

Л.Р. Люсова принимает активное участие в научных форумах, конференциях, симпозиумах. Её актуальные выступления неизменно вызывают живой интерес слушателей. Результаты научно-исследовательской деятельности Л.Р. Люсовой получили признание не только в России, но и за рубежом. Она награждена Золотыми медалями ВДНХ, серебряными и золотыми медалями международных конференций в г. Варшаве, г. Севастополе, г. Сеуле.

Л.Р. Люсова награждена правительственными и ведомственными наградами: медалью «850 лет Москвы», грамотой Минвуза и Миннефтехимпрома, она носит почетное звание «Почетный работник высшего профессионального образования РФ».

Людмилу Ромуальдовну всегда отличает активная жизненная позиция, неиссякаемый интерес к современным проблемам и задачам высшей школы, умение находить им взвешенные и актуальные решения. В своей многогранной деятельности Людмила Ромуальдовна неизменно ставит на ведущее место заботу о студентах, сотрудниках и преподавателях. А такая работа требует мужества, упорства в достижении поставленных задач, терпения и недюжинного здоровья, чего мы и желаем Людмиле Ромуальдовне в первую очередь. И, конечно, дальнейших творческих успехов и плодотворной работы на благо нашего вуза!

ПОЗДРАВЛЯЕМ Алексея Дмитриевича Кирилина

23 марта 2016 года исполнилось 70 лет заведующему кафедрой Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова Института тонких химических технологий Московского технологического университета, лауреату премии Ленинского комсомола в области науки и техники, доктору химических наук, профессору **Алексею Дмитриевичу Кирилину**.

В течение сорока пяти лет вся деятельность А.Д. Кирилина связана как с исследованиями в области синтеза и промышленного применения элементоорганических соединений, так и с большой научно-организационной и педагогической работой.

После окончания МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1971 году А.Д. Кирилин работал инженером в Институте горючих ископаемых, а с 1973 по 1991 гг. – в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений, где прошел путь от младшего до ведущего научного сотрудника и начальника сектора.

С 1992 года А.Д. Кирилин приглашен работать в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, сначала в должности доцента, затем профессора, а с 2008 года работает в должности заведующего кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова.

А.Д. Кирилин является ведущим специалистом в области химии и технологии элементоорганических соединений, он автор более 280 научных и учебно-методических трудов, среди которых 78 авторских свидетельств и патентов, 9 обзоров и 18 учебных пособий для студентов и аспирантов.

Возглавляемая А.Д. Кирилиным научная школа «Использование азотсодержащих кремнийорганических соединений в органическом синтезе и при получении новых материалов с уникальным комплексом свойств» добилась значительных результатов в теоретическом и прикладном плане. К основным достижениям в научной деятельности школы можно отнести: изучение реакционной способности азотсодержащих кремнийорганических соединений, процессов их образования и особенностей молекулярной структуры, что позволило разработать общую методологию синтетически приемлемых методов получения линейных и гетероциклических продуктов.

При его участии разработаны технологии получения целого ряда продуктов, 18 из которых успешно внедрены в производство. Среди них: лекарственные препараты «ПАРМИДИН» и «КАЛИЙ ОРОТАТ», силилирующий реагент ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАН, гидрофобизаторы и вулканизирующие агенты для воздушно-космического аппарата «БУРАН» и ПРС «ТОПОЛЬ-М». Разработаны методы утилизации высокотоксичного ракетного топлива «ГЕПТИЛ».

Под руководством А.Д. Кирилина защищено: 1 докторская и 9 кандидатских диссертаций, большое количество магистерских диссертаций, дипломных работ и проектов специалистов, а также квалификационных работ бакалавров.

А.Д. Кирилин является экспертом научно-технической сферы Министерства образования и науки Российской Федерации, членом Ученого и научно-технического советов Института тонких химических технологий и трех диссертационных советов.

Многолетняя плодотворная деятельность А.Д. Кирилина была отмечена нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации» и почетным званием «Почетный работник науки и техники Российской Федерации», Грамотой Министерства образования и науки Российской Федерации, медалью ВДНХ «За достигнутые успехи в развитии народного хозяйства СССР» и медалью «В память 850-летия Москвы», нагрудным знаком «Изобретатель СССР».

Ректорат, преподаватели, научные сотрудники, аспиранты и студенты университета сердечно поздравляют Алексея Дмитриевича со знаменательной датой и желают ему крепкого здоровья, счастья и дальнейших творческих успехов в научной и педагогической деятельности!



ПОЗДРАВЛЯЕМ Валерия Вячеславовича Фомичёва

5 марта 2016 года исполнилось 70 лет заместителю главного редактора журнала «Тонкие химические технологии», профессору кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий, директору Центра коллективного пользования Московского технологического университета, доктору химических наук **Валерию Вячеславовичу Фомичёву**.

Вся профессиональная деятельность Валерия Вячеславовича неразрывно связана с МИТХТ. Здесь он прошел путь от студента и аспиранта до профессора и проректора по научно-инновационной деятельности. На этом ответственном посту он проработал более 10 лет.



Валерий Вячеславович Фомичев – известный специалист в области неорганической химии, химии твердого тела, колебательной спектроскопии. Им разработаны феноменологические основы динамической кристаллохимии сложных оксидов, подходы к спектроскопическому исследованию динамики суперионных проводников с использованием стабильных изотопов. Его фундаментальные работы получили признание у нас в стране и за рубежом. В настоящее время под его руководством осуществляются исследования и разработка перспективных методов получения оксидных материалов из среды сверхкритического флюида, отличающиеся актуальностью и научной новизной.

В.В. Фомичев принимает активное участие в подготовке уникальных специалистов в области материаловедения и технологии новых материалов, в том числе, через магистратуру и аспирантуру, отвечающей стандартам и требованиям современной высшей школы.

Он ведет большую научно-организационную работу, принимает активное участие в научных конференциях, симпозиумах, форумах.

В.В. Фомичев награжден правительственными и ведомственными наградами: медалью «850 лет Москвы», нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации» и «Почетный работник науки и техники Российской Федерации», а также «Почетный работник МИРЭА III степени».

Особенно хочется отметить огромный вклад Валерия Вячеславовича в развитие научно-издательской деятельности нашего вуза. Вместе с Владимиром Савельевичем Тимофеевым им была реализована идея создания научно-технического журнала «Вестник МИТХТ», переименованного впоследствии в «Тонкие химические технологии» и превратившегося в издание международного уровня. В течение двух лет выпускался журнал «Вестник МИТХТ. Серия: социально-гуманитарные науки и экология», чье издание активно поддерживал В.В. Фомичев. Созданное по его инициативе Издательство МИТХТ за 4 года работы выпустило в свет 30 монографий.

Ректорат, преподаватели, сотрудники, аспиранты и студенты университета, редколлегия и редакция журнала «Тонкие химические технологии» сердечно поздравляют Валерия Вячеславовича с юбилеем и желают ему несокрушимого здоровья, неиссякаемого оптимизма и блистательных успехов на всех жизненных поприщах!

Подписано в печать 20.04.2016
Уч.-изд. листов 11.7

Формат 60×90/8
Тираж 100 экз.

Печать цифровая
Заказ

Московский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 550 руб.