

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

1/2014

февраль

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца

Учредитель:
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
д.т.н., проф. А.К. Фролова

Заместитель главного
редактора:
д.х.н., проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
д.х.н., проф. Д.В. Дробот
проф. К.А. Кардона
(Колумбия)
д.т.н., проф. В.Ф. Корнюшко
акад. РАН Н.Т. Кузнецов
акад. РАН А.И. Мирошников
д.х.н., проф. Ю.П. Мирошников
чл.-корр. РАН А.Н. Озерин
проф. Т. Пакканен
(Финляндия)
д.т.н., проф. Л.А. Серафимов
д.э.н., проф. С.М. Сухорукова
д.х.н., проф. В.А. Тверской
проф. А. Трохимчук
(Польша)
акад. РАН А.Ю. Цивадзе
акад. РАН В.И. Швец
к.х.н., доц. В.Д. Юловская

Ответственный секретарь:
к.х.н., доц. Есипова О.В.

Редакция:
Агаянц И.М.
Кузнецов А.С.
Семерня Л.Г.
Середина Г.Д.

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86, к. Л-119
тел.: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru
www.finechemtech.com

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- Румянцева В.Д., Горшкова А.С., Миронов А.Ф. Иттербий и его комплексы с порфиринами 3
- Беликов Н.Е., Ходонов А.А., Демина О.В., Яковлева М.А., Фельдман Т.Б., Островский М.А. Аналитическое ВЭЖХ-разделение производных ретиноидов природного и 3,4-дидегидрорядов 18

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. К вопросу о переносе заряда в кристаллической решетке графена 22
- Занавескина С.М., Писаренко Ю.А. Определение структуры диаграммы дистилляции трехкомпонентной системы α , γ -дихлоргидрин глицерина – хлористый водород – вода 32
- Захаров М.К., Аббаси Моханд. Влияние агрегатного состояния исходной бинарной смеси на затраты тепловой энергии при ректификации 38
- Раева В.М., Рим А.С. К вопросу классификации плоских четырехугольных диаграмм 43

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- Антонюк С.Н., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Томиленко А.С., Лунева Т.Г., Федоров А.М. Комплексная переработка бурых углей с получением восков и углеродных адсорбентов. Сообщение 1. Получение восков 53
- Лунин А.В., Данов С.М., Федосов А.Е., Федосова М.Е. Кинетика жидкофазного окисления *n*-алканов пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе ДП-1 59

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- Кедик С.А., Еремин Д.В., Кочкина Ю.В., Жаворонок Е.С., Суслов В.В., Панов А.В. Количественное определение соотношения мономерных звеньев в сополимерах *N*-винилпирролидона и 2-метил-5-винилпиридина методом спектрофотометрии 64
- Пахомов К.С., Алексимов Н.В., Трофимов А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние разбавителей разной природы на кинетику объемной усадки эпоксидиановых олигомеров при отверждении 68

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Дударев В.А. Подход к заполнению пропусков в обучающих выборках для компьютерного конструирования неорганических соединений 73
- Карташов Э.М. Метод сопряженных гармонических функций в задачах для уравнения Лапласа на плоскости 76
- Карташов Э.М., Нагаева И.А. Тепловой удар массивного тела с внутренней сферообразной трещиной 81
- Коровайцев А.В., Коровайцева Е.А., Ломовской В.А. Единый подход к систематизации мультидисциплинарных многомерных нелинейных начально-краевых задач ПАМЯТИ В.В. ЧЁРНОЙ-ЧИЧАГОВОЙ 87

**Fine
Chemical
Technologies
(Vestnik
MITHT)
1/2014
February**

Published from February 2006,
six times per year

Founder:
M.V. Lomonosov Moscow State
University of Fine Chemical
Technologies (MITHT)

Editor-in-Chief:
A.K. Frolova

Deputy Editor-in-Chief:
V.V. Fomichev

Editorial Board:
D.V. Drobot
C.A. Cardona
(Columbia)
V.F. Korniyushko
N.T. Kuznetsov
A.I. Miroshnikov
Yu.P. Miroshnikov
A.N. Ozerin
T. Pakkanen
(Finland)
L.A. Serafimov
S.M. Sukhorukova
V.A. Tverskoy
A. Trochimczuk
(Poland)
A.Yu. Tsivadze
V.I. Shvets
V.D. Yulovskaya

Executive Editor:
O.V. Esipova

Editorial:
I.M. Agayants
A.S. Kuznetsov
L.G. Semernya
G.D. Seredina

Address:
Russia 119571, Moscow,
Vernadskogo pr., 86
phone: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru
www.finechemtech.com

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- Rumyantseva V.D., Gorshkova A.S., Mironov A.F. Ytterbium and its complexes with porphyrins 3
- Belikov N.E., Khodonov A.A., Demina O.V., Yakovleva M.A., Feldman T.B., Ostrovsky M.A. Analytical HPLC-separation of retinoid derivatives of natural and 3,4-didehydro series 18

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- Alexeev B.V., Ovchinnikova I. V. About the charge transfer in the graphene crystal lattice 22
- Zanaveskina S.M., Pisarenko Yu. A. Determining the structure of the distillation line diagram for the three-component system α, γ -dichlorohydrin – hydrogen chloride – water 32
- Zakharov M.K. Abbasi Mohand. Rate-limiting steps of heat and mass transfer on the plates of a fractionating column 38
- Raeva V.M., Rim A.S. Classification of planar quadrangular diagrams 43

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- Antonyuk S.N., Kravchenko V.V., Fedorova G.A., Tomilenko A.S., Luneva T.G., Fedorov A.M. Complex processing of brown coal to obtain waxes and carbon adsorbents. Report 1. Production of waxes 53
- Lunin A.V., Danov S.M., Fedosov A.E., Fedosova M.E. Kinetics of liquid-phase oxidation of *n*-alkanes by hydrogen peroxide on the heterogeneous catalyst DP-1 59

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- Kedik S.A., Eremin D.V., Kochkina Yu.V., Zhavoronok E.S., Suslov V.V., Panov A.V. The quantitative determination of units ratio in *N*-vinylpyrrolidone and 2-methyl-5-vinylpyridine copolymers by UV-spectrophotometry 64
- Pakhomov K.S., Apeksimov N.V., Trofimov A.N., Simonov-Emelyanov I.D. Influence of various nature diluents on the kinetics of volume shrinkage of epoxy oligomers at curing 68

INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS

- Dudarev V.A. Approach to reproducing of missed data in learning samples for computer-aided inorganic compounds design 73
- Kartashov E. M. The conjugate harmonic functions in problems for the Laplace equation 76
- Kartashov E.M., Nagaeva I.A. Heat stroke of a massive body with an internal spherical crack 81

- Korovaytsev A.V., Korovaytseva E.A., Lomovskoy V.A. A unified approach to systematization of multidiscipline multidimensional nonlinear initial boundary value problems 87

IN REMEMBRANCE OF VARVARA CHERNAYA-CHICHAGOVA 93

ИТТЕРБИЙ И ЕГО КОМПЛЕКСЫ С ПОРФИРИНАМИ

В.Д. Румянцева, ведущий научный сотрудник, А.С. Горшкова, студент,
А.Ф. Миронов, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений
им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: vdram@mail.ru

Обзор посвящен одному из элементов группы лантанидов – иттербию, некоторым его физико-химическим свойствам, применению различных соединений иттербия в химических реакциях, медицине и технике. Основное внимание уделено применению иттербиевых комплексов порфиринов в качестве чувствительных ИК-флуоресцентных зондов для диагностики злокачественных новообразований.

Ключевые слова: иттербий, порфирины, металлокомплексы, флуоресценция, времена жизни, диагностика, злокачественные новообразования.

Иттербий был открыт в 1878 году Ж. Мариньяком в виде иттербиевой «земли» – оксида иттербия. Название элемента происходит от шведского местечка Иттербю. Элемент имеет 27 изотопов, с массовыми числами от 152 до 178; стабильных изотопов 7, наиболее распространенный в природе – иттербий-174. Иттербий, как и другие лантаниды, обычно образует ион M^{3+} , но способен также проявлять валентность 2. Он имеет малый атомный объем и атомный радиус, что объясняется эффектом «лантанидного сжатия», открытого норвежским геохимиком Гольдшмидтом [1]. Этот эффект проявляется в последовательном уменьшении размеров ионов редкоземельных элементов – от лантана к лютецию. Радиус трехвалентного иона лантана равен $1.03 \text{ \AA}$, $Lu^{3+} - 0.86 \text{ \AA}$ [2], а $Yb^{3+} - 1.01 \text{ \AA}$ [3]. Уменьшение ионных радиусов редкоземельных элементов (РЗЭ) вносит заметные различия в их химические свойства, в частности, понижение основности, изменение растворимости солей, устойчивость комплексных соединений и др. [4–6]. Характерной особенностью иттербия и других РЗЭ является высокая парамагнитная восприимчивость.

Металлические лантаниды имеют белый цвет, в порошкообразном состоянии – от серого до черного. Редкоземельные металлы обладают высокой химической активностью и взаимодействуют почти со всеми элементами при сравнительно низких температурах с образованием прочных оксидов, сульфидов и различных солей. При этом сродство к кислороду понижается по мере увеличения порядкового номера. РЗЭ растворяются в серной и соляной кислотах при любых концентрациях, а также в концентрированной азотной кислоте. И, напротив, щелочи на них не действуют даже при нагревании. Интенсивность взаимодействия с галогенами уменьшается от фтора к йоду. Гидроксиды РЗЭ имеют основной характер и мало растворимы в воде и щелочах. С уменьшением ионного радиуса от лантана к лютецию и повышением ионного потенциала

основность элементов в том же направлении понижается.

Молекулы порфиринов образуют с ионами лантанидов стабильные комплексы, которые обладают интенсивным поглощением в ближней ИК-области спектра [7]. В то же время введение различных заместителей в *мезо*- и/или β -положения макроцикла позволяет кардинально изменять физико-химические свойства лантанидных комплексов порфиринов, что играет важную роль при использовании их в медицине и фотохимии [8].

В диагностике злокачественных новообразований порфирины привлекают особое внимание из-за способности накапливаться в различных типах раковых клеток и микрососудах опухолей. К настоящему времени разработан ряд фотосенсибилизаторов, эффективно генерирующих синглетный кислород. Среди них производные порфиринов – Фотофрин, Фотогем; хлоринов – Фоскан, Фотодитазин, Фотолон, Радахлорин; фталоцианинов – Фотосенс; δ -аминолевулиновой кислоты – Аласенс и др. Однако люминесценция этих соединений в тканях сопровождается образованием нежелательного, в данном случае, синглетного кислорода. Преодолеть этот недостаток позволяют чисто диагностические фотосенсибилизаторы, которые практически не генерируют синглетный кислород, сохраняя при этом высокое сродство к злокачественным опухолям. К таким соединениям относятся иттербиевые комплексы природных и синтетических порфиринов [9].

В настоящее время рак по смертности стоит на втором месте после сердечно-сосудистых заболеваний. В России ежегодно регистрируется около 470 тысяч первичных онкологических больных [10, 11]. По прогнозам ВОЗ в 2020 г. число онкологических больных увеличится на 50% несмотря на значительный прогресс в развитии различных подходов к лечению рака. Одной из причин такой ситуации является отсутствие эффективных методов раннего обнаружения рака. Нами впервые было показано, что иттербиевые комплексы порфиринов могут

быть эффективными маркерами для люминесцентной диагностики опухолей в ИК-диапазоне [12].

Первые работы по синтезу Yb-комплексов производных тетрафенилпорфирина (ТФП) появились в 1974 г. [13]. Годом позже было выполнено включение Yb-комплекса мезопорфирина IX в апомиоглобин [14]. В связи с тем, что неорганические соли РЗЭ плохо растворимы в органических растворителях, они в дальнейшем были заменены на хелаты с органическими соединениями. Так, введение иона иттербия в порфириновый макроцикл проводили с ацетилацетонатом иттербия в довольно жестких условиях в инертной среде в высококипящем растворителе (1,2,4-трихлорбензоле) в течение нескольких часов. Иттербиевые комплексы порфиринов устойчивы на воздухе и в большинстве органических растворителей и поэтому могут быть очищены с помощью хроматографии с использованием различных адсорбентов [15]. В случае водорастворимых порфиринов лучшие результаты были получены при сплавлении в имидазоле [16].



При синтезе комплексных соединений РЗЭ принципиальное значение имеет рН сред [20], так как от этого зависит тип получаемых комплексов лантанидов, а в водных и водноорганических средах – характер реакции комплексообразования. При проведении реакции в воде с солями РЗЭ требуется, чтобы величина рН реакционной массы не превышала значения, при котором образуется гидроксид иттербия. Значение величины рН осаждения гидроксида иттербия и контроль его в процессе синтеза являются необходимыми условиями при получении комплексов иттербия. Используемые кислородсодержащие бидентатные доноры (например, ацетилацетон) являются низкоосновными. В этой связи реакцию взаимодействия солей иттербия с такими лигандами можно проводить в нейтральных и очень слабых кислых средах (рН 5-6). Из водных растворов трис-ацетилацетонаты выделяются в виде гидратов $\text{Yb}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1-4$. В сериях $\text{Yb}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 2, 3, 4$ основу структуры составляют комплексы $\text{Yb}(\text{acac}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ с тремя хелатными (бидентатными) ацетилацетонатными группами и двумя молекулами воды во внутренней сфере комплекса.

Последующая очистка иттербиевых металлокомплексов порфиринов проводится с помощью хроматографических методов на силикагеле, оксиде алюминия, акрилексе Р-2 в зависимости от строения порфирина.

В хелатных соединениях РЗЭ с β -дикетонами и другими органическими лигандами люминесценция наблюдается лишь при условии, что резонансный уровень РЗЭ лежит ниже триплетного уровня органической части моле-

Недавно появилась работа по использованию микроволнового облучения при синтезе комплексов порфиринов с Er^{2+} и Gd^{2+} в среде диметилацетамида в присутствии сухого хлорида лития [17]. В своих исследованиях мы применили этот метод для синтеза Yb^{3+} -комплекса тетра-мезо-(3-метоксифенил)порфирина [18]. Yb-комплекс был получен с выходом 58.4% при использовании смеси 1,2-дихлорбензола и ДМФА (в соотношении 1:9) в присутствии сухого хлорида лития. Время реакции составляло 15-20 мин, температура в СВЧ-печи 145°C при мощности 650 W. При этом значительно сократилось время проведения процесса, уменьшились энергозатраты, реакция проводилась при более низких температурах, отсутствовала необходимость в инертной атмосфере.

β -Дикетонаты редкоземельных элементов обладают высокой устойчивостью [2] и выдерживают высокую температуру ($> 200^\circ\text{C}$). В синтезе самих ацетилацетонатов РЗЭ применяли аммиачный метод [19]:

кулы (внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения) [20]. Например, люминесценция комплекса иттербия с фталоцианином не была обнаружена, в связи с чем был сделан вывод, что триплетный уровень фталоцианинового кольца расположен ниже резонансного уровня $^2\text{F}_{5/2}$ иттербия (10300 см^{-1}), что в дальнейшем получило экспериментальное подтверждение. Напротив, триплетный уровень металлокомплексов тетрабензопорфирина расположен в области около 12500 см^{-1} , т.е. выше уровня $^2\text{F}_{5/2}$ Yb^{3+} и, следовательно, подобные комплексы являются удобными объектами исследования внутримолекулярной миграции энергии в металлопорфириновой системе. Флуоресцентный спектр дает ценную информацию о координационном числе, природе связи и симметрии иттербиевых комплексов. Ион Yb^{3+} имеет всего один мультиплетный терм ^2F , принадлежащий 4f-электронам; вследствие спин-орбитального взаимодействия компоненты этого термина $^2\text{F}_{5/2}$ и $^2\text{F}_{7/2}$ оказываются далеко отстоящими, что и дает характерные для Yb^{3+} переходы в ближней ИК-области спектра.

В 1979 г. Адлер исследовал механизмы образования связей между порфириновым макроциклом и ионами лантанидных металлов [21]. В 1986 г. Бюхлер провел синтез ряда лантанидных комплексов порфиринов и установил их димерную структуру [22].

Повышенный интерес к изучению люминесценции ионов лантанидов в ближней ИК-области спектра (900–1500 нм) обусловлен возможностью использования этого диапазона для создания контрастных агентов с целью получе-

ния магнитно-резонансных изображений [23]. Отличительной особенностью Yb-комплексов порфиринов является характерная узкая и достаточно интенсивная линия люминесценции, расположенная в ИК-диапазоне при 975–985 нм, в так называемом «терапевтическом окне прозрачности ткани» [24, 25].

Имеется значительное количество работ как отечественных [26–30], так и зарубежных авторов [31, 32], посвященных изучению спектрально-люминесцентных характеристик иттербиевых комплексов порфиринов.

Иттербиевые комплексы порфиринов были выбраны в качестве объектов исследования в связи с тем, что при возбуждении π -электронной части молекулы наблюдается люминесценция, обусловленная переходами $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ уровня 4f-электронов иона Yb^{3+} ($^2F_{5/2}$ – возбужденное состояние, $^2F_{7/2}$ – основное состояние). Введение иона иттербия в порфирин приводит к снижению фотохимической активности, и при этом сохраняется свойственная большинству порфиринов селективность накопления в злокачественных опухолях. Снижение квантового выхода генерации синглетного кислорода объясняется тем, что люминесцентный уровень иона Yb^{3+} лежит несколько ниже триплетного уровня органической части молекулы, но выше, чем у синглетного кислорода. В итоге возбуждение порфириновой матрицы под влиянием внешнего светового излучения передается не на кислород, а перехватывается ионом Yb^{3+} , тем самым резко снижая сенсibilизированную порфирином генерацию синглетного кислорода. Эти превращения показаны на рис. 1.

Первые работы по изучению иттербиевых комплексов порфиринов, в качестве флуоресцентных меток на животных со злокачественными опухолями, были проведены на липосомальных формах копропорфирина III, протопорфирина IX, гематопорфирина IX (ГП) в виде метиловых эфиров и 2,4-диметоксигематопорфирина IX, в которых третью валентность иттербия занимает остаток ацетилацетона [33, 34], а также водорастворимых производных на основе 5,10,15,20-тетракис(4-карбоксифенил)порфирина (ТКФП) и тетрасульфофенилпорфирина (ТСФП), где лигандами являются две молекулы имидазола [35, 36].

В исследованиях использовались мыши линии С57 с подкожно имплантированными клетками саркомы 180. Найдено, что иттербиевые комплексы порфиринов преимущественно накапливаются в злокачественных опухолях в количествах, примерно в 10–45 раз выше, чем в прилегающих здоровых тканях [22]. Были также изучены спектры флуоресценции и кинетика люминесценции ряда Yb-комплексов: ТФП, ТСФП, 4-бром- и 12-бромзамещенных производных ТФП, 2,4-диметоксигематопорфирина IX [37].

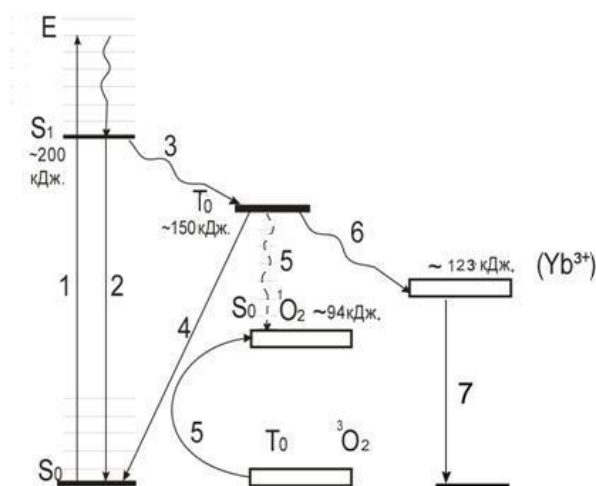


Рис. 1. Схема электронных переходов Yb-порфириновых сенсibilизаторов и образования синглетного кислорода: 1 – поглощение; 2 – флуоресценция; 3 – интеркомбинационная конверсия; 4 – фосфоресценция; 5 – перенос возбуждения на кислород и образование синглетного кислорода 1O_2 ; 6 – перенос возбуждения на ион Yb^{3+} ; 7 – люминесценция иона Yb^{3+} .

Особый интерес представляют исследования, связанные с использованием изотопов иттербия. В конце прошлого века были начаты исследования на лабораторных животных с Yb-комплексами порфиринов в качестве диагностических меток с использованием радиоактивного ^{169}Yb [38]. Было проведено сравнительное изучение накопления в здоровых и злокачественных тканях экспериментальных животных четырех иттербиевых комплексов: ТСФП, ТКФП, 5-фенил-10,15,20-трис(4-сульфофенил)порфирина и 2,4-диметоксигематопорфирина IX. Оказалось, что лучше всего в опухолях накапливаются порфирины, имеющие в своем составе как гидрофобные, так и гидрофильные остатки: 2,4-диметоксигематопорфирин IX и несимметричный водорастворимый трисульфо-ТФП, что хорошо согласуется с литературными данными [39].

В дальнейшем было синтезировано свыше двадцати Yb-комплексов природных и синтетических порфиринов [40], изучены их электронные спектры и спектры люминесценции (табл. 1), накопление в тканях экспериментальных животных [41, 42].

Изучение временных и спектральных характеристик Yb-комплексов некоторых порфиринов, представленных на рис. 2 и 3, демонстрируют, что Yb-комплексы порфиринов обладают характерной для редкоземельных ионов узкой и достаточно интенсивной линией люминесценции [11], которая для иттербия находится в ИК-диапазоне 975–985 нм, где собственная люминесценция биотканей практически отсутствует.

Таблица 1. Основные полосы поглощения иттербиевых комплексов порфиринов, $\lambda_{\text{макс}}$, нм

№	Соединение	В-полоса	Q-полосы	Растворитель
1.	Yb-протопорфирин IX ДМЭ	410	540, 578	A*
2.	Yb-дейтеропорфирин IX ДМЭ	401	533, 569	A
3.	Yb-2,4-диметоксигематопорфирин IX	403	537, 572	A
4.	Yb-2,4-диметоксигематопорфирин IX дикалиевая соль	398	533, 569	B
5.	Yb-гематопорфирин IX ТМЭ	408	540, 578	A
6.	Yb-копропорфирин III тетракислота	398	532, 568	B
7.	Yb-копропорфирин III ТМЭ	402	532, 570	A
8.	Yb-тетрафенилпорфирин	420	513, 549	A
9.	Yb-тетрасульфобензилпорфирин	415	550, 587	B
10.	Yb-тетра-мезо-(<i>n</i> -карбоксифенил)порфирин	417	510, 549	B
11.	Yb-тетра-мезо-(<i>m</i> -метокси- <i>m</i> -сульфофенил)-порфирин	416	515, 550	B
12.	Yb-тетра-мезо-(<i>m</i> -метокси- <i>n</i> -сульфофенил)-порфирин	417	514, 548	B
13.	Yb-октабромтетраметилпорфирин	413	585	A
14.	Yb-октабромпентафторфенилпорфирин	465	595	A
15.	Yb-октабромтетрафенилпорфирин	472	611, 662	A
16.	Yb-тетра-мезо-(1- <i>N</i> -(<i>n</i> -фторфенил)-3(<i>o</i> -хлорфенил)пиразол-4-ил)порфирин	430	558, 596	A
17.	Yb-тетра-мезо-(1- <i>N</i> -(<i>n</i> -метилфенил)-3(<i>n</i> -фторфенил)пиразол-4-ил)порфирин	431	557, 596	A
18.	Yb-тетра-мезо-(1- <i>N</i> -фенил-3(<i>m</i> -метокси-фенил)пиразол-4-ил)порфирин	430	557, 596	A
19.	Yb-тетра-мезо-(<i>n</i> -толил)порфирин	419	512, 548	A
20.	Yb-тетра-мезо-метилпорфирин	420	513, 549	A
21.	Yb-тетра-мезо-(<i>n</i> -этилфенил)порфирин	419	512, 549	A

ДМЭ – диметилловый эфир, ТМЭ – тетраметилловый эфир, * А – хлороформ, В – 1% раствор гидрокарбоната натрия.

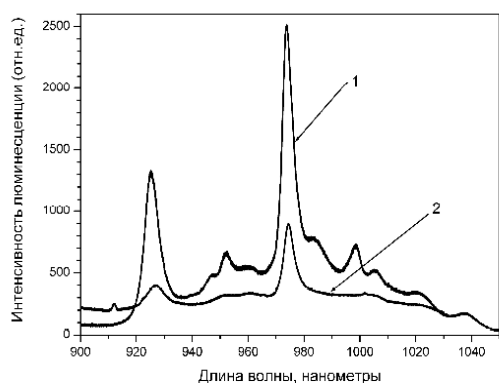


Рис. 2. Спектр люминесценции: 1 – Yb-комплекс 5,10,15,20-тетра(1-*N*-(*n*-фторфенил)-3(*o*-хлорфенил)пиразол-4-ил)порфирина (№ 16); 2 – Yb-2,4-диметоксигематопорфирина IX (№ 3).

Установлено, что среднее время жизни для синтезированных иттербиевых комплексов составляет 5–10 мкс, что существенно больше времени жизни неодимовых металлокомплексов порфиринов (0.72–1.34 мкс). Спад люминесценции имеет неэкспоненциальный характер, что обусловлено сильным тушением люминесценции колебаниями ОН-групп из ближайшего окружения иона иттербия. Как видно из рис. 3, время жизни гидрофобного Yb-комплекса 5,10,15,20-тетра(1-*N*-(*n*-фторфенил)-3(*o*-хлорфе-

нил)пиразол-4-ил)порфирина (№ 16) имеет максимальное значение около 20 мкс, что выше, чем у амфифильного 2,4-диметоксигематопорфирина IX (№ 3) – 11 мкс и гидрофильного тетракарбоксифенилпорфирина (№ 10) – 8 мкс. Увеличение времени жизни металлокомплекса может привести к существенному снижению дозы вводимого препарата при возможном сохранении значений коэффициента контраста (отношение содержания порфирина в опухоли к содержанию его в соседней здоровой ткани).

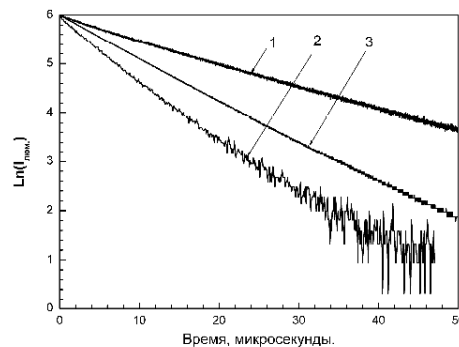


Рис. 3. Кривые затухания люминесценции: 1 – Yb-комплекс 5,10,15,20-тетра(1-*N*-(*n*-фторфенил)-3(*o*-хлорфенил)пиразол-4-ил)порфирина (№ 16); 2 – Yb-5,10,15,20-тетра-(*n*-карбоксифенил)порфирина (№ 10); 3 – Yb-2,4-диметоксигематопорфирина IX (№ 3).

Синтезированы Yb-комплексы несимметричных тетраарилпорфиринов, содержащих три 4-метоксикарбонилфенильные группы, а в качестве четвертого заместителя – либо 4-гидроксифенильный и 4-гидрокси-3-метоксифенильный радикалы, либо изомерные 3- и 4-пиридинильные фрагменты (рис. 4). На основе триэфиров щелочным гидролизом были приготовлены соответствующие трикислоты [43]. Показано существенное различие во временах жизни возбужденного состояния иттербиевых комплексов эфиров и кислот несимметричных порфиринов. Оказалось, что иттербиевые комплексы гидрофобных три- и тетраметиловых эфиров имеют довольно высокие времена жизни возбужденных состояний (13–20 мкс), которые близки к временам жизни заявленных нами ранее величин для Yb-комплексов тетрапиразолилпорфиринов (табл. 2) [40]. В литературе для симметричных Yb³⁺-комплексов гидрофобных порфиринов время жизни люминесценции в ближней ИК-области составляет около 20 мкс [15].

Уменьшение времени жизни для водорастворимых соединений по сравнению с соответствующими комплексами три- и тетраметиловых эфиров, вероятно, обусловлено наличием межмолекулярных водородных связей и тушением люминесценции водой. В обзоре [15] авторы отмечают снижение интенсивности люминесценции в полярных растворителях в следующем ряду: бензол > хлороформ > тетрагидрофуран > ДМФА > метанол.

Наименьшим временем жизни (3 мкс) обладает Yb-комплекс 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-карбоксифенил)порфирина и, напротив, комплекс его триметилового эфира имеет наибольшее время жизни (16.3 мкс) из всех рассмотренных в работе несимметричных соединений [43]. Уменьшение симметрии молекулы за счет введения одного пиридинильного фрагмента снижает время жизни иттербиевого комплекса по сравнению с соответствующим комплексом тетра-*мезо*-(4-метоксикарбонилфенил)порфирина (20 мкс).

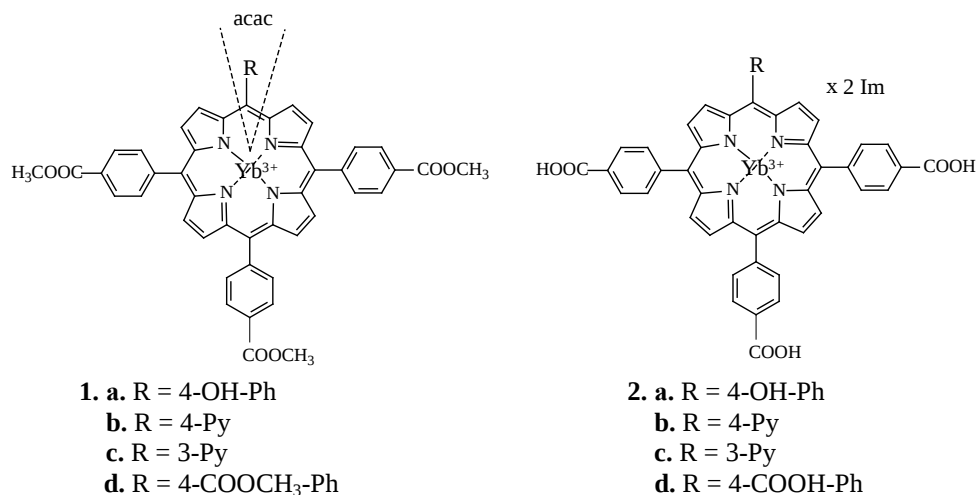


Рис. 4. Иттербиевые комплексы тетраарилпорфиринов с несимметричными остатками.

Таблица 2. Спектрально-люминесцентные характеристики Yb-комплексов порфиринов

Соединение	ЭСП, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Спектр люминесценции, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ДМСО)	τ , мкс
1a Yb(acac)-5-(4-OH-Ph)-10,15,20-(4-COOCH ₃ -Ph) ₃	424.6 (271), 516 (5.5), 554.4 (15.2), 593.2 (4.6)	982	16.3
1b Yb(acac)-5-(4-Py)-10,15,20-(4-COOCH ₃ -Ph) ₃	418, 555.4, 590.8	983	13.4
1c Yb(acac)-5-(3-Py)-10,15,20-(4-COOCH ₃ -Ph) ₃	416.8, 551.4, 588	983	14.8
2a Yb(Im) ₂ -5-(4-OH-Ph)-10,15,20-(4-COOH-Ph) ₃	417.4 (128), 549.6 (6.1), 585.6 (2.5)	982	3
2b Yb(Im) ₂ -5-(4-Py)-10,15,20-(4-COOH-Ph) ₃	417 (322), 548.4 (11.7), 585 (2.6)	976	6-7
2c Yb(Im) ₂ -5-(3-Py)-10,15,20-(4-COOH-Ph) ₃	416.8, 551.4, 588.8	983	5
1d Yb(acac)-5,10,15,20-(4-COOCH ₃ -Ph) ₄	421.4, 515.4, 553, 591.6	974	20
2d Yb(Im) ₂ -5,10,15,20-(4-COOH-Ph) ₄	417 (405), 510 (2.5), 548.7 (15.6)	980	8

Исследования по влиянию типа растворителя на квантовый выход люминесценции иттербиевых комплексов показали, что использование вместо водных растворов 20% раствора ДМСО в воде повышает квантовый выход Yb-2,4-диметоксигематопорфирина IX с 0.27 до 0.86.

Проведенные исследования позволили установить, что наиболее перспективным соединением для диагностических целей является Yb-комплекс 2,4-диметоксигематопорфирина IX (4) (рис. 5). Метод синтеза этого вещества описан в работах [44, 45].

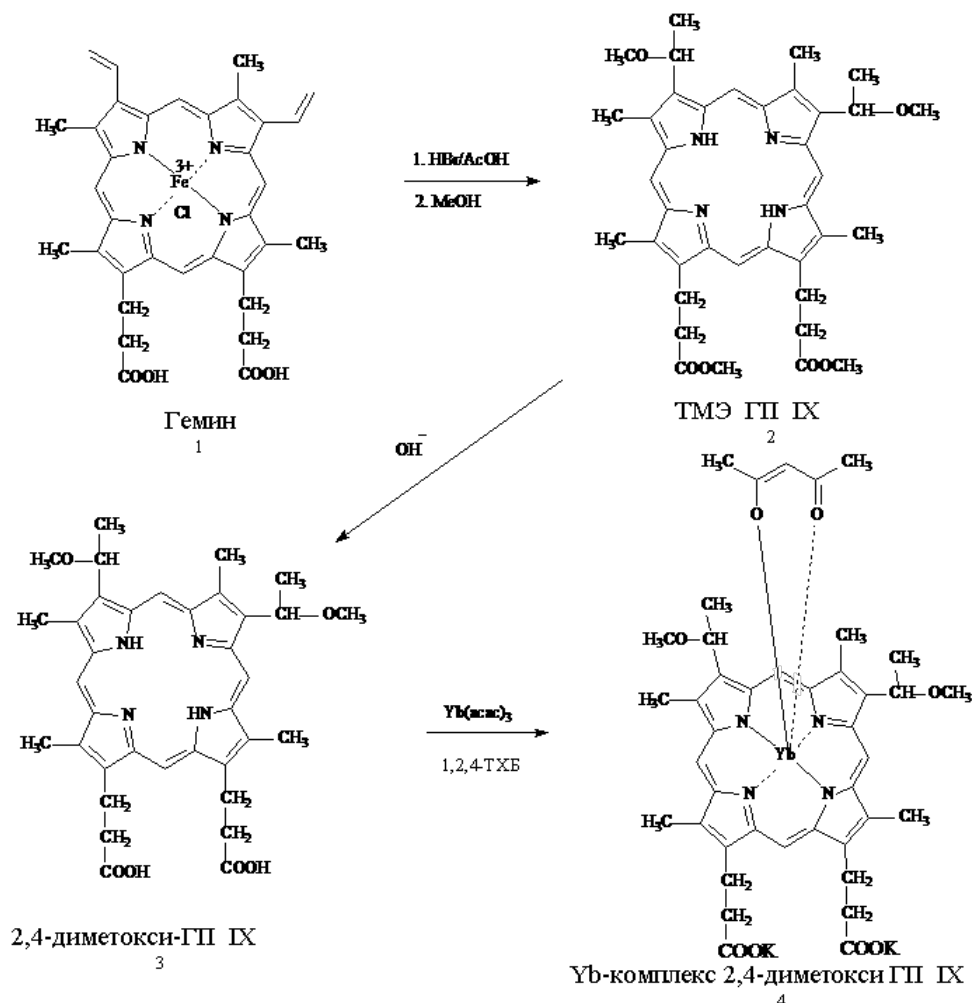


Рис. 5. Схема синтеза дикалиевой соли Yb-комплекса 2,4-диметоксигематопорфирина IX.

Спектры поглощения порфиринов, а также их металлокомплексов, в которых металл содержит пустые или заполненные d-оболочки, в видимой и ближней УФ-области спектра обусловлены дипольными $\pi\pi^*$ -переходами, связанными с переходами электронов, локализованных преимущественно на лиганде-порфирине [46]. Исходя из взаимодействия между двумя возбужденными конфигурациями в синглетном состоянии порфирина, возможны две комбинации: симметричная и антисимметричная. Первой соответствует интенсивная полоса поглощения В (полоса Соре), расположенная на границе видимого и УФ-спектральных диапазонов; второй – менее интенсивная Q-полоса, расположенная в видимой области спектра. В металлопорфинах, в общем случае, наблюдаются две характерные полосы $Q(v)$ и $Q(o)$. Отношение интенсивностей этих полос объясняется вибронным взаимодействием с полосой

Соре, а также природой аксиального лиганда и заместителей в порфириновом цикле.

Известно, что спектры поглощения свободных оснований порфиринов состоят из интенсивной фундаментальной полосы Соре при 370–420 нм (В-полоса) и четырех так называемых Q-полос в области 500–600 нм. При комплексообразовании полоса Соре становится более интенсивной и претерпевает незначительный батохромный сдвиг (8–12 нм). Кроме того, наблюдаются две полосы в диапазоне 550–600 нм (рис. 6).

Результаты фармакокинетических исследований дикалиевой соли Yb(acac)-2,4-диметоксигематопорфирина IX на мышцах-опухоленосителях через 6, 24, 48 и 72 ч после инъекции представлены на рис. 7. Максимальный контраст опухоль/мышца, равный 6, наблюдали через 48 и 72 ч после инъекции препарата, что свидетельствует о преимущественном накоплении Yb-комплекса порфирина в опухоли [41].

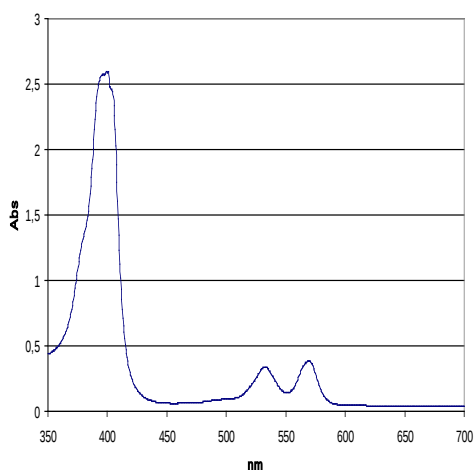


Рис. 6. Спектр поглощения Yb(асас)-2,4-диметоксигематопорфирина IX (10^{-5} М водный раствор).

Проведено пилотное исследование острой токсичности дикалиевой соли Yb(асас)-комплекса 2,4-диметоксигематопорфирина IX. Эксперименты выполнены на 46 мышах Balb/C для определения тест-доз и поиска максимально переносимой дозы препарата. Использовали дозы 125, 150, 175, 200, 250 и 400 мг/кг массы тела животного. Показано, что LD₁₀₀ соответствует доза 400 мг/кг, LD₆₆ – 250 мг/кг. Найдено, что для мышей линии Balb/C максимально переносимая доза составляет 125 мг/кг массы тела [11]. Соответственно, терапевтические дозы лежат в диапазоне 10–25 мг/кг массы тела. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно низкой токсичности данного препарата.

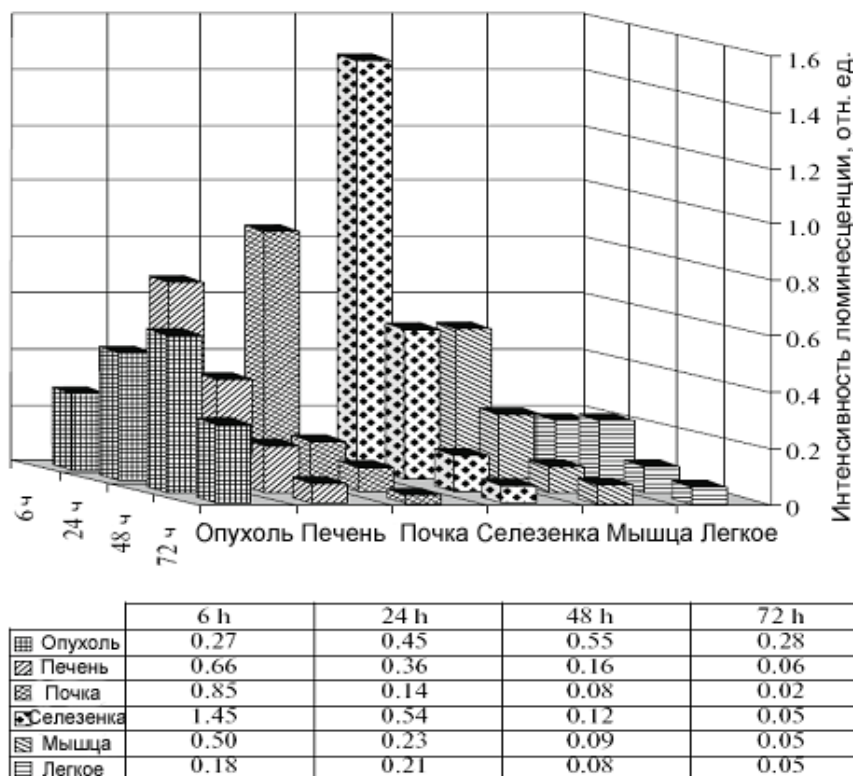


Рис. 7. Гистограмма распределения интенсивности люминесценции дикалиевой соли Yb-2,4-диметоксигематопорфирина IX в некоторых органах мыши.

Дикалиевая соль 2,4-диметоксигематопорфирина IX впервые была использована для функционализации композитных наночастиц, состоящих из золото-серебряных наноклеток, покрытых мезопористой оболочкой из двуокиси кремния (рис. 8). Технология синтеза позволяет контролировать размер наноклеток в диапазоне 40–60 нм и толщину силикатной оболочки от 20 до 100 нм. Кроме того, наличие дополнительной полосы люминесценции иона Yb³⁺ в области 900–1100 нм использовано для контроля накопления и биораспределения конъюгатов

методом ИК-люминесценции [47, 48]. Такие наноструктуры обладают рядом важных свойств, включая легко настраиваемый плазмонный резонанс наноклеток (650–950 нм) и удобство функционализации пористой оболочки двуокиси кремния. Возникновение плазмонного резонанса на поверхности наночастиц Ag–Au приводит к увеличению романовского сечения исследуемых молекул более чем в 10^5 – 10^6 раз, что позволяет исследовать конформацию молекул при концентрации менее 10^{-6} – 10^{-8} М.

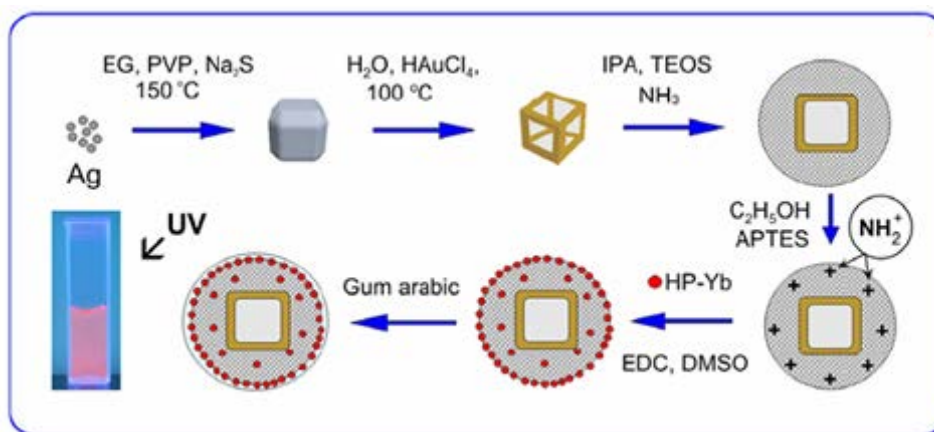


Рис. 8. Схема синтеза композитных многофункциональных наночастиц на основе золото-серебряных наноклеток, покрытых диоксидами кремния и функционализированных гематопорфирином иттербия (HP-Yb). Обозначения на схеме: EG – этиленгликоль, PVP – поливинилпирролидон, IPA – изопропиловый спирт, TEOS – тетраэтилортосиликат, APTES – 3-аминопропилтриэтоксисилан, HP-Yb – гематопорфирин иттербия, EDC – 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)-карбодиимид, DMSO – диметилсульфоксид.

Были изучены Yb^{3+} -комплексы 2,4-диметоксигематопорфирина IX с бычьим сывороточным альбумином (БСА) и в композиции с наночастицами на основе лексана, а также на основе золотых наночастиц с плазмонным резонансом. Комплекс в водной среде существует в виде димеров размером ~ 5 нм. Исследованы кинетика образования его комплексов с БСА и размер комплексов, составляющий 20–25 нм. Установлено повышенное сродство Yb^{3+} -комплексов в составе нанокомпозитов к раковым клеткам [49].

Оценка изменения квантового выхода 4f-люминесценции иттербия в близких по строению симметричных тетразамещенных порфириновых комплексах, содержавших в *мезо*-положениях изомерные радикалы пиридина, хинолина и их карбоциклические аналоги, была дана с помощью моделей «структура – квантовый выход люминесценции» [50]. Полученные значения квантовых выходов люминесценции оказались более высокими, чем для ранее изученных комплексов иттербия [51], что, вероятно, связано с тем, что во всех четырех *мезо*-положениях содержатся хромофорные ароматические фрагменты, эффективно аккумулирующие энергию возбуждения. В случае, когда порфирины замещены в четырех *мезо*-положениях изомерными радикалами пиридина, хинолина и хиноксалина, люминесцентные характеристики выше, чем в порфиринах с фенильными, нафтильными и аценафтильными заместителями. Очевидно, структурный фактор, обусловленный тонкими различиями в природе *мезо*-заместителей, является основной причиной различий и в спектрально-люминесцентных характеристиках.

Позднее были выполнены более развернутые исследования влияния *мезо*-заместителей и экстра-лигандов на люминесцентные свойства иттербиевых комплексов порфиринов, и было

показано, что квантовый выход и время жизни 4f-люминесценции иона иттербия выше в комплексах с порфиринами, которые содержат ароматические и гетероароматические *мезо*-заместители (по сравнению с *n*-алкил-заместителями), а также в комплексах с ионом ацетил-ацетона в роли экстра-лиганда [52]. Был получен новый ряд лигандов – производных ТФП с различными заместителями в β -положениях. Для этих соединений эффективность 4f-люминесценции зависела от природы несимметричных заместителей в порфириновом макроцикле, влияющих на положительный заряд иона Yb^{3+} , и от природы ковалентной связи иттербий–экстра-лиганд. При этом, чем связь была прочнее, тем больше проявились эффект «вытягивания» Yb^{3+} из плоскости порфиринового макроцикла и, соответственно, уменьшение интенсивности 4f-люминесценции [53].

Аналогичные исследования проведены для иттербиевых комплексов октафенилтетраазапорфиринов [54]. Для них квантовый выход 4f-люминесценции в первую очередь зависел от природы экстра-лиганда. Как и в случае иттербиевых комплексов порфиринов, содержащих в *мезо*-положениях ароматические и гетероароматические заместители, интенсивность люминесценции была выше при использовании ацетил-ацетонатного аниона в качестве лиганда. Этот лиганд, в отличие от анионов хлорида и ацетата, является бидентатным и, следовательно, лучше защищает ион Yb^{3+} от молекул растворителя, которые гасят 4f-люминесценцию. Сравнение квантовых выходов люминесценции для иттербиевых комплексов октафенилтетраазапорфиринов и *мезо*-тетра-замещенных порфиринов подтверждает теорию о том, что тетраазапорфирины являются интермедиатами между порфиринами и фталоцианинами.

В качестве экстра-лиганда в иттербиевых комплексах порфиринов был предложен флуоресцентный краситель – бор дипиррометен (BODIPY), связанный с ионом иттербия через этинильный мостик [55]. Изучение фотолюминесцентных свойств данных конъюгатов подтвердило эффективный перенос энергии к Yb-порфирину от BODIPY, выполняющего роль антенны для накопления низкоэнергетического видимого света. Эта энергия передается к Yb-комплексу и сенсбилизирует эмиссию иона иттербия в ближней ИК-области (время эмиссии составляет порядка 40 мс). Кроме того, эти конъюгаты проявляют двухфотонную абсорбцию и последующую интенсивную двухфотон-индуцированную эмиссию в ближней ИК-области.

Были проведены также исследования люминесцентных характеристик и образования синглетного кислорода лантанидных (Yb^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+}) комплексов с другими лигандами, включая производные тексафирина [56].

В 1999 году были синтезированы первые лантанидные комплексы с ацетилацетоном и несимметричным *мезо*-замещенным порфирином – 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирином и была предложена следующая структура комплексов (рис. 9) [57]:

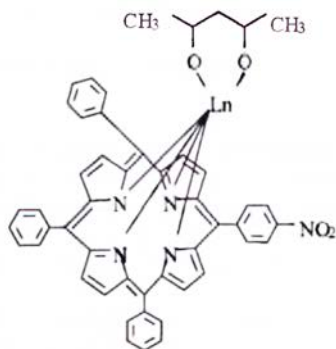


Рис. 9. Структура $\text{Ln}(\text{acac})$ -5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина.

Описан синтез конъюгатов ковалентно связанных Pd-комплексов порфиринов с хиральными лантанидными комплексами (рис. 10), в которых палладиевые комплексы выступали в качестве антенны, эффективно возбуждая эмиссию Nd и Yb в ближней ИК-области [58]. Этот эффект проявлялся особенно сильно в отсутствие кислорода и при наличии нуклеиновых кислот.

Позднее был описан синтез и изучены фотофизические и оптические свойства ряда бис-порфириновых комплексов, содержащих ионы иттербия и переходных металлов (Zn, Pd, Pt). Yb^{3+} -порфирин был связан с порфириновым комплексом переходного металла через гибкую трехуглеродную цепочку, как показано на рис. 11 [59].

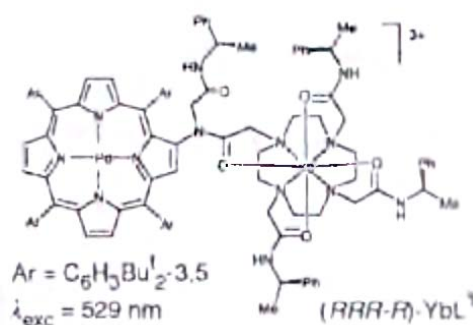


Рис. 10. Структурная формула Pd-Ln-комплексов.

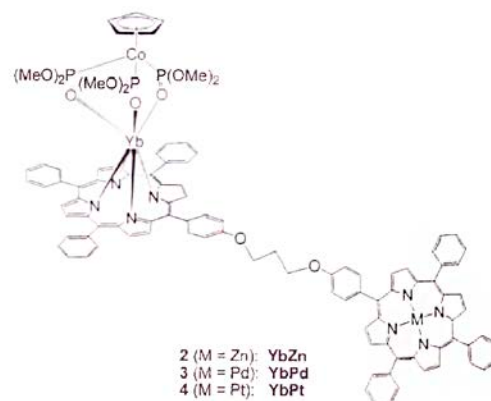


Рис. 11. Структурная формула Yb-M-комплексов.

Ранее выполненные исследования показали, что ионы переходных металлов с продолжительным временем жизни, такие как Cr^{3+} , Ru^{3+} и Pt^{3+} , включенные в d-f-гетеро-диметальные комплексы, способствуют увеличению времени эмиссии лантанидных ионов в ИК-области [60–62]. Лучший результат наблюдался для комплекса Cr-Ln ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}$): благодаря внутримолекулярному энергетическому переносу $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ время жизни лантанидных ионов увеличилось с микросекунды до миллисекунды при 10 К.

Создание бис-порфиринов, содержащих в одном порфириновом фрагменте ион иттербия, а в другом – ион платины(II), позволило увеличить интенсивность люминесценции в ближней ИК-области в 5 раз. При этом введение платины в молекулу бис-порфирина увеличивает время жизни люминесценции в 2 раза. Для других комплексов (YbZn и YbPd) увеличение интенсивности эмиссии было существенно меньше.

Проведен синтез лантанидных комплексов ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) на основе ацетилацетонатов и 5,10,15,20-тетра(*пара*-(4-фторбензолокси)-*мета*-этилокси)фенилпорфирина и исследовано поведение фотогенерированного заряда лиганда и данного комплекса с использованием поверхностной фотовольтаической спектроскопии (SPS) и местно-индуцированной поверхностной фотовольтаической спектроскопии (FISPS) [63].

Иттербий находит также применение в качестве катализаторов в приборах для измерения давления, в рентгенотехнике [64]. Трифлат иттербия – $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ – используется как катализатор синтеза хинолинов [65].

Выполнен ряд исследований по созданию с использованием РЗЭ органических светодиодов (OLEDs) и дисплеев на их основе, обладающих рядом преимуществ по сравнению с плазменными (PDP) и жидкокристаллическими (LCD) дисплеями [66, 67]. Органические светодиоды в ближней ИК-области на основе конъюгатов полимеров с лантанидными комплексами порфиринов нашли применение в ряде областей, включая телекоммуникации, биомедицину и создание сенсоров. Принцип действия органических светодиодов строится на четырех

основных этапах [68]: 1 – образование синглетных (или триплетных) экситонов на полимерном носителе; 2 – перенос экситонов и энергии на лантанидный комплекс порфирина; 3 – локализация экситонов на лантанидном ионе, переходящем в возбужденное состояние; 4 – люминесценция в ближней ИК-области. Длина волны эмиссии определяется входящим в комплекс лантанидным металлом.

В 2001 году появились первые публикации о получении безводных комплексов ТФП с лантанидами (Yb, Tm, Er, Ho), используемых в качестве полимерных светодиодов (PLED) в ближней ИК-области [69, 70]. Комплексы получали реакцией дилитийтетрафенилпорфирина бис(диметоксиэтана) с солями трис(гидрофурана) хлоридов лантанидов (рис. 12).

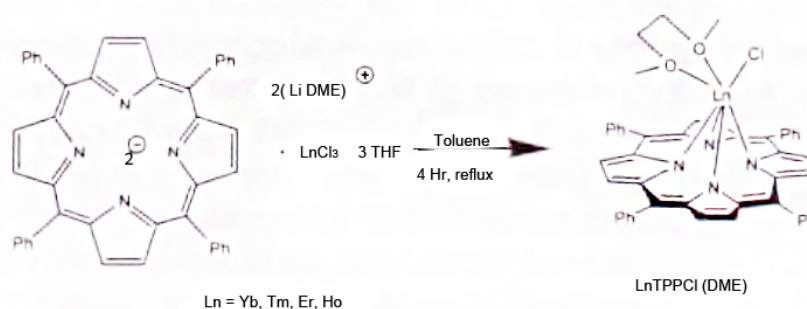


Рис. 12. Схема синтеза Ln–ТФП-комплексов.

Позднее был опубликован улучшенный метод синтеза комплексов $\text{Ln}(\text{ТФП})$ с различными мультидентатными лигандами (L), такими как гидридотрис(1-пиразолил)борат и (циклопента-диенил)трис(диэтилфосфинито)-кобальтат. Замена экстра-лиганда $\text{L} = \text{Cl}/$ диметоксиэтан на более объемные лиганды привела к уменьшению взаимодействия между металлом и гасящими агентами, что значительно повысило интенсивность фотолуминесценции в ближней ИК-области [71, 72].

Предложен удобный метод синтеза лантанидных монопорфириновых комплексов с общей формулой $[\text{Ln}(\text{Por})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} ; Por = порфириновый дианион), с использованием реакции протонолиза амида лантанида(III) со свободными порфириновыми основаниями. Изучение фотолуминесцентных свойств данных комплексов показало, что порфириновый анион может возбуждать ИК-излучение ионов Yb^{3+} и Er^{3+} , выступая в роли антенны, поглощающей видимый свет и передающей энергию возбуждения лантанидному иону, который затем релаксирует в ближней ИК-области [15].

С целью получения ИК-флуоресцентных Yb-порфириновых маркеров белков была разработана технология получения Yb-комплексов мезо-тетракис(4-карбоксифенил)-порфирина с амино- и карбоксильными группами [73]. Далее в порфирин был введен спейсер – (2-амино-

этил)амид 4-нитробензойной кислоты. После восстановления нитрогруппы получали мезо-моно-{4-карбомоил-[2-аминоэтил-(4-аминобензоил)]фенил}-трис-(4-карбоксифенил)порфирин, который при сплавлении с $\text{Yb}(\text{acac})_3$ давал соответствующий комплекс. Были получены ковалентные конъюгаты иттербиевых комплексов с БСА.

Проведено исследование *in vitro* и *ex vivo* иттербиевого комплекса тетрафенилтетрацианопорфирина (рис. 13) в качестве потенциального фотосенсибилизатора для флуоресцентной диагностики рака и ФДТ [74].

Новый комплекс характеризуется интенсивным поглощением в области оптического «окна прозрачности» биотканей. Максимум поглощения комплекса лежит при 590 нм, максимум флуоресценции – при 640 нм. Отмечено усиление флуоресценции комплекса в сыворотке крови с возрастанием квантового выхода в 50 раз. Выявлено, что порфириноазинный комплекс иттербия быстро накапливается в опухолевых клетках в культуре *in vitro* и концентрируется вокруг ядра, локализуясь, предположительно, в лизосомах. Однако, избирательность накопления комплекса в опухоли по сравнению с окружающими нормальными тканями невысока, что предполагает поиск новых форм соединения, обладающих преимущественным накоплением в опухоли.

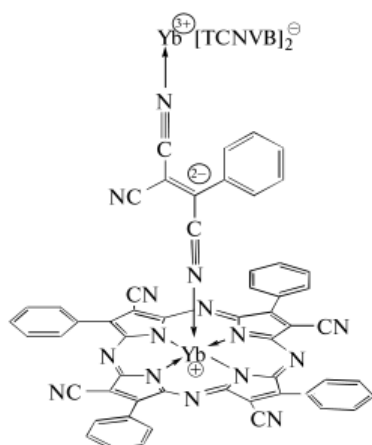


Рис. 13. Структурная формула Yb-комплекса тетрафенилтетрацианопорфирина.

В литературе описано мало лантанидных комплексов, в особенности иттербиевых, которые бы проявляли достаточную противораковую активность без фотоактивации. Отсутствует информация о цитотоксической активности иттербиевых комплексов порфиринов в отсутствие фотоактивации.

Для исследования цитотоксичности изучаемых соединений к раковым клеткам различных линий было синтезировано несколько иттербиевых комплексов порфиринов: октаэтилпорфирина (ОЭП) (**14**); ТФП (**15**); тетраakis(*n*-толил)порфирина (**16**); тетраakis(*n*-хлорфенил)порфирина (**17**) [75]. Порфириновый макроцикл использовался в качестве координационного каркаса для транспорта лантанидных ионов в раковые клетки. Анализ клеточного поглощения показал, что по сравнению с YbCl_3 биодоступность порфиринового комплекса иттербия значительно выше, а высокая растворимость, по сравнению с другими тремя комплексами, комплекса **14** обуславливает его лучшую биодоступность и, как следствие, более высокую цитотоксичность. Для комплекса **14** цитотоксичность против HeLa и MCF-7 линий раковых клеток практически в 30 и 200 раз выше соответственно значений цитотоксичности для цисплатина против тех же линий, что говорит о высокой селективности комплекса **14** по отношению к этим видам раковых клеток. Противораковый эффект проявляется через апоптоз раковых клеток, вызванный стрессом эндоплазматического ретикула и нарушениями в функционировании митохондрий. Кроме того, в ходе исследований было показано, что комплекс **14** устойчив к демеаллированию и не подвергается восстановлению в присутствии

сероводородсодержащих биомолекул, таких как глутатион, находящихся в клеточном окружении. Что касается остальных трех комплексов, то комплекс **15** оказался значительно менее цитотоксичным ($\text{IC}_{50} = 2.2$ до > 10 ммоль), а комплексы **16** и **17** не проявили заметной селективности к изученным линиям раковых клеток в дозах до 10 ммоль. Их цитотоксичность при более высоких концентрациях не была определена из-за их плохой растворимости в водных растворах. Следует отметить, что все исследованные в этой работе иттербиевые комплексы (ОЭП, ТФП, *n*-толил и *n*-хлорфенилпроизводных) являются гидрофобными соединениями и в воде растворяются очень ограниченно.

Заключение

Результаты, представленные в настоящем обзоре, отражают повышенный интерес к иттербию. Это внимание, в первую очередь, обусловлено его уникальной флуоресценцией в ближней ИК-области. В настоящее время в мире существует значительное количество препаратов для фотодинамической терапии рака, но отсутствуют чисто диагностические препараты, не генерирующие синглетный кислород. В качестве диагностической метки можно использовать изотоп ^{169}Yb с периодом полураспада 31.8 дня.

Материалы по изучению физико-химических и биологических свойств позволяют рассматривать иттербиевые комплексы порфиринов как перспективные маркеры малой токсичности для люминесцентной диагностики злокачественных новообразований без свойственной свободным основаниям порфиринов фототоксичности. Данные соединения обладают высоким значением коэффициента контраста и селективности накопления в опухоли. Наиболее перспективный из них, Yb^{3+} -комплекс 2,4-диметоксигематопорфирина IX, имеет присущие большинству порфиринов селективное накопление в опухоли, низкую токсичность, очень слабо генерирует $^1\text{O}_2$, характеризуется интенсивным сигналом люминесценции 985 нм в «окне прозрачности биотканей», его синтез достаточно прост и доступен, применение высокочувствительной аппаратуры позволяет использовать в диагностических целях дозы препарата от 0.01 до 0.1 мг/кг веса живого организма. Показано повышенное сродство Yb-комплексов порфиринов в составе нанокмпозитов к раковым клеткам.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Популярная библиотека химических элементов. Кн. 2. Серебро – Нильсборий. М.: Наука, 1983. 157 с.
2. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. М.: Изд-во МГУ, 1979. 248 с.
3. Химическая энциклопедия в 5-ти т. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990. Т. 2. С. 276.
4. Cotton F.A., Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry* (5th ed). New York: Wiley-Interscience, 1988.
5. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2001. Т. 1. 472 с.
6. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. М.: Бинум, 2008. Т. 2. 666 с.
7. Gouterman M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings / In: *The Porphyrins* (Ed. D. Dolphin). N.Y., San Francisco, London: Academic Press, 1978. V. 3. P. 1–156.
8. Wluzs R., Legendziewicz J., Graczyk A. [et al.] Spectroscopic properties of porphyrins and effect of lanthanide ions on their luminescence efficiency // *J. Alloys & Compounds*. 2004. V. 380 P. 396–404.
9. Родштат И.В. Диагностическая эффективность флуоресценции редкоземельных комплексов порфиринов и оптимизация условий по их клиническому применению с точки зрения канцерогенного риска // *Вестник новых медицинских технологий (Тула)*. 1994. Т. 1. № 1. С. 18–23.
10. Давыдов М.И., Аксель Е.М. // *Вестник РОНЦ им. Н.Н. Блохина*. 2006. Т. 17. № 3 (прил. 1). С. 11–132.
11. Румянцева В.Д., Миронов А.Ф., Щамхалов К.С., Сухин Г.М., Шилов И.П., Маркушев В.М., Кузьмина З.В., Полянская Н.И., Иванов А.В. Иттербиевые комплексы порфиринов – перспективные маркеры для люминесцентной диагностики опухолей в ИК-диапазоне // *Лазерная медицина*. 2010. Т.14. Вып.1. С. 20–25.
12. Чиссов В.И., Сухин Г.М., Григорьянц В.В., Гайдук М.И., Миронов А.Ф., Румянцева В.Д., Мененков В.Д., Печерских Е.В. О возможности инфракрасной люминесцентной диагностики злокачественных опухолей волоконно-лазерными методами с использованием иттербиевых комплексов природных порфиринов // *Химиотерапия опухолей в СССР*. 1989. № 53. С.137–143.
13. Wong C.-P., Venteicher R.F., Horrocks W. De W. Lanthanide porphyrin complexes. A potential new class nuclear magnetic resonance dipolar probe // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 96. № 22. P. 7149–7150.
14. Horrocks W. De W., Venteicher F., Spilburg C.A., Vallee B.L. Insertion of ytterbium(III) mesoporphyrin IX into apomyoglobin // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1975. V. 64. № 1. P. 317–322.
15. Wong W.-K., Zhu X., Wong W.-Y. Synthesis, structure, reactivity and photoluminescence of lanthanide (III) monoporphyrinate complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2006, doi: 10.1016/j.ccr.2006.11.014. P. 2387–2399.
16. Horrocks W. De W., Hove E.C. Water-soluble lanthanide porphyrins: Shift reagents for aqueous solutions // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. № 14. P. 4392–4396.
17. Gürek A.G., Hirel C. Recent developments of synthetic techniques for porphyrins, phthalocyanines and related systems / In: *Photosensitizers in Medicine, Environment, and Security* / Ed. T. Nyokong, V. Ahsen: Springer Science+Business Media B. V. 2012. P. 47–82.
18. Горбачев С.В., Горшкова А.С., Копылова Е.В., Румянцева В.Д. Синтез лантанидных металло-комплексов порфиринов с помощью микроволнового облучения // *Материалы I Всерос. научн. конф. с междунар. участием*. Казань, 29 марта 2013 г. С. 50–55.
19. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Исследование строения и свойств комплексных соединений редкоземельных элементов // *Изв. АН СССР. Сер. Химия*. 1974. № 5. С. 974.
20. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1980. 295 с.
21. Adler A.D., Newman W., Mulvaney M., Paone J. Porphyrin chemistry advances / F.R. Longo (Ed.), Ann Arbor Science Publishers, Michigan, 1979. P. 265.
22. Buchler J.W., Elsässer K., Kihn-Boyulinski M., Sharbert B., Tansil S. Optical detection of the lanthanoid ion contraction by internal charge-transfer absorption of rare earth bisporphyrinate double-deckers / M. Gouterman, P.M. Rentzepis, K.D. Staub (Eds.). // *J. Am. Chem. Soc., Symp. Ser.* 321. 1986. P. 94–104.
23. Chen C., Cohen J.S., Myers C.E., Sohn M. Paramagnetic metalloporphyrins as potential contrast agents in NMR imaging // *FEBS Lett.* 1984. V. 168. P. 70–74.
24. Tsvirko M.P., Stelmakh G.F., Pyatosin V.E., Solovyov K.N., Kachura T.F., Piskarskas A.S., Gadonas R.A. Fast electronic relaxation in lanthanide porphyrins // *Chem. Phys.* 1986. V. 106. P. 467–476.

25. Werts M.H.V. Near-infrared luminescent labels and probes based on lanthanide ions and their potential for applications in bioanalytical detection and imaging // *Lanthanide Luminescence*. Springer Series on Fluorescence. 2011. V. 7. P. 133–159.
26. Kachura T.F., Sevchenko A.N., Solov'ev K.N., Tsvirko M.P. // *Dokl. Phys. Chem.* 1974. V. 217. P. 783–786.
27. Цвирко М.П., Качура Т.Ф. О путях дезактивации возбужденного состояния иона иттербия в порфириновых комплексах // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1975. Т. 23. № 5. С. 907–909.
28. Tsvirko M.P., Stelmakh G.F., Pyatosin V.E., Solov'ev K.N., Kachura T.F. // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 73. P. 80–83.
29. Шушкевич И.К., Дворников С.С., Качура Т.Ф., Соловьев К.Н. Спектрально-люминесцентные свойства порфириновых комплексов неодаима и иттербия // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1981. Т. 35. № 4. С. 647–653.
30. Соловьев К.Н., Цвирко М.П., Качура Т.Ф. Внутримолекулярная миграция энергии в комплексах лантаноидов с порфиринами // *Оптика и спектроскопия*. 1976. Т. 40. № 4. С. 684–690.
31. Horrocks W. De W., Wong C.-P. Lanthanide porphyrin complex. Evaluation of nuclear magnetic resonance dipolar probe and shift reagent capabilities // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. V. 98. № 23. P. 7157–7162.
32. Gouterman M., Schumaker C.D., Srivastava T.S., Yonetani T. Absorption and luminescence of yttrium and lanthanide octaethylporphyrin complexes // *Chem. Phys. Lett.* 1976. V. 40. P. 456–461.
33. Румянцева В.Д., Миронов А.Ф., Вендило Н.В., Гайдук М.И., Григорьянц В.В., Ройтман Л.Д., Сухин Г.М. Иттербиевые комплексы порфиринов для люминесцентной медицинской диагностики : патент РФ № 1340087; заявл. 20.06.85 ; кл. С 07 F 5/00. Оpubл. 27.06.95. БИ № 18. С. 273.
34. Гайдук М.И., Григорьянц В.В., Миронов А.Ф., Ройтман Л.Д., Чиссов В.И., Румянцева В.Д., Сухин Г.М. Люминесценция диагностики новообразований в ИК-диапазоне с помощью металлокомплексов порфиринов // *Докл. АН СССР*. 1989. Т. 309. № 4. С. 980–983.
35. Gaiduk M.I., Grigoryants V.V., Mironov A.F., Chissov V.I., Rumyantseva V.D., Sukhin G.M. Fiber-laser luminescence diagnostics of malignant tumors using rare-earth porphyrins // *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*. 1990. V. 7. № 1. P. 15–20.
36. Гайдук М.И., Григорьянц В.В., Мененков В.Д., Миронов А.Ф., Румянцева В.Д., Сухин Г.М. Волоконно-лазерная люминесцентная диагностика новообразований на основе редкоземельных порфиринов // *Изв. АН СССР, сер. физическая*. 1990. Т. 54. № 10. С. 1904–1908.
37. Gaiduk M.I., Grigoryants V.V., Mironov A.F., Rumyantseva V.D. Spectro-luminescent characteristics and kinetics of Yb^{3+} complexes of porphyrins // *Proc. Estonian Acad. Sci. Phys. Math.* 1991. V. 40. № 3. P. 198–204.
38. Schomaecker K., Gaidouk M.I., Rumyantseva V.D., Fischer T., Loehr H., Salditt S., Liebenhof S., Schicha H. Synthese tumoraffiner Yb -169 und Y -90-Porphyrin-Komplexe und tiereexperimentelle Untersuchung verschiedener Yb -169-Porphyrins // *Nuklearmedizin*. 1999. Bd. 38. S. 285–291.
39. Bonnet R. *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. 305 p.
40. Румянцева В.Д., Маркушев В.М., Шилов И.П., Нечаев А.В., Шевелева Е.В., Иванов А.В., Миронов А.Ф., Барышников А.Ю. Иттербиевые комплексы тетрапиразолилпорфиринов как флуоресцентные метки для диагностики злокачественных новообразований : патент РФ № 2372099, кл. А 61 К 49/00. 2008. БИ № 31. С. 657.
41. Ivanov A.V., Rumyantseva V.D., Shchamkhalov K.S., Shilov I.P. Luminescence diagnostics of malignant tumors in the IR spectral range using Yb -porphyrin metallocomplexes // *Laser Physics*. 2010. V. 20. № 2. P. 2056–2065.
42. Roshchina N.V., Rumyantseva V.D., Shilov I.P., Mironov A.F., Kotelnikov V.A. Luminescence diagnostics of malignant tumours in near infrared using Yb -complexes of porphyrins / In: *Handbook of Chemistry, Biochemistry and Biology* / Ed. L.N. Shishkina, G.E. Zaikov, A.N. Goloshchupov. N.Y.: Nova Science Publ. Inc., 2010. Chapt. 30. P. 317–323.
43. Румянцева В.Д., Рощина Н.В., Федорова Л.Д., Миронов А.Ф., Маркушев В.М., Шилов И.П. Синтез несимметричных тетраарилпорфиринов и их иттербиевых комплексов // *Биоорг. химия*. 2011. Т. 37. № 6. С. 844–853.
44. Румянцева В.Д., Миронов А.Ф., Шилов И.П., Щамхалов К.С., Иванов А.В., Барышников А.Ю. Иттербиевый комплекс дикалиевой соли 2,4-диметоксигематопорфирина IX как флуоресцентная метка для ранней диагностики рака : патент РФ № 2411243, кл. С 07 D 487/22. 2011. БИ № 4. С. 731.
45. Румянцева В.Д., Миронов А.Ф., Шилов И.П., Щамхалов К.С., Рябов А.С., Иванов А.В. Технология получения и биологическая активность $\text{Yb}(\text{acac})$ -комплекса дикалиевой соли 2,4-диметоксигематопорфирина IX // *Тез. докл. XIII междунар. научно-техн. конф. «Наукоемкие*

химические технологии-2010». Россия, Суздаль, 29.06–02.07.2010. С. 192.

46. Лазерная пикосекундная спектроскопия и фотохимия биомолекул / под ред. В.С. Летохова. М.: Наука. Институт спектроскопии РАН, 1987. С. 181–184.

47. Хлебцов Б.Н., Панфилова Е.В., Ханадеев В.А., Маркин А.В., Терентюк Г.С., Румянцева В.Д., Иванов А.В., Шилов И.П., Хлебцов Н.Г. Композитные многофункциональные наночастицы на основе золото-серебряных наноклеток, покрытых двуокисью кремния и гематопорфиринов иттербия // Рос. нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 7-8. С. 112–117.

48. Khlebtsov B., Panfilova E., Khanadeev V., Bibikova O., Terentyuk G., Ivanov A.V., Rumyantseva V., Shilov I., Ryabova A., Loshchenov V., Khlebtsov N. Nanocomposites containing silica-coated gold-silver nanocages and Yb-2,4-dimethoxyhematoporphyrin: multifunctional capability of IR-luminescence detection, photosensitization, and photothermolysis // ACS Nano. 2011. V. 5. № 9. P. 7077–7089.

49. Иванов А.В., Румянцева В.Д., Шилов И.П., Джагаров Б.М., Сташевский А.С., Виноградов С.Е., Хлебцов Н.Г., Хлебцов Б.Н., Ивановская Н.П., Терентюк Г.С. Многофункциональные иттербий-порфириновые комплексы и наноккомпозиты: размеры и фотофизические свойства // Рос. биотерапевтический журнал. 2013. Т.12. № 2. С. 35.

50. Коровин Ю.В., Кузьмин В.Е., Русакова Н.В., Жилина З.И., Водзинский С.В., Юданова И.В. Влияние природы мезо-заместителей в порфиринах на излучательную способность ионов иттербия в комплексах с порфиринами // Журн. неорг. хим. 2003. Т. 48. № 3. С. 489–493.

51. Korovin Yu., Rusakova N. Infrared 4f-luminescence of lanthanides in the complexes with macrocyclic ligands // Rev. Inorg. Chem. 2001. V. 21. № 3-4. P. 299.

52. Rusakova N.V., Korovin V.Yu., Zhilina Z.I., Vodzinskii S.V., Ishkov Yu.V. Influence of the nature of meso-substituents and extra-ligands on the luminescence of ytterbium in complexes with porphyrins // J. Appl. Spectr. 2004. V. 71. № 4. P. 506–511.

53. Zhuravlyov S., Rusakova N., Korovin Yu. 4f-Luminescence of ytterbium ions in the complexes with asymmetric porphyrins // J. Alloys & Compounds. 2008. V. 451. P. 334–337.

54. Rusakova N.V., Kulinich V.P., Zhuravlev S.A., Shaposhnikov G.P., Lebedeva T.A., Shabanov E.V., Korovin Yu.V. Luminescence of ytterbium complexes with octaphenyltetraazaporphyrins // J. Appl. Spectroscopy. 2006. V. 73. № 5. P. 780–783.

55. Zhang T., Zhu X., Wong W.-K., Tam H.-L., Wong W.-Y. Light-harvesting ytterbium(III)-porphyrinate-BODIPY conjugates: Synthesis, excitation-energy transfer, and two-photon-induced near-infrared-emission studies // Ytterbium Complexes Chemistry – A Europ. J. 2013. V. 19. № 2. P. 739–748.

56. Lv T., Sun W. Near-infrared emission of lanthanide(III) texaphyrin complexes // J. Inorg. Organometallic Polymers & Materials. 2012. P. 200–205.

57. Li D.M., Lui G.F., Shi T.S., Liu X.X., Xu J.Q. Lanthanide complexes with acetylacetone and 5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin ligands // Chin. Chem. Lett. 1999. V. 10. № 2. P. 183–184.

58. Beeby A. [et al.] Porphyrin sensitization of circularly polarized near-IR lanthanide luminescence: enhanced emission with nucleic acid binding // Chem. Commun. 2000. P.1183–1184.

59. Jiang F.-L., Wong W.-K., Zhu X.-J., Zhou G.-J., Wong W.-Y., Wu P.-L., Tam H.-L., Cheah K.-W., Ye C., Liu Y. Synthesis, characterization and photophysical properties of some heterodometallic bisporphyrins of ytterbium and transition metals – enhancement and lifetime extension of Yb⁺³ emission by transition-metal porphyrin sensitization // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 3365–3374.

60. Imbert D., Cantuel M., Bünzli J.-C.G., Bernardinelli G., C. Piguet C. Extending lifetimes of lanthanide-based near-infrared emitters (Nd, Yb) in the millisecond range through Cr(III) sensitization in discrete bimetallic edifices // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 15698–15699.

61. Shavaleev N.M., Moorcraft L.P., Pope S.J.A., Bell Z.R., Faulkner S., Ward M.D. Sensitised near-infrared emission from lanthanides using a covalently-attached Pt(II) fragment as an antenna group // Chem. Commun. 2003. P. 1134–1135.

62. Klink S.I., Keizer H., van Veggel F.C.J.M. Transition metal complexes as photosensitizers for near-infrared lanthanide luminescence // Angew. Chem. 2000. V. 112. P. 4489–4491; Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 4319–4321.

63. Zhao Z.X., Xie T.F., Li D.M., Wang D.J., Liu G.F. Lanthanide complexes with acetylacetonate and 5,10,15,20-tetra[para-(4-fluorobenzoyloxy)-meta-ethyloxy]-phenylporphyrin // Synthetic Metals. 2001. V. 123. P. 33–38.

64. Михайличенко А.И. [и др.] Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987.

65. Genovese S., Epifano F., Marcotullio M.C., Pelucchini C., Curini M. An alternative quinoline synthesis by Friedlaender reaction catalyzed by Yb(OTf)₃ // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52. № 27. P. 3474–3477.

66. Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B. [et al.] Electroluminescence in conjugated polymers // Nature. 1999. V. 397. P.121–128.

67. Heege A.J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials // *Rev. Mod. Phys.* 2001. V. 73. P. 681–700.
68. Schanze K.S., Reynolds J.R., Boncella J.M., Harrison B.J., Foley T.J., Bouguettaya M.B., Kang T.-S. Near-infrared organic light emitting diodes // *Synthetic Metals*. 2003. V. 137. P. 1013–1014.
69. Harrison B.S., Foley T.J., Shim J., Bouguettaya M., Padmanaban G., Boncella J.M., Holloway P.H., Ramakrishnan S., Reynolds J.R., Schanze K.S. Near-infrared electroluminescence from conjugated polymer/lanthanide porphyrin blends // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3770–3772.
70. Foley T.J., Abboud K.A., Boncella J.M. Synthesis of Ln(III) chloride tetraphenylporphyrin complexes // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. P. 1704–1706.
71. Foley T.J., Harrison B.S., Knefely, A.S., Abboud K.A., Reynolds J.R., Schanze K.S., Boncella J.M. Facile preparation and photophysics of near-infrared luminescent lanthanide(III) monoporphyrate complexes // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 5023–5032.
72. Kang T.S., Harrison B.S., Foley T.J., Knefely A.S., Boncella J.M., Reynolds J.R., Schanze K.S. Near infrared electroluminescence from lanthanide tetraphenylporphyrin: Polystyrene blends // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 1093–1097.
73. Лобанов А.В., Чудинов А.В., Чудинова Г.К., Румянцева В.Д. Технология получения ИК-флуоресцентных Yb-порфириновых маркеров белков // Тез. докл. XIV межд. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии-2012». 21–25.05.2012. Тула–Ясная Поляна–Куликово Поле. | С. 218.
74. Ширманова М.В., Балалаева И.В., Леканова Н.Ю., Мысягин С.А., Брилкина А.А., Клапшина Л.Г., Загайнова Е.В. Разработка нового фотосенсибилизатора на основе порфиразинового комплекса иттербия // *Биофизика*. 2011. Т. 56. № 6. С. 1117–1124.
75. Kwong W.-L., Sun R.W.-Y., Lok C.-N., Siu F.-M., Wong S.-Y., Low K.-H., Che C.-M. An ytterbium(III) porphyrin induces endoplasmic reticulum stress and apoptosis in cancer cells: cytotoxicity and transcriptomics studies // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. P. 747–754.

YTTERBIUM AND ITS COMPLEXES WITH PORPHYRINS

V.D. Rumyantseva[@], A.S. Gorshkova, A.F. Mironov

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

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

The present review is devoted to the 70th element of the Periodic system and its complexes with natural and synthetic porphyrins. The ytterbium combination with porphyrin compounds, which are able to accumulate selectively in malignant tumors, led to the creation of a new class of diagnostic compounds fluorescing in the NIR-region in a "window of tissues transparency".

Syntheses of Yb-complexes of various porphyrins with the use of Yb(acac)₃ in several solvents and microwave radiation are considered. Electronic absorption spectra, fluorescence spectra and luminescence decay curves are given, the lifetimes of excited Yb-complexes state are measured, and the influence of chromophore aromatic fragments in macrocycle meso-positions on quantum yields values is considered. The carried out screening of more than 20 compounds allowed to choose the most perspective substance for early luminescent diagnostics – dipotassium salt of Yb(acac)-dimethoxyhematoporphyrin IX. Biological tests on tumor-carrier mice are carried out, and primary preparation accumulation in malignant tumors is shown. This compound was used also for the functionalization of composite nanoparticles consisting of gold-silver nanocages covered with mesoporous silicon dioxide. Syntheses of bis-porphyrins with different elements, application of ytterbium compounds in biomedicine, technics, chemical reactions and etc. are considered.

Keywords: ytterbium, porphyrins, metal complexes, fluorescence, lifetimes, diagnostics, malignant tumors.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЭЖХ-РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ РЕТИНОИДОВ ПРИРОДНОГО И 3,4-ДИДЕГИДРОРЕТНАЛОВ

Н.Е. Беликов, младший научный сотрудник, **А.А. Ходонов**, старший научный сотрудник, **О.В. Демина**, старший научный сотрудник, **М.А. Яковлева**, научный сотрудник, **Т.Б. Фельдман**, старший научный сотрудник, **М.А. Островский**, академик РАН, заведующий лабораторией физико-химических основ рецепции

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, 119334 Россия

e-mail: nikolay@belikov.me

Вданной работе предложен подход к аналитическому разделению методом ВЭЖХ изомеров природного ретиналя и его 3,4-дидегидропроизводного, что необходимо для создания прямого протокола определения состава хромофорных групп зрительных пигментов различных представителей животных.

Ключевые слова: ретиноиды, *all-E*-3,4-дидегидроретиналь, ВЭЖХ-анализ.

Введение

Ретиноиды – производные витамина А играют ключевую роль в функционировании природных светопреобразующих систем, основанных на ретинальсодержащих белках, к которым относят родопсин, бактериородопсин, галородопсин и зрительные пигменты [1, 2]. Под действием кванта света происходит изомеризация кратной C=C-связи в определенном положении хромофора, и этот процесс инициирует цепь событий, которые необходимы для генерации определенных физиологических или химических сигналов в клетках живых организмов. Молекула ретинальсодержащих белков состоит из белковой части (апобелка) и хромофорной группы, представляющей собой протонированное основание Шиффа одного из производных ретиналя с ϵ -аминогруппой остатка лизина. Среди зрительных пигментов в состав хромофорных групп входят следующие представители ретиноидов: 11Z-изомеры природного ретиналя, его 3,4-дидегидропроизводного и 3-гидроксиретиналя.

Исследование состава производных ретиналя из хромофорных групп различных животных способствует расширению наших знаний о функционировании ретинальсодержащих белков, что очень важно как для фундаментальной науки, так и для практического применения в офтальмологии. Установление точного состава производных ретиналя в хромофорных группах является сложной задачей, поскольку возможные производные ретиналя находятся в данной системе в нанограммовых количествах, и использование ряда традиционных аналитических и спектроскопических методов для их идентификации невозможно. Наиболее приемлемым вариантом идентификации набора производных ретиналя в таких количествах является использование метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с применением современных ВЭЖХ-систем и отнесением

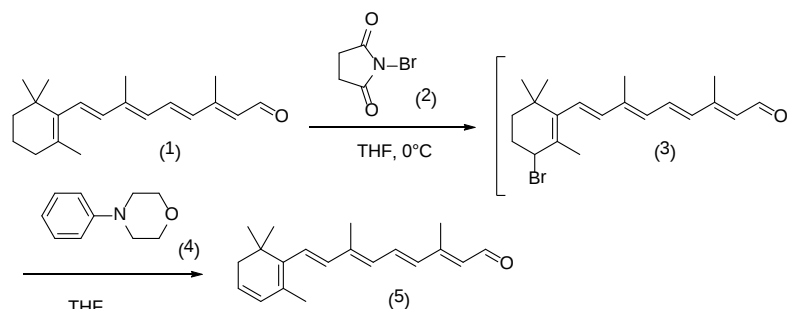
структуры каждого производного путем сравнения его хроматографической подвижности с реперными стандартами с точно идентифицированной структурой. Получение индивидуальных производных ретиналя в качестве стандарта – отдельная достаточно трудоемкая задача, так как только ограниченное число ретиноидов являются коммерчески доступными, а полного набора ретиналей-стандартов не существует. Для создания прямого протокола определения состава хромофорных групп зрительных пигментов различных представителей животных на первом этапе необходимо разработать эффективные пути синтеза ряда производных ретиналя в качестве стандартов.

Таким образом, цель данной работы состояла в разработке методики получения одного из стандартов-реперов – *all-E*-3,4-дидегидроретиналя, а также подхода к анализу состава хромофорных групп зрительных пигментов различных животных с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Результаты и их обсуждение

Для создания прямого протокола анализа состава производных ретиналя из хромофорных групп зрительных пигментов различных животных на первом этапе нам требовалось решить две задачи: 1) отработать методику получения индивидуального *all-E*-изомера 3,4-дидегидроретиналя – одного из стандартов, используемых при идентификации ретиноидов; 2) подобрать условия аналитического хроматографического разделения изомеров природного ретиналя и его 3,4-дидегидропроизводного методом ВЭЖХ.

Синтез 3,4-дидегидроретиналя (5) был разработан на кафедре биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова ранее [3] и приведен на схеме. 3,4-Дидегидроретиналь (5) получали путем аллильного бромирования *all-E*-ретиналя (1) *N*-бромсукцинимидом (2) с последующим дегидробромированием 4-бромретиналя (3) под действием *N*-фенилморфолина (4) в ТГФ.



Индивидуальный *all-E*-изомер 3,4-дидегидроретиналя (5) получали с помощью препаративной ВЭЖХ смеси его изомеров. Конечный выход соединения 5 составил 47%. Структура полученного стандарта – 3,4-дидегидроретиналя (5) была подтверждена с использованием ^1H -ЯМР-спектроскопии.

Процесс хроматографического разделения *Z*-изомеров ряда природного ретиналя (1) и его 3,4-дидегидропроизводного (5) был исследован нами в изократическом режиме с использованием одной колонки или системы из двух последовательно соединенных колонок с нормальной фазой. За основу для подбора параметров хроматографического разделения были взяты литературные данные [4–7]. Каждый эксперимент повторяли не менее трех раз; погрешность во временах удерживания при использовании системы, содержащей этилацетат, составляла не более 0.08 мин.

Состав модельных смесей для разделения был следующим: 1) смесь *all-E*-ретиналя и *all-E*-3,4-дидегидроретиналя; 2) фотостационарная смесь изомеров ретиналя; 3) фотостационарная смесь изомеров 3,4-дидегидроретиналя. Фотостационарные смеси изомеров получали методом фотоизомеризации *all-E*-изомеров в ацетонитриле в течение 60 мин.

Хроматограммы аналитического разделения смеси *all-E*-ретиналя и *all-E*-3,4-дидегидроретиналя методом ВЭЖХ с использованием одной или двух колонок, соединенных последовательно, представлены на рис. 1. Установлено, что использование двух последовательно соединенных колонок приводит к увеличению разницы во времени удерживания соединений, обладающих близкой хроматографической подвижностью (рис. 1б), и, таким образом, позволяет увеличить степень разделения пиков.

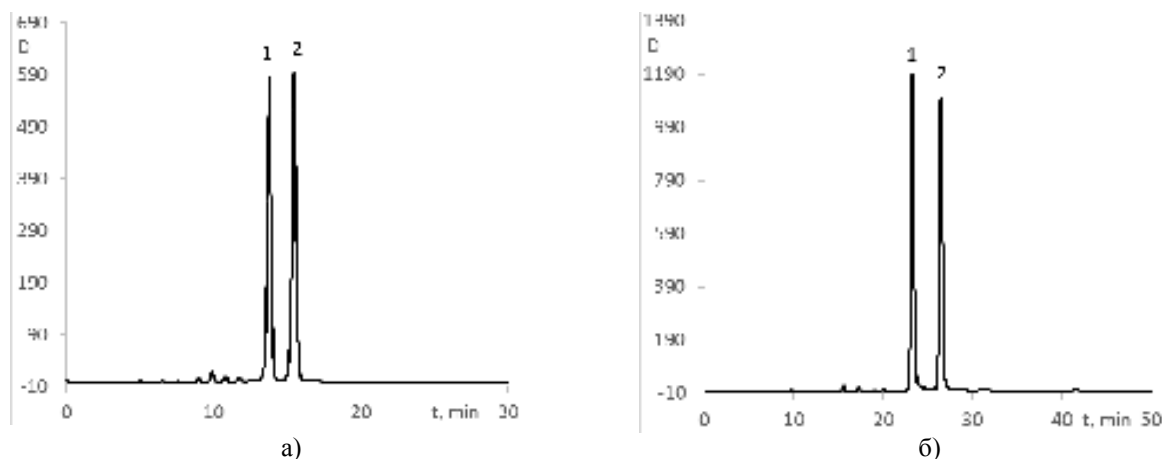


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограммы аналитического разделения смеси изомеров *all-E*-ретиналя и *all-E*-3,4-дидегидроретиналя: а) колонка Silica (7 мкм, 250×4.6 мм), элюент – 8% об. диэтилового эфира в гексане с добавлением 100 мкл метанола на 1 л смеси; б) две последовательно соединенных колонки Silica (7 мкм, 250×4.6 мм), Kromasil (5 мкм, 250×4.6 мм), элюент – 7% об. этилацетата в гексане с добавлением 100 мкл метанола на 1 л смеси. Детекция пиков при 370 нм; скорость потока 1 мл/мин.

Обозначения пиков: 1 – *all-E*-ретиналь; 2 – *all-E*-3,4-дидегидроретиналь.

На рис. 2 представлены хроматограммы аналитического разделения фотостационарных смесей изомеров ретиналя (1) (рис. 2а) и 3,4-дидегидроретиналя (5) (рис. 2б) при использовании двух последовательно соединенных колонок. Из данных хроматограмм следует, что индивидуальные изомеры ретиналя обладают

более равномерным распределением времен выхода определенных изомеров, чем изомеры 3,4-дидегидроретиналя, что значительно облегчало их идентификацию. Окончательная идентификация изомеров 3,4-дидегидроретиналя была сделана при помощи анализа их спектральных данных.

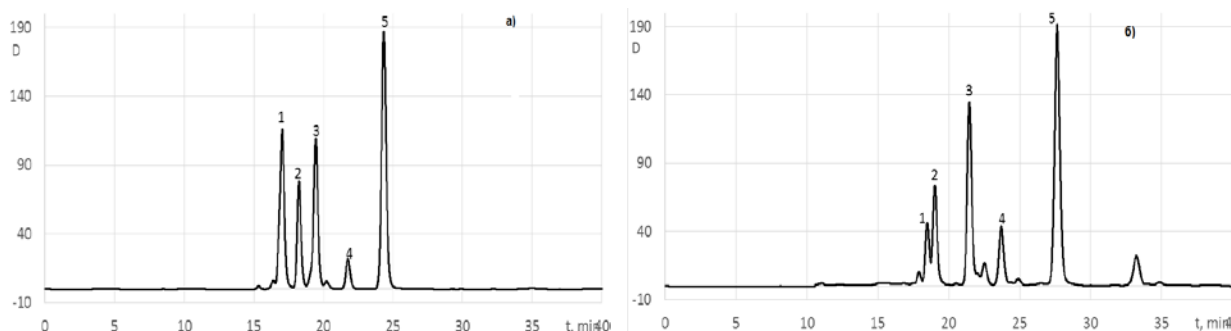


Рис. 2. ВЭЖХ-хроматограммы смеси изомеров (а) ретиналя (1) и (б) 3,4-дидегидроретиналя (5) после фотоизомеризации при использовании двух колонок:

1 – 13Z-изомер; 2 – 11Z-изомер; 3 – 9Z-изомер; 4 – 7Z-изомер; 5 – *all-E*-изомер.

Необходимо отметить, что использование системы из двух последовательно соединенных колонок обеспечивает более надежное отнесение пиков всех основных компонентов использованных нами смесей.

Условия хроматографического разделения смеси ретиналя (1) и 3,4-дидегидроретиналя (5) представлены в таблице. Применение в качестве элюентов смесей гексан – диэтиловый эфир и

гексан – этилацетат приводит к практически одинаковым параметрам разделения изомеров (времени удерживания) с хорошей воспроизводимостью хроматограмм, однако диэтиловый эфир обладает повышенной летучестью, и в связи с этим возможны флуктуации времен удерживания одних и тех же соединений в ходе ряда разделений.

Условия хроматографического разделения смеси ретиналя (1) и 3,4-дидегидроретиналя (5)

Колонка	Элюент*	Время удерживания, мин	
		Соед. 1	Соед. 5
Silica 7 мкм, 250×4.6 мм	8% об. диэтилового эфира в гексане	13.80	15.48
Kromasil 5 мкм, 250×4.6 мм	7% об. этилацетата в гексане	13.76	15.77
Две последовательно соединенные колонки Silica – Kromasil	7% об. этилацетата в гексане	23.31	26.50

* с добавлением 100 мкл метанола на 1 л смеси.

Разработанный нами подход к аналитическому хроматографическому разделению был использован в дальнейшем для определения изомерного состава смесей ретиноидов из экстрактов глаз креветок методом аналитической ВЭЖХ с помощью синтезированных реперов – ретиналя (1) и 3,4-дидегидроретиналя (5).

Экспериментальная часть

В работе использовали *all-E*-ретиналь, N-бромсукцинимид, N-фенилморфолин (Россия), растворители отечественного производства марки «х.ч.»: ацетонитрил, гексан, дихлорметан, диэтиловый эфир, метанол, тетрагидрофуран, этанол, этилацетат. Безводные этанол и метанол получали путем нагревания при кипении с этилатом или метилатом магния в течение 6-8 ч с последующей перегонкой. Все остальные растворители перегоняли перед использованием.

Спектры ^1H -ЯМР регистрировали в дейтерно-хлороформе на спектрометре «Bruker DPX-300» (Германия) с рабочей частотой 300 МГц. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) относительно внутреннего стандарта тетраметилсилана (δ 0.000 м.д.), величины констант спин-спинового взаимодействия измерены в герцах (Гц).

Тонкослойную хроматографию всех соединений проводили на пластинках Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck, Германия) в системе растворителей гексан–этилацетат, 4:1, детекцию пятен осуществляли в УФ-свете.

***all-E*-3,4-Дидегидроретиналь (5).** 500 мг (1.76 ммоль) *all-E*-ретиналя (1) растворяли в 30 мл ТГФ, охлаждали на ледяной бане, при интенсивном перемешивании прибавляли раствор 780 мг (4.40 ммоль, 2.5 экв.) N-бромсукцинимид (2) в 20 мл ТГФ и оставляли при 0°C и перемешивании в течение 30 мин. Мониторинг реакции проводили при помощи ТСХ (R_f продукта 3 ~ 0.05). Затем к реакционной смеси прибавляли 570 мг (3.52 ммоль, 2 экв.) N-фенилморфолина (4) и выдерживали в течение 12 ч при 0°C. За ходом реакции следили при помощи ТСХ (R_f целевого продукта 5 0.55, R_f побочных продуктов ~ 0.25). После завершения реакции смесь промывали 0.1 М водным раствором HCl (2×50 мл), затем водой (3×50 мл) до pH 7. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, растворитель удаляли в вакууме. Фракции, содержащие 3,4-дидегидроретиналь (5), очищали колоночной флеш-хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента смесь петролейного эфира и этилаце-

тата, с градиентом последнего от 0 до 15%. Индивидуальный *all-E*-изомер 3,4-дидегидроретиналя (5) получали препаративным разделением смеси изомеров на жидкостном хроматографе Smartline 1000 фирмы Кнауер (Германия) со спектрофотометрическим детектором К-2500 (длина волны детектирования 370 нм), с использованием препаративной нормально-фазовой колонки Silosorb Si60 (7 мкм, 20×250 мм) и элюента – 7% об. этилацетата в гексане, при скорости потока 7 мл/мин. Выход чистого *all-E*-3,4-дидегидроретиналя (5): 227 мг (47%); R_f 0.55. УФ-вид-спектр: $\lambda_{\max}$ 404 нм (CH₃OH). ¹H-ЯМР-спектр: 1.02 (6 H, с, 1,1-CH₃), 1.86 (3 H, с, 5-CH₃), 2.02 (3 H, д, J 1.0, 9-CH₃), 2.07 (2 H, дд, J 4.0/1.5, 2-CH₂), 2.31 (3 H, д, J 1.5, 13-CH₃), 5.74 (1 H, дт, J 9.5/4.0, 3H), 5.84 (1 H, дт, J 9.5/1.5, 4H), 5.96 (1 H, д, J 8.5, 14H), 6.20 (1 H, д, J 11.5, 10H), 6.26 (1 H, д, J 16.0, 8H), 6.35 (1 H, д, J 16.0, 7H), 6.37 (1 H, д, J 15.0, 12H), 7.12 (1 H, дд, J 11.5/ 15.0, 11H), 10.09 (1 H, д, J 8.5, 15H).

Заключение

В результате проведенного исследования был разработан подход к аналитическому хроматографическому разделению смесей ретиноидов с помощью ВЭЖХ, позволяющий с высокой степенью достоверности определять наличие их индивидуальных изомеров в исследуемых смесях и в экстрактах. Данный подход был опробован на модельных смесях изомеров ретиналя и 3,4-дидегидроретиналя, и была показана высокая воспроизводимость результатов. Синтезированный в ходе данного исследования *all-E*-3,4-дидегидроретиналь был использован нами в качестве реперного соединения для идентификации соответствующего пика на хроматограмме сложной смеси ретиноидов.

Работа была частично поддержана грантом РФФИ для молодых ученых (проект 12-04-31190) и грантом Президента Российской Федерации для молодых ученых – кандидатов наук (проект № МК-6901.2013.4).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ходонов А.А., Еремин С.В., Локшин Дж.Л., Шве́ц В.И., Демина О.В., Хитрина Л.В., Каулен А.Д. Аналог ретиналя и их применение для исследования бактериородопсина // Биоорганическая химия. 1996. Т. 22. № 10-11. С. 745–778.
2. Островский М.А., Фельдман Т.Б. Химия и молекулярная физиология зрения: светочувствительный белок родопсин // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 11. С. 1071–1090.
3. Варга М. Синтез и изучение свойств модифицированных ретиналей: дис. ... канд. хим. наук. – М., МИТХТ, 1987.
4. Suzuki T., Makino-Tasaka M. Analysis of retinal and 3-dehydroretinal in the retina by high-pressure liquid chromatography // Analyt. Biochem. 1983. V. 129. № 1. P. 111–119.
5. Suzuki T., Makino-Tasaka M., Eguchi E. 3-Dehydroretinal (vitamin A2 aldehyde) in crayfish eye // Vision Res. 1984. V. 24. № 8. P. 783–787.
6. Suzuki T., Fujita Y., Noda Y., Miyata S. A simple procedure for the extraction of the native chromophore of visual pigments: The formaldehyde method // Vision Res. 1986. V. 26. № 3. P. 425–429.
7. Makino-Tasaka M., Suzuki T. Quantitative analysis of retinal and 3-dehydroretinal by high-pressure liquid chromatography // Methods in Enzymology. 1986. V. 123. P. 53–61.

ANALYTICAL HPLC-SEPARATION OF RETINOID DERIVATIVES OF NATURAL AND 3,4-DIDEHYDRO SERIES

N.E. Belikov[@], A.A. Khodonov, O.V. Demina, M.A. Yakovleva,
T.B. Feldman, M.A. Ostrovsky

N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119977 Russia

[@] Corresponding author e-mail: nikolay@belikov.me

The goal of the present study was the development of composition analysis method for vision pigments chromophore groups of different animals with the use of high performance liquid chromatography as well as the development of synthetic method for *all-E*-3,4-didehydroretinal – one of standard compounds. The *all-E*-3,4-didehydroretinal synthetic route developed earlier has been polished, and the product structure has been confirmed by physical-chemical analysis methods. The chromatographic separation process of *Z*-isomers of natural retinal and 3,4-didehydroretinal has been studied under isocratic flow conditions with the use of one and two sequentially connected normal phase columns. Optimal chromatographic conditions have been proposed for the separation and analysis of both retinoid model mixtures and animal eye extracts.

Keywords: retinoids, *all-E*-3,4-didehydroretinal, HPLC-assay.

К ВОПРОСУ О ПЕРЕНОСЕ ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ГРАФЕНА

Б.В. Алексеев, заведующий кафедрой, **И.В. Овчинникова**, доцент

кафедра Физики МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: boris.vlad.alexeev@gmail.com

Рассматривается движение заряженных частиц в графене под действием внешнего электрического поля в рамках квантового нелокального гидродинамического описания. С помощью численного решения системы нелокальных гидродинамических уравнений исследована зависимость структуры формирующихся солитонов от величины внешнего поля.

Ключевые слова: нелокальная квантовая гидродинамика, теория процессов переноса в графене, солитоны.

Введение

В настоящее время проводится много экспериментальных исследований высокотемпературных сверхпроводников. В частности, большое внимание уделяется состояниям, предшествующим возникновению сверхпроводимости. В обзоре [1] указывается, что происхождение «псевдощелевого» состояния в оксидах меди (купратах) может быть связано с флуктуациями ближнего порядка, например, антиферромагнитного типа или типа волн зарядовой плотности (CDW). Авторы [2] наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа возникновение «псевдощелевых» областей размером порядка 2 нм. В работе [3] описаны прямые наблюдения волн зарядовой плотности, которые могут распространяться в оксидах меди при температурах выше температуры сверхпроводящего перехода (T_c), а также при $T < T_c$, если приложенное внешнее магнитное поле подавляет сверхпроводимость. Общий для всех рассматриваемых моделей структурных изменений в высокотемпературных сверхпроводниках, предшествующих сверхпроводимости, является возникновение неустойчивостей (флуктуаций) размером порядка нескольких межатомных расстояний.

Рассмотрение движения заряженных частиц в кристалле на основе системы нелокальных гидродинамических уравнений [4] приводит к решениям солитонного типа [4,5], которые могут описывать указанные микроскопические области. Численное моделирование в работе [5] проводилось применительно к кристаллической решетке графена, являющегося перспективным материалом в нанoeлектронике, с высокой подвижностью носителей. Ряд авторов указывают на возможность, при определенных условиях, достижения сверхпроводимости в графене [6] и графене, обладающим схожей кристаллической решеткой $((CH)_n)$ [7, 8]. В связи с этим представляет интерес исследовать поведение солитонов в кристаллической решетке графена при наложении внешнего электрического поля.

1. Обобщенные гидродинамические уравнения для движения солитона в кристалле с учетом внешнего поля

Будем рассматривать кристалл графена, помещенный во внешнее поле напряженностью E_0 , направленное по оси x . В соответствии с моделью, принятой в [5], будем считать, что в кристалле происходит перемещение электронов проводимости $(-e, m_e)$ и положительных квазичастиц $(+e, m_p)$. Будем искать решения солитонного типа системы обобщенных гидродинамических уравнений в двумерной кристаллической решетке графена (в координатах x и y). Предположим, что солитон движется по оси x со скоростью $u_0 = \text{const}$, и введем переменную $\xi = x - u_0 t$, то есть перейдем в подвижную систему координат.

На частицы действует самосогласованное поле с потенциалом φ , периодический потенциал U , связанный со структурой кристаллической решетки, а также внешнее поле напряженностью E_0 . Запишем силы, действующие на единицу массы частиц, в безразмерном виде, введя масштабы для физических величин. Тогда

$$\tilde{F}_{p\xi} = -\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{E}_0, \quad (1)$$

$$\tilde{F}_{e\xi} = \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{E}_0, \quad (2)$$

$$\tilde{F}_{py} = -\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} - \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{y}}, \quad (3)$$

$$\tilde{F}_{ey} = \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{y}}, \quad (4)$$

где $F_e = \frac{e\varphi_0}{m_e x_0} \tilde{F}_e$, $F_p = \frac{e\varphi_0}{m_p x_0} \tilde{F}_p$ – силы, действующие на единицу массы электронов и положительных частиц, $\xi = x_0 \tilde{\xi}$, $y = x_0 \tilde{y}$, $\varphi = \varphi_0 \tilde{\varphi}$, $U = \varphi_0 \tilde{U}$, $E_0 = \frac{\varphi_0}{x_0} \tilde{E}_0$.

При рассмотрении потенциала, созданного кристаллической решеткой графена, ограничимся «первым приближением».

В работе [5] показано, что использование «второго приближения», то есть большего количества членов ряда Фурье в разложении потенциала, не приводит к принципиальным изменениям решения. Тогда, в соответствии с [5], имеем:

$$-\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{\xi}} = \tilde{U}'_{10} \sin\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) + \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right), \quad (5)$$

где $a = x_0 \tilde{a} = 0.142$ нм – расстояние между ближайшими атомами углерода в графене, $\tilde{V}_{1,(10)}$ и $\tilde{V}_{1,(11)}$ – безразмерные коэффициенты разложения периодического потенциала в ряд Фурье.

$$\tilde{U}'_{10} = \frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{V}_{1,(10)}, \quad \tilde{U}'_{11} = \frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{V}_{1,(11)}, \quad (6)$$

Подставим силы (1)–(4) с учетом (5) в систему обобщенных квантовых гидродинамических уравнений для движения солитона в двухкомпонентной смеси (см. [5]). Усредним полученную систему уравнений по $\tilde{y}$ по одной шестиугольной ячейке кристаллической решетки, принимая, что поле $\mathbf{E}_0$ не зависит от $\tilde{y}$.

Кроме того, при усреднении будем считать, что

уравнение движения (по x):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ (\tilde{\rho}_p + \tilde{\rho}_e) \tilde{u} (\tilde{u} - 1) + \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p + \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \right\} - \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p E \left(-\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) + \tilde{E}_0 \right) - \\ & - \tilde{\rho}_e E \left(\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) - \tilde{E}_0 \right) + \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(2 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p (1 - \tilde{u}) - \tilde{\rho}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u})^2 \right) - \right. \right. \\ & - \left. \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p (1 - \tilde{u}) E \left(-\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) + \tilde{E}_0 \right) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(2 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e (1 - \tilde{u}) - \tilde{\rho}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u})^2 \right) - \right. \right. \\ & - \left. \left. \tilde{\rho}_e (1 - \tilde{u}) E \left(\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) - \tilde{E}_0 \right) \right] \right\} + \frac{H}{\tilde{u}^2} E \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 \left(-\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) + \tilde{E}_0 \right) \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_p (\tilde{u} - 1)) \right) + \\ & + \frac{H}{\tilde{u}^2} E \left(\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) - \tilde{E}_0 \right) \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e (\tilde{u} - 1)) \right) - \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{p}_p \tilde{u}) \right\} - \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{p}_e \tilde{u}) \right\} + \\ & + \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 E \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\left(-\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) + \tilde{E}_0 \right) \tilde{\rho}_p \tilde{u} \right] \right\} + E \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\left(\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) - \tilde{E}_0 \right) \tilde{\rho}_e \tilde{u} \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

физические величины, характеризующие состояние системы, также не зависят от $\tilde{y}$.

В результате усреднения получим следующую систему уравнений:

уравнение Пуассона для самосогласованного потенциала электрического поля ϕ :

$$\frac{\partial^2 \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}^2} = -4\pi R \left\{ \frac{m_e}{m_p} \left[\tilde{\rho}_p - \frac{m_e H}{m_p \tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_p (\tilde{u} - 1)) \right] - \left[\tilde{\rho}_e - \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e (\tilde{u} - 1)) \right] \right\}. \quad (7)$$

уравнение неразрывности для положительных частиц:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_p (1 - \tilde{u})] + \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_p (\tilde{u} - 1)^2] \right\} + \\ & + \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{p}_p - \right. \right. \\ & - \left. \left. \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p E \left(-\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) + \tilde{E}_0 \right) \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

уравнение неразрывности для электронов:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_e (1 - \tilde{u})] + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_e (\tilde{u} - 1)^2] \right\} + \\ & + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{p}_e - \right. \right. \\ & - \left. \left. \tilde{\rho}_e E \left(\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) - \tilde{E}_0 \right) \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

уравнение энергии для положительных частиц:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left[\tilde{\rho}_p \tilde{u}^2 (\tilde{u} - 1) + 5 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \tilde{u} - 3 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \right] - 2 \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p E \left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{E}_0 \right) \tilde{u} + \\
& + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{m_e}{m_p} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(-\tilde{\rho}_p \tilde{u}^2 (1 - \tilde{u})^2 + 7 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + 3 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p (\tilde{u} - 1) - \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \tilde{u}^2 - 5 \frac{V_{0p}^4}{u_0^4} \frac{\tilde{p}_p^2}{\tilde{\rho}_p} \right) + \right. \right. \\
& + E \left(-2 \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p \tilde{u}^2 + 5 \frac{m_e}{m_p} \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \right) \left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \right. \\
& + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{E}_0 \left. \right) \left. \right\} + 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} E \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 \left[-\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u})) + \right. \\
& + \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{p}_p \left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{E}_0 \right) - \\
& - 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} E^2 \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^3 \tilde{\rho}_p \left[\left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{E}_0 \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\tilde{U}'_{10} \sin \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) \right)^2 + \right. \\
& + \frac{3}{2} \left(\tilde{U}'_{10} \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) \right)^2 + 6 (\tilde{U}'_{11})^2 + \frac{16}{\pi} (\tilde{U}'_{10} \tilde{U}'_{11}) \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) \left. \right] = \\
& = -\frac{\tilde{u}^2}{Hu_0^2} (V_{0p}^2 \tilde{p}_p - \tilde{p}_e V_{0e}^2) \left(1 + \frac{m_p}{m_e} \right).
\end{aligned} \tag{11}$$

уравнение энергии для электронов:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left[\tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 (\tilde{u} - 1) + 5 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \tilde{u} - 3 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \right] - 2 \tilde{\rho}_e \tilde{u} E \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{E}_0 \right) + \\
& + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(-\tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 (1 - \tilde{u})^2 + 7 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + 3 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e (\tilde{u} - 1) - \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \tilde{u}^2 - 5 \frac{V_{0e}^4}{u_0^4} \frac{\tilde{p}_e^2}{\tilde{\rho}_e} \right) + \right. \right. \\
& + E \left(-2 \tilde{\rho}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + \tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 + 5 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \right) \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{E}_0 \right) \left. \right\} + \\
& + E \left(-2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u})) + 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{p}_e \right) \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{E}_0 \right) - \\
& - 2 E^2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \tilde{\rho}_e \left[\left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{E}_0 \right)^2 + \right. \\
& + \frac{1}{2} \left(\tilde{U}'_{10} \sin \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\tilde{U}'_{10} \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) \right)^2 + 6 (\tilde{U}'_{11})^2 + \frac{16}{\pi} (\tilde{U}'_{10} \tilde{U}'_{11}) \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) \left. \right] = \\
& = -\frac{\tilde{u}^2}{Hu_0^2} (V_{0e}^2 \tilde{p}_e - V_{0p}^2 \tilde{p}_p) \left(1 + \frac{m_p}{m_e} \right).
\end{aligned} \tag{12}$$

Здесь, кроме указанных выше, введены следующие масштабы и обозначения:

$u = u_0 \tilde{u}$ – гидродинамическая скорость; $\rho_e = \rho_0 \tilde{\rho}_e$, $\rho_p = \rho_0 \tilde{\rho}_p$ – плотности электронов и положительных частиц; $p_e = \rho_0 V_{0e}^2 \tilde{p}_e$, $p_p = \rho_0 V_{0p}^2 \tilde{p}_p$ – электронное давление и давление положительных частиц, где V_{0e} , V_{0p} – масштабы

тепловой скорости для электронов и положительных частиц;

Для параметров нелокальности принято:

$$\begin{aligned}
\tau_e &= \frac{x_0 H}{u_0 \tilde{u}^2}, \tau_p = \frac{m_e x_0 H}{m_p u_0 \tilde{u}^2}, \\
\frac{1}{\tau_{ep}} &= \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_p} = \frac{u_0}{x_0} \frac{\tilde{u}^2}{H} \left(1 + \frac{m_p}{m_e} \right).
\end{aligned} \tag{13}$$

безразмерный параметр

$$H = \frac{N_R \hbar}{m_e x_0 u_0}, \quad (14)$$

N_R – целое число.

Введены также безразмерные параметры

$$R = \frac{e \rho_0 x_0^2}{m_e \varphi_0}, \quad E = \frac{e \varphi_0}{m_e u_0^2}. \quad (15)$$

2. Выбор параметров математического моделирования

Математическое моделирование проводилось с помощью пакета Maple 9 и старших версий. При расчетах было принято $\frac{m_e}{m_p} = 5 \cdot 10^{-5}$, то есть m_p

принимали порядка массы атома углерода.

Для численного решения системы уравнений при обезразмеривания физических величин были выбраны следующие независимые масштабы: $\rho_0 = 10^{-10} \text{ г/см}^3$, $u_0 = 5 \cdot 10^6 \text{ см/с}$, $V_{0e} = 5 \cdot 10^6 \text{ см/с}$, $V_{0p} = 5 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ (масштабы тепловых скоростей соответствовали $T \sim 300^\circ \text{K}$), $x_0 = a = 0.142 \text{ нм}$, $\varphi_0 = 10^{-4} \frac{e}{a} = 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ ГГСЭ} \varphi$.

При данных численных значениях масштабов значения безразмерных параметров составили: $R = 3 \cdot 10^{-3}$, $E = 0.1$ (см. (15)), $H = 15$ (см. (14)), при $N_R = 1$.

При таком выборе независимых масштабов характерные для данной физической задачи значения начальных условий были выбраны следующим образом (см. также [5]): $\tilde{\rho}_e(0) = 1$, $\tilde{\rho}_p(0) = 2 \cdot 10^4$, $\tilde{p}_e(0) = 1$, $\tilde{p}_p(0) = 2 \cdot 10^4$, $\tilde{\varphi}(0) = 1$.

Было принято также $\frac{\partial \tilde{\rho}_e}{\partial \tilde{\xi}}(0) = 0$, $\frac{\partial \tilde{\rho}_p}{\partial \tilde{\xi}}(0) = 0$. В работе

[5] отмечался небольшой рост давления положительных частиц в направлении оси x , в связи с чем при выборе начальных условий в ряде рассчитанных вариантов была задана небольшая положительная производная $\frac{\partial \tilde{p}_p}{\partial \tilde{\xi}}(0)$ (см. табл. 1).

Будем считать, что характерные значения потенциала решетки $U \sim V_{1(10)} \sim V_{1(11)} \sim \varphi_0$, тогда в соответствии с (6) выберем $\tilde{U}'_{10} = 10$, $\tilde{U}'_{11} = 10$.

При выборе значений напряженности электрического поля для численных расчетов учтем, что

$$E_0 = \frac{\varphi_0}{x_0} \tilde{E}_0 = 10^{-4} \frac{e}{a^2} \tilde{E}_0 = 238 \text{ ГГСЭ}_E \tilde{E}_0 = 7.14 \cdot 10^6 \frac{B}{\text{м}} \tilde{E}_0,$$

то есть даже при $\tilde{E}_0 = 1$ мы имеем дело с достаточно сильными полями. Однако можно предположить, что именно достаточно сильные поля, влияние которых сравнимо с влиянием кулоновских взаимодействий в решетке, способны повлиять на структуру солитонов. Например, в

работе [9] исследуется возникновение нелинейных эффектов в графене при наложении внешнего поля $10^7 - 10^8 \frac{B}{\text{м}}$. Выбранные для числен-

ных расчетов значения $\tilde{E}_0$ приведены в табл. 1. Варианты 3.0, 3.1 рассмотрены в качестве предельных вариантов численных расчетов с экстремально сильным полем.

В табл. 1 приведены также начальные условия для градиента потенциала самосогласованного поля, выбранные таким образом, чтобы самосогласованное поле в солитоне могло уравновесить приложенное внешнее поле.

Таблица 1. Параметры, варьируемые при численных расчетах

№ варианта	$\tilde{E}_0$	$\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}}(0)$	$\frac{\partial \tilde{p}_p}{\partial \tilde{\xi}}(0)$	$\frac{\partial \tilde{p}_e}{\partial \tilde{\xi}}(0)$
1.0	10	10	0	0
1.1	10	10	10	-1
2.0	100	100	0	0
2.1	100	100	10	0
3.0	10000	10000	0	0
3.1	10000	10000	10	-1

3. Результаты численного решения системы гидродинамических уравнений

Последующие рисунки отражают результаты проведенных вычислений. На рисунках используются обозначения: $\tilde{r}$ – плотность $\tilde{\rho}_p$, $\tilde{s}$ – плотность $\tilde{\rho}_e$, $\tilde{u}$ – скорость $\tilde{u}$, $\tilde{p}$ – давление $\tilde{p}_p$, $\tilde{q}$ – давление $\tilde{p}_e$, $\tilde{v}$ – самосогласованный потенциал $\tilde{\varphi}$, $D(v)(t) = \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}}$. Независимая переменная t на оси абсцисс соответствует переменной $\tilde{\xi}$.

Напомним, что изначально в систему гидродинамических уравнений была введена переменная $\tilde{\xi} = \tilde{x} - \tilde{t}$, то есть мы искали объекты, движущиеся не разрушаясь с постоянной скоростью $\tilde{u} = 1$. Поэтому полученные решения имеют физический смысл в тех областях одномерного пространства, в которых с высокой точностью сохраняется постоянная гидродинамическая скорость. Поскольку никакие специальные граничные условия не используются в рассматриваемых расчетах, то размер области существования имеющего физический смысл решения позволяет судить о размерах возникающего солитона.

Рис. 1–10 соответствуют напряженности внешнего поля $\tilde{E}_0 = 10$, рис. 11–20 соответствуют напряженности внешнего поля $\tilde{E}_0 = 100$, и рис. 21–31 соответствуют экстремально сильным полям $\tilde{E}_0 = 10000$.

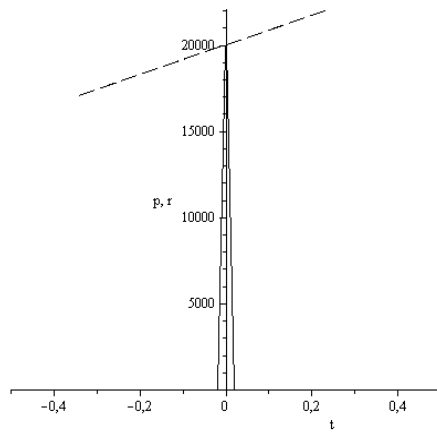


Рис. 1. γ – плотность положительных частиц (сплошная линия); p – давление положительных частиц (Вариант 1.0).

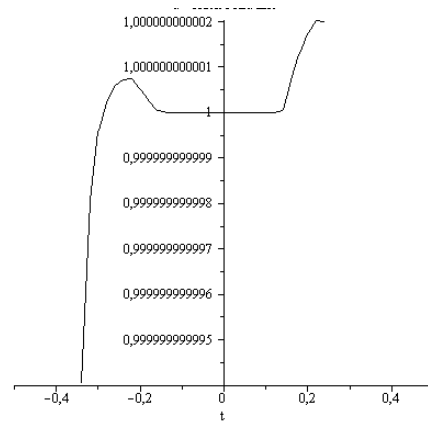


Рис. 2. u – скорость $\tilde{u}$ (Вариант 1.0).

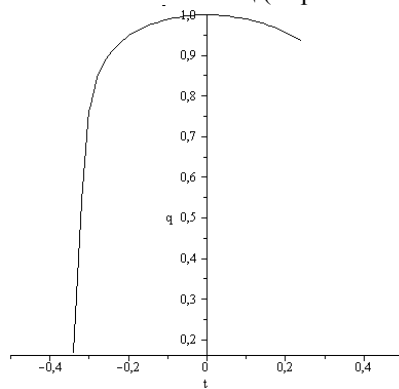


Рис. 3. q – электронное давление (Вариант 1.0).

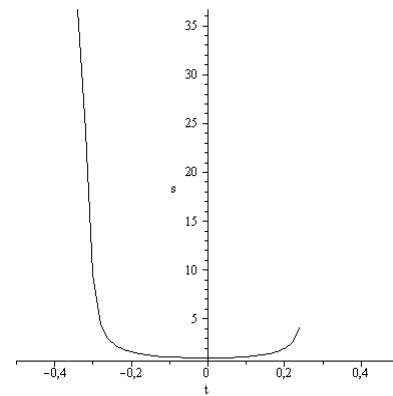


Рис. 4. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$ (Вариант 1.0).

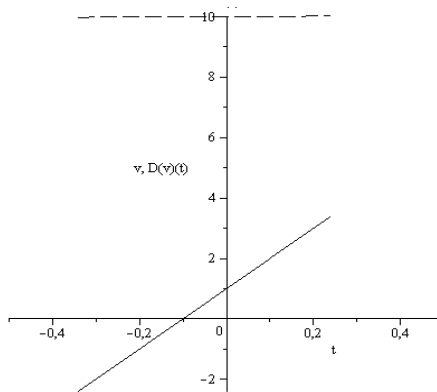


Рис. 5. v – потенциал $\tilde{\phi}$ (сплошная линия); $D(v)(t)$ (Вариант 1.0).

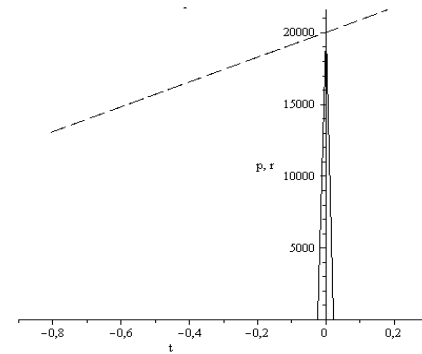


Рис. 6. γ – плотность положительных частиц (сплошная линия); p – давление положительных частиц (Вариант 1.1).

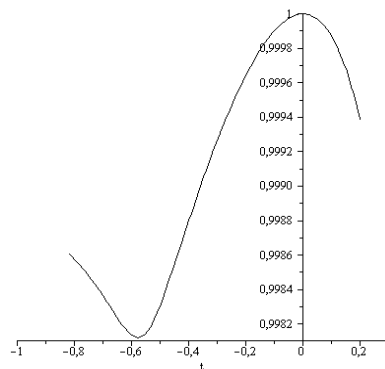


Рис. 7. u – скорость $\tilde{u}$ (Вариант 1.1).

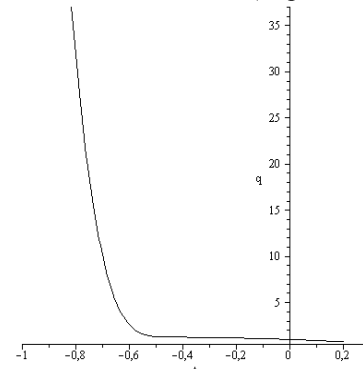


Рис. 8. q – электронное давление (Вариант 1.1).

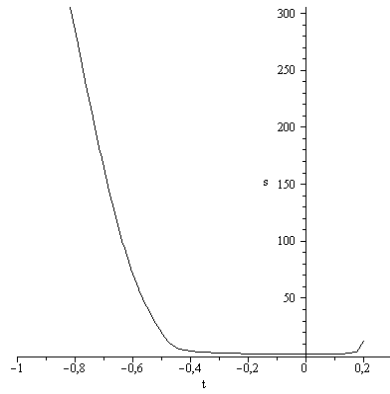


Рис. 9. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$ (Вариант 1.1).

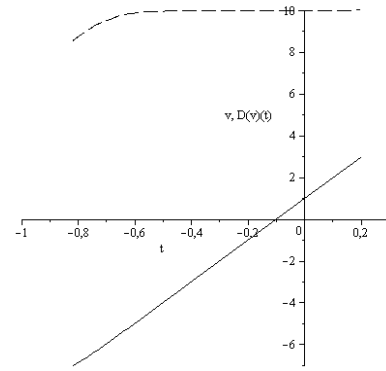


Рис. 10. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия); $D(v)(t)$ (Вариант 1.1).

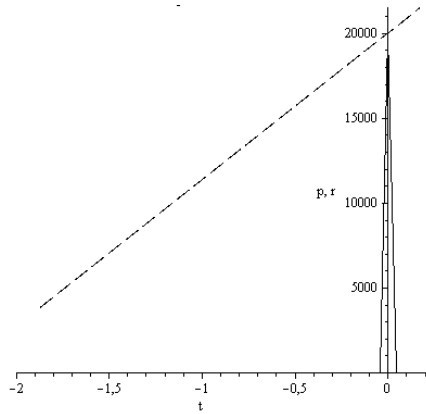


Рис. 11. r – плотность положительных частиц (сплошная линия); p – давление положительных частиц (Вариант 2.0).

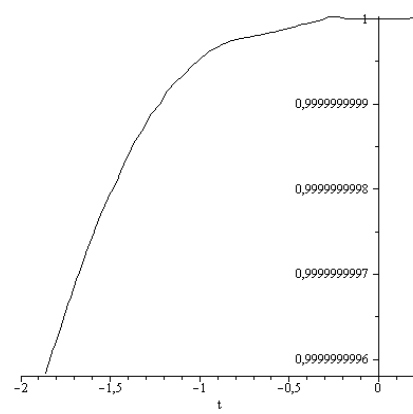


Рис. 12. u – скорость $\tilde{u}$ (Вариант 2.0).

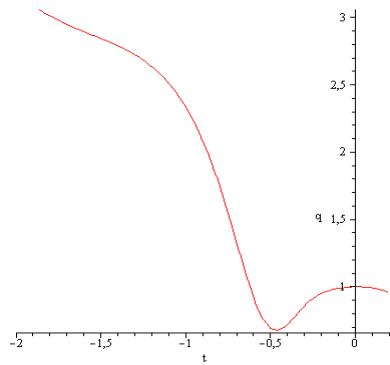


Рис. 13. q – электронное давление (Вариант 2.0).

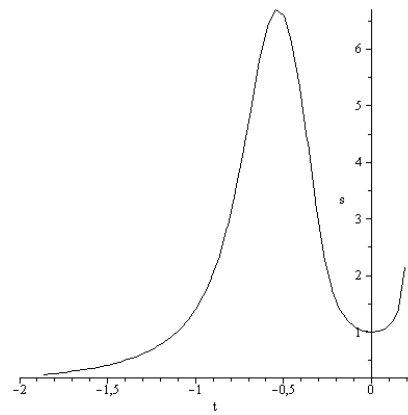


Рис. 14. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$ (Вариант 2.0).

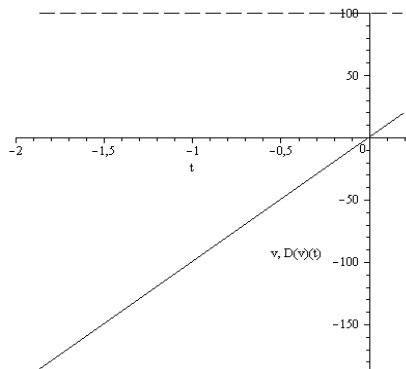


Рис. 15. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия); $D(v)(t)$ (вариант 2.0).

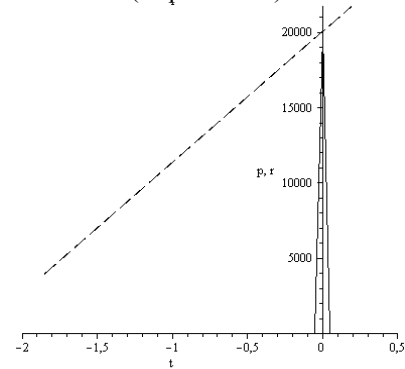


Рис. 16. r – плотность положительных частиц (сплошная линия); p – давление положительных частиц (Вариант 2.1).

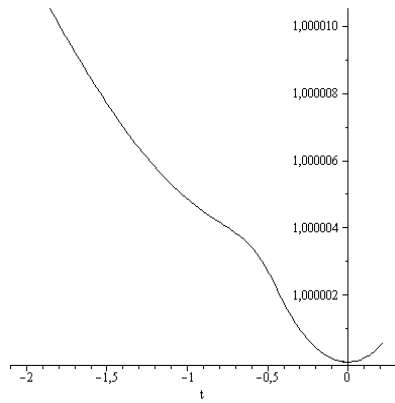


Рис. 17. u – скорость $\tilde{u}$ (Вариант 2.1).

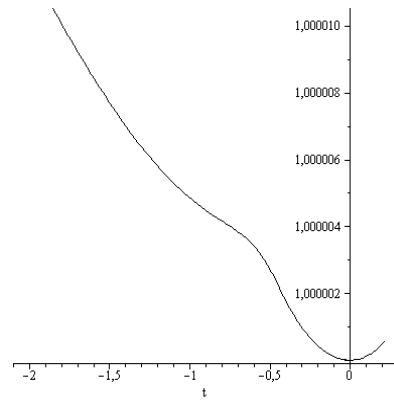


Рис. 18. q – электронное давление (Вариант 2.1).

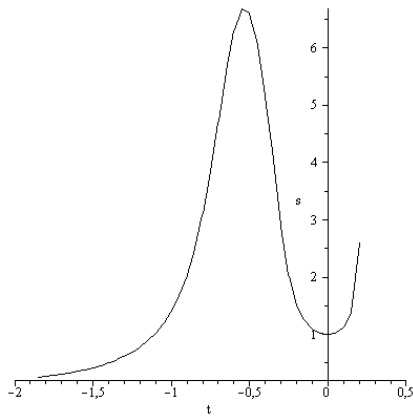


Рис. 19. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$ (Вариант 2.1).

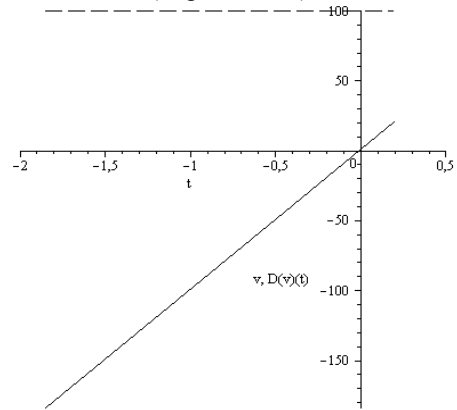


Рис. 20. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия); $D(v)(t)$ (Вариант 2.1).

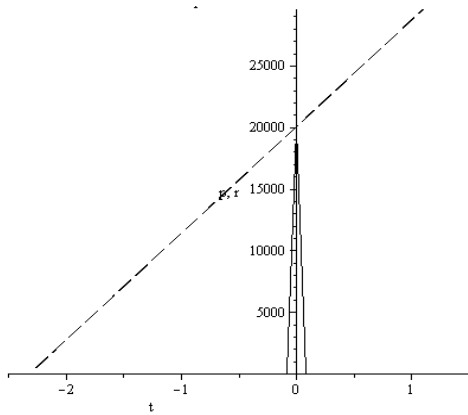


Рис. 21. r – плотность положительных частиц (сплошная линия); p – давление положительных частиц (Вариант 3.0).

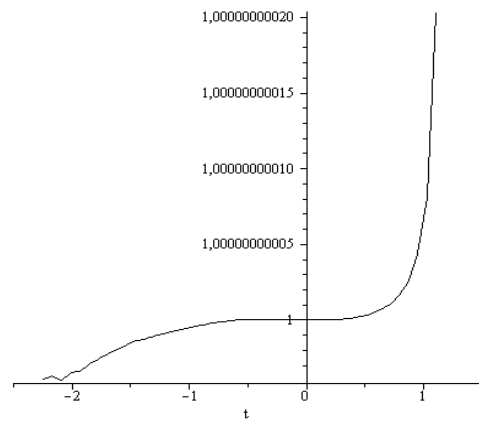


Рис. 22. u – скорость $\tilde{u}$ (Вариант 3.0).

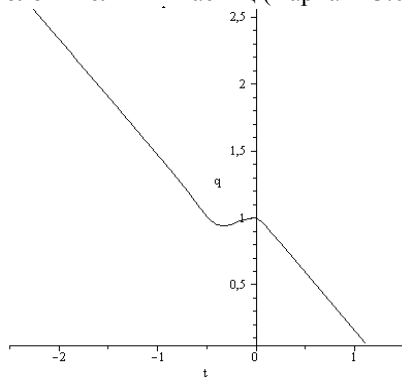


Рис. 23. q – электронное давление (Вариант 3.0).

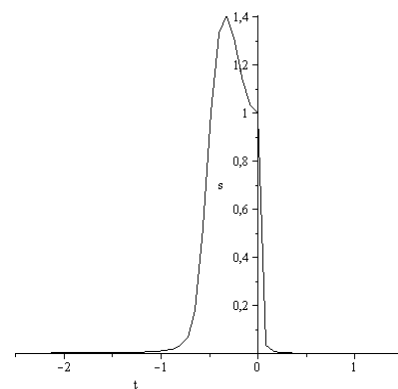


Рис. 24. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$ (Вариант 3.0).

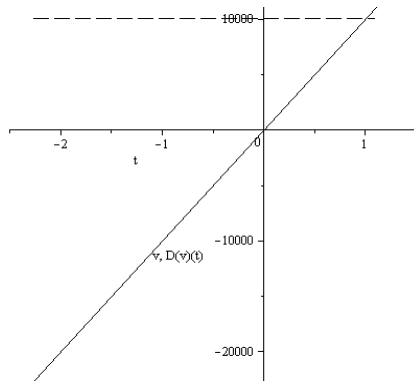


Рис. 25. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия); $D(v)(t)$ (Вариант 3.0).

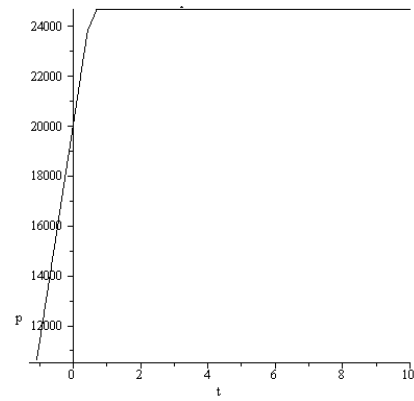


Рис. 26. p – давление положительных частиц (Вариант 3.1).

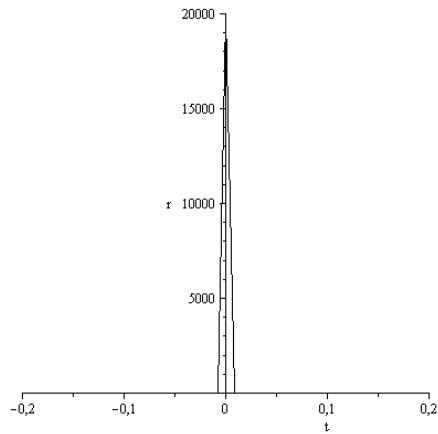


Рис. 27. r – плотность положительных частиц (Вариант 3.1).

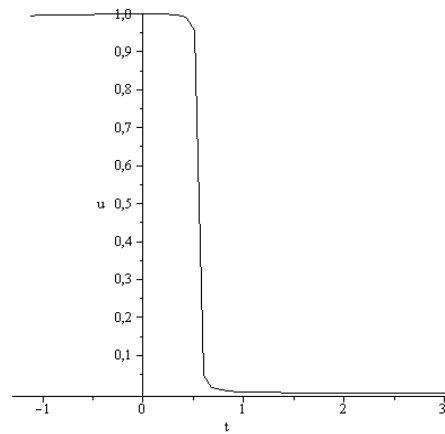


Рис. 28. u – скорость $\tilde{u}$ (Вариант 3.1).

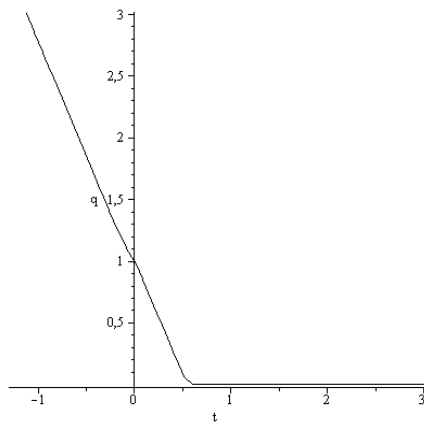


Рис. 29. q – электронное давление (Вариант 3.1).

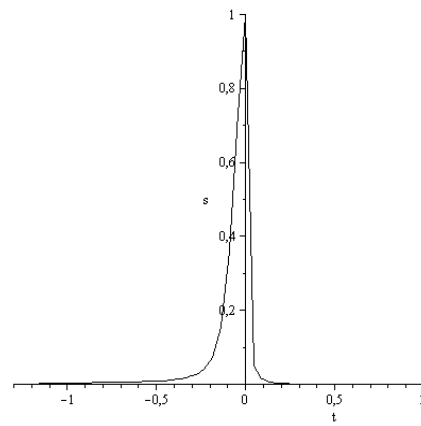


Рис. 30. s – электронная плотность (Вариант 3.1).

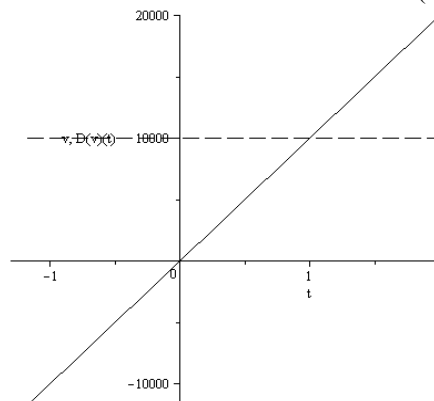


Рис. 31. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия); $D(v)(t)$ (Вариант 3.1).

Рассмотрим теперь основные свойства образующихся солитонов и зависимость их структуры от величины внешнего поля:

1) Размер солитона определяется областью, где гидродинамическая скорость $\tilde{u} = 1$ и не зависит от $\tilde{\xi}$. Это означает, что солитон не разрушается в процессе своего движения. Размер солитона практически не зависит от выбранного метода численных расчетов.

2) Иногда область существования солитона может не совпадать с интервалом, где формально существует численное решение системы (7)–(12) (см., например, рис. 26–31).

3) В области, где существует солитон, скорость $\tilde{u}$ остается постоянной с очень высокой точностью, практически совпадающей с точностью используемого метода расчета (см. рис. 2, 7, 12, 17, 22, 28).

4) Как правило, наблюдается рост размера солитона с увеличением внешнего поля. Так, при $\tilde{E}_0 = 10$ размер солитона составлял порядка $0.6 - 1a$ (см. рис. 2, 7), при $\tilde{E}_0 = 100$ – порядка $2a$ (см. рис. 12, 17).

5) Под влиянием внешнего поля электронное облако смещается в направлении, противоположном полю (в область отрицательных $\tilde{\xi}$) (см. рис. 4, 9, 14, 19, 24). При этом солитон теряет свою симметрию относительно начала координат ($\tilde{\xi} = 0$), где расположено положительное «ядро» (см. рис. 1, 6, 11, 16, 21, 27).

6) Перераспределение самосогласованного эффективного заряда создает внутри солитона самосогласованное поле, направленное противоположно приложенному внешнему полю (см. рис. 5, 10, 15, 20, 25, 31).

7) Квантовое давление положительных частиц $\tilde{p}_p$ растет с ростом $\tilde{\xi}$ (см. рис. 1, 6, 11,

16, 21, 26). Электронное квантовое давление $\tilde{p}_e$ при достаточно высоких полях и малых $\tilde{\xi}$ убывает с ростом $\tilde{\xi}$ (см. рис. 13, 18, 23, 29), в некоторых областях зависимость от $\tilde{\xi}$ более сложная. Можно предположить, что зависимость квантовых давлений $\tilde{p}_p$ и $\tilde{p}_e$ от $\tilde{\xi}$ определяется особенностями структурной перестройки частиц в процессе движения солитона.

8) Отметим, что изменение условий Коши для производных $\frac{\partial \tilde{p}_p}{\partial \tilde{\xi}}(0)$, $\frac{\partial \tilde{p}_e}{\partial \tilde{\xi}}(0)$ (см. результа-

ты расчетов по вариантам 1.0 и 1.1, 2.0 и 2.1, а также табл.1) практически не повлияло на основные характеристики солитонов. Некоторые отличия вариантов 3.0 и 3.1 могут объясняться экстремально большой величиной используемых в численных расчетах полей.

Заключение

Таким образом, с помощью численного решения системы нелокальных гидродинамических уравнений установлено, что наложение на кристаллическую структуру графена внешнего электрического поля, вплоть до экстремально высоких напряженностей, не разрушает образующиеся объекты солитонного типа, а лишь приводит к их структурной перестройке и некоторому увеличению размеров до 2-3 межатомных расстояний. Другими словами, нелокальная гидродинамика численно описывает движение флуктуаций типа волн зарядовой плотности в кристаллической решетке, в том числе в электрических полях. Это дает возможность применять данный подход для моделирования высокотемпературной сверхпроводимости и сопутствующих ей эффектов в графене и других веществах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Садовский М.В. Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 5. С. 539–564.
2. Kohsaka Y., Hanaguri T., Azuma M., Takano M., Davis J.C., Takagi H. Visualization of the emergence of the pseudogap state and the evolution to superconductivity in a lightly hole-doped Mott insulator // Nature Physics. 2012. V. 8. № 7. P. 534–538. doi:10.1038/nphys2321.
3. Chang J, Blackburn E., Holmes A.T., Christensen N.B., Larsen J., Mesot J, Ruixing Liang, Bonn D.A., Hardy W.N., Watenphul A., v. Zimmermann M., Forgan E.M., Hayden S.M. Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. 2012. ArXiv: 1206.4333v2[cond-mat.supr-con].
4. Алексеев Б.В. К нелокальной теории высокотемпературной сверхпроводимости // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 3. С. 3–21.
5. Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. Гидродинамическое описание движения электронов в кристаллической решетке графена // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 20–39.
6. Pathak S., Shenoy V.B., Baskaran G. Possibility of high T_c superconductivity in doped graphene. 2008. ArXiv: 0809.0244v1[cond-mat.supr-con].
7. Savini G., Ferrari A.C., Giustino F. Doped graphene: a prototype high- T_c electron-phonon superconductor. 2010. ArXiv:1002.0653v1[cond-mat.mtrl-sci].

8. Loktev V.M., Turkowski V. Possible high-temperature superconductivity in multilayer graphane: Can the cuprates be beaten? 2011. ArXiv:1102.4596v1[cond-mat.supr-con].
9. Белоненко М.Б., Лебедев Н.Г., Пак А.В., Янюшкина Н.Н. Спонтанное поперечное поле в примесном графене // Журн. техн. физики. Т. 81. Вып. 8. С. 64–69.

ABOUT THE CHARGE TRANSFER IN THE GRAPHENE LATTICE

B.V. Alexeev[@], I.V. Ovchinnikova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] *Corresponding author e-mail: boris.vlad.alexeev@gmail.com*

The charged particles motion in graphene under the influence of an external electric field in the frame on the non-local quantum hydrodynamic description is considered. With the help of the numerical solution of a system of non-local hydrodynamic equations the dependence of the soliton structures on the external electric field is investigated.

Keywords: *quantum non-local hydrodynamics, theory of transport processes in graphene, solitons.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИАГРАММЫ ДИСТИЛЛЯЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ α,γ -ДИХЛОРГИДРИН ГЛИЦЕРИНА – ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД – ВОДА

С.М. Занавескина, аспирант, Ю.А. Писаренко, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail:svzanaveskina@mail.ru

Эбулиометрическим методом при атмосферном давлении измерены температуры кипения трехкомпонентных смесей (α,γ -дихлоргидрин глицерина – хлористый водород – вода). На основании полученных экспериментальных данных графически воспроизведено поле изотермо-изобар внутри треугольника. Экспериментальное исследование позволило из возможных вариантов сочетания особых точек в треугольнике выделить один единственный вариант, который подтверждает наличие в системе тройного азеотропа.

Ключевые слова: тройная система, эбулиометрическое исследование, азеотропия, изотермо-изобары.

Введение

При разработке оптимальной технологической схемы получения α,γ -дихлоргидрина глицерина – полупродукта в процессе производства эпихлоргидрина из глицерина, ключевую роль играет структура диаграммы дистиляции смеси α,γ -дихлоргидрин глицерина (α,γ -ДХГ) – хлористый водород (HCl) – вода (H₂O). Для ее полной идентификации требуется информация о температурах кипения составляющих ее веществ, а также сведения об азеотропии. Однако, как это зачастую оказывается в случае смесей, представляющих промышленный интерес, данные такого рода либо отсутствуют вообще, либо доступны частично. Поэтому провести идентификацию структуры диаграммы только на основе подобной информации практически невозможно. В этом случае, для уточнения структуры диаграммы может быть использован ряд методов, среди которых термодинамико-топологический анализ, описание фазовых равновесий на основе групповой модели (метод UNIFAC), а также натурный эксперимент. Каждый из указанных методов имеет свои преимущества и недостатки. Так, термодинамико-топологический анализ при отсутствии необходимого набора данных об азеотропии в подсистемах, составляющих многокомпонентную систему, приводит к набору диаграмм, не противоречащих имеющейся информации. При этом в дальнейшем возникает необходимость дискриминации указанных диаграмм. При использовании групповых моделей можно столкнуться с ситуацией, когда точность воспроизведения вида равновесной диаграммы, в том числе и качественного, в значительной степени зависит от того, насколько близки по своим свойствам к исходным были вещества, образующие смеси, на основе которых была проведена оценка параметров групповой модели. И, наконец, экспериментальный метод анализа структуры равновесной диа-

граммы также имеет серьезный недостаток: несмотря на то, что он в принципе позволяет получить достоверный результат, однако характеризуется трудоемкостью и жесткими требованиями к уровню квалификации исследователя. Поэтому наиболее перспективным подходом к выявлению реальной структуры диаграммы представляется тот, который сочетает в себе описанные методы. Именно такой комплексный подход использован нами при постановке задачи исследования.

Теоретические основы

В табл. 1. представлены литературные данные о температурах кипения индивидуальных веществ, образующих рассматриваемую трехкомпонентную систему [1, 2].

Таблица 1. Физико-химические свойства индивидуальных веществ

Название вещества	α,γ -ДХГ	H ₂ O	HCl
Температура кипения, °C	174.5	100	-85.08

Из литературных источников известно, что в трехкомпонентной системе α,γ -ДХГ–HCl–H₂O присутствуют два бинарных азеотропа: H₂O–HCl с максимальной температурой и α,γ -ДХГ–H₂O с минимальной температурой кипения. Кроме того, упоминается возможность существования в системе трехкомпонентного азеотропа, но сведения о его составе и температуре кипения неполные. Данные по азеотропии в рассматриваемой системе представлены в табл. 2.

Исходя из сведений о температурах кипения индивидуальных веществ и данных об азеотропии, определим возможные структуры дистиляционных диаграмм, отвечающих рассматриваемой тройной системе [3]. Учитывая, что концентрационный симплекс имеет размерность на единицу меньше, чем число образу-

Таблица 2. Данные по азеотропии в системе α, γ -ДХГ–H₂O–HCl

Вид азеотропа	Состав азеотропа, мол.д.	Температура кипения азеотропа, °C
Бинарный азеотроп α, γ -ДХГ – H ₂ O [2]	$x_{\alpha, \gamma\text{-ДХГ}} = 0.04$	99
Бинарный азеотроп HCl – H ₂ O [1]	$x_{\text{HCl}} = 0.11$	110
Тройной азеотроп α, γ -ДХГ – HCl – H ₂ O [3,4]	В литературе азеотроп представлен на диаграмме, точных данных о его составе нет.	106

щих систему компонентов, то для тройной системы диаграмма будет представлена в треугольнике Гиббса. Литературные данные о температурах кипения позволяют определить направление дистилляционных линий на контуре треугольника.

Таблица 3. Все возможные сочетания особых точек А и В трехкомпонентной системы α, γ -ДХГ–HCl–H₂O

	I	II	III	IVa,б
A	C_1	N_1^+	N_1^+	C_1
B	N_1^-	C_1	N_1^-	C_1

Таким образом, I и II случаю соответствуют две особые точки, расположенные на ребрах треугольника – узловая и седловая ($N_1 = 1$ и $C_1 = 1$). А в случае III имеем две узловые точки: $N_1 = 2$, $C_1 = 0$. Аналогично, в случае IV получаем две седловые точки: $N_1 = 0$, $C_1 = 2$. В последнем случае один набор особых точек отвечает разной укладке пучка дистилляционных линий внутри диаграммы, отвечая случаям IVa и IVб.

Каждое из рассмотренных условий определяет структуру диаграмм, поскольку в соответствии с правилом азеотропии позволяет установить в ней наличие или отсутствие внутренней особой точки и вид последней. Для определения возможных структур запишем правило азеотропии в форме уравнения В.Т. Жарова [6]:

$$8(N_2 - C_2) + 4(N_1 - C_1) + 2(N_0 - C_0) = 2. \quad (1)$$

Напомним, что на двумерных поверхностях, фрагментом которых является треугольник, узловым особым точкам, вне зависимости от того, устойчивый это узел или неустойчивый, соответствует индекс равный +1. В то же время седловой особой точке отвечает индекс равный –1. Указанное обстоятельство позволяет нам записать форму В.Т. Жарова в виде уравнения (1). Преобразуем данное уравнение, оставив

Анализ данных, представленных на рис. 1, позволяет установить возможное сочетание типов особых точек (А) и (В):

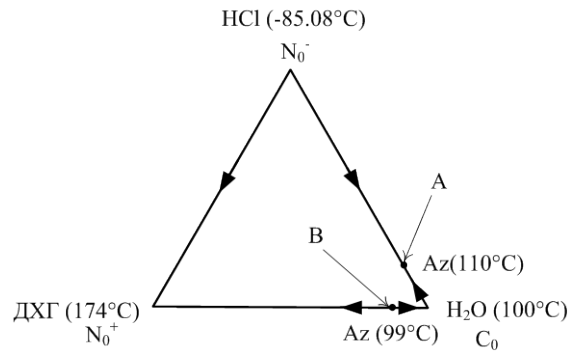


Рис. 1. Направление дистилляционных линий в контуре треугольника (А) азеотроп HCl – H₂O с температурой кипения $t = 110^\circ\text{C}$; (В) азеотроп ДХГ – H₂O с температурой кипения $t = 99^\circ\text{C}$.

Исходя из расположения дистилляционных линий на контуре треугольной диаграммы, нельзя сделать однозначного вывода о ее структуре. Все возможные варианты сочетания особых точек А и В представлены в табл. 3.

в левой части только алгебраическую сумму особых точек расположенных внутри треугольника, то есть $(N_2 - C_2)$, остальные же слагаемые перенесем в правую часть:

$$(N_2 - C_2) = \frac{2 - 4(N_1 - C_1) - 2(N_0 - C_0)}{8} = \frac{1 - 2(N_1 - C_1) - (N_0 - C_0)}{4}. \quad (2)$$

Из рис. 1 видно, что особые точки, расположенные в вершинах треугольника, представляют собой два узла (устойчивый и неустойчивый) и седло. Таким образом, имеем $N_0 = 2$ и $C_0 = 1$. Поэтому из формулы (2) вытекает соотношение:

$$N_2 - C_2 = -\frac{N_1 - C_1}{2}. \quad (3)$$

Применим выражение (3) к каждому из пяти выделенных нами ранее случаев. Итак, первому и второму случаю отвечают два типа диаграмм, в которых бинарные азеотропные точки седло (C_1) и узел (N_1) меняются местами $N_1 = 1$ и $C_1 = 1$. Исходя из допущения о возможном существовании единственной тройной особой точки, из равенства (3) получаем, что $N_2 = C_2 = 0$, т. е. тройной азеотроп в системе отсутствует. Согласно принятой классификации [7] диаграмма относится к классу 3.2.0-2а. Множество дистилляционных линий данной диаграммы, представлено на рис. 2.

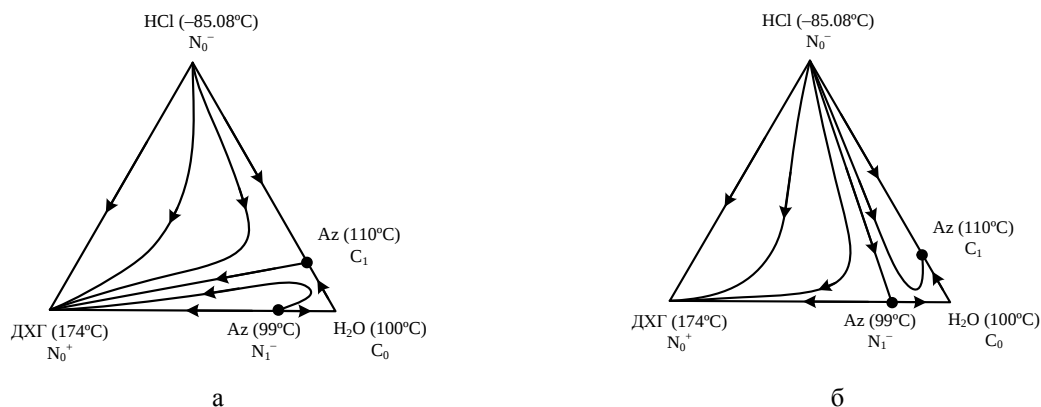


Рис. 2. Расположение дистиляционных линий в тройной диаграмме:
а – случай I; б – случай II.

В III случае $N_1 = 2$ и $C_1 = 0$, поэтому из соотношения (3) имеем: $N_2 - C_2 = -1$. Приняв естественное допущение, что тройная азеотропная точка всего одна, находим, что ею является седловая особая точка $C_2 = 1$, и отвечающая данному сочетанию особых точек структура диаграммы дистиляции приведена на рис. 3. Топологический класс рассматриваемой диаграммы – 3.2.1-3а.

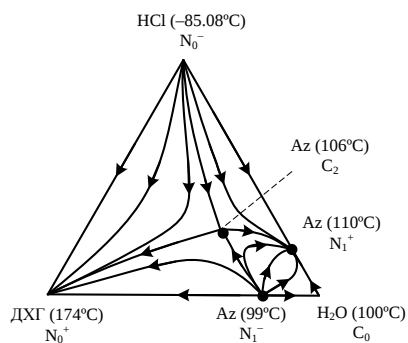


Рис. 3. Расположение дистиляционных линий в тройной диаграмме: случай III.

И, наконец, рассмотрим случай IV, при котором анализируемая диаграмма включает две седловые точки, расположенные на ребрах треугольника ($N_1 = 0$ и $C_1 = 2$). При этом из соотношения (3) получаем, что $N_2 - C_2 = 1$. Т. е. в последнем случае особая точка одна и это узел. Данный узел может быть как устойчивым, так и неустойчивым и каждому из наборов особых точек будет отвечать свой вид диаграммы дистиляции. Топологический класс диаграмм – 3.2.1-2а. Таким образом, имеем два возможных вида диаграмм, показанных на рис. 4.

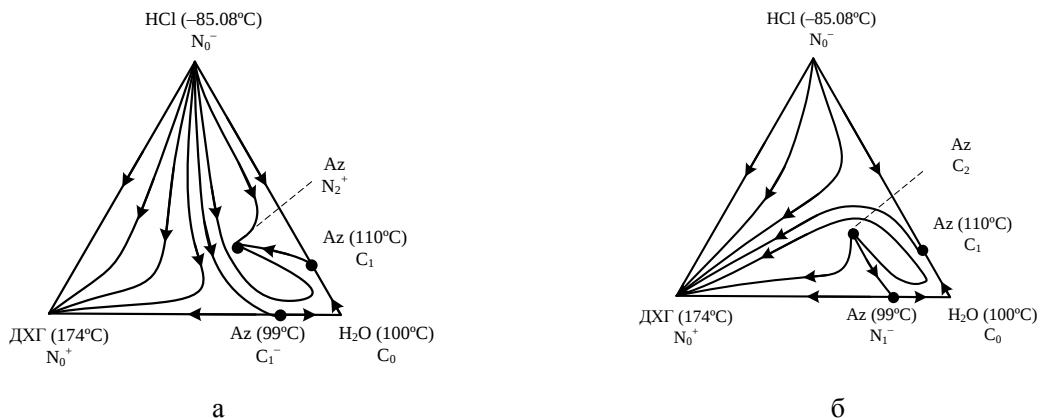


Рис. 4. Расположение дистиляционных линий в тройной диаграмме: а – случай IVa; б – случай IV б.

Таким образом, имеющийся набор данных о свойствах веществ, образующих трехкомпонентную смесь, и сведения об азеотропии, позволяют сократить число возможных диаграмм до пяти.

Данная трехкомпонентная система представлена тремя бинарными составляющими: $\alpha\gamma$ -ДХГ–вода, вода – HCl и HCl – $\alpha\gamma$ -ДХГ. В литературе представлены экспериментальные данные о паро-жидкостном равновесии (ПЖР) в двух системах $\alpha\gamma$ -ДХГ – вода и вода – HCl. При помощи программного комплекса Aspen One[®] проведено

моделирование ПЖР в указанных системах с помощью метода ELECNRTL. Для системы HCl – $\alpha\gamma$ -ДХГ экспериментальные данные о ПЖР в литературе отсутствуют, поэтому оценка параметров уравнения NRTL проведена нами на основе метода UNIFAC [8]. С использованием найденных параметров NRTL осуществлено моделирование паро-жидкостного равновесия в рассматриваемой трехкомпонентной системе при атмосферном давлении. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Характеристики экспериментальных и расчетных данных по азеотропии в системе $\text{H}_2\text{O}(1) - \alpha, \gamma\text{-ДХГ}(2) - \text{HCl}(3)$

Характеристики азеотропа	Литературные данные	Расчетные данные
Бинарный азеотроп $\alpha, \gamma\text{-ДХГ} - \text{вода}$		
Содержание $\alpha, \gamma\text{-ДХГ}$, мол.д.	0.04	0.035
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	99	99.65
Бинарный азеотроп $\text{HCl} - \text{вода}$		
Содержание HCl , мол.д.	0.11	0.12
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	110	106.5
Тройной азеотроп $\alpha, \gamma\text{-ДХГ} - \text{HCl} - \text{вода}$		
Содержание $\alpha, \gamma\text{-ДХГ}$, мол.д.	–	0.096
Содержание HCl , мол.д.	–	0.097
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	106	104.95

Полученные результаты расчета отличаются от тех данных, которые представлены в литературе. Количественное несоответствие этих данных может указывать на ненадежность используемого нами метода UNIFAC и, следовательно, на необходимость экспериментального исследования диаграммы в рамках набора ее структур, следующих из термодинамико-топологического анализа. Выделение среди них реальной диа-

граммы возможно на основе моделирования фазового равновесия, проводимого с использованием экспериментальных данных о фазовом равновесии в бинарных составляющих трехкомпонентной смеси, а также непосредственным экспериментальным исследованием, в частности эбулиометрическим титрованием. В последнем случае полезно представить ход изотермо-изобар для каждой из возможных видов диаграмм, см. рис. 5.

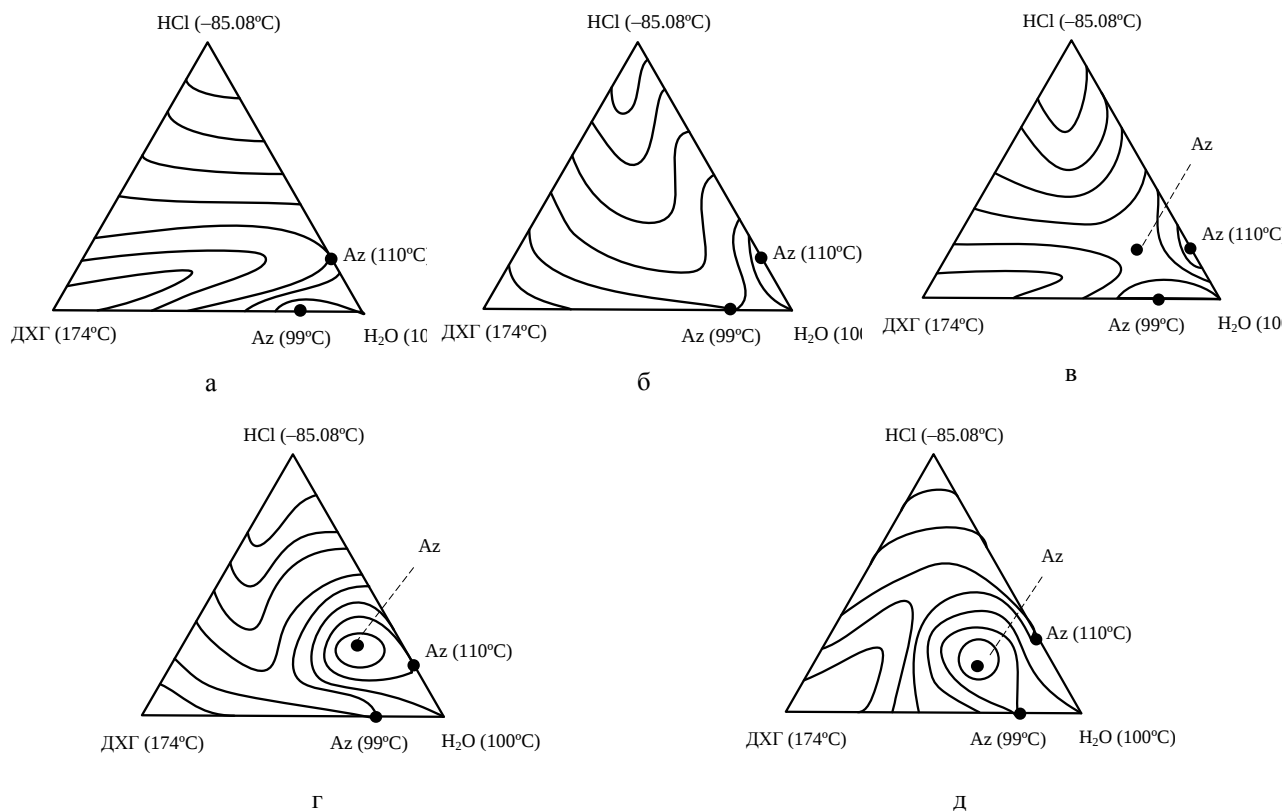


Рис. 5. Качественный ход изотермо-изобар в тройной системе $\alpha\gamma\text{-ДХГ} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$: а – случай I; б – случай II; в – случай III; г – случай IVa; д – случай IVб.

Методика экспериментальных исследований

Эксперименты по определению температуры кипения исследуемых смесей $\alpha\gamma\text{-ДХГ} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от их состава проводили на установке, работающей по принципу насоса Коттреля. Схема установки приведена на рис. 6.

Исследуемую смесь заливают в куб прибора 1. Куб обогревается спиралью из нихрома 3, которая

подключается к сети через лабораторный трансформатор (ЛАТР). Парожидкостная смесь орошает термометрический карман 4. Для измерения температуры используется хромель-капельная термопара. Карман снабжен спиралью для увеличения времени контакта смеси с термометром. Сепарационное пространство 5 служит для разделения жидкости и пара. Пары конден-

сируются в обратном конденсаторе 7 и через счетчик капель 8, предназначенный для контроля над интенсивностью кипения, сконденсированная жидкость возвращается обратно в куб. Для слива жидкости из прибора используется кран с фторопластовым вентилем 9.

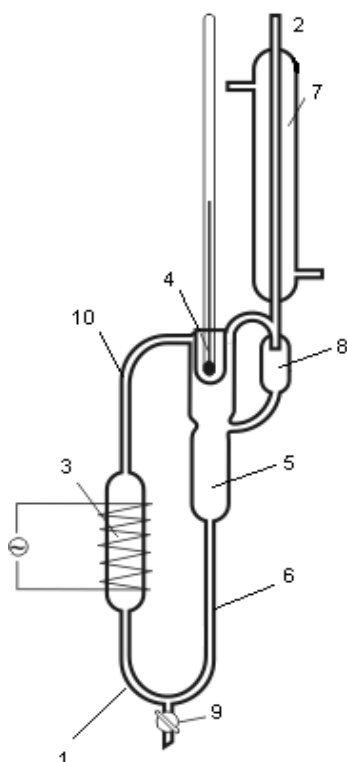


Рис. 6. Схема установки для определения температуры кипения смеси α,γ -ДХГ – НСl – Н₂О в зависимости от ее состава:

- 1 – куб прибора, 2 – верхний штуцер обратного конденсатора 7, 3 – электрообогрев, 4 – термометрический карман, 5 – сепарационное пространство, 6 – входная трубка насоса Коттреля, 8 – счетчик капель, 9 – отверстие для слива жидкости, снабженное фторопластовым вентилем, 10 – выходная трубка насоса Коттреля.

Анализ жидкой фазы проводится титриметрическим и хроматографическим методом. Точность определения концентрации компонентов смеси не ниже 0.01% отн. мас.

Результаты и их обсуждение

Рассматриваемая трехкомпонентная смесь имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при проведении экспериментальной работы. Хлористый водород, который расположен в одной из вершин треугольника Гиббса, является чистым компонентом и представляет собой газ, растворимость которого в воде при нормальных условиях составляет 45.15% мас. [1]. Таким образом, максимальная концентрация хлористого водорода в воде составляет 0.27% мол. То есть все составы, которые расположены в концентрационном симплексе выше данного сечения, рассматриваться в ходе экспериментальной работы не будут, поскольку в

данной области ход дистилляционных линий однозначен и не вызывает сомнений. Также следует отметить то, что α,γ -ДХГ ограниченно растворим в воде – 162 г/л [9]. В трехкомпонентной смеси α,γ -ДХГ – НСl – Н₂О присутствует область расслаивания [10].

Исследование области, в которой присутствуют составы расслаивающихся смесей, сопряжено с рядом трудностей измерения, связанных с перегревом одной из фаз, неравномерным кипением и изменением состава системы из-за расслаивания. Решить эту проблему можно, поместив внутрь эбулиометра магнитную мешалку, обеспечивающую интенсивное перемешивание жидких фаз [11]. При этом колебание температуры кипения неоднородной смеси не превышало 0.05°C.

Учитывая особенность изучаемой системы, в ходе экспериментальной работы рассматривали только ту часть концентрационного пространства, в которой присутствуют особые точки – два бинарных азеотропа и один тройной. Именно в этой области и наблюдаются различия в ходе линий изотермо-изобар.

В результате обработки экспериментальных данных получена картина хода изотермо-изобар внутри концентрационного симплекса, которая представлена на рис. 7.

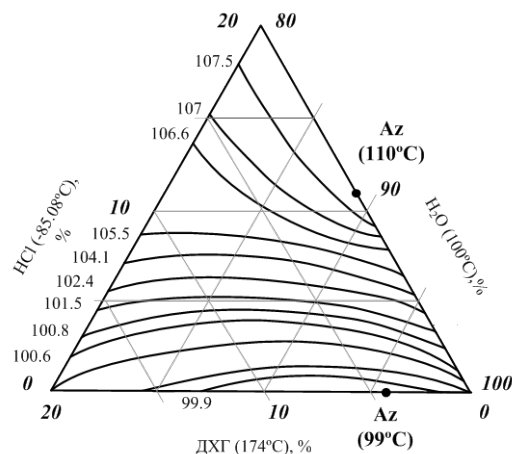


Рис. 7. Фрагмент диаграммы системы α,γ -ДХГ–НСl–Н₂О – поле изотермо-изобар (экспериментальные данные).

Полученные результаты позволяют утверждать, что бинарные азеотропы представляют собой узлы – устойчивый и неустойчивый. Такой вариант расположения особых точек на границах треугольника и ход линий изотермо-изобар возможен в том случае, если внутри концентрационного симплекса находится седловая особая точка, что соответствует III случаю в нашей классификации тройных систем. Данная работа является шагом на пути к разработке оптимальной технологической схемы получения α,γ -дихлоргидрина глицерина – полупродукта производства эпихлоргидрина.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Левинский М.И., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н. Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985. 160 с.
2. Рахманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Локтионов Н.А., Дмитриев Ю.К., Чанышев Р.Р. Эпихлоргидрин. Методы получения, физические и химические свойства, технология производства. М.: Химия, 2003. 200 с.
3. Серафимов, Л.А., Фролкова, А.В., Медведев Д.В., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных систем. Определение знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 104–111.
4. Krafft P., Gilbeau P., Balthasart D., Paganin M. Process for the manufacture of dichloropropanol : пат. США. № 0105964 A1/2010; заявл. 13.03.2008; опубл. 29.04.2010. 18 с.
5. Kiss A.A., Vos H.J., Renkema E.H., Berend Ten Kate A.J. Process for preparing dichloroprohydrin : пат. США. № 0108856 A1/2012; заявл. 1.07.2010; опубл. 3.05.2012. 18 с.
6. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
7. Фролкова А.К. Физико-химические основы процессов разделения многокомпонентных смесей. Часть 1. Конспект лекций для самостоятельной работы студентов. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2003. 52с.
8. Занавескина С.М., Писаренко Ю.А., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н. Моделирование парожидкостного равновесия в системе: α,γ -дихлоргидрин глицерина – α -монохлоргидрин глицерина – глицерин – хлористый водород – вода // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 26–33.
9. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley (4th edition), 2001. V. 6. P. 70–78.
10. Gibson G.P. The preparation, properties, and uses of glycerol derivatives. Part III. The chlorohydrins // J. Soc. Chem. Industry. 1931. V. 50. № 48. P. 970–975.
11. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: в 2-х кн. Кн.1. М.–Л.: Наука, 1966. 1426 с.

DETERMINING THE STRUCTURE OF THE DISTILLATION LINE DIAGRAM FOR THE THREE-COMPONENT SYSTEM α,γ -DICHLOROHYDRIN – HYDROGEN CHLORIDE – WATER

S.M. Zanaveskina[@], Yu.A. Pisarenko

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

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

Ternary vapor-liquid equilibrium (VLE) diagrams provide a graphical tool to predict qualitatively the feasible separations for multicomponent azeotropic mixtures before detailed simulation or experimental study of their distillation. The various graphical representations of the VLE (residue curve and distillation line maps, isotherm map, equilibrium vector field) are closely related and are equally capable of characterizing the mixture. The total information about the ternary system α,γ -dichlorohydrin – hydrogen chloride – water (azeotropy, the boiling temperature of individual substances and singular points) is not available in literature. That is why identification of the distillation line map is a difficult task. Improvement of the distillation line map was made on the base of thermodynamic and topological analyses, simulation of vapor-liquid equilibrium on the base of UNIFAC method and experimental work. Isothermal-isobaric manifold was obtained on the base of experimental work. The boiling points of ternary systems (α,γ -dichlorohydrin – hydrogen chloride – water) were measured accurately at constant pressure using an ebulliometer.

Keywords: ternary system, ebulliometry, azeotropy, isothermo-isobaric manifold.

ВЛИЯНИЕ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ ИСХОДНОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ НА ЗАТРАТЫ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ

М.К. Захаров¹, профессор, Моханд Аббаси^{1,2}, аспирант

¹кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия;

²Университет Вавилона, Вавилон, Ирак

e-mail: mm2010_sa@yahoo.com

Проведен анализ затрат теплоты на процесс ректификации с учетом фазового состояния исходной смеси. Теоретически доказано, что с увеличением доли пара в подаваемой в колонну смеси минимальные затраты тепловой энергии в кипятильнике уменьшаются. При этом суммарные затраты тепловой энергии в кипятильнике и в испарителе исходной смеси при работе колонны с малыми коэффициентами избытка флегмы больше, чем при работе колонны без предварительного испарения исходной смеси. При больших коэффициентах избытка флегмы затраты тепловой энергии в кипятильнике могут увеличиваться даже при увеличении доли пара в исходной смеси. Найдены условия, при которых экономически целесообразна предварительная полная конденсация парожидкостной смеси перед подачей ее в колонну.

Ключевые слова: ректификация, затраты теплоты, флегмовое число, парожидкостная смесь, кипящая жидкость.

Разделение жидких бинарных смесей методом ректификации возможно, как известно [1-3], лишь при затратах теплоты в кипятильнике ректификационной колонны с целью создания парового потока и затратах холода при конденсации выходящих из колонны паров для образования потока флегмы. В большинстве случаев (кроме ректификации при отрицательных температурах) стоимость подвода теплоты для ректификации на порядок (и более) превышает стоимость организации теплоотвода с помощью охлаждающего агента. Поэтому при оценке энергоемкости процесса будем учитывать лишь затраты теплоты на процесс ректификации, пренебрегая энергозатратами на охлаждение.

Анализ влияния агрегатного состояния исходной смеси (пар или жидкость) на затраты тепловой энергии в процессе ректификации подробно рассмотрен в [4]. Этот анализ внес определенную ясность в вопрос о целесообразности предварительной конденсации паровой смеси перед подачей ее в колонну, по которому в научной литературе [5, 6] была довольно жаркая дискуссия.

В данной работе приведен более полный анализ затрат теплоты в зависимости от состояния исходной смеси, а именно, при разных долях пара в исходной смеси.

Затраты теплоты на процесс ректификации, безусловно, зависят как от способности смеси разделяться методами перегонки, так и от состояния исходной смеси и качества получаемых продуктов разделения. То есть от концентраций низкокипящего компонента (НКК) в исходной смеси x_1, x_2 – в верхнем продукте и x_0 – в нижнем продукте. Заметим, что количества получаемых продуктов Π и L_0 соответствуют материальным балансам [1]:

По общим потокам:

$$L_1 = L_0 + \Pi. \quad (1)$$

По потокам НКК:

$$L_1 x_1 = L_0 x_0 + \Pi x_2. \quad (2)$$

Исходная смесь и требуемая степень ее разделения могут быть заданы любым из нижеперечисленных наборов величин: L_1, x_1, Π, x_2 ; L_1, x_1, L_0, x_0 ; L_1, x_1, Π, x_0 ; L_1, x_1, L_0, x_2 . Остальные две величины находятся с помощью системы уравнений (1)-(2).

При подаче исходной смеси в виде кипящей жидкости тепловой баланс записывается [1]:

$$Q_K^K + L_1 c_1 t_1 - Q_{\text{конд}} - L_0 c_0 t_0 - \Pi c_2 t_2 = 0.$$

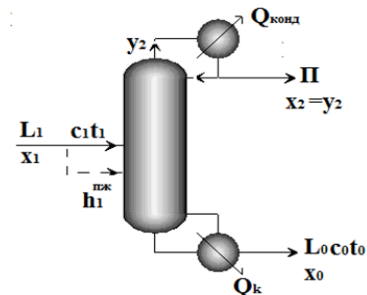


Рис. 1. К тепловому балансу ректификационной колонны.

При подаче исходной смеси в виде кипящей жидкости и не слишком малых флегмовых числах численные значения тепловых потоков в кипятильнике Q_K и конденсаторе $Q_{\text{конд}}$ примерно одинаковы, поскольку часто можно считать [1]

$$L_1 c_1 t_1 = L_0 c_0 t_0 + \Pi c_2 t_2. \quad (3)$$

С учетом (3) имеем:

$$Q_K^K = Q_{\text{конд}}. \quad (4)$$

При подаче парожидкостной смеси

$$Q_K^{\text{нж}} + L_1 h_1^{\text{нж}} - Q_{\text{конд}} - L_0 c_0 t_0 - \Pi c_2 t_2 = 0. \quad (5)$$

Удельная энтальпия парожидкостной смеси $h_1^{пж}$ больше удельной энтальпии кипящей исходной смеси ($c_1 t_1$) на величину произведения скрытой теплоты парообразования r_1 на долю пара ψ :

$$h_1^{пж} = c_1 t_1 + r_1 \psi. \quad (6)$$

Тепловой поток в кипятильнике при подаче исходной смеси в парожидкостном состоянии находим из (5) с учетом (3) и (6):

$$Q_k^{пж} = Q_{конд} - L_1 \psi r_1. \quad (7)$$

Тепловой поток в конденсаторе $Q_{конд}$ зависит от флегмового числа R и верхнего продуктового потока Π :

$$Q_{конд} = \Pi(R+1)r_2. \quad (8)$$

При заданной степени разделения (x_1, x_2, x_0) продуктовый поток Π связан с потоком исходной смеси L_1 соотношением, получаемым из материальных балансов (1) и (2):

$$\Pi = L_1 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}. \quad (9)$$

Рабочее флегмовое число $R = \sigma R_{min}$, где σ – коэффициент избытка флегмы, R_{min} – минимальное флегмовое число.

Минимальное флегмовое число зависит от агрегатного состояния исходной смеси (рис. 2).

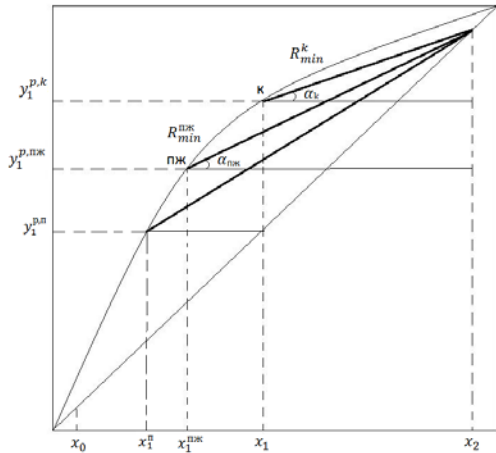


Рис. 2. К расчету минимальных флегмовых чисел.

При подаче в колонну кипящей исходной смеси

$$tg \alpha_k = \frac{R_{min}^k}{R_{min}^k + 1} = \frac{x_2 - y_1^{пж,k}}{x_2 - x_1}. \quad (10)$$

В случае питания колонны парожидкостной смесью

$$tg \alpha_{пж} = \frac{x_2 - y_1^{пж}}{y_1^{пж} - x_1^{пж}}. \quad (11)$$

Для идеальной бинарной смеси состава x_1 и разделяемости P (аналог относительной летучести компонентов α : $\alpha = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}$) равновесная концентрация НКК в паре определяется выражением [7–9]:

$$y_1^p = \frac{(1+P)x_1}{1-P+2Px_1}. \quad (12)$$

В случае подачи парожидкостной смеси

$$y_1^{пж} = \frac{(1+P)x_1^{пж}}{1-P+2Px_1^{пж}}. \quad (13)$$

Соответствующая составу пара (y_1^{pi}) равновесная концентрация НКК в жидкости ($x_1^{пж}$) зависит от доли пара ψ в исходной смеси и находится по формуле [10]:

$$x_1^{пж} = \frac{2P(E+x_1)-(1+P)}{4PE} \pm \frac{\sqrt{[(1+P)-2P(E+x_1)]^2 + 8PE(1-P)x_1}}{4PE}, \quad (14)$$

где $E = 1 - \psi$.

В решении (14) физическому смыслу ($0 < x_1^{пж} < 1$) отвечает знак «плюс» перед радикалом, так как при $E > 0$ величина $8PE(1-P)x_1$ положительна, и числитель больше нуля.

Обозначим

$$A = 2P(E+x_1)-(1+P) \pm$$

$$\sqrt{[(1+P)-2P(E+x_1)]^2 + 8PE(1-P)x_1}.$$

Тогда:

$$x_1^{пж} = \frac{A}{4PE}.$$

При разделении бинарной смеси минимальное флегмовое число в случае питания колонны кипящей жидкостью может быть рассчитано из уравнения (10):

$$R_{min}^k = \frac{x_2 - y_1^{пж,k}}{y_1^{пж,k} - x_1}. \quad (15)$$

Используя равновесную зависимость (12), после сокращений и преобразований получаем

$$R_{min}^k = \frac{x_2(1-P) - x_1(1+P) + 2Px_1x_2}{2Px_1(1-x_1)}. \quad (16)$$

Из (11) следует выражение для минимального флегмового числа при питании колонны парожидкостной смесью:

$$R_{min}^{пж} = \frac{x_2 - y_1^{пж}}{y_1^{пж} - x_1^{пж}} = \frac{4PEx_2[2E(1-P)+A] - 2EA(1+P)}{(4PE-A)A}. \quad (17)$$

Тепловые потоки в кубе ректификационной колонны составляют:

- при питании колонны парожидкостной смесью в соответствии с формулами (7) и (8)

$$Q_k^{пж} = \Pi(\sigma R_{min}^{пж} + 1)r_2 - L_1 \psi r_1. \quad (18)$$

- при питании колонны нагретой до кипения жидкостью

$$Q_k^k = \Pi(\sigma R_{min}^k + 1)r_2. \quad (19)$$

С целью упрощения анализа:

примем близкими мольные теплоты парообразования компонентов, так что можно считать $r_1 = r_2 = r$;

будем оперировать удельными расходами теплоты (отнесенными к 1 кмоль исходной смеси).

Тогда, очевидно

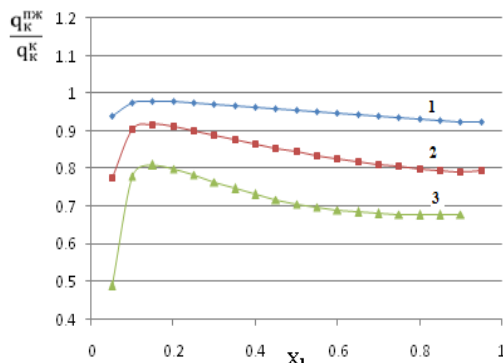
$$q_{\kappa}^{n\kappa} = \frac{Q_{\kappa}^{n\kappa}}{L_1} = \frac{\Pi}{L_1} (\sigma R_{\min}^{n\kappa} + 1) r - \psi r. \quad (20)$$

$$q_{\kappa}^{\kappa} = \frac{Q_{\kappa}^{\kappa}}{L_1} = \frac{\Pi}{L_1} (\sigma R_{\min}^{\kappa} + 1) r. \quad (21)$$

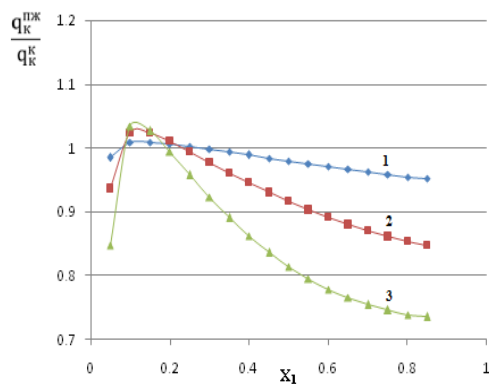
Разделив (20) на (21), после сокращения на r и преобразований, получаем

$$\frac{q_{\kappa}^{n\kappa}}{q_{\kappa}^{\kappa}} = \frac{\sigma R_{\min}^{n\kappa} + 1 - \psi \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0}}{\sigma R_{\min}^{\kappa} + 1}. \quad (22)$$

В зависимости от разделяемости смеси P , доли пара ψ , требуемой чистоты продуктов разделения (x_2, x_0) и коэффициента избытка флегмы σ отношение $\frac{q_{\kappa}^{n\kappa}}{q_{\kappa}^{\kappa}}$ может быть больше, меньше или равно 1. Это наглядно продемонстрировано на рис. 3 и 4 (принято: $x_2 = 0.98, x_0 = 0.02$).



а



б

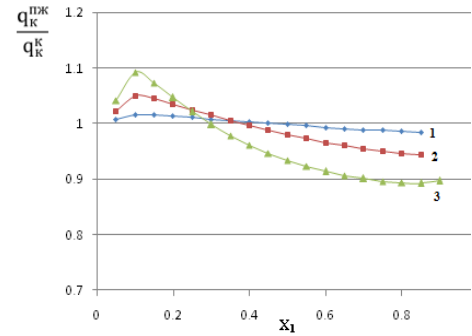
Рис. 3. Отношение $\frac{q_{\kappa}^{n\kappa}}{q_{\kappa}^{\kappa}}$ в зависимости

от состава x_1 при различных σ и p :

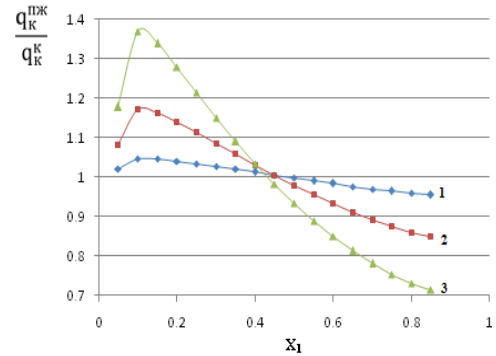
1: $p = 0.1$; 2: $p = 0.3$; 3: $p = 0.5$;

а) $\sigma = 1.1$; б) $\sigma = 1.5$.

Здесь принято: $x_2 = 0.98, x_0 = 0.02, \psi = 0.5$.



а



б

Рис. 4. Отношение $\frac{q_{\kappa}^{n\kappa}}{q_{\kappa}^{\kappa}}$ в зависимости

от состава x_1 при различных ψ и p :

1: $p = 0.1$; 2: $p = 0.3$; 3: $p = 0.5$;

а) $\psi = 0.25$; б) $\psi = 0.75$.

Здесь принято: $x_2 = 0.98, x_0 = 0.02, \sigma = 2$.

Из рис. 3 и 4 видно, что почти всегда при подводе любого количества пара с исходной смесью уменьшается расход теплоты в кубе.

Также видно, что отношение $\frac{q_{\kappa}^{n\kappa}}{q_{\kappa}^{\kappa}}$ может быть

(как показано на рис. 3б, и 4) больше 1 (но только в случае больших коэффициентов избытка флегмы σ). В данном случае (сравнение затрат теплоты в случае кипящей жидкости и парожидкостной смеси) пересечение кривых происходит в разных точках.

Отдельной задачей является нахождение коэффициента избытка флегмы, при котором возможно выполнение условия $\frac{q_{\kappa}^{n\kappa}}{q_{\kappa}^{\kappa}} > 1$.

Граничное значение коэффициента избытка флегмы $\sigma_{\text{гр}}$ можно найти из (22), принимая его одинаковым для разных состояний смеси:

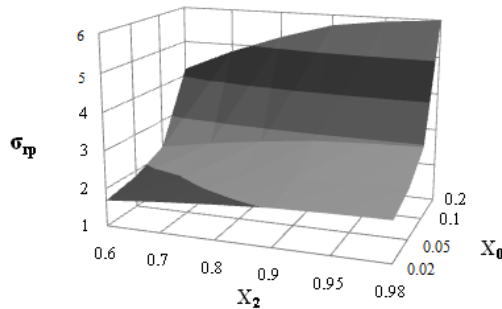
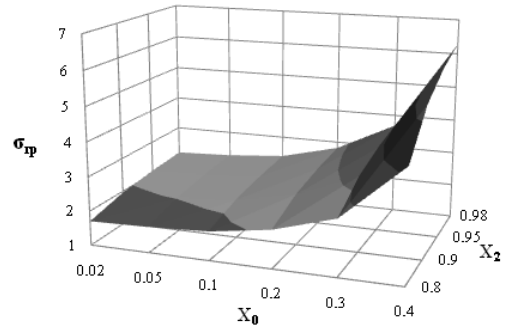
$$\sigma_{\text{гр}} (R_{\min}^{n\kappa} - R_{\min}^{\kappa}) = \psi \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0}. \quad (23)$$

$$\sigma_{\text{гр}} = \frac{\psi (x_2 - x_0)}{(x_1 - x_0) (R_{\min}^{n\kappa} - R_{\min}^{\kappa})}. \quad (24)$$

Рассчитанные по формуле (24) значения $\sigma_{\text{гр}}$ при различных значениях x_1, x_2, x_0 и ψ представлены в табл. 1 и 2 при разделяемости смеси $P = 0.1$ и на рис. 5 и 6.

Таблица 1. Значение $\sigma_{гр}$ при $\psi = 0.25$ и различных значениях x_0 и x_2 .Состав исходной смеси $x_1 = 0.3$

$x_0 \backslash x_2$	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95	0.98
0.02	1.344	1.410	1.464	1.508	1.527	1.538
0.05	1.428	1.510	1.576	1.631	1.655	1.669
0.1	1.622	1.742	1.839	1.919	1.954	1.974
0.2	2.596	2.903	3.152	3.358	3.448	3.499

Рис. 5. Диаграмма зависимости $\sigma_{гр}$ (при $x_1 = 0.5$) от значений x_0 и x_2 ; $\psi=0.25$.Рис. 6. Диаграмма зависимости $\sigma_{гр}$ (при $x_1 = 0.5$) от значений x_0 и x_2 ; $\psi=0.5$.Таблица 2. Значение $\sigma_{гр}$ при $\psi = 0.5$ и различных значениях x_0 и x_2 ; величина $x_1 = 0.5$

$x_0 \backslash x_2$	0.8	0.9	0.95	0.98
0.02	1.707	1.958	2.087	2.166
0.05	1.750	2.017	2.155	2.238
0.1	1.838	2.136	2.289	2.382
0.2	2.100	2.492	2.693	2.815
0.3	2.626	3.204	3.501	3.682
0.4	4.201	5.340	5.925	6.280

В заключение отметим, что затраты теплоты в кипятильнике в большинстве случаев реальных режимов работы ректификационных колонн уменьшаются при увеличении доли пара в исходной смеси. Вместе с этим суммарные затраты теплоты в кубе колонны и в испарителе исходной смеси перед подачей ее в колонну

всегда больше затрат теплоты при питании колонны жидкой исходной смесью при температуре кипения [10]. Это объясняется уменьшением внутреннего энергосбережения в ректификационной колонне за счет уменьшения парового потока в ее отгонной части [11].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии : в 2-х кн. / под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 912 с. Кн. 2. 872 с.
2. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 128 с.
3. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации : в 2-х т. / под ред. Л.А. Серафимова. М.: Химия, 2004. Т. 2. 416 с.
4. Захаров М.К., Старостина Ю.А., Назаров Д.Г. О целесообразности питания ректификационной колонны исходной смесью в виде пара // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 23–29.
5. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. М.: Химия, 1965. 231 с.
6. Львов С.В. К вопросу о зависимости расхода энергии на ректификацию от физического состояния (энергетического уровня) исходной смеси / В кн.: Физико-химические основы ректификации / под ред. С.В. Львова. М.: МИТХТ, 1970. С. 212–300.
7. Захаров М.К. Энергоемкость и энергосбережение процессов ректификации // Энциклопедия нижегородца-химика. 2009. № 1. С. 19–24.

8. Захаров М.К. Энергоемкость и энергосбережение процессов ректификации // Энциклопедия химика-техника. 2009. № 3. С. 18–21.
9. Захаров М.К. Энергозатраты и энергосбережение при разделении жидких смесей методами перегонки // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 1. С. 15–17.
10. Захаров М.К., Моханд Аббаси. Сравнение затрат теплоты на ректификацию при различных состояниях исходной бинарной смеси // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 41–45.
11. Захаров М.К., Аббаси Моханд, Зверева Е.Н. Внутреннее энергосбережение и суммарные затраты тепла при ректификации жидких смесей // Материалы III Междунар. научно-техн. конф. «Нестационарные, энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической, нано- и биотехнологии». М.: Изд-во МГОУ, 2013. С. 241–243.

INFLUENCE OF INITIAL BINARY MIXTURE STATE OF MATTER ON HEAT COSTS AT RECTIFICATION

M.K. Zakharov¹, Mohand Abbasi^{1, 2@}

¹*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

²*Babylon University, Babylon, Iraq*

@ *Corresponding author e-mail: mm2010_sa@yahoo.com*

Analysis of heat cost for rectification was performed taking into account the phase state of the original mixture. It was proved theoretically that increasing feed vapor fraction leads to decreasing energy consumption in conventional distillation process. With a low excess factor of reflux, total energy consumption by the reboiler and feed heater is greater than for a distillation column without a feed heater. For high excess factor of reflux values the cost of energy consumed by the reboiler can increase even for rising feed vapor fraction. The most economical condition for full condensation of the vapor-liquid feed before entering the distillation column was found.

Keywords: *rectification, energy cost, reflux ratio, boiling liquid, vapor-liquid mixture.*

К ВОПРОСУ КЛАССИФИКАЦИИ ПЛОСКИХ ЧЕТЫРЕХУГОЛЬНЫХ ДИАГРАММ

В.М. Раева, доцент, А.С. Рим, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: raevalentina1@gmail.com

Рассмотрены нелокальные закономерности четырехугольных диаграмм изолиний скалярных свойств; проведен анализ и сопоставление существующих классификаций таких диаграмм; обсуждены различные группы подтипов диаграмм.

Ключевые слова: классификация, плоские четырехугольные диаграммы, скалярное свойство, изолиния, особые точки, узел, седло, эллиптическая точка, гиперболическая точка, тип, подтип.

Диаграммы состав–свойство n -компонентных систем необходимы для решения различных задач во многих областях знаний. При обсуждении множества диаграмм можно выделить две группы: фазовые диаграммы (или диаграммы состояния), поскольку они непосредственно связаны с гетерогенными равновесиями в системах с разным числом фаз, и диаграммы состав – скалярное свойство, которое может быть связано напрямую с фазовым равновесием или иметь самостоятельное значение. Состояние макроскопической системы определяется с помощью конечного набора свойств. В условиях термодинамического равновесия их наименьшее число – это термодинамические интенсивные переменные [1].

Взаимосвязь переменных Ψ , определяющих состояние системы, и ее свойства σ , выражается посредством некоторых диаграмм. Фазовые диаграммы графически отображают состояния равновесной системы в пространстве термодинамических переменных, например: температуры T , давления P и состава X . Диаграммы состав – свойство относятся, как правило, к постоянным условиям ($T=const$, $P=const$) и отражают зависимость величины скалярного свойства σ от состава смеси.

При разработке химико-технологических процессов используют оба типа диаграмм. Исследование диаграмм состояния при изменении условий позволяет определять особенности фазового равновесия и условия разделения смесей, прогнозировать появление в системе новых фаз и химических соединений. Данные состав – скалярное свойство σ необходимы для расчетов инженерного оборудования (плотность, вязкость, объем, теплопроводность и пр.), реже они отражают характер влияния какого-либо параметра (параметров) Ψ ($\Psi \neq T$, $\Psi \neq P$) на величину σ .

Процесс построения двумерных плоских диаграмм из трехмерных диаграмм связан с многократным сечением поверхности σ (Ψ) плоскостями постоянного значения выбранной координаты. Полученные при этом проекции сечений поверхности на координатную плоскость образуют множество линий уровня (изо-

линий или изоплет), формирующих внутреннюю структуру изучаемой плоской диаграммы. Двумерные диаграммы используют в различных областях знаний [2–5].

Наиболее часто в литературе обсуждают плоские треугольные диаграммы, отражающие зависимости состав – скалярное свойство для трехкомпонентных жидких гомогенных смесей. Первая классификация диаграмм изолиний интенсивного скалярного свойства предложена для трехкомпонентных смесей [6]. В виде подмножества она включена в общую классификацию диаграмм изолиний скалярных свойств (интенсивных, удельных), в рамках которой определено общее число возможных структур диаграмм с различным числом особых точек на открытых множествах концентрационного треугольника (ребра без вершин, внутренняя область треугольника без ребер) [7–9].

Плоские четырехугольные диаграммы используются для иллюстрации влияния какого-либо параметра (параметров) Ψ ($\Psi \neq T$, $\Psi \neq P$) на величину σ . Плоские четырехугольные диаграммы конкретных систем для представления диаграмм состояния опубликованы, например, в [10, 11], а для изолиний скалярного свойства трехкомпонентной системы – в работе [12]. Поверхности состав – параметры процесса, проекции которых на плоскость также относятся к плоским четырехугольным диаграммам, приведены в [13]. Важное практическое значение имеют плоские четырехугольные диаграммы, являющиеся графическими представлениями поверхностей отклика [14].

Следует различать диаграммы с четкими или условными границами. Например, при рассмотрении диаграмм изолиний поверхностей отклика некоторого свойства границы определяются лишь диапазоном задаваемых значений параметров Ψ_1 и Ψ_2 и, в общем случае, могут быть расширены или сужены при исследовании некоторого свойства.

Четкими являются границы концентрационных симплексов трехкомпонентных систем (фазовые диаграммы и диаграммы состав – скалярное свойство). Сечения $T=const$ или

$P=const$ полных фазовых диаграмм трехкомпонентных систем в координатах $(x_1; x_2; P; T)$ или сечения $x_i = const$ концентрационного тетраэдра при представлении зависимости состав – свойство четырехкомпонентной смеси также являются плоскими треугольными диаграммами.

Данная работа посвящена обсуждению систематизации плоских четырехугольных диаграмм, содержащих не более одной особой точки на каждом элементе диаграммы, а именно, определению общего числа таких теоретически возможных диаграмм. Данные известных сегодня классификаций не совпадают: 170, 126, 74 и 126 диаграмм соответственно в работах [14–17].

Мы будем рассматривать плоские четырехугольные диаграммы с четкими границами, используя обозначения, введенные авторами в работах [14, 15, 17], что обусловлено удобством сравнения диаграмм разных классификаций. Однако будем применять терминологию, принятую в рамках термодинамико-топологического анализа фазовых диаграмм и диаграмм изоплет скалярных свойств.

Плоские четырехугольные диаграммы, отражающие влияние внешнего параметра (параметров) на некоторые свойства изучаемой системы, могут быть представлены и в топографической системе, где простыми особыми являются эллиптические $\mathcal{E}t$ и гиперболические Γt особые точки. Классификация в таком виде представлена, например, для диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей [6, 8]. Отметим, что существует определенное соответствие между диаграммами процесса равновесной дистилляции и соответствующими им диаграммами, представляющими ход изотермо-изобарических линий (уравнение Ван дер Ваальса – Сторонкина). Указанное соответствие обусловлено наличием однозначной взаимосвязи между векторным полем равновесных пар жидкость – пар (диаграммы траекторий динамической системы) и скалярным полем температур (диаграммы изолиний свойства) [18, 19].

В случае рассматриваемых в настоящей работе плоских четырехугольных диаграмм [14, 15, 17] о подобных связях говорить не корректно, так как не известны уравнения, связывающие ход траекторий конкретной динамической системы и векторное поле градиента скалярного свойства.

Ранее установлено, что особым точкам типа узел Nt и седло Ct диаграмм хода траекторий, индуцированных градиентом любого (интенсивного или удельного) скалярного свойства σ , в топографической системе соответствуют точки $\mathcal{E}t$ и Γt [7]:

$$N_m \Leftrightarrow \mathcal{E}_m, C_m \Leftrightarrow \Gamma_m. \quad (1)$$

Здесь m – размерность элемента концентрационного симплекса или плоского симплицеального комплекса: 0 – вершина, 1 – ребро, 2 – внутренняя область.

Каждая траектория ортогонально пересекает каждую изолинию только один раз. По аналогии связаны диаграммы на рис. 1: верхний ряд – диаграммы хода траекторий динамической системы, нижний – изолинии. Обозначения диаграмм взяты в [14, 15, 17].

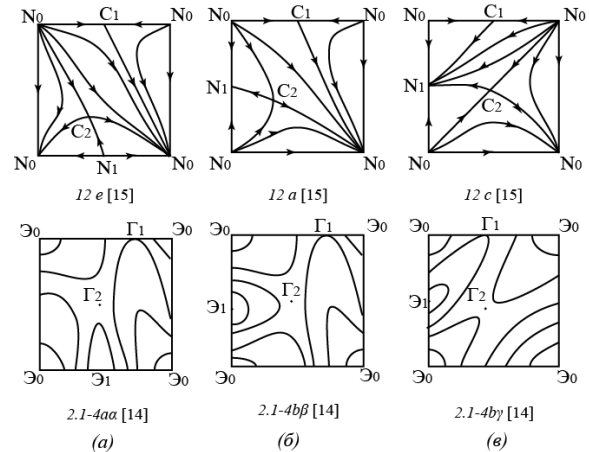


Рис. 1. Подтипы диаграмм, которые можно рассматривать как траектории динамической системы (верхний ряд) и соответствующие им диаграммы изолиний скалярного свойства (нижний ряд).

Класс объединяет диаграммы, характеризующиеся определенным суммарным числом особых точек на граничных и внутренних элементах концентрационного симплекса или плоского симплицеального комплекса (ребра без вершин, внутренняя область без ребер). Тип характеризуется конкретным набором особых точек разного типа, а подтип определяется взаимным относительным расположением граничных и внутренних особых точек (рис. 1).

Классификация плоских четырехугольных диаграмм равновесной реакционной дистилляции впервые предложена в работе [16] на основе правила, устанавливающего соотношение между особыми точками различного типа [20]:

$$2N_2 + N_1 + N_0 = 2C_2 + C_1 + 2. \quad (2)$$

Нижний индекс – размерность элемента концентрационного комплекса.

Здесь плоская диаграмма является проекцией поверхности химического равновесия в четырехкомпонентной системе, причем в качестве особых точек выступают вершины концентрационного тетраэдра (N_0), отвечающие чистым компонентам, бинарные (N_1, C_1), а также четырехкомпонентные (N_2, C_2) азеотропы. В [16] приведено 74 диаграммы.

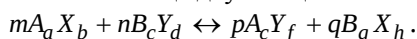
В работе [17] синтез плоских четырехугольных диаграмм для процесса равновесного открытого испарения с мгновенной двух-

сторонней реакцией $A_1 + A_2 \leftrightarrow A_3 + A_4$ проведен на основе соотношения, предложенного в [21] для случая двумерного концентрационного комплекса

$$(N_0 - C_0) + 2(N_1 - C_1) + 4(N_2 - C_2) = 0, \quad (3)$$

и представлено 126 диаграмм. Здесь так же, как в [16], диаграммы представляют собой отражения на плоскость поверхности химического равновесия концентрационного тетраэдра, а особыми точками являются чистые компоненты, бинарные и четырехкомпонентные азеотропы.

В работе [15] приведен набор 126 диаграмм тройных взаимных систем с непрерывными жидкими и твердыми растворами между образующими их солями. Понятие тройных взаимных систем относится к растворам двух солей (A_aX_b , B_cY_d), между которыми возможно протекание обменной реакции, приводящей к появлению еще двух веществ:



Такие диаграммы при выборе в качестве компонентов указанных выше соединений получают топологическим преобразованием криволинейной поверхности. Ее особые точки – точки, соответствующие чистым компонентам (твердые соли), а также бинарные и трехкомпонентные особые точки, отвечающие равенству составов твердой и жидкой фаз (конгруэнтному плавлению) [15]. Для определения числа возможных типов диаграмм авторы использовали уравнение (2).

В работе [14] приведен набор из 170 видов плоских четырехугольных диаграмм, представляющих собой двумерные сечения поверхностей отклика некоторого скалярного свойства, каждая из которых содержит множество изолиний. Для подсчета числа типов диаграмм использовалось условие:

$$4\mathcal{E}_2 + 2\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_0 = 4\mathcal{G}_2 + 2\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_0. \quad (4)$$

В основу обсуждаемых классификаций поставлены топологические характеристики диаграмм, но авторы [14, 15, 17] используют различную терминологию. Классификация [15] содержит 10 классов, включающих диаграммы с разным количеством бинарных и внутренних особых точек: число внутренних – 0 или 1, граничных – 0, 1, 2, 3 или 4. Классы разбиты на семейства (всего 28), отличающиеся наборами особых точек типа N_m и C_m . В пределах каждого семейства выделяется несколько видов, обозначенных буквами латинского алфавита.

Понятие вида в классификации [15] тождественно понятию подтипа классификации [17]. Автором [14] введено понятие подтипа для обозначения диаграмм с различным взаимным расположением одного набора особых точек с

помощью букв латинского алфавита. Понятие же вида в работе [14] относится к диаграммам одного и того же подтипа, отличающихся ходом линий во внутренней области диаграммы и обозначенных литерными наращениями в виде греческих букв. Далее мы будем использовать только терминологию, принятую в рамках термодинамико-топологического анализа.

Определение всех возможных подтипов диаграмм в рамках типа является достаточно сложной задачей, т.к. мы не располагаем формулой для подсчета возможных вариантов взаимного расположения особых точек плоской диаграммы. Поэтому для диаграмм изолиний скалярных свойств с несколькими особыми точками на элементе концентрационного треугольника [8] и диаграмм фазовых портретов трехкомпонентных би- [22] и триазеотропных смесей [23] классификации приведены с точностью до типа.

Однако авторы классификаций [14, 15, 17], проведя сложную и трудоемкую процедуру синтеза диаграмм, представили результаты с точностью до подтипа. Далее в рамках рассматриваемых классификаций мы будем различать несколько групп подтипов плоских четырехугольных диаграмм:

I. Отличаются только различным взаимным расположением граничных особых точек (табл. 1). Примеры таких подтипов представлены на рис. 1а, б. Положение внутренних особых точек относительно граничного контура в этих примерах неизменно.

II. Характеризуются одинаковым расположением особых точек, но различным ходом линий во внутренней области диаграммы (рис. 1б, в; рис. 2). В данной группе можно выделить структуры, отличающиеся положением внутренней особой точки относительно постоянного граничного контура (рис. 3).

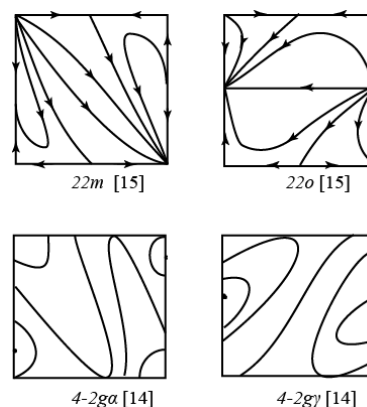


Рис. 2. Примеры подтипов диаграмм, отличающихся ходом изолиний внутри диаграммы при одинаковом расположении граничных особых точек.

Таблица 1. Подтипы диаграмм, для которых возможно различное взаимное расположение только граничных особых точек. Всего: 51 подтип

Набор особых точек диаграммы					Обозначение типа		Число подтипов*
Ξ_2	Γ_2	Ξ_1	Γ_1	Ξ_0	[14]	[15]	
0	0	0	0	2	0-1	1	2
0	0	1	0	1	1-1	3	2
0	0	0	1	3	1-2	4	2
0	0	2	0	0	2-1	8	2
0	0	1	1	2	2-2	7	10
0	0	0	2	4	2-3	9	2
0	0	2	1	1	3-1	15	6
0	0	1	2	3	3-2	14	7
0	0	2	2	2	4-2	22	8
1	0	0	1	1	1.1-1	5	2
0	1	1	0	3	1.1-2	6	2
1	0	1	1	0	2.1-1	13	2
0	1	3	0	1	3.1-3	19	2
1	0	2	2	0	4.1-1	23	2

*Примечания: здесь и далее в таблицах число подтипов определено нами по (5).

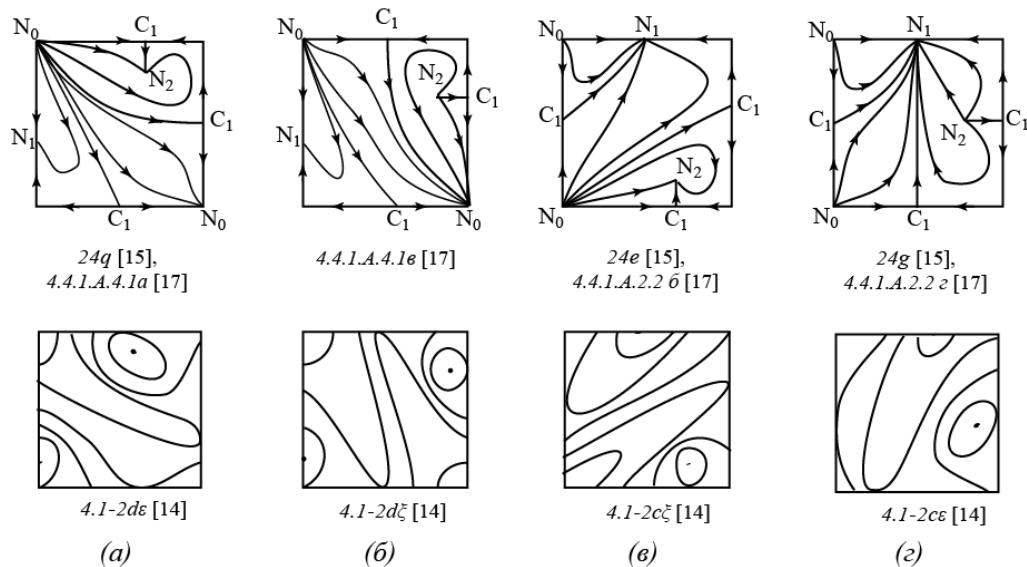


Рис. 3. Примеры пар подтипов (а и б, в и г) с различным положением внутренней особой точки относительно граничного контура. Подтип (б) отсутствует в классификации [15].

Большинство типов плоских четырехугольных диаграмм с внутренними особыми точками включают подтипы, различающиеся взаимным положением граничных и внутренних особых точек (табл. 2). Подтипы, характеризующиеся

различным положением внутренней особой точки относительно точек граничного контура, также учтены в табл. 2. В табл. 3 объединены диаграммы, имеющие только один подтип.

Таблица 2. Подтипы диаграмм, для которых возможно различное взаимное расположение всех особых точек. Всего: 63 подтипа

Набор особых точек диаграммы					Обозначение типа		Число подтипов
Ξ_2	Γ_2	Ξ_1	Γ_1	Ξ_0	[14]	[15]	
1	0	0	2	2	2.1-2	10	8
0	1	2	0	2	2.1-3	11	7
0	1	1	1	4	2.1-4	12	3
1	0	1	2	1	3.1-1	18	10
1	0	0	3	3	3.1-2	16	4
0	1	2	1	3	3.1-4	17	12
1	0	1	3	2	4.1-2	24	9
0	1	3	1	2	4.1-5	27	6
0	1	2	2	4	4.1-6	28	4

Таблица 3. Типы диаграмм, имеющих единственный подтип. Всего: 6 подтипов

Набор особых точек диаграммы					Обозначение типа	
Ξ_2	Γ_2	Ξ_1	Γ_1	Ξ_0	[14]	[15]
0	0	3	1	0	4-1	20
0	0	1	3	4	4-3	21
1	0	0	0	0	0.1-1	–
0	1	0	0	4	0.1-2	2
1	0	0	4	4	4.1-3	25
0	1	4	0	0	4.1-4	26

Как уже отмечено, основное различие обсуждаемых классификаций – разное число подтипов плоских четырехугольных диаграмм. Выражения (3) и (4), с учетом соотношения (1), эквивалентны и дают одинаковое число типов плоских четырехугольных диаграмм. Аналогично, выражению (2) соответствует условие (5):

$$2\Xi_2 + \Xi_1 + \Xi_0 = 2\Gamma_2 + \Gamma_1 + 2, \quad (5)$$

т.е. число подтипов также должно быть одинаково.

Уравнение (2) ранее уже использовали для определения общего числа типов фазовых портретов трехкомпонентных би- [22] и триэотропных смесей [23], уравнение (5) – для треугольных диаграмм изолиний скалярных свойств, имеющих не более трех особых точек на ОТК-рытом элементе концентрационного треугольника (ребра без вершин, внутренняя область без границ) [8]. Для фазовых портретов трехкомпонентных биаэотропных систем и диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей с не более чем двумя особыми точками на открытом множестве концентрационного симплекса по выражениям (2) и (5) получены одинаковые результаты: 74 диаграммы в каждом случае.

Очевидно, что результаты подсчета общего числа типов плоских диаграмм хода траекторий динамической системы и соответствующих диаграмм изолиний с использованием выражений (2) и (5) или (3) и (4), должны совпадать. По формулам (2) и (5) достаточно просто определить число типов диаграмм, каждый из которых характеризуется собственным набором особых точек [14, 15, 17].

Автором [17] на основе специально разработанной программы для каждого типа (набора особых точек) были синтезированы все возможные подтипы, т.е. диаграммы с различной внутренней структурой хода траекторий динамической системы (группа II). Для определения хода изолиний диаграмм поверхностей отклика [14] такой формализованный подход не применялся, а была формализована только процедура перебора возможных взаимных перестановок граничных особых точек плоских четырехугольных диаграмм (группа I).

Диаграммы, различающиеся положением внутренней особой точки относительно постоянного граничного контура (например, рис. 3), получены с использованием формализованного подхода в работе [17]: проведен перебор всех возможных связей внутренних особых точек с граничными. Авторами [15, 16] формализованный подход при синтезе полного множества подтипов диаграмм не использовался.

Мы самостоятельно провели процедуру синтеза подтипов плоских четырехугольных диаграмм и получили 120 подтипов, перечисленных в табл. 1–3. При неформализованной процедуре достаточно сложно не пропустить или не повторить какую-то структуру. Именно с этим связано, на наш взгляд, несоответствие числа диаграмм в обсуждаемых классификациях.

Для наглядного сопоставления классификаций [14, 15] и дальнейшего сравнения с нашим результатом мы посчитали целесообразным совершить переход от диаграмм изолиний к диаграммам траекторий динамической системы (рис. 4).

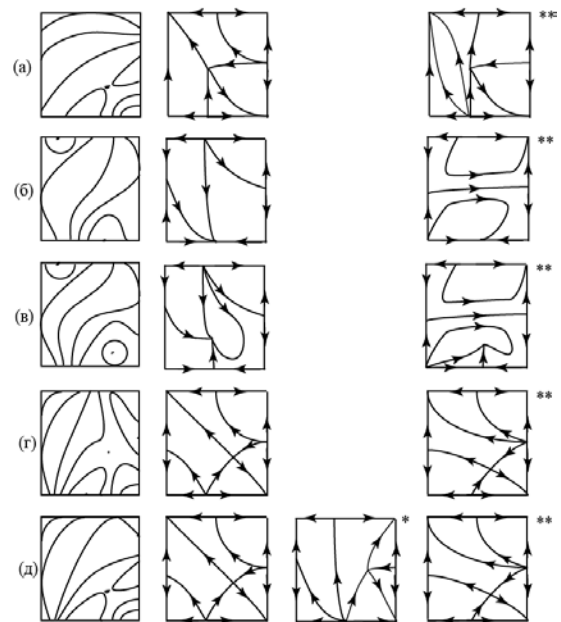


Рис. 4. Различные варианты хода траекторий для диаграмм изолиний [14]:

- а) $3.1 - 4e\alpha$; б) $4 - 2g\beta$; в) $4.1 - 2d\delta$;
г) $4.1 - 6b\beta$; д) $4.1 - 6b\alpha$.

Установлено, что в некоторых случаях одной диаграмме изолиний может отвечать несколько диаграмм траекторий динамической системы. Тогда для каждой из 165 диаграмм изолиний [14] имеем один вариант диаграмм траекторий динамической системы (получаем 165 таких диаграмм), для каждой из приведенных на рис. 4а–г, – по два варианта, а для последней (рис. 4д) – три варианта. Первый из вариантов получаемых диаграмм будем обозначать аналогично классификации диаграммы

изолиний, которой он ставится в соответствие, последующие же – пометим дополнительно знаками «*» и «**». В результате на первом этапе получаем для классификации [14] полный набор из 176 диаграмм траекторий динамической системы.

Анализ полученных диаграмм траекторий динамической системы позволил провести дискриминацию повторяющихся диаграмм классификаций [14] и [15], приведенных на рис. 5 и 6, соответственно.

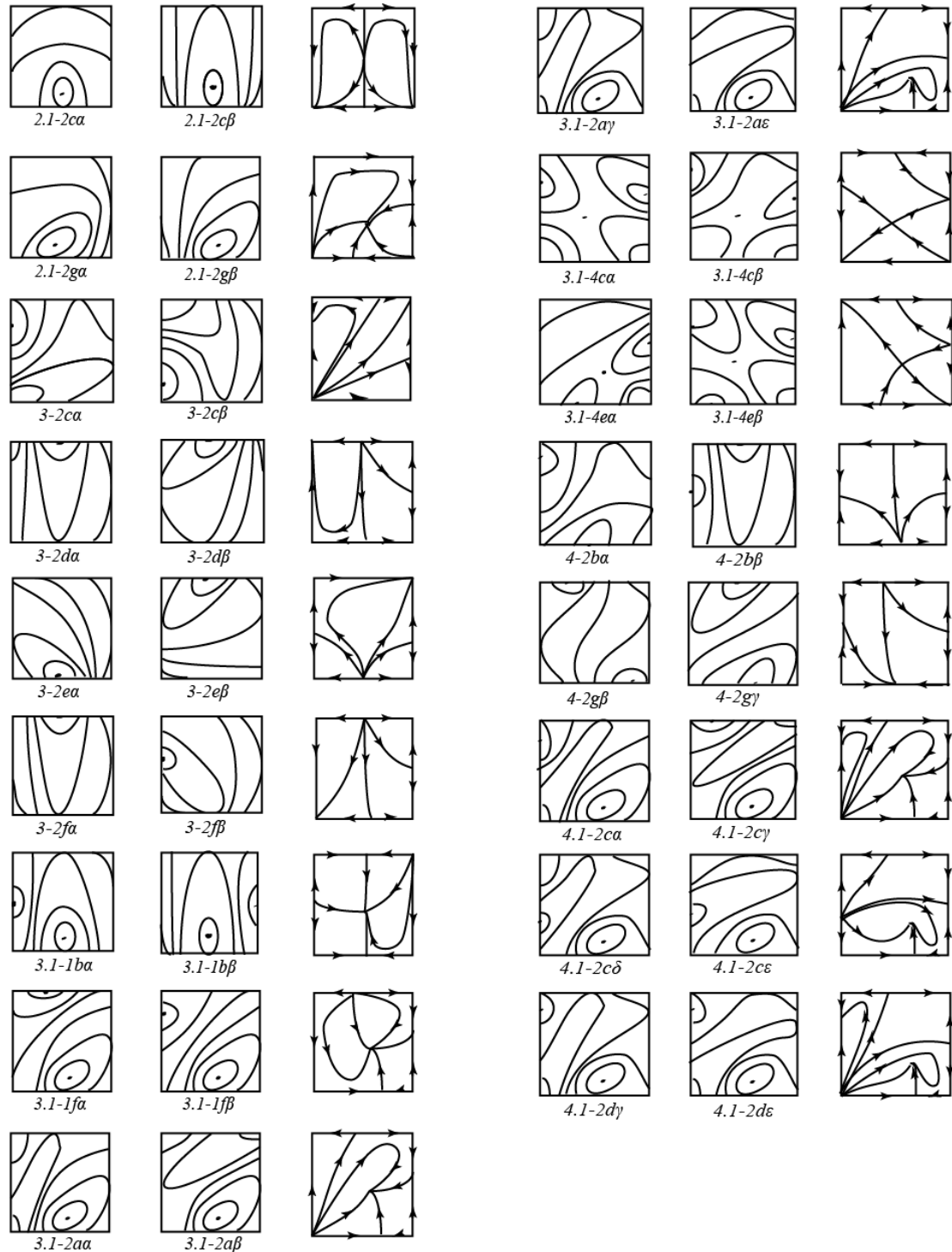


Рис. 5. Повторяющиеся подтипы диаграмм в классификации [14].

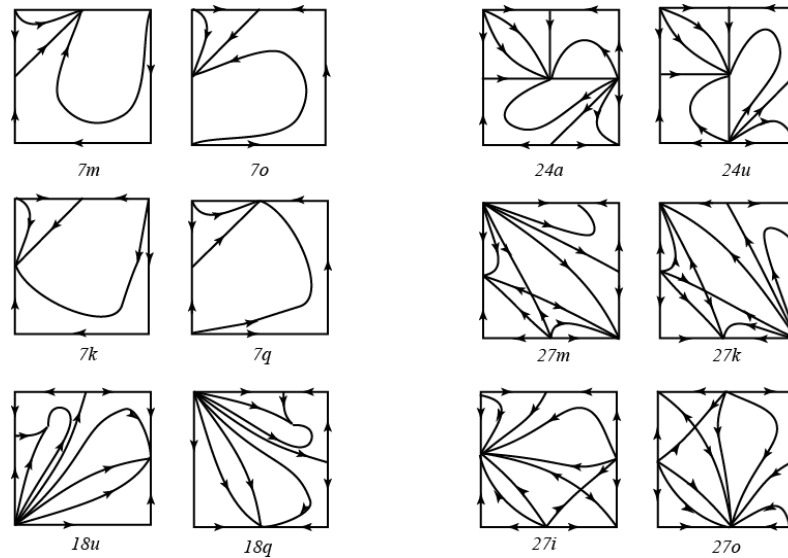
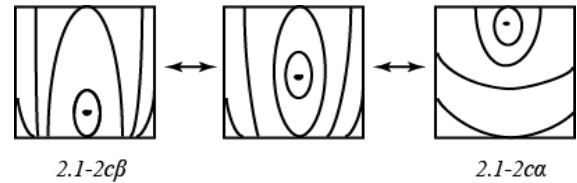


Рис. 6. Повторяющиеся виды диаграмм классификации [15].

Условно выделим две группы повторяющихся диаграмм. Во-первых, это все диаграммы, которые могут быть получены друг из друга посредством поворота на угол, кратный $\frac{\pi}{2}$, или опрокидыванием относительно диагоналей и линий, проходящих через середины противоположных сторон [24, 25]. Кроме указанных на рис. 5 к повторяющимся относятся все подтипы $3.1-2b(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \xi)$, $4-3a(\alpha, \beta, \gamma)$, $4.1-2b(\alpha, \beta, \gamma)$, $4.1-3a(\alpha, \beta, \gamma)$, а также подтипы $\{4.1-2d\alpha; 4.1-2d\beta; 4.1-2d\delta^*\}$, $\{4.1-6b\alpha; 4.1-6b\beta; 4.1-6b\varepsilon\}$, $\{4.1-6b\alpha^*; 4.1-6b\gamma; 4.1-6b\delta\}$ и $\{4.1-6b\alpha^{**}; 4.1-6b\beta^{**}\}$. Другую группу повторяющихся диаграмм можно интерпретировать как геометрические подтипы: в рамках топологического анализа они эквивалентны, однако различаются геометрическим ходом линий внутри диаграммы (например, диаграммы $2.1-2c\alpha$ и $2.1-2c\beta$ (рис. 5)). Их можно рассматривать также как диаграммы с различными деформациями изо-

линий, которые могут быть зафиксированы при обработке результатов натурных или расчетных данных (рис. 7).



2.1-2c\beta

2.1-2c\alpha

Рис. 7. Возможные геометрические преобразования изолиний с сохранением топологической структуры диаграммы.

Кроме того, было замечено, что диаграммы подтипов $3.1-4d\beta$ и $3.1-4e\gamma$ являются тождественными, поэтому необходимо исключить одну из них.

На данном этапе, оставляя для каждого набора повторяющихся лишь одну диаграмму, мы вычитаем 36 и получаем 140 диаграмм для классификации [14]. Из классификации [15] по аналогичному признаку исключаем 6 диаграмм (рис. 6). Табл. 4 иллюстрирует этапы анализа.

Таблица 4. Определение общего числа подтипов плоских четырехугольных диаграмм

Классификация	[14]	[15]	[17]
Число диаграмм	170	126	126
Для них траекторий динамической системы	176	126	126
Исключены:			
повторяющиеся	36	6	0
нереализуемые	20	7	7
Добавлены	0	7	1
Общее число диаграмм:			
формализованный синтез	98	–	120
графический синтез	120	120	–

Таким образом, процедура «графического» синтеза плоских четырехугольных диаграмм, включающая творческий подход исследователя, позволяет получать большее число структур

диаграмм, несомненно, имеющих практическое значение (табл. 4). Затем мы исключили из классификаций [14, 15, 17] неустойчивые структуры (рис. 8). В соответствии с теоремой

Пейксото [26], это диаграммы, в которых сепаратриса, соединяющая два седла, проходит по внутренней области плоского многоугольника. Отметим, что такие структуры можно рассматривать как бифуркационные, которые существуют при единственном значении параметра (или условий), т.е. являются тонкими структурами. Зафиксировать их в натурном эксперименте достаточно сложно. Однако они представляют теоретический интерес, например, при обсуждении преобразований диаграмм под воздействием внешних параметров (условий), а также могут быть получены при моделировании.

Затем мы провели сравнение только топологически различных структур плоских четырехугольных диаграмм, которые должны составлять основу строгой классификации. При сопоставлении данных [15, 17] было выявлено 6 неучтенных в [15] структур, присутствующих в классификации [17]: 4.2.0.2.1б, 4.2.0.4.2, 4.2.0.4.3, 4.3.1.В.3.1а, 4.3.1.В.3.1б, 4.4.1.А.4.1б.

В итоге получаем в классификациях [15, 17] по 119 различных структур плоских четырехугольных диаграмм, а в классификации [14] – 120 подобных диаграмм (табл. 4). Отличие в количестве диаграмм связано с наличием в классификации [14] диаграммы 0.1–1а (рис. 9).

Структура диаграммы 0.1–1а трактуется автором [14] как минарет, или, напротив, колодец на ровном месте. В [27] такой случай описан для трехкомпонентных смесей как остров в океане, уровень которого можно рассматривать как нулевую отметку и границу, вдоль которой нет ни одной особой точки. А в работе [4] такая диаграмма отражает зависимость интенсивности звука от расстояния до его источника.

Процедура синтеза плоских диаграмм в рассмотренных работах была формализована полностью [17], частично [14] или вообще не формализована [15]. Сравнение классификаций с позиции термодинамико-топологического анализа позволило выявить общее для всех классификаций число топологически различных подтипов диаграмм (табл. 4). Наиболее сложным этапом нам представляется синтез диаграмм с различным характером относительного расположения внутренних особых точек. Надеемся, что в ходе сравнения классификаций и проведения синтеза полного множества диаграмм учтены все возможные структуры.

Таким образом, строгая классификация плоских четырехугольных диаграмм включает 120 топологических подтипов диаграмм.



Рис. 8. Нереализуемые структуры диаграмм [14, 15, 17].



Рис. 9. Диаграмма типа 0.1–1а [14] и ее представление в виде траекторий динамической системы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 296 с.
2. Yoshioka H., Miura T., Dematté J.A.M., Batchily K., Huete A.R. Soil line influences on two-band vegetation indices and vegetation isolines: A numerical study // *Remote Sens.* 2010. № 2. P. 545–561.
3. Covas E., Tavakol R., Moss D., Tworowski A. Torsional oscillations in the solar convection zone // *Astronomy & Astrophysics*. arXiv:astro-ph/0010323v1 17 Oct. 2000.
4. Shang D., Liu Y. The investigation on sound source identification in semi-space by NAH. www.acoustics08-paris.org
5. Sun N. Experimental investigation and numerical modeling of radially stratified low – Nox natural gas flames : дис. ... Master Sci. in Mechan. Eng. Massachusetts Institute of Technology, 1994. 182 p.
6. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Уткин О.В. Топологические структуры диаграмм состав свойство многокомпонентных смесей. Физико-химические основы ректификации // *Труды МИТХТ* / под ред. С.В. Львова. М.: МИТХТ, 1970. С. 5–21.
7. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Нелокальные закономерности диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–612.
8. Серафимов Л.А., Раева В.М., Степанов В.Н. Классификация диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // *Теор. основы хим. технологии*. 2012. Т. 46. № 3. С. 267–277.
9. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных смесей // *Вестник МИТХТ*. 2012. Т. 7. № 1. С. 51–60.
10. Lupeiko T.G., Tarasov N.I., Zybabin V.N. Parametric design of fusion diagrams and solubility of phases // *Inorganic Materials*. 2003. V. 39. Suppl. 1. S11–S24.
11. Bluma M., Deiters U.K. A classification of phase diagrams of ternary fluid systems // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 4307–4313.
12. Mahendra Nath Roy, Bipul Kumar Sarkar, Biswajit Sinha. Densities and viscosities of ternary mixtures of cyclohexane + cyclohexanone + some alkyl acetates at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54. № 3. P. 1076–1083.
13. Nguen Van Duc Long, Moonyong Lee. Optimal retrofit design of extractive distillation to energy efficient thermally coupled distillation cheme // *AIChE J.* doi: 10.1002/aic.13906 (on line version).
14. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 440 с.
15. Федоров П.П., Бучинская И.И., Серафимов Л.А. Фазовые портреты тройных взаимных систем с непрерывными твердыми растворами // *Журн. неорг. химии*. 2002. Т. 47. № 8. С. 1371–1377.
16. Серафимов Л.А., Балашов М.И. Реакционно-ректификационные процессы // *Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией*. Л.: Химия, 1971. 224 с. Гл. 17. С. 186–215.
17. Шалунова С.Ю. Теоретические основы организации реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими реакциями: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2007. 246 с.
18. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multicomponent mixtures. Chapter 10 / In: *Mathematical Methods in Contemporary Chemistry*. Gordon & Breach Publishers, 1996. P. 557–602.
19. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. Закономерности отображения векторного поля под жидкость – пар на поле градиентов температур (давлений) в многофазных системах // *Теор. основы хим. технологии*. 1999. Т. 33. № 6. С. 622–628.
20. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ, 1968. 373 с.
21. Серафимов Л.А., Благов С.А., Солохин А.В. Новые формы правил азеотропии для двухмерных концентрационных комплексов // *Теор. основы хим. технологии*. 2000. Т. 34. № 2. С. 178–182.
22. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Принципы классификации диаграмм различных типов биазеотропных тройных смесей // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 5. С. 854–863.
23. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Диаграммы парожидкостного равновесия трехкомпонентных систем с тремя азеотропами // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 7. С. 1177–1185.
24. Александров П.С. Введение в теорию групп. М.: Наука, 1980. 143 с.
25. Гроссман И., Магнус В. Группы и их графы : пер. с англ. М.: Мир, 1971. 244 с.
26. Гукенхеймер Дж., Холмс Ф. Нелинейные колебания, динамические системы и бифуркации векторных полей. М. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. 560 с.
27. Серафимов Л.А., Раева В.М. Взаимосвязь диаграмм скалярных свойств трехкомпонентных смесей // *Вестник МИТХТ*. 2012. Т. 7. № 3. С. 33–38.

CLASSIFICATION OF PLANAR QUADRANGULAR DIAGRAMS

V.M. Raeva[@], A.S. Rim

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: raeva1@gmail.com

Analysis of classifications of planar quadrangular diagrams published in the literature was carried out. These classifications deal with projections of chemical equilibrium surfaces in a quaternary system, with ternary intermutual systems containing liquid and solid solutions between constituent salts and also with graphical representation of response surfaces.

The synthesis of the complete set of topological types of planar quadrangular diagrams was carried out. The complete set includes 98 types, which differ in boundary and inner simple singular points (elliptic and hyperbolic); the total amount of subtypes is 120. The subtypes of the diagrams may differ in the mutual arrangement of either boundary or both boundary and inner singular points. In previously published classifications, repeating diagram structures and unstable structures were revealed. The most accurate results are achieved by a formalized procedure of synthesis of a topologically possible set of planar quadrangular diagrams. By "formalized procedure" we mean the use of a specific program for variants enumeration of possible mutual arrangement of singular points in planar quadrangular diagrams. This procedure in the most correct way allows to take into account diagrams differing in the mutual arrangement of not only boundary, but also inner singular points.

Keywords: *classification, planar quadrangular diagram, scalar property, contour line, singular points, node, saddle, elliptic point, the hyperbolic point, type, subtype, boundary points.*

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БУРЫХ УГЛЕЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОСКОВ И УГЛЕРОДНЫХ АДсорбентов.

Сообщение 1. ПОЛУЧЕНИЕ ВОСКОВ

С.Н. Антонюк¹, доцент, В.В. Кравченко², старший научный сотрудник,
Г.А. Федорова², старший научный сотрудник, А.С. Томиленко¹, студент,
Т.Г. Лунева¹, студент, А.М. Федоров¹, студент

¹кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного
жидкого топлива им. А.Н. Башировф;

²Центр инструментальных методов исследований
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: antonyuk2006@yandex.ru

Исследовано влияние предварительной модифицирующей обработки бурых углей на свойства и выход получаемых восков. Изучена эффективность деминерализации углей растворами соляной, щавелевой и лимонной кислот. Предложена схема комплексной переработки бурых углей с целью получения восков.

Ключевые слова: бурый уголь, деминерализация кислотами, экстракция, буроугольный воск.

Введение

Решение топливно-сырьевых проблем за счет привлечения альтернативных нефти и газу природных энергоносителей, в первую очередь, бурых углей, является актуальной задачей [1].

Общие мировые ресурсы бурых углей оцениваются в 4.9 трлн. т. Основными угледобывающими странами в мире являются Германия, Россия, США, Австралия, Польша. Россия обладает обширной сырьевой базой углей, уступая по их количеству только США. Общие геологические (прогнозные) запасы угля на территории России составляют 3.8 трлн. т, что составляет 30% мировых запасов угля [2].

Важной задачей, которую необходимо решать при переработке угля, является комплексное использование его энергетического и химического потенциала [3, 4]. В настоящее время особое значение приобретает нетопливное использование ископаемых углей с получением товарной продукции повышенного спроса и стоимости, значительно превышающей стоимость исходного сырья. Одно из наиболее перспективных направлений такого использования углей – переработка в жидкие продукты, буроугольные воски и сорбционные материалы различного назначения [5, 6]. Направления нетопливного использования углей основаны на способности компонентов твердых горючих ископаемых – битумов – растворяться в органических растворителях. При этом количество и состав переходящих в раствор битумов может изменяться в широких пределах в зависимости от исходного угля, типа растворителя и условий предварительной подготовки сырья. Содержание битумов и их количество в твердом топливе изменяется в широком интервале и составляет для торфов 5–28%, бурых углей 5–33%, для

каменных углей – до 5% [7]. Битумы горючих ископаемых можно условно подразделить на восковую и смоляную части, отличающиеся по химическому составу и назначению при их использовании.

Благодаря ряду ценных свойств буроугольный воск (синонимы: горный воск, монтаж-воск, битум А) и продукты его переработки широко применяются в промышленности: в литейном производстве, при изготовлении полирующих и защитных композиций, в бумажной, кожевенной промышленности, в косметике, медицине, бытовой химии и многих других. Стоимость одной тонны горного воска-сырца достаточно высока и составляет около 3000 €. По мере переработки сырого воска в более квалифицированные продукты – обессоленные, рафинированные, этерифицированные воска – его стоимость значительно увеличивается [8]. Для повышения степени извлечения восков из бурых углей применяют различные растворители и добавки к ним. Используемые методы ориентированы на традиционный вид сырья – высокобитуминозные бурые угли, при этом в переработку не вовлекаются их низкобитуминозные формы. После извлечения битумов по существующей технологии экстракцией бензином, остается значительное количество проэкстрагированного угля, который далее направляется на производство топливных брикетов или углещелочного реагента. Такой комплексный подход полной квалифицированной переработки сырья позволяет значительно улучшить технико-экономические показатели всего процесса [9–11].

Наряду с исследованием состава и структуры угля, важнейшими задачами углехимии являются усовершенствование известных и соз-

дание новых процессов получения различных продуктов из угля. Такие задачи могут быть решены за счет модифицирующей обработки углей, способствующей повышению выхода и качества восков. Согласно данным, представленным в работах [12, 13], предварительная обработка углей некоторыми химическими реагентами или использование методов физического воздействия приводит к изменению их состава, структуры и увеличению выхода низкомолекулярных продуктов в ходе их переработки. Известен ряд различных физических методов активации углей, например: вальцевание, перетирание и другие воздействия с приложением сдвиговых усилий; дробление, измельчение и другие воздействия, как результат сравнительно высокочастотного механического удара; ультразвуковые колебания в жидких средах; фазовые превращения (криолиз), электрогидравлический удар в жидких средах, облучение (лазерное) и др. [12, 13].

Среди эффективных химических методов модифицирования, позволяющих повысить реакционную способность угля, выделяются: алкилирование, сольватация растворителями, окислительная и кислотная обработки [14]. Обработка минеральными кислотами приводит к деминерализации углей. Последние могут найти применение в качестве реакционноспособного сырья для переработки в жидкие топлива, ценные органические вещества и углеродные материалы. Согласно исследованию [15], обработка углей раствором соляной кислоты приводила к изменению распределения размера пор по объему за счет образования пустот в угольной матрице в ходе частичного удаления дискретных минералов. Одновременно с деминерализацией происходит увеличение содержания карбоксильных и гидроксильных групп. Вероятным представляется объяснение, предложенное авторами работ [16–19], согласно которому катионы щелочноземельных металлов, ассоциируя надмолекулярную структуру посредством карбоксильных групп, затрудняют контакт растворителя с фрагментами органи-

ческой массы угля. Показано, что обработка бурых углей растворами HCl разрушает надмолекулярную структуру и приводит к резкому увеличению выхода экстракта буроугольного воска при значительном снижении содержания удаляемых при декатионировании щелочноземельных катионов минеральной части угля [20].

Целью данной работы является изучение влияния деминерализации бурых углей органическими кислотами с большей, чем соляная кислота, основностью, на выход и свойства получаемых восков.

Экспериментальная часть

Для исследования влияния предварительной модифицирующей обработки бурых углей на свойства и выход получаемых восков были изучены образцы углей из трех российских месторождений:

- 1) Павловский уголь (Ханкайский бассейн, Приморский край);
- 2) Березовский уголь (Канско-Ачинский бассейн, Красноярский край);
- 3) Тюльганский уголь (Южно-Уральский бассейн, Оренбургская область).

Технический анализ углей по показателям – зольность (A^d), содержание влаги (W^a) – выполнен по ГОСТ 1104–2001 и ГОСТ 11022–95. Кислотное число и число омыления определяли в соответствии с ТУ 6-01-973-75. Элементный анализ бурых углей выполнен в Центре инструментальных методов исследований МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Определение содержания углерода и водорода проводили на автоматическом элементном анализаторе (модель FLFSH EA 1112 «Thermo Finnigan», Италия).

Деминерализация образцов углей (фракция 0–2 мм) заключалась в обработке навески угля 0.2 н. растворами щавелевой, лимонной и соляной кислот при кипячении в течение 3 ч.

Свойства использованных кислот приведены в табл. 1 [21]. Деминерализованные образцы промывали дистиллированной водой и сушили 3 ч при перемешивании в вакууме водоструйного насоса) при температуре 130°C.

Таблица 1. Свойства кислот

Свойства	Кислота		
	соляная	щавелевая	лимонная
Молярная масса, г/моль	36.46	90.04	192.1
Константа кислотности	1×10^7	$K_1 = 5.4 \times 10^{-2}$ $K_2 = 5.2 \times 10^{-5}$	$K_1 = 8.4 \times 10^{-4}$ $K_2 = 1.7 \times 10^{-5}$ $K_3 = 4.0 \times 10^{-5}$
Растворимость, г/100 г H ₂ O	–	10	133

Экстракцию углей бензином «Галоша» (Нефрас С2 80/120 ТУ 38.5901471-95) для выделения буроугольного воска проводили в аппарате Сокслета до полного обесцвечивания

бензина. По окончании экстракции образец сушили 3 ч в вакууме водоструйного насоса при температуре 95°C. По убыли массы угля после экстракции определяли выход воска.

Результаты и их обсуждение

Известно [1], что угли различных месторождений отличаются по содержанию влаги, количеству и составу минеральных компонентов, а также по другим характеристикам, а для получения высококачественных буроугольных восков и адсорбентов необходимо применять сырье с наименьшим содержанием минеральных примесей.

Исследование проводили в соответствии со схемой комплексной переработки бурых углей с получением буроугольного воска и адсорбентов (рис. 1).

Образцы углей подвергали деминерализации в растворе соответствующей кислоты с последующим выделением буроугольного воска экстракцией бензином. Твердый остаток после экстракции для получения адсорбентов подвергали высокотемпературной карбонизации и активации водяным паром.

В данном сообщении приведены результаты исследования влияния различных видов предварительной модифицирующей обработки бурых углей на свойства и выход буроугольных восков. Результаты изучения процесса получения адсорбентов термохимической переработкой твердых остатков экстракции будут приведены в сообщении 2 «Получение углеродных адсорбентов».

Характеристики и состав минеральной части исследованных углей представлены в табл. 2 и 3.

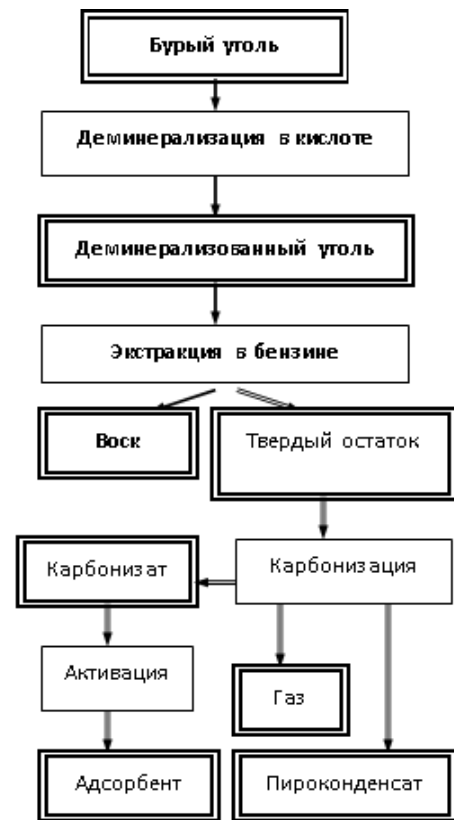


Рис. 1. Схема комплексной переработки бурых углей.

Таблица 2. Характеристики образцов бурых углей, % мас.

Уголь	A ^d	W ^a	C ^{daf}	H ^{daf}	S + N + O по разности
Тюльганский	9.21	16.71	53.70	7.10	29.71
Березовский	31.70	8.73	78.26	8.58	10.61
Павловский	10.69	14.79	62.50	6.93	30.57

A^d – зольность сухого угля;

W^a – содержание влаги;

C^{daf}, H^{daf} – содержание С и Н в пересчете на сухой беззольный уголь.

Таблица 3. Химический состав (в пересчете на оксиды) золы бурых углей, % мас.

Компонент	Бурые угли		
	Тюльган-ский	Березов-ский	Павлов-ский
SiO ₂	49.8	16.3	52.4
Al ₂ O ₃	34.5	4.9	28.5
Fe ₂ O ₃	1.6	7.1	7.4
CaO	4.2	49.8	5.1
MgO	2.9	5.6	1.2
TiO ₂	1.2	0.26	0.5
P ₂ O ₅	0.21	0.04	0.02
SO ₃	1.8	10.3	1.8
K ₂ O	1.7	0.17	2.2
Na ₂ O	0.7	0.42	0.8

Как видно из данных табл. 2 и 3, изучаемые угли значительно отличаются по своим характеристикам. Образец березовского угля отлича-

ется повышенной зольностью (A^d около 31% мас.), при этом зола почти наполовину состоит из соединений кальция (в пересчете на оксид кальция). Образцы тюльганского и павловского углей близки по своим характеристикам: содержание золы 9.21 и 10.69% мас. соответственно, а зола этих углей состоит преимущественно из соединений кремния (около 50% мас.) и алюминия (около 30% ма.). При этом содержание углерода в пересчете на сухой обеззоленный уголь значительно зависит от зольности углей. Для малозольных образцов тюльганского и павловского углей содержание углерода составляет 53–63% мас., а для березовского угля – 78.3% мас. Содержание водорода находится примерно на одном уровне – 7–8.6% мас. Исходя из данных о составе минеральной части углей и результатов, представленных в работах [19, 20], для деминерализации

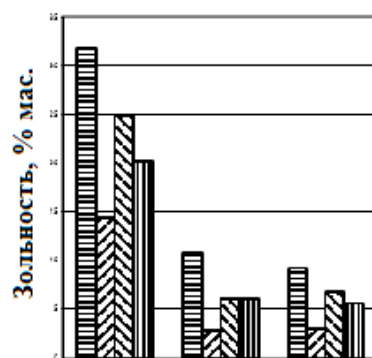
углей использовали кислоты, которые, как правило, не образуют нерастворимых солей с щелочноземельными компонентами золы и могут быть удалены при отмывке водой. Кроме этого, представляет интерес изучение возможности проведения, наряду с деминерализацией образцов углей, этерификации высокомолекулярных спиртов буроугольных восков щавелевой и лимонной кислотами для увеличения содержания эфиров в восках.

Изучение изменения зольности деминерализованных кислотами углей показало, что обработка кислотами приводит к снижению этого показателя для всех исследованных образцов (рис. 2).

После предварительной обработки углей растворами кислот содержание минеральных веществ уменьшилось (см. рис. 2). После обработки соляной кислотой этот показатель уменьшился в 2.2 раза при обработке березовского угля, в 3.2 и 3.8 раза – тюльганского и павловского углей соответственно. Для тех же углей после обработки щавелевой кислотой наблюдалось снижение зольности на 21, 26 и 40%, а в случае использования лимонной кислоты зольность снизилась в 1.6–1.8 раза.

Таким образом, наиболее эффективно деминерализация может быть реализована обработкой углей раствором соляной кислоты, в меньшей степени при обработке растворами органи-

ческих кислот – щавелевой и лимонной, что, по-видимому, связано с относительно низкой растворимостью оксалатов щелочноземельных солей, а также со стерическим фактором, определяемым соотношением размеров молекул органических кислот и пор в структуре углей, что затрудняет диффузию молекул реагентов.



Березовский Павловский Тюльганский

Рис. 2. Зольность углей после деминерализации кислотами:



В результате обработки углей кислотами с последующей экстракцией бензином получены образцы восков (табл. 4).

Таблица 4. Выход буроугольных восков

Условия обработки углей	Выход восков на ОМУ* углей, % мас.		
	Тюльганский	Березовский	Павловский
Экстракция бензином	11.7	7.8	10.6
Соляная кислота, экстракция бензином	15.3	11.2	11.8
Щавелевая кислота, экстракция бензином	3.8	5.9	4.7
Лимонная кислота, экстракция бензином	5.1	8.1	6.2

*ОМУ – органическая масса углей.

Как следует из данных табл. 4, использование предварительной обработки образцов углей кислотами привело к повышению экстрагируемости восков бензином. Максимальный выход – 15.3% характерен для образца угля, обработанного соляной кислотой. Низкие выходы восков из других образцов углей, обработанных растворами щавелевой и лимонной кислот, по-видимому, связаны с меньшей активностью органических кислот (см. табл. 1), а также извлечением в ходе деминерализации из органической массы угля, помимо минеральной части углей, некоторой части восков.

Изучение физико-химических свойств восков показало (табл. 5), что их кислотное число

изменяется от 16.4 до 24.5 мг КОН/г. Это свидетельствует о низком содержании кислот в полученных продуктах. Число омыления варьирует от 17.5 до 62.4 мг КОН/г, что, по-видимому, связано со значительным содержанием эфиров, образующихся при этерификации высокомолекулярных спиртов восков органическими кислотами.

Таким образом, изучена возможность получения буроугольного воска с высоким выходом и улучшенным качеством, заключающаяся в предварительной обработке бурого угля соляной кислотой и последующем экстрагировании бензином. По своим физико-химическим характеристикам полученный воск приближается к

растительным воскам, например, к карнаубскому воску (см. табл.5), а также к исходным и

метилованным воскам из александрийского угля [22, 23].

Таблица 5. Характеристики* буроугольных восков

Условия обработки образцов	Воски из образцов бурых углей								
	Тюльганский			Березовский			Павловский		
	КЧ	ЧО	ЭЧ	КЧ	ЧО	ЭЧ	КЧ	ЧО	ЭЧ
Экстракция бензином	10.8	62.4	51.6	24.5	45.2	20.7	10.1	61.9	51.8
Соляная кислота, экстракция бензином	14.3	17.5	13.2	16.8	27.3	10.5	11.6	26.0	14.4
Щавелевая кислота, экстракция бензином	11.4	23.9	12.5	14.7	43.2	28.5	14.7	30.8	16.1
Лимонная кислота, экстракция бензином	6.4	17.7	11.3	16.7	33.2	16.5	13.2	25.6	12.4
Образцы буроугольных восков [22, 23]									
	Александрийский [23]			Метилованный александрийский [23]			Карнаубский [22]		
Экстракция бензином	26	81	55	1	53	52	2	75-80	73-78

* КЧ – кислотное число, мг КОН/г; ЧО – число омыления, мг КОН/г, ЭЧ – эфирное число.

Заключение

На основании анализа литературы и проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее эффективным способом повышения выхода буроугольных восков является деминерализация образцов углей раствором соляной кислоты с последующей экстракцией восков бензином. Применение для деминерализации более основных (щавелевой и лимонной) кислот не столь эффективно, что, по-видимому, связано с низкой растворимостью оксалатов щелочноземельных солей, а также со стерическим фактором, определяемым соотношением размеров молекул органических кислот, что затрудняет диффузию молекул реагентов в органической массе угля.

Изучение физико-химических свойств выделенных восков показало, что кислотное число восков, полученных из углей Тюльганского, Березовского и Павловского месторождений изменяется от 16.4 до 24.5 мг КОН/г. Это свидетельствует о низком содержании кислот в полученных продуктах. Число омыления при этом изменяется в диапазоне от 17.5 до 62.4 мг КОН/г, что связано со значительным содержанием эфиров, причем в присутствии двухосновной щавелевой кислоты содержание эфиров выше, чем при обработке лимонной кислотой.

Полученные в работе результаты позволяют рассматривать изученный подход к модификации углей с последующей экстракцией битумов как первый этап комплексной переработки бурых углей с получением восков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Русьянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука, 2000. 316 с.
2. Плакиткина Л.С. Анализ развития угольной промышленности в основных странах мира // Горная промышленность. 2011. № 2. С. 18–29.
3. Уилсон К.Л. Уголь – мост в будущее. М.: Недра, 1985. 262 с.
4. Малолетнев А.С. Разработка в России процесса гидрогенизации углей под невысоким давлением водорода // Химия твердого топлива. 2011. № 1. С. 27–35.
5. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978. 215 с.
6. Передерий М.А. Сорбционные материалы на основе ископаемых углей // Химия твердого топлива. 2000. № 1. С. 35–44.
7. Жарова М.Н., Серова Н.Б. Сырьевые ресурсы производства буроугольного воска // Химия твердого топлива. 1975. № 6. С. 21–30.
8. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 128 с.
9. Шнапер Б.И., Святец И.Е. Некоторые закономерности влияния крупности угольных зерен на процесс экстракции // Химия твердого топлива. 1968. № 4. С. 86–91.
10. Головин Г.С., Зырянова Е.В., Гюльмалиев А.М. [и др.] Предпосылки создания в России производства горного воска // Рос. хим. журн. 1994. Т. XXXVIII. № 5. С. 80–82.
11. Родэ В.В., Новаковский Е.М. Получение горного воска из битуминозных бурых углей // Химия твердого топлива. 1995. № 3. С. 43–49.

12. Липович В.Г. Химия и переработка угля. М.: Химия, 1988. 336 с.
13. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993. 176 с.
14. Олбрайт Л.Ф., Голдсби А.Р. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса. М.: Химия, 1982. 324 с.
15. Zhang H., Mo Y., Sun M. The influence of acid treatment on structure and property of coals / Proceed. Int. Conf. Coal Sci. & Technol. Okinawa, Japan, 2005. P. 102–104.
16. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Дружд М.А. Влияние химической модификации углей на их поведение в процессе переработки // Химия твердого топлива. 1995. № 3. С. 32–37.
17. Бутузова Л.Ф., Коштонь А., Саранчук В.П. Структурно-химические превращения бурого угля при пиролизе и гидрогенизации // Химия твердого топлива. 1998. № 4. С. 36–45.
18. Mochida I., Sakata R., Sakanishi K. Effects of deashing and low-pressure hydrogen on hydrogen transferring liquefaction at reduced solvent-coal ratio // Fuel. 1989. V. 68. № 3. P. 306–310.
19. Торгашин А.С. Влияние минеральных компонентов и модифицирующих обработок на надмолекулярную организацию и реакционную способность бурых углей : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2009. 24 с.
20. Жеребцов С.И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом : дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2002. 171 с.
21. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: АНО НПО Профессионал, 2004. 998 с.
22. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. М.: Наука и техника, 1980. 176 с.
23. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей // Химия твердого топлива. 2009. № 2. С. 12–21.

COMPLEX PROCESSING OF BROWN COAL TO OBTAIN WAXES AND CARBON ADSORBENTS.

Report 1. PRODUCTION OF WAXES

**S.N. Antonyuk[@], V.V. Kravchenko, G.A. Fedorova, A.S. Tomilenko,
T.G. Luneva, A.M. Fedorov**

M.V. Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: antonyuk2006@yandex.ru

The influence of preliminary modifying treatment of brown coal on the properties and yield of resulting brown coal waxes was investigated. The efficiency of coal demineralization by hydrochloric, oxalic and citric acid solutions was studied. A scheme for complex processing of brown coal to obtain waxes was proposed.

Keywords: *brown coal, demineralization by acids, extraction, brown coal wax.*

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ *n*-АЛКАНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ДП-1

А.В. Лунин, аспирант, С.М. Данов, профессор,

А.Е. Федосов, старший преподаватель, М.Е. Федосова, аспирант

Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева,

Нижний Новгород, 603950 Россия

Дзержинский политехнический институт (филиал), Дзержинск, 606000 Россия

e-mail: fedosov_alex@rambler.ru

В данной работе была изучена кинетика жидкофазного окисления *n*-алканов $C_{10}-C_{13}$ на гетерогенном катализаторе ДП-1 водным раствором пероксида водорода в среде метанола при температуре 40–60°C. Показано, что скорость окисления *n*-алканов в спирты и кетоны увеличивается с увеличением температуры реакции и начальной концентрации *n*-алкана и пероксида водорода. Полученные данные могут быть использованы при расчете укрупненных установок получения высших жирных спиртов фракции $C_{10}-C_{13}$.

Ключевые слова: жидкофазное окисление, кинетическая модель, высшие жирные спирты, силикалит титана.

Введение

Как новый каталитический материал силикалит титана (TS-1) стал известен в последние три десятилетия [1], из-за его уникальной каталитической активности в процессах эпексидирования алкенов, окисления алканов в спирты и кетоны [2]. Большинство исследований, касающихся каталитического действия силикалита титана, направлены на изучение кинетических закономерностей окисления различных веществ в периодических условиях.

Разработанная нами каталитическая система на основе силикалита титана – ДП-1 [2] позволяет проводить процессы окисления в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем катализатора. По сравнению с периодическими процессами организация непрерывного процесса имеет ряд преимуществ, например, исключает стадию фильтрования катализатора и позволяет организовать непрерывный крупнотоннажный процесс.

В данной статье изучена кинетика жидко-

фазного окисления углеводородов $C_{10}-C_{13}$ водными растворами пероксида водорода на ДП-1 как составная часть процесса непрерывного получения высших жирных спиртов.

Экспериментальная часть

В работе использовались реактивы: растворитель – метанол, 30% водный раствор пероксида водорода о.с.ч., *n*-декан, *n*-ундекан, *n*-додекан, *n*-тридекан.

Катализатор силикалит титана (TS-1) получали согласно [1] (содержание Ti в пересчете на TiO_2 – 3.16, удельная поверхность 400 м²/г, средний размер частиц 250±2 нм). Получение формованного силикалита титана проводили согласно методике, описанной в [2].

Эксперименты проводили в изотермическом режиме в трубчатом реакторе в условиях, близких к идеальному вытеснению, при массовом отношении *n*-алкан/растворитель 0.04–0.05, на лабораторной установке непрерывного действия, представленной на рис. 1.

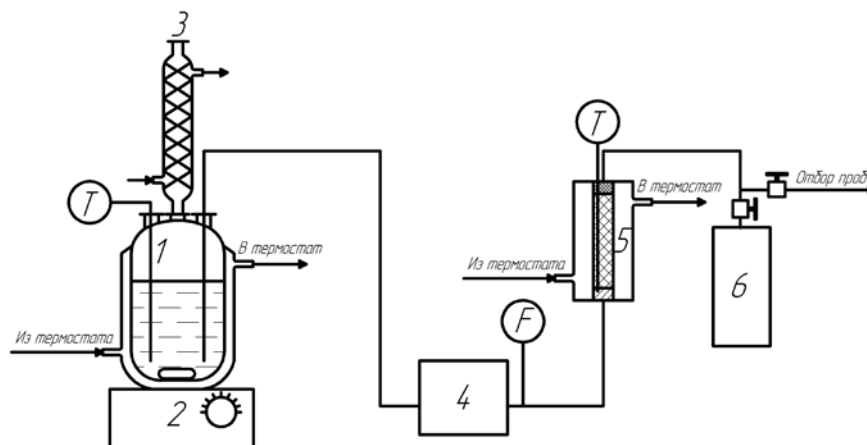


Рис. 1. Лабораторная установка непрерывного действия:

1 – емкость с исходной смесью; 2 – магнитная мешалка; 3 – холодильник;

4 – насос; 5 – реактор; 6 – приемная емкость.

Определение концентрации пероксида водорода в исходной емкости и в анализируемых пробах проводили йодометрическим титрованием.

Продукты окисления идентифицировали на хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS QP-2010 с колонкой BP1, содержание формальдегида определялось согласно методике, описанной в [3]. Анализ компонентов реакционной смеси проводили методом ГЖХ на хроматографе типа «Хромос GX-1000» с металлической колонкой (3 м × 3 мм), в качестве неподвижной жидкой фазы использовали Reoplex 4000 на Хроматоне N-AW. Детектор пламенно-ионизационный. Газ-носитель – азот, скорость потока через колонку 15 мл/мин. Температура испарителя и термостата колонок 250 и 135°C соответственно.

Результаты и их обсуждение

Окисление *n*-алканов водным раствором пероксида водорода в среде метанола на формованном силикалите титана ДП-1 является гетерогенно-каталитическим процессом. При экспериментальном исследовании таких процессов необходимо знать область, в которой протекает реакция, от чего зависит вид описывающих их кинетических уравнений. Принято различать кинетические и диффузионно-контролируемые (или просто кинетические и диффузионные) области протекания гетерогенно-каталитических процессов [4–8].

Определение области протекания процесса окисления *n*-алканов водным раствором пероксида водорода в среде метанола при катализе формованным силикалитом титана ДП-1 проводили на лабораторной установке непрерывного действия согласно методикам, приведенным в литературе [4, 9]. Поскольку исследуемые *n*-алканы C₁₀–C₁₃ (*n*-декан, *n*-ундекан, *n*-додекан, *n*-тридекан) близки по своим свойствам, эксперименты по определению области протекания процесса окисления *n*-алканов проводили на примере окисления *n*-додекана. Полученные при этом данные можно с достаточной степенью точности распространить на всю группу исследуемых *n*-алканов C₁₀–C₁₃.

Во избежание нарушения гидродинамического режима потока реагентов кинетические эксперименты проводили с соблюдением условия

$$d_p \geq 6 \div 7 d_{кат},$$

где d_p – диаметр трубки реактора, $d_{кат}$ – диаметр зерна катализатора [4].

Для определения возможности протекания процесса окисления *n*-алканов водным раствором пероксида водорода во внутридиффузионной области были проведены эксперименты с фракциями зерен катализатора, имеющими разные размеры: 0.8–1.0, 1.0–1.5, 1.5–2, 2.0–2.5 мм.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние размера зерна катализатора ДП-1 на степень превращения *n*-додекана*

Размер зерна катализатора, мм	Степень превращения <i>n</i> -додекана, %
2.0–2.5	26.74
1.5–2.0	37.39
1.0–1.5	37.96
0.7–1.0	37.56

* Температура 60°C, начальное соотношение *n*-додекан/пероксид водорода 1.1 (мольн.), нагрузка на катализатор 3.17 л/(ч·кг_(кат)).

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что при использовании для кинетических экспериментов катализатора ДП-1 с размером зерна менее 2 мм, влияние внутренней диффузии на скорость протекания процесса окисления *n*-алканов C₁₀–C₁₃ может быть исключено. В дальнейших кинетических экспериментах использовался катализатор со средним размером зерна 1.5 мм.

При внешнедиффузионной области гетерогенного катализа определяющей является диффузия через пограничную пленку у внешней поверхности катализатора, толщина которой, а, следовательно, и диффузионное сопротивление зависит от линейной скорости исходной смеси [4–8]. Линейную скорость исходной смеси при прочих равных условиях можно варьировать, проводя серию опытов с разной массой катализатора и соответственным изменением объемного потока (подачи) реакционной смеси, чтобы сохранить постоянным отношение массы катализатора к объемной подаче исходной смеси (условное время контакта) [4]:

$$W = \frac{m_{кат}}{F_0}, \text{ (кг}_{(кат)\text{)}\cdot\text{ч)/л}},$$

где $m_{кат}$ – масса катализатора, кг; F_0 – объемный поток (подача) исходной смеси, л/ч.

Изменение или постоянство степени конверсии исходных веществ в таких опытах свидетельствуют о наличии или отсутствии внешнедиффузионного торможения [4, 9].

Экспериментальные данные по определению возможности протекания процесса окисления *n*-алканов C₁₀–C₁₃ водным раствором пероксида водорода во внешнедиффузионной области представлены на рис. 2.

Из данных, представленных на рис. 2 видно, что линии, характеризующие зависимость степени превращения *n*-додекана от условного времени контакта ($m_{кат}/F_0$) для трех различных масс катализатора накладываются друг на друга при $m_{кат}/F_0 < 0.37$ (кг_(кат)·ч)/л, что соответствует нагрузке на катализатор 2.7 л/(ч·кг_(кат)). Поэтому, проводя кинетические эксперименты

с нагрузкой на катализатор более 2.7 л/(ч·кг_(кат)), можно исключить влияние внешней диффузии на скорость протекания процесса окисления *n*-алканов водным раствором пероксида водорода.

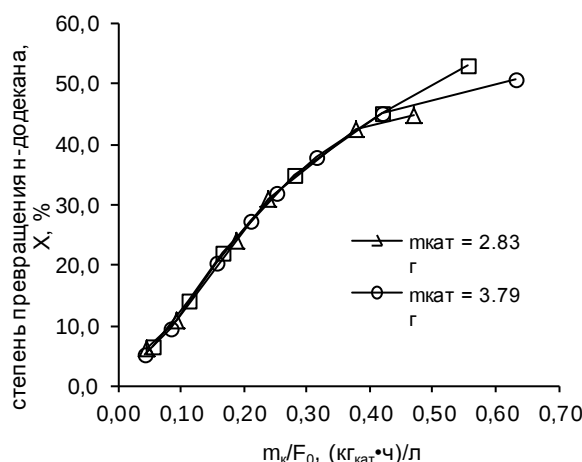


Рис. 2. Зависимость степени превращения *n*-додекана от условного времени контакта (температура 60°C, начальное отношение *n*-алкан/пероксид водорода 1.1 (мольн.)).

На основании вышеприведенных экспериментальных данных можно с достаточностью степенью точности предположить, что гетерогенно-каталитический процесс окисления *n*-алканов C₁₀–C₁₃ водным раствором пероксида водорода будет протекать в кинетической области при использовании катализатора ДП-1 со средним размером зерна 1.5 мм и при нагрузке на катализатор более 2.7 л/(ч·кг_(кат)).

Разработку кинетической модели процесса окисления *n*-алканов водным раствором пероксида водорода в среде метанола на формованном силикалите титана ДП-1 проводили с использованием метода «дифференциального реактора». Применительно к исследуемому нами процессу скорость реакции по ключевым веществам можно рассчитать следующим образом:

$$r_{H_2O_2} = F_0 \cdot C_{0,H_2O_2} \frac{X_{H_2O_2}}{m_{кат}},$$

$$r_{cn} = \frac{F_0 \cdot C_{cn}}{m_{кат}},$$

$$r_{кет} = \frac{F_0 \cdot C_{кет}}{m_{кат}},$$

где $r_{H_2O_2}$, r_{cn} , $r_{кет}$ — скорость превращения пероксида водорода, скорость образования спиртов и скорость образования кетонов, соответственно, моль/ч·г_(кат); F_0 — объемный поток (подача) исходной смеси, л/ч; C_{0,H_2O_2} — начальная концентрация пероксида водорода в исходной смеси, моль/л; C_{cn} , $C_{кет}$ — концентрация спиртов (суммарная) и концентрация кетонов (сум-

марная) на выходе из реакционной зоны, соответственно, моль/л; $m_{кат}$ — масса катализатора, г.

Кинетические эксперименты проводили при начальном мольном отношении *n*-алкан/пероксид водорода, равном 0.5–3.0, в температурном интервале 40–60°C. При изменении начальной концентрации одного из реагентов начальную концентрацию другого реагента оставляли постоянной. Степень превращения *n*-алкана во всех кинетических экспериментах не превышала 10–12%, что с достаточной степенью точности соответствует методу «дифференциального реактора» [9]. Экспериментальные данные по влиянию концентрации реагентов *n*-додекана, пероксида водорода и температуры реакции на скорость образования додеканолов приведены на рис. 3 и 4.

Концентрация *n*-додекана $C_{ув}$ и пероксида водорода $C_{H_2O_2}$ на рис. 3 и 4 обозначает среднюю концентрацию *n*-додекана и пероксида водорода соответственно между их концентрациями на входе и на выходе из реактора.

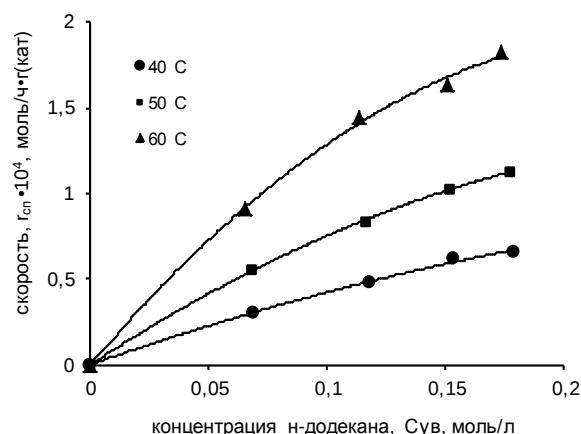


Рис. 3. Влияние концентрации *n*-додекана и температуры реакции на скорость образования додеканолов. Нагрузка на катализатор 12.7 л/(ч·кг_(кат)), $C_{0,H_2O_2} = 0.13$ моль/л.

Основная цель кинетических исследований — получение эмпирического уравнения скорости реакции, которое адекватно бы описывало влияние различных переменных параметров, прежде всего, концентраций исходных веществ и температуры на скорость протекания процесса. Для расчета реактора лучше всего выбирать простейшую форму уравнения скорости, которое хорошо согласуется с экспериментальными результатами в необходимом диапазоне рабочих условий [10].

Наиболее часто для описания кинетики различных процессов используют экспоненциальные функции, поскольку они удобны для последующих инженерных расчетов реакционной аппаратуры [9].

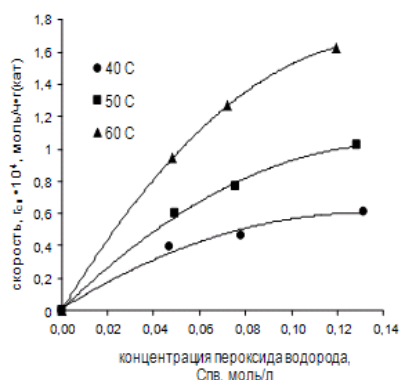


Рис. 4. Влияние концентрации пероксида водорода и температуры реакции на скорость образования додеканолов. Нагрузка на катализатор 12.7 л/(ч·кг_(кат)), $C_{H_2O_2,0} = 0.16$ моль/л.

Поэтому для описания кинетической модели процесса окисления *n*-алканов C_{10} – C_{13} водным раствором пероксида водорода в среде метанола на формованном силикалите титана ДП-1 были использованы следующие уравнения:

- процесс окисления *n*-алкана:

$$r_i = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R}} \tau C_{YB}^a \cdot C_{H_2O_2}^b, \text{ моль}/(\text{ч} \cdot \Gamma_{\text{кат}}), \quad (1), (2)$$

где C_{YB} – концентрация *n*-алкана, моль/л; $C_{H_2O_2}$ – концентрация пероксида водорода; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации, Дж/моль; $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная; T – температура реакции, К; i – спирт и кетон, соответственно, в уравнениях 1 и 2.

- процесс разложения пероксида водорода:

$$r_{H_2O_2} = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R}} \tau C_{H_2O_2}^b, \text{ моль}/(\text{ч} \cdot \Gamma_{\text{кат}}). \quad (3)$$

Параметры в кинетических уравнениях (1)–(3) были определены путем статистической обработки соответствующих экспериментальных данных методом наименьших квадратов с использованием программы DataFit 8.1 из условия минимума суммы квадратов отклонения расчетных и экспериментально найденных величин скоростей. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры кинетических уравнений

№	<i>n</i> -Алкан	Порядок реакции по <i>n</i> -алкану, <i>a</i>	Порядок реакции по пероксиду водорода, <i>b</i>	Энергия активации, $E_{эф}$, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, k_0
Параметры кинетического уравнения образования спиртов					
1	C_{10}	0.78 ± 0.03	0.54 ± 0.03	42.6 ± 2.7	$(9.6 \pm 0.3) \cdot 10^3$
2	C_{11}	0.79 ± 0.02	0.54 ± 0.03	42.4 ± 2.8	$(9.1 \pm 0.4) \cdot 10^3$
3	C_{12}	0.77 ± 0.02	0.48 ± 0.02	43.9 ± 2.3	$(13.9 \pm 0.5) \cdot 10^3$
4	C_{13}	0.75 ± 0.02	0.57 ± 0.03	44.8 ± 4.4	$(26.0 \pm 0.9) \cdot 10^3$
Параметры кинетического уравнения образования кетонов					
1	C_{10}	0.35 ± 0.03	0.94 ± 0.03	75.1 ± 2.1	$(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^8$
2	C_{11}	0.36 ± 0.03	0.93 ± 0.03	74.1 ± 2.8	$(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^8$
3	C_{12}	0.38 ± 0.02	0.94 ± 0.02	72.5 ± 2.5	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^8$
4	C_{13}	0.44 ± 0.03	0.92 ± 0.03	68.5 ± 4.2	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^7$
Параметры кинетического уравнения разложения пероксида водорода					
1	C_{10}	–	1.59 ± 0.04	57.9 ± 3.3	$(4.5 \pm 0.6) \cdot 10^6$
2	C_{11}	–	1.60 ± 0.04	58.1 ± 3.2	$(5.2 \pm 0.5) \cdot 10^6$
3	C_{12}	–	1.39 ± 0.03	54.8 ± 2.8	$(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^6$
4	C_{13}	–	1.37 ± 0.03	61.4 ± 4.9	$(10.3 \pm 0.8) \cdot 10^6$

Для проверки справедливости найденных констант при глубоких конверсиях исходных веществ и оценки влияния на них продуктов реакции в дифференциальном реакторе были проведены эксперименты с несколькими составами поступающей в реактор смеси, характеризующими как начальную, так и конечную смеси разрабатываемого промышленного процесса [11]. Для приготовления различных реакционных смесей, вводимых в дифференциальный реактор и моделирующих составы смесей промышленного процесса, был использован предварительно установленный проточный интегральный реактор. В проточном интегральном

реакторе получали смеси, соответствующие высоким конверсиям исходных веществ, далее эти смеси направлялись в дифференциальный реактор, где они превращались еще на 8–10 %.

Сопоставление значений скоростей реакций показало, что отклонение экспериментально найденных от расчетных значений скоростей находится в пределах 5–7%. Таким образом, найденные константы с достаточной степенью точности справедливы и при глубоких степенях превращения исходных веществ, а полученные кинетические уравнения адекватно описывают экспериментальные данные процесса окисления *n*-алканов C_{10} – C_{13} водным раствором пероксида

водорода в среде метанола на формованном силикалите титана ДП-1 в диапазоне температур 40–60°C. Сравнение расчетных значений скоростей с экспериментально найденными значениями представлено на рис. 5.

Выводы

Таким образом, изучено химическое взаимодействие в системах окисления углеводородов C_{10} – C_{13} , установлены основные кинетические характеристики реакций, протекающих при окислении *n*-алканов. Впервые получены данные, позволяющие смоделировать реакционное оборудование синтеза высших жирных спиртов с достаточной для инженерных расчетов точностью.

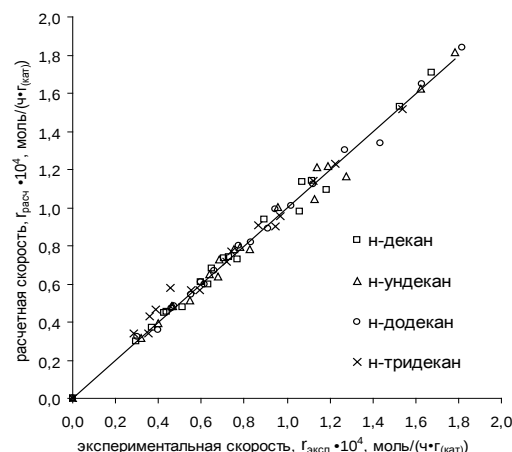


Рис. 5. Сравнение расчетных значений скоростей образования спиртов с экспериментально найденными значениями скоростей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Taramasso M [et al.]; Snamprogetti S.p.A. (Milan, IT). Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides : пат. 4410501 США. № 06/393379; заявл. 29.06.1982; опубл. 18.10.83.
2. Данов С.В., Лунин А.В., Федосов А.Е., Есипович А.Л. Способ приготовления формованного силикалита титана : пат. 2417837 Рос. Федерация. № 2009143293; заявл. 23.11.2009; опубл. 10.05.2011.
3. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М., Голубева И.А., Ковалева Н.И., Французова Н.А., Якимова М.С. Методы анализа формальдегида // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 6. С. 3–13.
4. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швеи В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / под ред. Н.Н. Лебедева : 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1984. 376 с.
5. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 608 с.
6. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. Кинетика и динамика гетерогенных каталитических нефтехимических процессов. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 192 с.
7. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа : пер. с англ. М.: Мир, 1984. 520 с.
8. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ : учебное пособие для вузов, 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1985. 592 с.
9. Hong L., Guanzhong L., Yanglong G., Yun G., Junsong W. Chemical kinetics of hydroxylation of phenol catalyzed by TS-1/diatomite in fixed-bed reactor // Chem. Eng. J. 2006. № 116. P. 179–186
10. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ : пер. с англ. М.: Мир, 1969. 452 с.
11. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций : справ. изд. М.: Химия, 1989. 384 с.

KINETICS OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF *n*-ALKANES BY HYDROGEN PEROXIDE ON THE HETEROGENEOUS CATALYST DP-1

A.V. Lunin, S.M. Danov, A.E. Fedosov[@], M.E. Fedosova

R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

Dzerzhinsk Polytechnic Institute (branch), Dzerzhinsk, 606000 Russia

[@] Corresponding author e-mail: fedosov_alex@rambler.ru

In this work the kinetics of liquid-phase oxidation of *n*-alkanes C_{10} – C_{13} on the titanium silicalite-shaped heterogeneous catalyst DP-1 with aqueous hydrogen peroxide in methanol at a temperature of 40–60°C was studied in a continuous reactor. It is shown that the rate of *n*-alkanes oxidation to alcohols and ketones increases with increasing reaction temperature and the initial concentration of the *n*-alkanes and hydrogen peroxide. For the kinetics of oxidation of *n*-alkanes C_{10} – C_{13} on the heterogeneous catalyst DP-1 with aqueous hydrogen peroxide in methanol the exponential equation was used. The parameters of the kinetic equations of the main and side reactions were determined. These data can be used when calculating the integrated plants producing the higher fatty alcohols C_{10} – C_{13} fraction.

Keywords: liquid phase oxidation, kinetic model, higher fatty alcohols, titanium silicalite.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В СОПОЛИМЕРАХ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

С.А. Кедик^{1,2}, заведующий кафедрой, Д.В. Еремин^{1,2}, аспирант,
Ю.В. Кочкина^{1,2}, ведущий инженер, Е.С. Жаворонок^{1,2}, старший научный
сотрудник, В.В. Суслов², заместитель директора по производству,
А.В. Панов^{1,2}, старший преподаватель

¹кафедра Биомедицинских и фармацевтических технологий,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

²ЗАО «Институт фармацевтических технологий», Москва, 121353 Россия
e-mail: zhavoronok_elena@mail.ru

Разработана методика количественного определения соотношения звеньев N-винилпирролидона и 2-метил-5-винилпиридина в их сополимерах методом УФ-спектrophотометрии и показана ее эффективность по сравнению с данными метода ¹³C ЯМР. Согласно результатам методики синтезированные сополимеры характеризуются воспроизводимыми характеристиками, в частности содержанием звеньев 2-метил-5-винилпиридина 30-40 мол. %.

Ключевые слова: сополимеры N-винилпирролидона и 2-метил-5-винилпиридина, УФ-спектrophотометрия, соотношение звеньев мономеров в сополимере.

Введение

Полимеры и сополимеры на основе N-винилпирролидона широко используются в медицинской и фармацевтической практике [1-4]. В качестве физиологически активных веществ лекарственного назначения интересны сополимеры N-винилпирролидона с винилпиридином и его производными. Ранее нами была проделана серия работ по синтезу и установлению характеристик [5, 6] сополимеров N-винилпирролидона с 2-метил-5-винилпиридином, перспективных в качестве активаторов фагоцитоза и противораковых средств.

Одной из важнейших характеристик сополимеров является соотношение звеньев мономеров в нем. Особенное значение этот показатель приобретает в случае сильно различающихся констант сополимеризации пары мономеров: так, для пары N-винилпирролидон – 2-метил-5-винилпиридин $r_1=0.039\pm0.006$, а $r_2=13.0\pm2.0$ (индекс 1 соответствует N-винилпирролидону) [5]. Традиционно, соотношение звеньев мономеров оценивается титриметрическими методами [6, 7] или методами ЯМР [6, 8]. Однако в литературе встречается информация о применении для этой цели и других спектроскопических методов, например УФ-спектrophотометрии [9]. Сочетание сравнительной простоты и нетрудоемкости метода с точностью результатов позволяет рассчитывать на применение спектrophотометрической методики в качестве экспресс-метода анализа состава сополимера.

Настоящая статья посвящена разработке спектrophотометрической методики определения соотношения звеньев N-винилпирролидона и 2-метил-5-винилпиридина в их сополимерах, с проверкой ее адекватности по сравнению с традиционным методом ¹³C ЯМР.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали два гомополимера: промышленно выпускаемый поли-N-винилпирролидон марки Повидон ($M_n=35\pm5$ кДа) и специально синтезированный поли-2-метил-5-винилпиридин ($M_n=60$ кДа), а также несколько сополимеров N-винилпирролидона и 2-метил-5-винилпиридина ($M_n=30\pm1$ кДа). Сополимеры синтезировали радикальной сополимеризацией с подпиткой смесью исходных мономеров, в присутствии инициатора – динитрила азо-бис-изомасляной кислоты [5]. Всего было синтезировано 9 сополимеров. Для синтеза использовали очищенные перегонкой в вакууме N-винилпирролидон ($T_{кип}=71-72^\circ\text{C}$ при 330 Па, $n_D^{20} = 1.5132$) и 2-метил-5-винилпиридин ($T_{кип}=75^\circ\text{C}$ при 2 кПа, $n_D^{20} = 1.5454$). Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты перекристаллизовывали из этанола. Для сравнительных исследований использовали дважды перегнанный 2-метил-5-этилпиридин ($T_{кип}=176^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4851$).

Запись УФ-спектров растворов гомо- и сополимеров, а также 2-метил-5-этилпиридина в хлороформе проводили при комнатной температуре ($23\pm2^\circ\text{C}$) на спектrophотометре СФ-104, в диапазоне длин волн 190-350 нм, относительно чистого хлороформа.

¹³C ЯМР-спектры сополимеров регистрировали на спектрометре Jeol JNM-ECX400 при 18°C с рабочей частотой на ядрах углерода 100 МГц. Для количественного анализа спектры регистрировали в режиме Inverse Gate, при котором происходит полное широкополосное подавление протонов и отсутствует ядерный эффект Оверхаузера.

Поскольку на интегральную интенсивность сигналов также влияют релаксационные эффекты, задержка между импульсами по правилу 5T1 составила 30 секунд. Количество сканирований – 1000. В качестве внутреннего стандарта для отнесения пиков использовали уксусную кислоту (20.80 м.д.).

Предварительно методом ^{13}C ЯМР было показано, что образцы поли-*N*-винилпирролидона и сополимеров *N*-винилпирролидона с 2-метил-5-винилпиридином не содержат заметного количества органических примесей, в том

числе мономеров. В то же время поли-2-метил-5-винилпиридин, используемый далее для калибровки, содержит 10 мол.% 2-метил-5-этилпиридина.

Результаты и их обсуждение

Типичные УФ-спектры растворов гомо- и сополимеров, а также 2-метил-5-этилпиридина в хлороформе приведены на рис.1. Из него видно, что заметное поглощение для всех исследуемых веществ наблюдается в области 235-295 нм, которую и выбрали для дальнейшего анализа.

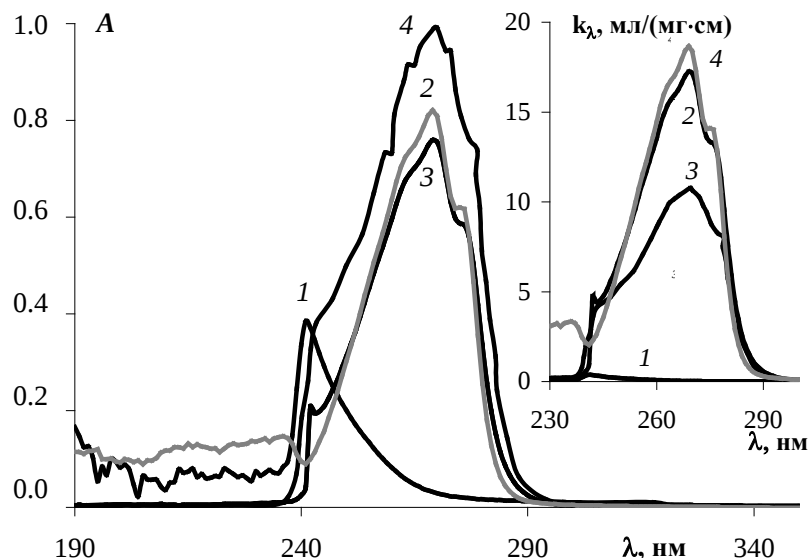


Рис. 1. Типичные УФ-спектры растворов поли-*N*-винилпирролидона (1), поли-2-метил-5-винилпиридина (2), сополимера № 9 (3) и 2-метил-5-этилпиридина (4) в хлороформе. Концентрация растворов, мг/мл: 1.04 (1); 0.044 (2 и 4); 0.091 (3). На врезке приведены зависимости удельного коэффициента поглощения от длины волны.

Анализ УФ-спектров проводили в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера [6]. В силу объективных причин использовали массовую концентрацию растворов c_p [мг/мл] и, следовательно, удельный коэффициент поглощения k_λ [$\frac{\text{мл}}{\text{мг} \cdot \text{см}}$] вместо мольного коэффициента ε_λ :

$$A_\lambda = k_\lambda \cdot c_p \cdot l, \quad (1)$$

где A_λ – оптическая плотность при данной длине волны; l – длина слоя образца (толщина спектрофотометрической кюветы), $l = 1$ см.

Из соотношения (1) рассчитаны удельные коэффициенты поглощения гомополимеров и 2-метил-5-этилпиридина в выделенной области длин волн. Типичное их распределение по длине волны приведено на врезке рис.1. Из нее видно, что удельные коэффициенты поглощения поли-*N*-винилпирролидона (кривая (1)) пренебрежимо малы, по сравнению с коэффициентами поглощения поли-2-метил-5-винилпиридина и 2-метил-5-этилпиридина, поэтому в дальнейших расчетах вкладом звеньев

N-винилпирролидона в суммарное поглощение пренебрегали.

Большое значение имеет выбор значений аналитических длин волн, при которых проводится расчет соотношения звеньев мономеров. Предварительные расчеты показали, что постоянные и разумные значения содержания мономеров в образцах разных сополимеров наблюдаются в диапазонах длин волн от 247–273 до 256–277 нм. Исходя из этого, далее соотношение звеньев мономеров в сополимерах рассчитывали в диапазоне 256–273 нм при постоянных длинах волн 256, 260, 265, 270 и 273 нм, а полученные значения статистически усредняли.

Для повышения точности расчета удельных коэффициентов поглощения и устранения возможного влияния примесей (в том числе влаги) УФ-спектры образцов сополимеров получали при различных концентрациях растворов в хлороформе. При выбранных аналитических длинах волн оптическая плотность линейно зависит от концентрации раствора (при постоянной толщине спектрофотометрической ячейки $l=1$ см) для всех образцов (рис. 2):

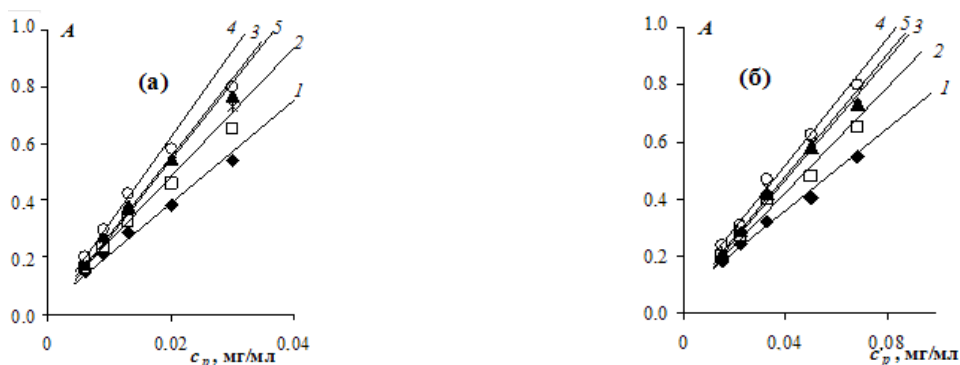


Рис. 2. Типичные зависимости оптической плотности раствора **(а)** поли-2-метил-5-винилпиридина и **(б)** сополимера № 9 от массовой концентрации раствора в хлороформе при длине волны: (1) 256; (2) 260; (3) 265; (4) 270; (5) 273 нм и постоянной толщине спектрофотометрической ячейки $l = 1$ см.

По тангенсу угла наклона таких зависимостей были рассчитаны удельные коэффициенты поглощения, значения которых приведены в табл.1. Значения k_λ для поли-2-метил-5-винилпиридина без 2-метил-5-этилпиридина ($k_{\text{ПМВП}}$) в этой таблице были рассчитаны на основании аддитивности по Фирордту [10], зная,

что содержание мономера в гомополимере составляет 10%:

$$k_{\text{ПМВП}} = \frac{k_{\text{ПМВП+МЭП}} - 0.1 \cdot k_{\text{МЭП}}}{0.9}, \quad (2)$$

где $k_{\text{ПМВП+МЭП}}$ и $k_{\text{МЭП}}$ – удельные коэффициенты поглощения образца поли-2-метил-5-винилпиридина и 2-метил-5-этилпиридина, соответственно.

Таблица 1. Удельные коэффициенты поглощения образцов при выбранных аналитических длинах волн

Образец	k_λ при λ [нм]				
	256	260	265	270	273
Поли-2-метил-5-винилпиридин, содержащий 10% 2-метил-5-этилпиридина	18.18	22.61	27.51	30.58	27.39
2-Метил-5-этилпиридин	16.81	19.32	23.51	25.43	21.36
Поли-2-метил-5-винилпиридин без 2-метил-5-этилпиридина	18.33	22.98	27.95	31.15	28.06
1	7.37	8.69	10.62	11.44	10.55
2	7.25	8.38	9.67	10.81	10.63
3	6.88	8.52	10.30	11.81	10.68
4	7.78	9.10	11.87	12.86	11.87
5	8.32	8.71	10.85	12.31	11.64
6	7.65	8.70	11.13	11.57	11.29
7	7.96	8.59	10.26	11.59	10.66
8	7.58	8.79	10.80	11.45	10.35
9	7.18	9.24	10.54	11.14	10.67

Из массовой* аддитивности, аналогичной выражению (2), можно записать общее аддитивное выражение для расчета доли звеньев 2-метил-5-винилпиридина в сополимере:

$$[2\text{М5ВП}] = \frac{k_C - k_{\text{ПВП}}}{k_{\text{ПМВП}} - k_{\text{ПВП}}}, \quad (3)$$

где k_C и $k_{\text{ПВП}}$ – удельные коэффициенты поглощения образца сополимера и поли-*N*-винилпирролидона, соответственно. Как было

отмечено выше, удельный коэффициент поглощения звеньев *N*-винилпирролидона пренебрежимо мал, по сравнению с коэффициентом поглощения звеньев 2-метил-5-винилпиридина, поэтому выражение (3) сводится к короткой формуле:

$$[2\text{М5ВП}] = \frac{k_C}{k_{\text{ПМВП}}}. \quad (4)$$

Значения содержания звеньев 2-метил-5-винилпиридина, полученные в результате расчета по формуле (4), усредненные по пяти аналитическим длинам волн и переведенные из массовых долей в

* массовая – поскольку используется не мольный, а удельный коэффициент поглощения.

Таблица 2. Содержание звеньев 2-метил-5-винилпиридина в сополимере с N-винилпирролидоном, определенные методами УФ-спектрофотометрии и ^{13}C - ЯМР

Образец	Содержание звеньев 2М5ВП [мол. %] в сополимере, определенное методом	
	УФ-спектрофотометрии	^{13}C - ЯМР
1	36	—
2	35	—
3	36	38
4	40	41
5	39	—
6	38	41
7	37	40
8	37	—
9	37	37

мольные проценты с учетом молекулярной массы. Из этой таблицы следует, что результаты разработанной нами УФ-спектрофотометрической

методики и ^{13}C - ЯМР- коррелируют друг с другом: различие в содержании 2-метил-5-винилпиридина не превышает 8%. Согласно табл. 2, соотношение звеньев мономеров в девяти синтезированных образцах поддерживается на примерно постоянном уровне и может направленно регулироваться изменением методики синтеза. В результате получают сополимеры с воспроизводимыми характеристиками и свойствами, что актуально при их практическом использовании.

Выводы

Разработана УФ-спектрофотометрическая методика количественного определения соотношения звеньев N-винилпирролидона и 2-метил-5-винилпиридина в их сополимере. Согласно результатам этой методики синтезированные сополимеры характеризуются воспроизводимыми характеристиками, в частности, содержанием звеньев 2-метил-5-винилпиридина 30-40 мол. %.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970. 150 с.
2. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1998. 252 с.
3. Полимеры медицинского назначения / под ред. Сэноо Манабу. М.: Медицина, 1981. 248 с.
4. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986. 296 с.
5. Федоров Е.К., Лобанов О.Е., Мосалова Л.Ф., Свергун В.И., Кедик С.А., Кирш Ю.Э. Радикальная сополимеризация N-винилпирролидона с винилпиридинами при их постоянном соотношении в реакционной массе // Высокомолек. соед. Сер. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1446–1451.
6. Кедик С.А., Панов А.В., Сакаева И.В., Кочкина (Черта) Ю.В., Еремин Д.В., Суслов В.В. Синтез и молекулярно-массовые характеристики сополимеров N-винилпирролидона и 2-метил-5-винилпиридина // Хим.-фарм. журн. 2012. Т. 46. № 8. С. 110–113.
7. Tamikado T. The copolymerization of 2-methyl-5-vinylpyridine // Macromol. Chem. & Phys. 1960. V. 38. № 1. P. 85–95.
8. Vidts K.R.M., Du Prez F.E. Design of water-soluble block copolymers containing poly(4-vinylpyridine) by atom transfer radical polymerization // Eur. Polymer J. 2006. V. 42. P. 43–50.
9. Ramelow U., Baysal B.M. Copolymer analysis by UV spectroscopy // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. P. 5865–5882.
10. Основы аналитической химии / под ред. акад. Ю.А. Золотова. Кн. 2. Методы химического анализа. М.: Высшая школа, 2004. 503 с.

THE QUANTITATIVE DEFINITION OF N-VINYLPYRROLIDONE AND 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE UNITS RATIO IN THE COPOLYMERS BY UV-SPECTROPHOTOMETRY

S.A. Kedik^{1,2}, D.V. Eremin^{1,2}, Yu.V. Kochkina^{1,2}, E.S. Zhavoronok^{1,2@}, V.V. Suslov², A.V. Panov^{1,2}

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

² Institute of Pharmaceutical Technologies, Moscow 121353 Russia

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

The quantitative definition method of N-vinylpyrrolidone and 2-methyl-5-vinylpyridine ratio units in the copolymers using UV-spectrophotometry was developed. Copolymers were prepared by radical copolymerization using azo-bis-isobutyric dinitrile as the initiator. On the base of experimental results and simple mathematical transformations the simplified formula of calculation of the maintenance of 2-methyl-5-vinylpyridine units in the copolymer, including extinction coefficients of poly-2-methyl-5-vinylpyridine and a copolymer sample is concluded. The validity of the method as compared to ^{13}C NMR was shown. According to results obtained by that method the synthesized copolymers are characterized by reproduceable characteristics, in particular the content of 2-methyl-5-vinylpyridine units was found 30-40 mol. %.

Keywords: N-vinylpyrrolidone and 2-methyl-5-vinylpyridine copolymers, UV-spectrophotometry, ratio of N-vinylpyrrolidone and 2-methyl-5-vinylpyridine units in the copolymer.

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЕЙ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ НА КИНЕТИКУ ОБЪЕМНОЙ УСАДКИ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ

К.С. Пахомов, аспирант, Н.В. Алексимов, аспирант
А.Н. Трофимов¹, генеральный директор, И.Д. Симонов-Емельянов,
заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

¹ОАО «НПО Стеклопластик», Московская область, 141551 Россия

e-mail: heknegative@mail.ru

Рассматривается влияние разбавителей различной природы на кинетику и значение конечной объемной усадки эпоксидных олигомеров марки ЭД-20 и хлорсодержащей марки ЭХД при отверждении. Получены кинетические зависимости объемной усадки эпоксидных олигомеров для активных и неактивных разбавителей при различных концентрациях. Установлено, что при использовании активных разбавителей до 20% мас. снижается вязкость эпоксидного связующего как на основе ЭО марки ЭД-20, так и на ЭО марки ЭХД, а кинетика усадки и конечная усадка практически не изменяются.

Ключевые слова: поливинилхлорид, жесткие композиции, порофор, азодикарбонамид, вспенивание, термостабильность.

Введение

Диановые эпоксидные олигомеры (ЭО) являются наиболее распространенными среди эпоксидных смол, их производство составляет более 70% от общего выпуска. Для улучшения пропитки волокнистого наполнителя при создании полимерного композиционного материала (ПКМ) необходимо снижать вязкость связующего и с этой целью используют низковязкие разбавители. Однако при их введении могут изменяться кинетика отверждения ЭО, параметры гелеобразования, время жизни полимерного связующего и конечная усадка, что может приводить к изменению их структуры и комплекса технологических и эксплуатационных свойств [1].

В данной статье приведены результаты исследования влияния разбавителей разной природы – инактивного толуола и активных разбавителей ДЭГ-1 и СО-3, а также низковязкого ЭО марки DER-330 на кинетику усадки и значения конечной усадки эпоксидных олигомеров марки ЭД-20 и ЭХД, отвержденных жидкими низковязкими отвердителями аминного и ангидридного типа соответственно.

В качестве объектов исследования использовали ЭО марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), DER-330 (Dow Chemical), ЭХД (ТУ 2225-607-11131395-2003) и модификаторы – активный разбавитель марки ДЭГ-1 (ТУ 2225-027-00203306-97), модификатор СО-3, содержащий гидроксильные группы (ОН – группы) и неактивный разбавитель толуол ЧДА. Компоненты, регулирующие вязкость, вводили в количестве 5, 10 и 20% об. Для отверждения ЭО использовали жидкий отвердитель – триэтилентетрамин (ТЭТА) и изометилтетра-

гидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА) (фирма Dow Chemical). Количество вводимого отвердителя аминного типа рассчитывали, исходя из эпоксидных эквивалентов, для ангидридного количество отвердителя составляло 0.85 моль на эпоксидный эквивалент, в этом случае достигается максимальная степень конверсии эпоксидных групп [2].

Экспериментальная часть

Кинетику объемной усадки в ходе отверждения ЭО исследовали методом дилатометрии [3] с использованием разборного стеклянного дилатометра с градуированным капилляром с ценой деления – 0.01 мл. В качестве измерительной жидкости применяли высококипящее низковязкое минеральное масло марки И-8А, которое практически не взаимодействует с ЭО и отвердителем. Для снижения адгезии ЭО к стенкам дилатометра их обрабатывали парафиновой смазкой «Gruber Care».

Кинетику усадки ЭО марки ЭД-20 определяли при следующем ступенчатом режиме отверждения: 1-ая стадия – при 25°C в течение 24 ч. (усадка – Y_{25}); 2-ая стадия – при 50°C в течение 6 ч. (Y_{50}) и 3-я стадия – при 80°C в течение 4 ч. (конечная усадка – Y_k). Для ЭО марки ЭХД был использован режим: 80°C – 24 ч., 100°C – 6 часов и 120°C – 4 ч., что позволяет получить образцы на основе ЭО с ангидридными отвердителями со степенью конверсии более 95%. Все стадии процесса отверждения проводили в изотермическом режиме.

Значения усадки ЭО фиксировали при времени начала гелеобразования и гелеобразования (при $t_{нг}$ – $Y_{нг}$ и t_g – Y_g), полученных реокинетическим методом на вискозиметре Brookfield DV-II+PRO [4] при постоянных

скоростях сдвига и температуре 25°C. Реологические характеристики ЭО с разбавителями определяли по той же методике.

Результаты и их обсуждение

Для определения эффективности снижения

вязкости ЭО проводили реологические исследования для систем ЭО + разбавитель в концентрации 5, 10, 15, 20 мас. %, так же были измерены вязкости исходных компонентов. Значения вязкости ЭД-20 с разными разбавителями представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения вязкости ЭД-20 с различными разбавителями

Разбавитель	Вязкость системы ЭД-20 + растворитель (Па·с) при его содержании, % мас.					
	0	5	10	15	20	100
Толуол	16	9.60	5.76	3.46	2.07	0.00058
ДЭГ-1	16	12.19	9.29	7.08	5.40	0.07
СО-3	16	12.10	9.15	6.92	5.24	0.06

Как видно из табл. 1, низкомолекулярный толуол лучше всех снижает вязкость системы (в 8 раз). Введение до 20 % мас. более вязких активных разбавителей ДЭГ-1 и СО-3 приводят к снижению вязкости системы ~ в 3 раза.

На рис. 1 представлена кинетика усадки при отверждении ЭД-20 в присутствии инактивного растворителя толуола.

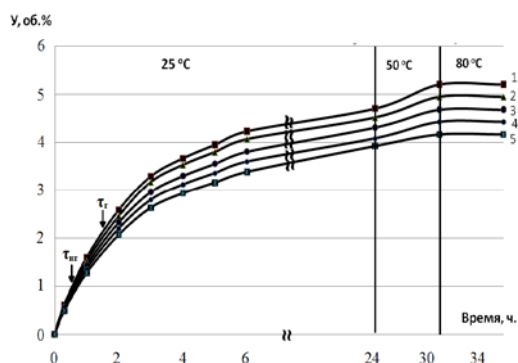


Рис. 1. Кинетика усадки ЭД-20 (1) при разном содержании толуола, % об.: 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15 и 5 – 20.

Конечная усадка ЭД-20 в присутствии толуола снижается (на 0.8 % об.), а кинетика незначительно замедляется. Плотность конечного отвержденного материала снижается на 5% относительно отвержденного ЭО марки ЭД-20 (1.24 г/см³). Значения усадки при $t_{нг}$ и t_r практически не изменяются.

Основным недостатком использования ин-активных разбавителей является их удаление при отверждении материала с образованием пор и различных дефектов, снижающих прочность материала [4], а также нарушающих экологическую безопасность окружающей среды.

Наиболее целесообразно для снижения вязкости использовать активные разбавители, содержащие в своей химической структуре функциональные группы, которые способны реагировать с ЭО с образованием новых химических связей. Такие разбавители встраиваются в молекулярную структуру отверждающегося ЭО и не мигрируют из материала [5].

На рис. 2 а и б представлены кинетические кривые усадки ЭД-20 с разным содержанием активных разбавителей ДЭГ-1 и СО-3.

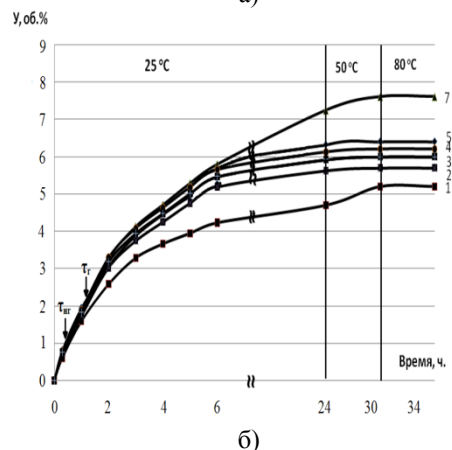
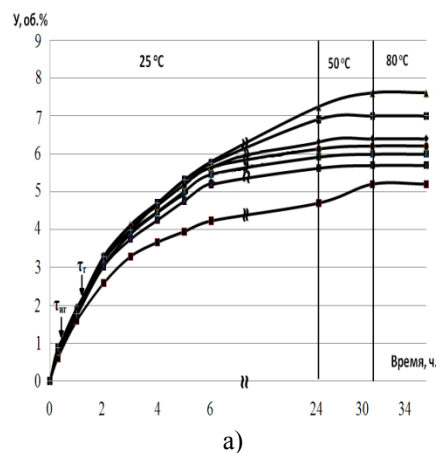


Рис. 2. Кинетика усадки ЭД-20 (1) с разным содержанием ДЭГ-1 (а) и СО-3 (б), % об.: 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 50 и 7 – ДЭГ-1 (а) и СО-3 (б).

В отличие от инертного разбавителя конечная усадка для всех систем ЭД-20+ДЭГ-1 и ЭД-20+СО-3 возрастает на ~ 31-34% соответственно, по сравнению с конечной усадкой для исходной ЭД-20. Следует отметить, что данные системы термодинамически совместимы и при смешении не расслаиваются в течение длительного времени, а также не происходит разделения фаз как до, так и после отверждения.

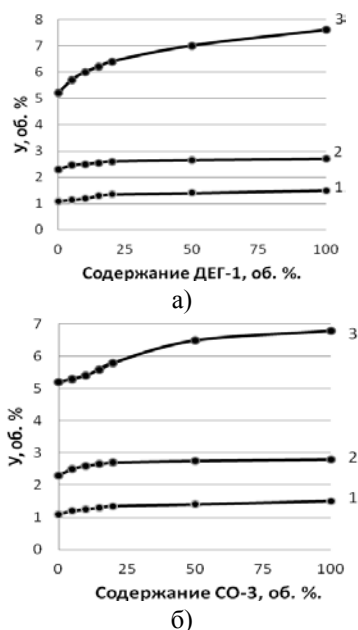


Рис. 3. Зависимость $Y_{нг}$ (1), $Y_{г}$ (2) и $Y_{к}$ (3) ЭД-20 от содержания ДЕГ-1 (а) и СО-3 (б).

Таблица 2. Значения усадки при отверждении ЭД-20 с различными разбавителями, % об.

Содержание разбавителя, % мас.	Толуол			ДЕГ-1			СО-3		
	$Y_{нг}$	$Y_{г}$	$Y_{к}$	$Y_{нг}$	$Y_{г}$	$Y_{к}$	$Y_{нг}$	$Y_{г}$	$Y_{к}$
0	1.1	2.3	5.2	1.1	2.3	5.2	1.1	2.3	5.2
5	0.9	2.1	5.0	1.15	2.45	5.7	1.2	2.5	5.3
10	0.85	1.9	4.9	1.2	2.5	6.0	1.25	2.6	5.4
15	0.8	1.8	4.6	1.3	2.55	6.2	1.3	2.65	5.6
20	0.72	1.7	4.4	1.35	2.6	6.4	1.35	2.7	5.8
50	-	-	-	1.4	2.65	7.0	1.4	2.75	6.5
100	-	-	-	1.5	2.7	7.6	1.5	2.8	6.8

На рис. 4 приведены кинетические кривые объемной усадки хлорсодержащей и функционально активной ЭХД с различным содержанием низковязкого ЭО марки DER-330 и отвердителем ангидридного типа (изо - МТГФА). Зависимости носят нелинейный характер, а основная усадка проходит за первые 6 часов отверждения – на 90 %.

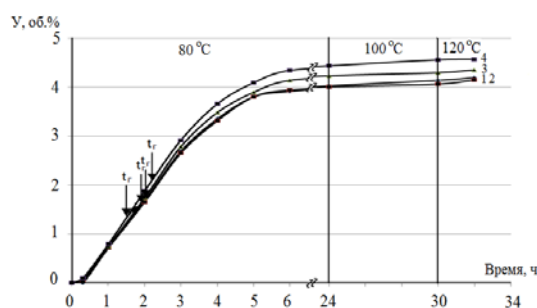


Рис. 4. Кинетические кривые объемной усадки для ЭХД + изо-МТГФА с разным содержанием DER-330.
1 – ЭХД, 2 – ЭХД+10 мас. % DER-330, 3 – ЭХД+ 20 мас. % DER-330, 4 – ЭХД+ 30 мас. % DER-330.

Зависимость усадки ЭД-20 при разных временах отверждения $Y_{нг}$ и $Y_{г}$ (рис. 3) при небольших содержаниях (до 20 мас. %) активных растворителей ДЕГ-1 и СО-3 оказывают незначительное влияние на процесс отверждения и значение конечной усадки.

Увеличение конечной усадки при введении 20 мас. % ДЕГ-1 составляет ~ 34% от $Y_{к}$ для ЭД-20, а, следовательно, наблюдается формирование более плотной структуры материала.

Разбавитель СО-3 является продуктом модификации ДЕГ-1 и кинетика усадки при отверждения ЭО+СО-3 практически не отличается от отверждения ЭО в присутствии ДЕГ-1. Увеличение конечной усадки при введении 20 мас. % СО-3 составляет ~31% от $Y_{к}$ для ЭД-20. Следует отметить, что образец отвержденного СО-3 более эластичен, чем образец ДЕГ-1.

В табл. 2 приведены обобщенные данные о влиянии исследованных разбавителей на процессы усадки ЭО при отверждении.

На рис. 5 приведены кинетические кривые объемной усадки ЭХД + изо - МТГФА с различным содержанием активного разбавителя марки ДЕГ-1.

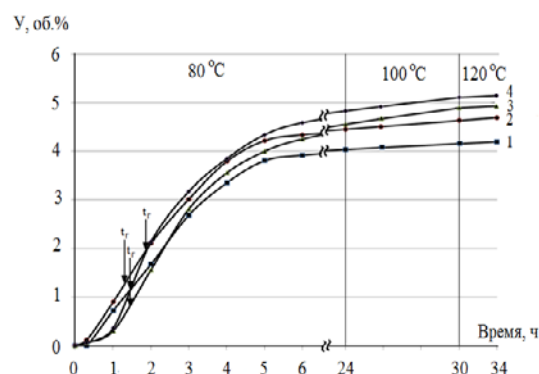


Рис. 5. Кинетические кривые объемной усадки для ЭХД + изо-МТГФА при разном содержании активного разбавителя ДЕГ-1.
1 – ЭХД, 2 – ЭХД+10 мас. % ДЕГ-1, 3 – ЭХД+ 20 мас. % ДЕГ-1, 4 – ЭХД+ 30 мас. % ДЕГ-1.

Кинетика усадки ЭХД на первых стадиях отверждения (до точки гелеобразования) хорошо коррелирует с данными по кинетике

расхода функциональных групп при прохождении химических реакций [5].

На начальном участке кинетической кривой (до t_f) усадка систем на основе ЭО может быть описана экспоненциальной зависимостью:

$$V_i = V_k \cdot (1 - e^{-k_y t}), \quad (1)$$

где t – время отверждения, V_k – текущее значение объемной усадки, V_{∞} – конечная объемная усадка ЭО.

Отверждение ЭХД изо-МТГФА при 80°C в течение 24 ч практически приводит к завершению усадочных процессов. Для ЭО доля усадки при 80°C (Y_{80}) в общей конечной усадке достигает 86–96%. Значения усадки композиций ЭХД + DER-330 и ЭХД + ДЭГ-1 приведены в табл. 3. Усадка Y_{80} возрастает при увеличении содержания ДЭГ-1 и DER-330 в связующем на основе ЭХД.

Таблица 3. Время гелеобразования и значение усадки при отверждении системы ЭХД + DER-330

Состав композиции, % мас.		Время, мин		Усадка, % об.					
ЭХД	DER-330/ДЭГ-1	$t_{нг}$	t_f	$Y_{нг}$	Y_f	Y_{80} за 6ч	Y_{80} за 24ч	Y_{100}	Y_{120}
100	0	83/83	98/98	1.2/1.2	1.25/1.25	3.9/3.9	4.0/4.0	4.1/4.1	4.2/4.2
90	10	88/62	111/82	1.21/0.9	1.7/1.3	3.9/4.3	4.0/4.5	4.0/4.6	4.2/4.7
80	20	95/59	120/92	1.25/0.4	1.75/0.8	4.1/4.25	4.2/4.6	4.3/4.8	4.35/4.9
70	30	109/64	130/114	2/0.5	2.25/2.0	4.3/4.6	4.4/4.8	4.56/5.0	4.57/5.1

Примечание: числитель – для системы ЭО+DER-330, знаменатель – для системы ЭО+ДЭГ-1.

При дальнейшем прогреве композиций при 100°C в течение 6 ч. (Y_{100}) наблюдается небольшой вклад в конечную усадку (не более 10%), при последующей термообработке при 120°C усадка изменяется на ~5% от Y_k .

На рис. 6 показана зависимость температуры стеклования ЭХД с отвердителем ангидридного типа изо - МТГФА от температуры прогрева образца в течение 4 часов.

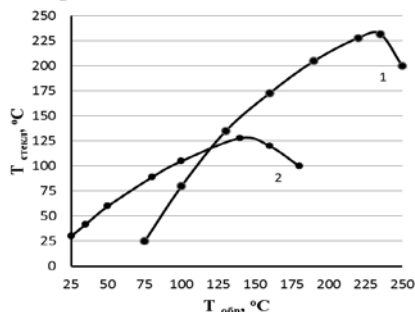


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования от температуры термообработки ЭХД, отвержденной изо-МТГФА (1), и ЭО марки ЭД-20, отвержденной ТЭТА (2).

Термообработка образцов при 120°C в течение 4 ч. практически не оказывает влияния на конечную усадку, однако ее проведение целесообразно, так как дает повышение температуры стеклования (рис. 6). Значения температуры стеклования ($T_{ст}$) для диановых ЭО значительно зависят от температуры термообработки, так максимальная температура ($T_{ст, макс}$) для системы ЭХД+изо-МТГФА достигает 235°C при температуре термообработки 230°C, а для ЭД+ТЭТА – 127°C при температуре термообработки 125°C в течение 4 ч. Это связано с прохождением физико-химических процессов по совершенствованию

пространственной структуры полимера [6]. Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к снижению значения $T_{ст}$, что связано с процессами термоокислительной деструкции. Следует так же отметить, что после достижения $T_{ст, макс}$ объемная усадка полимеров остается равной 5.2 ± 0.1 об. % для ЭД-20 и 4.2 ± 0.1 об. % для хлорсодержащего ЭО марки ЭХД.

Выводы

Установлено, что при введении до 20 мас. % низковязких компонентов в систему на основе ЭО марки ЭХД конечная усадка возрастает незначительно (до 14 % от Y_k). Для композиций ЭХД + изо-МТГФА она составляет 4.2 %, а для ЭХД + изо-МТГФА + ДЭГ-1 – 4.9 об. % и смеси ЭО - ЭХД + DER-330 + изо-МТГФА – 4.35 % об.

Введение активных низковязких разбавителей в ЭО марки ЭХД и ЭД-20 до 20 мас. % практически не изменяет кинетику усадки и значение конечной усадки и позволяет в 2-4 раза снизить вязкость связующих, а также приводит к снижению $T_{ст}$ на 5–10% от максимальной.

Термообработка изделий может существенно повысить температуру стеклования отвержденных диановых полимеров. Наибольший эффект на $T_{ст}$ от прогрева проявляется при применении ангидридных отвердителей. Для систем ЭХД+изо-МТГФА температура $T_{ст, макс}$ в 1.85 раза выше, чем для систем ЭД-20 + ТЭТА.

Принимая во внимание полученные данные, можно направленно регулировать технологические характеристики полимерных связующих и условия переработки систем на основе ЭХД и ЭД-20.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1966. 768 с.
2. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008. 269 с.
3. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. Влияние молекулярных характеристик и начальной структурной неоднородности эпоксидных олигомеров на кинетику усадки при отверждении // Пластические массы. 2010. № 12. С. 13–17.
4. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
5. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962. 963 с.

INFLUENCE OF VARIOUS NATURE DILUENTS ON VOLUME SHRINKAGE KINETICS OF THE EPOXY OLIGOMER AT CURING

K.S. Pakhomov, N.V. Apeksimov[@], A.N. Trophimov¹,
I.D. Simonov-Emelyanov

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

¹NPO Stekloplastic, Moscow Region, 141551 Russia

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

Diane epoxy oligomers (EO) are the most widespread among epoxies, their production makes more than 70% from the general release. To improve the impregnation of fibrous filler to create a polymer composite material (PCM) to reduce the viscosity of the binder and to that end the low viscosity diluents. This article presents the results of investigation of the influence of the various nature diluents on kinetics and value of the ED-20 brand and the EHD chlorine-containing brand epoxy oligomers final volume shrinkage is surveyed at solidification with the different types of low-viscosity liquid curing agents. Kinetic dependences of volume shrinkage of epoxy oligomer for different types of diluents are received at various concentration and dependence of shrinkage to answering point of jellification and shrinkage to answering point of the beginning of jellification from concentration of diluents. It is established that using active diluents to 20% mass decreases viscosity of the epoxy oligomers, but the kinetics of shrinkage and final shrinkage practically don't change. Introduction of active low-viscid diluents in EHD brand EO to 20 wt.% practically doesn't change kinetics of shrinkage and value of final shrinkage and allows to reduce by 2-4 times viscosity binding that leads to the referred adjustment of technical characteristics polymeric binding and conditions of processing of systems on the basis of EHD. Final heat treatment of samples at an increased temperature practically has no impact on shrinkage, however its carrying out is expedient as it leads the glass transition temperature increase.

Keywords: epoxy oligomers, diluents, volume contraction, kinetics.

ПОДХОД К ЗАПОЛНЕНИЮ ПРОПУСКОВ В ОБУЧАЮЩИХ ВЫБОРКАХ ДЛЯ КОМПЬЮТЕРНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.А. Дударев, доцент

кафедра Информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: vic_dudarev@mail.ru

В статье предлагается методика заполнения пропусков в значениях свойств химических элементов в обучающих выборках для компьютерного конструирования неорганических соединений, основанная на построении линейной регрессии с учетом Периодического закона.

Ключевые слова: компьютерное конструирование неорганических соединений, линейная регрессия, интерполяция свойств химических элементов.

Введение

Формальная постановка задачи компьютерного конструирования неорганических соединений может быть дана следующим образом. Пусть каждое неорганическое соединение описано вектором $x = (x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_M^{(1)}, x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_M^{(2)}, \dots, x_1^{(L)}, x_2^{(L)}, \dots, x_M^{(L)})$ где L – количество химических элементов в соединении, а M – количество параметров химических элементов, выбранных для описания. Каждое соединение также характеризуется принадлежностью к определенному классу: $a(x) \in \{1, 2, \dots, K\}$, где K – количество классов. Таким образом, обучающая выборка состоит из N объектов: $S = \{x_i, i = 1, \dots, N\}$. Обозначим подмножество объектов обучающей выборки из класса $a_j, j = 1, \dots, K$ как $S_{aj} = \{x : a(x) = a_j\}$. Цель обучения – построить классифицирующие правила, которые позволяют не только отличить объекты разных классов, но и обладают прогностической способностью образовывать новые комбинации химических элементов, которые не использовались для обучения, и относить их к одному из K классов. Таким образом, осуществляется переход к классической задаче распознавания образов по прецедентам. Особенностью предметной области является только формирование признаков описания, имеющего составную структуру: набор свойств элементов (компонентов неорганического вещества) повторяется L раз.

Одной из основных сложностей при использовании программных комплексов распознавания образов для компьютерного конструирования неорганических соединений является наличие пропусков в значениях свойств химических элементов, на основе которых формируются выборки для обучения. В зависимости от алгоритмов распознавания пропуски (отсутствия значений) могут не только исказить правильность обучения и, следовательно, распознавания, но и вызвать отказ в обучении, вынуждающий исследователя полностью отказаться от использования признака, содержащего пропуски в значениях.

Существует два варианта действий: исследовать

матрицу, не заполняя пропуски, или заполнить тем или иным образом пропуски и анализировать полученную заполненную матрицу. Первый вариант более строг, однако практически всегда заставляет отказаться либо от рассмотрения значительной части фактических данных, либо от применения ряда мощных методов, «воспринимающих» только полные матрицы. Второй вариант «работает», то есть не оказывает заметного искажающего влияния на результаты анализа, когда число пропусков в данных мало (до 20 %). Рассмотрим основные приемы обработки данных, содержащих пропуски.

Методы обработки пропусков в обучающих выборках

Метод исключения неполных векторов

Метод исключения неполных (некомплектных) векторов (casewise deletion) [1] состоит в том, что все векторы (строки или столбцы матрицы), содержащие пропуски, исключают из рассмотрения и в дальнейшем анализируют новую, редуцированную матрицу данных. Когда выборка содержит достаточное число комплектных объектов, такой подход следует признать наиболее целесообразным.

Однако на практике распространена ситуация, когда наличие даже небольшого числа случайно (или, как минимум, без явной закономерности) распределенных пропусков – при формально большой размерности данных – приводит к резкому уменьшению числа комплектных наблюдений. Так, например, если предположить, что пропуски распределены независимо по закону Бернулли, то в случае наличия 5% пропусков для матрицы с числом столбцов $m = 10$ ожидаемая доля комплектных наблюдений составит $0.95^{10} \sim 0.6$ (60%), то есть редуцированная матрица будет содержать $0.6/0.95 = 0.63$ (63%) данных, присутствующих в исходной матрице.

Метод заполнения средними значениями

Метод заполнения пропусков безусловными средними значениями (mean substitution) является одним из самых простых и известных ме-

тодов заполнения пропусков. При этом пропуск заменяется средним по столбцу матрицы. При применении этого метода происходит смещение (уменьшение) дисперсии переменных, что приводит и к смещенным оценкам элементов ковариационной и корреляционной матриц. Коэффициенты ковариации оказываются занижены, а корреляции – завышены [2]. Насколько приемлемо полученное смещение для дальнейшего анализа, решается в каждом конкретном случае; в целом, метод пригоден при малом числе пропусков в данных.

Метод заполнения условными средними значениями

Метод заполнения пропусков условными средними значениями (метод Бака, *imputation by regression*) [2]. Для двух переменных матрицы, заметно коррелирующих между собой – m_1 и m_2 , можно построить регрессионное уравнение зависимости одной переменной от другой: $m_2 = am_1 + b$ по наблюдениям, известным для обоих переменных, и оценить недостающие значения m_2 с помощью полученного регрессионного уравнения по имеющимся значениям m_1 . Данные, заполненные по методу Бака, обеспечивают разумные оценки средних, в частности, если приемлемо предположение о нормальности наблюдений. Ковариационная матрица по заполненным методом Бака данным занижает величину дисперсий и ковариаций (а корреляционная матрица завышает величину корреляций), хотя и не так сильно, как при подстановке безусловных средних.

Метод заполнения выборочными значениями

Метод заполнения пропусков выборочными значениями (*hot deck imputation*) [2]. Существуют методы заполнения пропусков, основанные на использовании расстояния до обоих объектов (в некоторой метрике между парами объектов), которое определяется по значениям признаков. Считается, что если два объекта близки в пространстве измеренных признаков, то из этого следует и их близость по неизмеренным признакам. Метрика и пороговое значение расстояния, определяющее близость объектов, вводятся в зависимости от условий конкретной задачи – шкал, в которых признаки измерены, количества пропусков и т.д.

Например, пусть требуется оценить значение пропущенного признака m_j , то есть оценить элемент m_{ij} матрицы. Для этого формируется подматрица с измеренными значениями признака, из которой далее выделяется группа наиболее близких объектов в пространстве измеренных у этого объекта признаков. Затем неизвестное значение m_{ij} заменяется средним по выделенной однородной группе объектов значе-

нием признака m_{ij} или случайным значением из этой группы.

Метод максимального правдоподобия

Оценка пропусков методом максимального правдоподобия (*Expectation-Maximization, EM algorithm*) [1]. ЕМ-алгоритм – общий итеративный алгоритм для задач оценивания методом максимального правдоподобия и не только для заполнения отсутствующих данных – например, он используется для оценивания компонент дисперсии, итеративно взвешиваемых оценок наименьших квадратов и т.д. Достоинством ЕМ-алгоритма является его надежная сходимость, недостатком – то, что скорость сходимости может быть очень низкой, если пропущено много данных. Как и любой другой метод оптимизации, данный алгоритм «локален», то есть процесс оптимизации сходится к локальному минимуму.

Методика заполнения пропусков с учетом специфики предметной области

Как показывает практика, заполнение пропусков в обучающей выборке возможно осуществлять с использованием некоторых приближений, полученных с учетом специфики предметной области, в нашем случае – неорганического материаловедения. Из Периодического закона Д.И. Менделеева известно, что свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от атомного номера.

Для решения проблемы заполнения пропусков нами предложен следующий комбинированный подход (рис. 1). Во-первых, из обучающей выборки удаляются признаки, имеющие больше 20% (задается экспертом) пропусков, так как их информативность небольшая, но в случае заполнения пропусков они могут помешать правильному обучению системы. Заполнение же оставшихся пропусков предлагается реализовать по следующему алгоритму с учетом особенностей предметной области и Периодического закона.

Пусть неизвестно свойство y химического x , тогда проводится поиск химических элементов, из той же группы периодической системы, у которых искомое свойство известно. Указанные химические элементы, согласно Периодическому закону должны быть «близкими» по набору значений свойств к тому, у которого требуется заполнить пропуск. То есть получаем парную или простейшую линейную регрессию:

$$y_i = a + bx_i + \varepsilon_i,$$

где x_i – вектор атомных номеров, y_i – вектор значений свойств.

Далее полученная линейная регрессия решается, например, методом наименьших квадратов (МНК) [3]. После проверки адекватности регрессионной модели, например, по критерию

Фишера, принимается решение об использовании значения свойства, вычисленного с использованием найденной модели.

Если модель получается неадекватной (в силу возможных «выбросов» значений свойств внутри группы), то предлагается следующая схема вычисления недостающего значения. Находятся два «ближайших» элемента из той же группы с учетом их атомного номера, при этом относительное «расстояние» по атомным номерам между элементами не должно превышать заданного экспертом значения. Для найденных элементов (x_1, y_1) и (x_2, y_2) проводится линейная интерполяция, т.е. в результате неизвестное значение y вычисляется по формуле

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \cdot (x - x_1)$$

Если подходящие элементы для линейной интерполяции не найдены, то неизвестное значение свойства элемента заменяется на среднее арифметическое значение этого признака у

объектов с равным классообразующим признаком или этот признак исключается из обучающей выборки [4].

Заключение

Предложенная методика заполнения пропусков в свойствах химических элементов является комбинированным способом вычисления, основанным, прежде всего, на методе Бака, применяемом с учетом предметной области. По сравнению с методом, используемым в информационно-аналитической системе [4], основанным на методе вычисления безусловных средних, обеспечивается меньшее занижение дисперсии и увеличение корреляции, что дает в результате более качественную информацию для анализа алгоритмами распознавания образов, используемыми при компьютерном конструировании неорганических соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты 12-07-00142 и 14-07-31032.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Литтл Р.Дж.А., Рубин Д.Б. Статистический анализ данных с пропусками: пер. с англ. М.: Финансы и статистика, 1990. 336 с.
2. Zloba E., Yatskiv I. Statistical methods of reproducing of missed data // Computer Modelling & New Technologies. 2002. V. 6. № 1. P. 51–61.
3. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. 2-е изд. М.: Физматгиз, 1962. 337 с.
4. Столяренко А.В. Интегрированная информационно-аналитическая система для прогнозирования свойств неорганических соединений : автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Моск. гос. ин-т электроники и математики, 2008. 24 с.

APPROACH TO REPRODUCING OF MISSED DATA IN LEARNING SAMPLES FOR COMPUTER-AIDED INORGANIC COMPOUNDS DESIGN

V.A. Dudarev[@]

**M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

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

The article is devoted to questions of accumulated data usage to find out regularities by means of pattern recognition methods that allow predicting formation of not synthesized substances and estimating its properties. The formal task of computer-aided inorganic compounds design is stated. An approach to reproduce of missing data in learning samples for computer-aided inorganic compounds design is proposed. It is based on combination of linear regression and interpolation taking into consideration the problem domain – inorganic chemistry. The approach is more powerful than methods of missed data reproduction used currently in information-analytical system for inorganic compounds design running at IMET RAS.

Keywords: *computer-aided inorganic compounds design, linear regression, chemical elements property values interpolation.*

МЕТОД СОПРЯЖЕННЫХ ГАРМОНИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В ЗАДАЧАХ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ЛАПЛАСА НА ПЛОСКОСТИ

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им.М.В. Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

e-mail: kartashov@mitht.ru

Развит метод сопряженных гармонических функций при решении краевых задач Дирихле и Неймана для уравнения Лапласа на плоскости. Рассмотрена серия иллюстративных задач.
Ключевые слова: уравнение Лапласа, плоскость, краевые задачи, аналитические решения.

Введение

Уравнения эллиптического типа, к которому относится уравнение Лапласа на плоскости $\Delta T(x, y) = 0$, играют важную роль в приложениях. К ним приводят задачи о потенциальном движении несжимаемой жидкости; о потенциале электростатического поля; о стационарных процессах теплопроводности и диффузии; о потенциальном поле тяготения, а также задачи аэромеханики, упругости и термоупругости, электромагнетизма, дифракции и др. Краевые задачи для линейных эллиптических уравнений второго порядка имеют достаточно простую постановку, но несмотря на кажущуюся простоту соответствующих модельных представлений нахождение (точных) аналитических решений этих задач требует серьезной технической подготовки, так как связано с громоздкими вычислительными процедурами. Для областей канонического типа при решении краевых задач Дирихле и Неймана на плоскости используются такие подходы, как теория потенциала и метод интегральных уравнений; метод отражения; метод разделения переменных; метод интегральных преобразований, основанный на теории спектральных задач; метод разложения искомого решения в специальные ряды; функции единичных источников и диполей [1-3]. Метод сопряженных гармонических функций [4] (по существу – метод конформных отображений) достаточно редкий подход в аналитической теории краевых задач для уравнения Лапласа на плоскости. Указанный метод позволяет изучать установившиеся процессы в областях «нестандартного» вида, для которых классические подходы математической физики практически неприменимы. Этому подходу посвящена настоящая публикация.

Основы теории

Пусть $\xi = \xi(x, y), \eta = \eta(x, y)$ – действительные функции, $f(z) = f(x + iy)$ – аналитическая функция в некоторой области $(x, y) \in D$ и при этом

$$\xi(x, y) + i\eta(x, y) = f(x + iy) = f(z) \quad (1)$$

Предполагая, что ξ и η непрерывно дифференцируемы в D , находим:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} + i \frac{\partial \eta}{\partial x} = f'(z); \quad \frac{\partial \xi}{\partial y} + i \frac{\partial \eta}{\partial y} = if'(z),$$

следовательно

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial \eta}{\partial y}, \quad \frac{\partial \xi}{\partial y} = -\frac{\partial \eta}{\partial x}. \quad (2)$$

Отсюда вытекает, что кривые $\xi = \text{const}$ и $\eta = \text{const}$ ортогональны.

Кроме того, так как

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y} \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} = -\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y},$$

$$\text{то} \quad \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} = 0 \quad (3)$$

и аналогично

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} = 0, \quad (4)$$

то есть действительная и мнимая части функции $f(z)$ в (1), регулярной в области D , являются в этой области гармоническими функциями. А так как эти функции связаны условиями Коши-Римана (2), то они являются сопряженными.

Пусть $T(x, y) \equiv W(\xi, \eta)$ и $W(\xi, \eta)$ является такой функцией ξ и η , что

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2} = 0. \quad (5)$$

Покажем, что выполняется также и равенство $\Delta T(x, y) = 0$, где Δ – оператор Лапласа второго порядка. Находим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x} &= \frac{\partial W}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial W}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x}; \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 W}{\partial \xi \partial \eta} \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2} \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 + \\ &+ \frac{\partial W}{\partial \xi} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial W}{\partial \eta} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}; \end{aligned} \quad (6)$$

Аналогично:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 W}{\partial \xi \partial \eta} \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2} \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial W}{\partial \xi} \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + \frac{\partial W}{\partial \eta} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2}. \quad (7)$$

Отсюда и из (2)–(4) находим:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0, \quad (x, y) \in D. \quad (8)$$

Соотношения (5)–(8) раскрывают суть метода сопряженных гармонических функций: если возможно получить аналитическое решение гармонической функции $W(\xi, \eta)$, удовлетворяющей уравнению (5) в области $\xi \in (\xi_1, \xi_2), \eta \in (\eta_1, \eta_2)$ по заданным значениям функции или ее

производной на границе области (задачи Дирихле или Неймана), то это решение на плоскости (ξ, η) можно преобразовать в решение на плоскости (x, y) для уравнения $\Delta T(x, y) = 0$ в D . Иными словами, область D в плоскости (x, y) преобразованиями (1) перейдет в область D^* на плоскости (ξ, η) при сохранении граничных условий в исходной задаче относительно функции $T(x, y)$ в D .

Задача Дирихле для сектора круга $0 \leq r \leq R, 0 \leq \varphi \leq \alpha$.

Искомая задача имеет вид:

$$\frac{\partial^2 T(r, \varphi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, \varphi)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T(r, \varphi)}{\partial \varphi^2} = 0, \quad 0 \leq r < R, 0 < \varphi < \alpha; \quad (9)$$

$$T(r, \varphi)|_{r=R} = \Psi(\varphi), \quad 0 < \varphi < \alpha \quad (10)$$

$$T(r, \varphi)|_{\varphi=0; \varphi=\alpha} = 0, \quad 0 \leq r < R, \quad (11)$$

$$|T(r, \varphi)| < \infty, \quad r \geq 0, 0 \leq \varphi \leq \alpha. \quad (12)$$

Рассмотрим преобразование

$$\xi + i\eta = -\frac{i\pi}{\alpha} \ln \frac{x+iy}{R} \quad (13)$$

Обозначая $z = r \exp(i\varphi)$, получим:

$$\xi = (\pi/\alpha)\varphi; \quad \eta = (\pi/\alpha) \ln(R/r) \quad (14)$$

и сектор $0 \leq r \leq R, 0 \leq \varphi \leq \alpha$ на плоскости (x, y) перейдет в область $0 \leq \xi \leq \pi, \eta \geq 0$ на плоскости (ξ, η) . Исходная задача (9)–(12) теперь будет иметь следующий вид относительно функции $W(\xi, \eta) \equiv T(r, \varphi)$:

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2} = 0, \quad 0 < \xi < \pi, \eta > 0,$$

$$W(\xi, \eta)|_{\eta=0} = \Psi(\alpha\xi/\pi), \quad 0 < \xi < \pi,$$

$$W(\xi, \eta)|_{\xi=0; \xi=\pi} = 0, \quad \eta > 0,$$

$$|W(\xi, \eta)| < \infty, \quad \eta \geq 0, 0 \leq \xi \leq \pi.$$

По таблицам Карташова [2, 3] находим:

$$W(\xi, \eta) = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \Psi(\alpha\xi'/\pi) \left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\eta) \sin n\xi \sin n\xi' \right] d\xi', \quad (15)$$

откуда несложно перейти к решению для исходной задачи. Рассмотрим в (10) случай, когда $\Psi(\varphi) = 1$; преобразуем (15) для этого случая:

$$\begin{aligned} W(\xi, \eta) &= \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - \cos n\pi}{n} \exp(-n\eta) \sin n\xi = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp[-(2n+1)\eta] \sin(2n+1)\xi = \\ &= \frac{2}{\pi} I_m \left\{ \ln \frac{1 + \exp[i(\xi + i\eta)]}{1 - \exp[i(\xi + i\eta)]} \right\} = \frac{2}{\pi} I_m \left\{ \ln \frac{1 - \exp(-2\eta) + i2 \exp(-\eta) \sin \xi}{1 - 2 \exp(-\eta) \cos \xi + \exp(-2\eta)} \right\} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\sin \xi}{\operatorname{sh} \eta}. \end{aligned}$$

Искомое решение теперь можно записать в виде:

$$T(r, \varphi) = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\sin \pi\varphi/\alpha}{\operatorname{sh}[(\pi/\alpha) \ln(R/r)]}.$$

Задача Дирихле для сектора

$0 \leq \varphi \leq \alpha, r \geq 0$ описывается уравнением (9) с граничными условиями:

$$T(r, \varphi)|_{\varphi=0; \varphi=\alpha} = \Psi(r), \quad r \geq 0, \quad (16)$$

$$|T(r, \varphi)| < \infty, \quad r \geq 0, 0 \leq \varphi \leq \alpha. \quad (17)$$

Для решения задачи используем преобразование (13) и соотношение (14). Теперь на плоскости (ξ, η) переходим к задаче:

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2} = 0, \quad 0 < \xi < \pi, |\eta| < \infty,$$

$$W(\xi, \eta)|_{\xi=0; \xi=\pi} = \Psi\{\operatorname{Re} \exp[-(\alpha/\pi)\eta]\}, |\eta| < \infty,$$

$|W(\xi, \eta)| < \infty, 0 < \xi < \pi, |\eta| < \infty$, с решением

$$W(\xi, \eta) = \frac{1}{2\pi} \sin \xi \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \left\{ \operatorname{Re} \exp \left[-(\alpha / \pi) \eta' \right] \left[\frac{1}{\operatorname{ch}(\eta - \eta') + \cos \xi} + \frac{1}{\cos(\eta - \eta') - \cos \xi} \right] \right\} d\eta'.$$

Рассмотрим важный для практики случай, когда в (15) $\Psi(r) = 1$. Тогда:

$$\begin{aligned} W(\xi, \eta) &= \frac{1}{2\pi} \sin \xi \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{\operatorname{ch}(\eta - \eta') + \cos \xi} + \frac{1}{\operatorname{ch}(\eta - \eta') - \cos \xi} \right] d\eta' = \\ &= \frac{2}{\pi} [\operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \xi / 2) + \operatorname{arctg}(\operatorname{tg} \xi / 2)] = 1. \end{aligned}$$

Таким образом, $T(r, \varphi) \equiv 1$ для единичной граничной функции на лучах сектора.

Задача Дирихле для круга $0 \leq r \leq R, 0 \leq \varphi < 2\pi$ описывается уравнением (9) для указанной области с граничными условиями

$$T(r, \varphi)|_{r=R} = \Psi(\varphi), \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad (18)$$

$$|T(r, \varphi)| < \infty, \quad r \geq 0, 0 \leq \varphi < 2\pi. \quad (19)$$

Решение этой задачи классическими методами связано с длительной вычислительной процедурой. Рассмотрим подход, отличный от

известных в математической физике. Подход использует разработанные автором этой статьи новые соотношения в методе функций Грина при решении уравнений эллиптического типа на плоскости [5]. Интегральная запись решения через функцию Грина $G(r, \varphi, r', \varphi')$ имеет вид

$$T(r, \varphi) = - \int_0^{2\pi} \Psi(\varphi') \left[R \frac{\partial G(r, \varphi, r', \varphi')}{\partial r'} \right]_{r'=R} d\varphi', \quad (20)$$

где $G(r, \varphi, r', \varphi')$ есть решение задачи

$$\frac{\partial^2 G}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial G}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 G}{\partial \varphi^2} = -\frac{1}{r} \delta(r - r') \delta(\varphi - \varphi'), \quad 0 \leq r < R, 0 \leq \varphi < 2\pi,$$

$$G(r, \varphi, r', \varphi')|_{r=R} = 0, \quad (\varphi, \varphi') \in [0, 2\pi),$$

$$|G(r, \varphi, r', \varphi')| < \infty, r \geq 0, 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

В [5] показано, что в (20)

$$\frac{\partial G(r, \varphi, r', \varphi')}{\partial r'} \Big|_{r'=R} = G^*(r, \varphi, \varphi'), \quad (21)$$

где $G^*(r, \varphi, \varphi')$ находится из условий

$$\frac{\partial^2 G^*}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial G^*}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 G^*}{\partial \varphi^2} = 0, \quad (22)$$

$$0 \leq r < R, 0 \leq \varphi < 2\pi,$$

$$G^*(r, \varphi, r', \varphi')|_{r=R} = 0, \quad (\varphi, \varphi') \in [0, 2\pi), \quad (23)$$

$$|G^*(r, \varphi, r', \varphi')| < \infty, r \geq 0, 0 \leq \varphi \leq 2\pi. \quad (24)$$

$$0 \leq r \leq R, 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

Здесь $\delta(z)$ – дельта-функция Дирака.

Для нахождения $G^*(r, \varphi, \varphi')$ введем преобразование

$$\xi + i\eta = -i \ln[(x + iy) / R]. \quad (25)$$

Так как $x + iy = r \exp(i\varphi)$, то

$$\xi = \varphi, \mu = \ln(R / r) \quad (26)$$

и область $r \in [0, R], \varphi \in [0, 2\pi)$ переходит в

область $\xi \in [0, 2\pi), \eta > 0$. Теперь для функции

$W(\xi, \eta, \xi') \equiv G^*(r, \varphi, \varphi')$ имеем:

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2} = 0, \quad 0 \leq \xi < 2\pi, \eta > 0,$$

$$W(\xi, \eta, \xi') \Big|_{\eta=0} = \frac{1}{R} \delta(\xi - \xi'), \quad (\xi, \xi') \in [0, 2\pi),$$

$$W(\xi, \eta, \xi') = W(\xi + 2\pi, \eta, \xi'), \eta > 0, 0 \leq \xi < 2\pi.$$

$$|W(\xi, \eta, \xi')| = \infty, \eta \geq 0, 0 \leq \xi < 2\pi.$$

По таблицам Карташова [2, 3] находим:

$$W(\xi, \eta, \xi') = \frac{1}{2\pi R} \frac{1 - \exp(-2\eta)}{[1 - 2 \exp(-\eta) \cos(\xi - \xi') + \exp(-2\eta)]}.$$

Возвращаясь к старым переменным, запишем для $G^*(r, \varphi, \varphi')$:

$$G^*(r, \varphi, \varphi') = \frac{1}{2\pi R} \frac{R^2 - r^2}{[R^2 + r^2 - 2rR \cos(\varphi - \varphi')]}. \quad (27)$$

Теперь согласно (20), (21), (27) задача Дирихле для круга будет иметь следующее решение (которое носит название – интеграл Пуассона)

$$T(r, \varphi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \Psi(\varphi') \frac{R^2 - r^2}{R^2 + r^2 - 2rR \cos(\varphi - \varphi')} d\varphi'. \quad (28)$$

Область, ограниченная двумя софокусными эллипсами. Классические подходы не дают возможность получить аналитическое решение задачи Дирихле (или Неймана) для указанной области. Метод сопряжения гармонических функций и здесь оказывается эффективным подходом. Рассмотрим преобразование

$$\xi + i\eta = \operatorname{arccch} \frac{x + iy}{c}, \quad (29)$$

где $(\pm c)$ – координаты фокусов, связанные с большой (2 а) и малой (2 б) осями эллипса соотношением $c^2 = a^2 - b^2$. Находим из (29): $x = c \operatorname{ch} \xi \cos \eta$, $y = c \operatorname{sh} \xi \sin \eta$.

Разложим функции $f_i(\eta)$ в ряд Фурье в интервале $(-\pi, \pi)$:

$$f_1(\eta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos n\eta + b_n \sin n\eta, \quad (32)$$

где

$$a_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_1(\eta') d\eta',$$

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_1(\eta') \cos n\eta' d\eta';$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_1(\eta') \sin n\eta' d\eta';$$

Тогда:

$$\frac{x^2}{c^2 \operatorname{ch}^2 \xi} + \frac{y^2}{c^2 \operatorname{sh}^2 \xi} = 1.$$

Следовательно, кривые $\xi = \operatorname{const}$ образуют ряд софокусных эллипсов, и указанная область на плоскости (x, y) перейдет на плоскости (ξ, η) в область $\xi_1 \leq \xi \leq \xi_2, -\pi < \eta < \pi$. Для этой области рассмотрим задачу:

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2} = 0, \quad \xi_1 < \xi < \xi_2, -\pi < \eta < \pi, \quad (30)$$

$$W(\xi, \eta) \Big|_{\xi=\xi_i} = f_i(\eta), i=1, 2, -\pi < \eta < \pi \quad (31)$$

$$f_2(\eta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n' \cos n\eta + b_n' \sin n\eta, \quad (33)$$

$$a_0' = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_2(\eta') d\eta';$$

$$a_n' = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_2(\eta') \cos n\eta' d\eta';$$

$$b_n' = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_2(\eta') \sin n\eta' d\eta'.$$

Теперь в соответствии с (31)-(32) искомое решение ищем в виде:

$$W(\xi, \eta) = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n(\xi)(a_n \cos n\eta + b_n \sin n\eta) + \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n(\xi)(a_n' \cos n\eta + b_n' \sin n\eta) \quad (34)$$

Подставляя (34) в (30) получаем:

$$\frac{d^2 \Psi_n}{d\xi^2} - n^2 \Psi_n = 0 \quad \frac{d^2 \varphi_n}{d\xi^2} - n^2 \varphi_n = 0$$

$$\Psi_n(\xi_1) = 1, \Psi_n(\xi_2) = 0 \quad \varphi_n(\xi_1) = 0, \varphi_n(\xi_2) = 1$$

Отсюда:

$$\Psi_n(\xi) = \frac{\operatorname{sh} n(\xi_2 - \xi)}{\operatorname{sh} n(\xi_2 - \xi_1)}, \quad \varphi_n(\xi) = \frac{\operatorname{sh} n(\xi - \xi_1)}{\operatorname{sh} n(\xi_2 - \xi_1)}.$$

Таким образом, искомое решение теперь можно записать в виде:

$$W(\xi, \eta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\operatorname{sh} n(\xi_2 - \xi)}{\operatorname{sh} n(\xi_2 - \xi_1)} (a_n \cos n\eta + b_n \sin n\eta) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\operatorname{sh} n(\xi - \xi_1)}{\operatorname{sh} n(\xi_2 - \xi_1)} (a_n' \cos n\eta + b_n' \sin n\eta).$$

Рассмотренный метод позволяет получить точные аналитические решения и в таких случаях, как задача Неймана для круга или его частей; область между двумя концентрическими окружностями или между двумя софокусными гиперболами; область между двумя пересекающимися или непересекающимися окружностями; область между двумя полу-

эллипсами и отрезком большой оси; полный эллипс или полуэллипс; четырехугольник, ограниченный дугами двух софокусных эллипсов и гипербол. Указанные случаи представляют собой малоизученные области в теории стационарных процессов и ждут заинтересованных читателей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: Физматлит, 2001. 576 с.
2. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости. М.: Книжный дом «Либроком», 2012. 656 с.
3. Карташов Э.М. Аналитическая теория теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 540 с.
4. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.
5. Карташов Э.М. О новом подходе при решении краевых задач Дирихле и Неймана для уравнения Лапласа // Изв. РАН. Энергетика. 2010. № 1. С. 119–127.

**THE CONJUGATE HARMONIC FUNCTIONS IN PROBLEMS
FOR THE LAPLACE EQUATION**

E.M. Kartashov[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

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

A method of conjugate harmonic functions in solving boundary value problems for Laplace's equation in two dimensions was developed. A series of illustrative problems was considered.

Keywords: *Laplace's equation, plane, boundary value problems, analytical solutions.*

ТЕПЛОВОЙ УДАР МАССИВНОГО ТЕЛА С ВНУТРЕННЕЙ СФЕРООБРАЗНОЙ ТРЕЩИНОЙ

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой, И.А. Нагаева, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М. В. Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

e-mail: kartashov@mitht.ru

Исследована роль инерционных эффектов в проблеме теплового удара на примере массивного тела с внутренней сферообразной трещиной. Предложено соотношение по расчету максимума динамических напряжений, имеющее важное практическое значение.

Ключевые слова: термоупругость, динамические напряжения, инерционные эффекты.

Введение

Динамические эффекты в теории теплового удара имеют давнюю историю. Так в ранних работах Дюгамеля (1838 год) отмечалось, что в случае изменения температуры в твердом теле с достаточно малой скоростью эффект инерции не может быть значительным, и эта точка зрения считалась бесспорной на протяжении более, чем 100 лет. В середине прошлого столетия В. Даниловская вернулась к этому вопросу и детально исследовала динамические эффекты в массивных телах, находящихся в условиях теплового удара. Было показано, что в этих условиях ускорения имеют существенное значение, и квазистатический подход не применим. К аналогичным выводам привели исследования Б. Боли для балок и пластин, Т. Мура для упругого полупространства (который, по-видимому, не знал о ранней и более общей работе Даниловской), В. Новаковского для бесконечной среды с внутренними нестационарными источниками теплоты, И. Игначака для упругого полупространства с точечным тепловым источником, Е. Штернберга и И. Чакраворти для бесконечной среды со сферической полостью, Э. Карташова для упругого полупространства с движущейся во времени границей и др. (ссылки в [1]). Тем не менее, несмотря на многочисленные публикации в этой области, отраженные также в обзорах одного из авторов [2, 3], исследования указанной проблемы не

могут считаться завершенными. Этому вопросу посвящена и настоящая публикация.

Определяющие соотношения

Пусть D – конечная или частично ограниченная область изменения пространственных переменных $M(x, y, z)$ в соответствии с геометрией и размерами твердого тела, в котором изучается термическая реакция на тепловой удар; S – кусочно-гладкая поверхность, ограничивающая область D , $\vec{n}$ – внешняя нормаль к S , вектор, непрерывно меняющийся на S ; $T(M, t)$ – распределение температуры в области D при $t > 0$, T_0 – начальная температура, при которой область D находится в ненапряженном и недеформированном состоянии; $\sigma_{ij}(M, t)$, $\varepsilon_{ij}(M, t)$, $U_i(M, t)$ ($i, j = x, y, z$) – соответственно, компоненты тензоров напряжения, деформации и вектора перемещения, удовлетворяющие в D при $t > 0$ основным уравнениям (несвязанной) динамической задачи термоупругости: уравнениям движения (без учета объемных сил), геометрическим уравнениям, физическим уравнениям (в индексных обозначениях) [1]:

$$\sigma_{ij,j}(M, t) = \rho^* U_i(M, t), \quad (1)$$

$$\varepsilon_{ij}(M, t) = \frac{1}{2} [U_{i,j}(M, t) + U_{j,i}(M, t)], \quad (2)$$

$$\sigma_{ij}(M, t) = 2\mu \varepsilon_{ij}(M, t) + \{\lambda e(M, t) - (3\lambda + 2\mu)\alpha_T [T(M, t) - T_0]\} \delta_{ij}, \quad (3)$$

где ρ^* – масса единицы объема материала; λ , μ – изотермические коэффициенты Ламе, $\mu = G$, $\lambda = 2G\nu/(1-2\nu)$, $2G(1+\nu) = E$ (E – модуль Юнга, G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона), $e(M, t) = \varepsilon_{ii}(M, t) = \text{div}[\vec{U}(M, t)]$ – объемная деформация, связанная с суммой нормальных напряжений $\sigma(M, t) = \sigma_{ii}(M, t)$ равенств

$e(M, t) = (3\lambda + 2\mu)^{-1} \sigma(M, t) + 3\alpha_T [T(M, t) - T_0]$, α_T – коэффициент линейного теплового расширения, δ_{ij} – символ Кронекера. Термонапряженное состояние области D при $t > 0$ может возникать при различных режимах

теплового воздействия на границу S , создающих термический удар. К ним можно отнести наиболее распространенные на практике случаи [1–3]: температурный нагрев $T(M, t) = T_c$, $M \in S$, $t > 0$ ($T_c > T_0$); тепловой нагрев $\partial T(M, t)/\partial n = -(1/\lambda_T)q_0$, $M \in S$, $t > 0$ (λ_T – теплопроводность материала, q_0 – тепловой поток); нагрев средой $\partial T(M, t)/\partial n = h[T(M, t) - T_c]$, $M \in S$, $t > 0$; (h – относительный коэффициент теплообмена, T_c – температура окружающей среды $T_c > T_0$). Температурная функция $T(M, t)$ удовлетворяет уравнению нестационар-

ной теплопроводности $\partial T / \partial t = \Delta T(M, t)$ и может быть найдена как решение краевой задачи в $\bar{D}$ при $t \geq 0$ для данного уравнения методами, развитыми в [4]. Исключая в (1)–(3) напряжения и деформации, после серии длительных пре-

образований приходим к следующему (основному) обобщенному уравнению динамической термоупругости относительно вектора перемещения $\vec{U}(M, t)$:

$$\text{grad}[\text{div} \vec{U}(M, t)] - \left(1/\nu_p^2\right) \ddot{\vec{U}}(M, t) = \frac{(\lambda + 2\mu)}{(3\lambda + 2\mu)} \alpha_T \text{grad}[T(M, t) - T_0], \quad (4)$$

где $\nu_p = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ – скорость распространения волны расширения в упругой среде, близкая к скорости звука в материале.

Термическая реакция массивного тела с внутренней сферообразной трещиной

Среди работ этого направления сформулированная задача занимает особое место, учитывая ее прикладное значение для науки и техники [1–3]. В [5] и [6] эта задача была рассмотрена в квазистатической постановке; Джеффрис в 1931 году рассмотрел более простую задачу для случая внезапного равномерного давления поверхности сферической полости (ссылки в [2, 3]). В [6] и позже в [1] была рассмотрена динамическая модель указанной задачи, однако точные аналитические решения динамической задачи, предложенные авторами, имели вид громоздких функциональных конструкций и при этом в терминах функций ошибок комплексных аргументов, что значительно усложняло возможность практического использования полу-

ченных результатов. В настоящей работе предлагается точное аналитическое решение задачи в иных классах функций, что значительно устраняет громоздкость в записи решения и делает решение более удобным для численных экспериментов.

Изучается термическая реакция упругого пространства (r, φ, θ) $r \geq R$ с внутренней сферообразной трещиной $0 \leq r \leq R$, поверхность которой $r = R$, первоначально свободная от напряжений и находящаяся при температуре T_0 мгновенно нагревается до температуры $T_c > T_0$ и далее поддерживается при этой температуре. Возникающие вследствие наличия температурного $\text{grad} T(r, t)$ напряжения и деформации будут зависеть только от r и t , то есть $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(r, t)$, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}(r, t)$ ($i, j = r, \varphi, \theta$); при этом отличной от нуля является только радиальная компонента вектора перемещения, то есть величина $U(r, t)$, удовлетворяющая согласно уравнению (4) соотношению:

$$\frac{\partial^2 U(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U(r, t)}{\partial r} - \frac{2}{r^2} U(r, t) - \frac{1}{\nu_p^2} \frac{\partial^2 U(r, t)}{\partial t^2} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T [T(r, t) - T_0], \quad r > R, t > 0.$$

Исходную модель запишем (как это обычно принято в термомеханике [1]) в безразмерных переменных:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{r}{R}; \quad \tau = \frac{at}{R^2}; \quad \gamma = \frac{a}{\nu_p R}; \quad U_\rho(\rho, \tau) = \frac{(1-\nu)U(r, t)}{(1+\nu)R\alpha_T(T_c - T_0)}; \\ W(\rho, \tau) &= \frac{T(r, t) - T_0}{T_c - T_0}, \quad \sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau) = \frac{(1-2\nu)\sigma_{rr}(r, t)}{E\alpha_T(T_c - T_0)}; \quad p = \frac{1-2\nu}{1-\nu}; \\ \sigma_{\varphi\varphi}(\rho, \tau) &= \sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau) = \frac{(1-2\nu)\sigma_{\varphi\varphi}(r, t)}{E\alpha_T(T_c - T_0)} = \frac{(1-2\nu)\sigma_{\theta\theta}(r, t)}{E\alpha_T(T_c - T_0)}; \\ \nu_p &= \sqrt{\frac{2G(1-\nu)}{\rho^*(1-2\nu)}}. \end{aligned}$$

Имеем

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 U_\rho}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial U_\rho}{\partial \rho} - \frac{2}{\rho^2} U_\rho - \gamma^2 \frac{\partial^2 U_\rho}{\partial \tau^2} &= \frac{\partial W}{\partial \rho}, \quad \rho > 1, \tau > 0, \\ U_\rho(\rho, \tau)|_{\tau=0} &= \frac{\partial U_\rho(\rho, \tau)}{\partial \tau}|_{\tau=0} = 0, \quad \rho \geq 1, \\ \left(\frac{\partial U_\rho(\rho, \tau)}{\partial \rho} + 2(1-p) \frac{1}{\rho} U_\rho(\rho, \tau) - W(\rho, \tau) \right) &\Big|_{\rho=1} = 0, \tau > 0, \\ |U_\rho(\rho, \tau)| &< +\infty, \quad \rho \geq 1, \tau \geq 0. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Температурная функция $W(\rho, \tau)$ удовлетворяет условиям задачи

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial W}{\partial \rho}, \quad \rho > 1, \quad \tau > 0, \quad (6)$$

$$W(\rho, \tau)|_{\tau=0} = 0, \quad \rho \geq 1, \quad W(\rho, \tau)|_{\rho=1} = 1, \quad \tau > 0, \quad |W(\rho, \tau)| < \infty, \quad \rho \geq 1, \quad \tau \geq 0 \quad (7)$$

и имеет в пространстве изображений по Лапласу $\int_0^\infty \dots \exp(-s\tau) d\tau$ вид:

$$\bar{W}(\rho, s) = (1/\rho s) \exp[-(\rho-1)\sqrt{s}].$$

Находим из (5) операционное выражение для перемещения

$$\bar{U}_\rho(\rho, s) = \frac{1 + \rho\sqrt{s}}{\rho^2 s^2 (\gamma^2 s - 1)} \exp[-(\rho-1)\sqrt{s}] - \frac{(1 + \rho\gamma s) \gamma^2 s^2 + 2p(1 + \sqrt{s})}{\rho^2 s^2 (\gamma^2 s - 1) [(\gamma s + p)^2 + q^2]} \exp[-(\rho-1)\gamma s] \quad (8)$$

$$\text{где } q = \frac{\sqrt{1-2\nu}}{1-\nu}.$$

Радиальная компонента напряжения $\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau)$ связана с перемещением $U_\rho(\rho, \tau)$ соотношением:

$$\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau) = \frac{\partial U_\rho}{\partial \rho} + 2(1-p) \frac{1}{\rho} U_\rho - W \quad (9)$$

Из (8) и (9) (в пространстве изображений) находим:

$$\bar{\sigma}_{\rho\rho}(\rho, s) = \frac{\gamma^2 \rho^2 s^2 + 2p\rho\sqrt{s} + 2p}{\rho^3 s^2 (1 - \gamma^2 s)} \exp[-(\rho-1)\sqrt{s}] - \frac{[(p + \rho\gamma s)^2 + q^2] \gamma^2 s^2 + 2p(1 + \sqrt{s})}{\rho^3 s^2 (1 - \gamma^2 s) [(\gamma s + p)^2 + q^2]} \exp[-(\rho-1)\gamma s] \quad (10)$$

Заметим, что при такой форме записи величины $\bar{\sigma}_{\rho\rho}$ легко проверяется выполнение граничного условия $\bar{\sigma}_{\rho\rho}(1, s) = 0$. Переход к оригиналам в (10) представляет собой достаточно сложную и громоздкую задачу. Для нахождения оригиналов используем равенство

$$\gamma^2 s^2 + 2p\sqrt{s} + 2p = [(\gamma s + p)^2 + q^2] + 2p\sqrt{s}(1 - \gamma\sqrt{s})$$

и далее введем новые в теории теплового удара Ka -функции:

$$K_n^*(\tau) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \exp(-x\tau) \frac{x^{(n-1/2)}}{(1 + \gamma^2 x) (\gamma^2 x^2 - 2p\gamma x + 2p)} dx, \quad n = 0; 1; 2. \quad (11)$$

Эти функции дают оригиналы выражений

$$K_n^*(\tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma^* - i\omega}^{\gamma^* + i\omega} \exp(s\tau) \frac{(-1)^n s^{(n-1/2)}}{(1 + \gamma\sqrt{s}) (\gamma^2 s^2 + 2p\gamma s + 2p)} ds \quad (12)$$

и найдены путем вычисления контурных интегралов Римана-Меллина (12) от изображений, имеющих точку ветвления при $s = 0$. Введем также функцию

$$\psi_1(\rho, \tau) = \frac{1}{2} \left[\exp\left(\frac{\tau}{\gamma^2} - \frac{\rho-1}{\gamma}\right) \Phi^*\left(\frac{\rho-1}{2\sqrt{\tau}} - \frac{\sqrt{\tau}}{\gamma}\right) + \exp\left(\frac{\tau}{\gamma^2} + \frac{\rho-1}{\gamma}\right) \Phi^*\left(\frac{\rho-1}{2\sqrt{\tau}} + \frac{\sqrt{\tau}}{\gamma}\right) \right] \div \frac{1}{s-1/\gamma^2} \exp[-(\rho-1)\sqrt{s}] \quad (13)$$

Опуская длительные вычислительные процедуры, находим искомым оригинал для $\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau)$:

$$\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau) = \sigma_{\rho\rho}^{(1)}(\rho, \tau) + \begin{cases} 0, & \tau < (\rho-1)\gamma, \\ \sigma_{\rho\rho}^{(2)}[\rho, \tau - (\rho-1)\gamma], & \tau > (\rho-1)\gamma, \end{cases} \quad (14)$$

где

$$\sigma_{\rho\rho}^{(1)}(\rho, \tau) = -\frac{1}{\rho} \psi_1(\rho, \tau) + \frac{4p}{\rho^2 \gamma^2 \sqrt{\pi}} \int_0^\tau \psi_1(\rho, \tau') \sqrt{\tau - \tau'} d\tau' - \frac{2p}{\rho^3 \gamma^2} \int_0^\tau \psi_1(\rho, \tau') (\tau - \tau') d\tau'; \quad (15)$$

$$\sigma_{\rho\rho}^{(2)}(\rho, \tau) = -\frac{2p\gamma^2(2p-1+\gamma^2)}{\rho^3} K_1^*(\tau) + \frac{4p^2\gamma}{\rho^2} K_0^*(\tau) - \frac{2p\gamma^3}{\rho^3} K_2^*(\tau) -$$

$$-\frac{2p}{\rho^3} \left[\frac{2\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} + \exp\left(\frac{\tau}{\gamma^2}\right) \Phi^*\left(\frac{\sqrt{\tau}}{\gamma}\right) - \gamma \right] + \frac{\rho^2 + 2p\gamma(\gamma + \rho)}{\rho^3} \exp\left(\frac{\tau}{\gamma^2}\right) - \frac{2p[\gamma^2 + \tau - \gamma(\rho-1) + \gamma\rho]}{\rho^3}. \quad (16)$$

Здесь: $\Phi^*(z) = 1 - \Phi(z)$, $\Phi(z) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^z \exp(-y^2) dy$ - функция Лапласа. Остальные функции указаны в (11) и (13). Из (10) при $\gamma = 0$ находим квазистатическое решение:

$$\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau) = \frac{2p}{\rho^3} \left\{ \frac{(\rho+1)\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(\rho-1)}{4\tau}\right] + \left[\tau + \frac{(1-\rho^2)}{2}\right] \Phi^*\left(\frac{\rho-1}{2\sqrt{\tau}}\right) - \left(\frac{2\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} + \tau\right) \right\}. \quad (17)$$

Компонента $\sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau)$ связана с перемещением $U_\rho(\rho, \tau)$ соотношением:

$$\sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau) = (1-p) \frac{\partial U_\rho(\rho, \tau)}{\partial \rho} + (2-p) \frac{1}{\rho} U_\rho(\rho, \tau) - W(\rho, \tau), \quad (18)$$

откуда и из (9) находим

$$\sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau) = \sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau) - p\rho \left[\frac{1}{\rho} U_\rho(\rho, \tau) \right],$$

что дает в пространстве изображений

$$\bar{\sigma}_{\theta\theta}(\rho, s) = \bar{\sigma}_{\rho\rho}(\rho, s) + \frac{p[3(1+\rho\sqrt{s}) + \rho^2 s]}{\rho^3 s^2 (\gamma^2 s - 1)} \exp[-(\rho-1)\sqrt{s}] - \frac{p[3(1+\rho\gamma s) + \rho^2 \gamma^2 s^2] [\gamma^2 s^2 + 2p(1+\sqrt{s})]}{\rho^3 s^2 (\gamma^2 s - 1) (\gamma s + p)^2 + q^2} \exp[-(\rho-1)\gamma s] \quad (19)$$

где $\bar{\sigma}_{\rho\rho}(\rho, s)$ – выражение (10).

Исходный оригинал для $\sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau)$ имеет вид:

$$\sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau) = \sigma_{\theta\theta}^{(1)}(\rho, \tau) + \begin{cases} 0, & \tau < (\rho-1)\gamma, \\ \sigma_{\theta\theta}^{(2)}[\rho, \tau - (\rho-1)\gamma], & \tau > (\rho-1)\gamma, \end{cases} \quad (20)$$

где

$$\sigma_{\theta\theta}^{(1)}(\rho, \tau) = \frac{2}{\rho^3 \gamma^2} \int_0^\tau \psi_1(\rho, \tau') (\tau - \tau') d\tau' - \frac{p-1}{\rho} \psi_1(\rho, \tau) +$$

$$+ \frac{2p}{\rho^3 \gamma^2 \sqrt{\pi}} \int_0^\tau \psi_1(\rho, \tau') \sqrt{\tau - \tau'} d\tau' - \frac{p}{\rho} \Phi^*\left(\frac{\rho-1}{2\sqrt{\tau}}\right), \quad (21)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{(2)}(\rho, \tau) = \frac{p\gamma^2[2\rho^2(1-p) - (2p-1)]}{\rho^3} K_1^*(\tau) + \frac{2p^2\gamma}{\rho^2} K_0^*(\tau) + \frac{p\gamma^3}{\rho^3} K_2^*(\tau) +$$

$$+ \frac{p}{\rho^3} \left[\frac{2\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} + (\gamma-1) \exp\left(\frac{\tau}{\gamma^2}\right) \Phi^*\left(\frac{\sqrt{\tau}}{\gamma}\right) - \gamma \right] + \frac{\rho^2(1-p) - p\gamma(\gamma + \rho)}{\rho^3} \exp\left(\frac{\tau}{\gamma^2}\right) + \frac{p[\tau + \gamma^2 + \gamma\rho]}{\rho^3}. \quad (22)$$

Функции, входящие в (21)–(22), указаны выше. Из (19) при $\gamma = 0$ находим квазистатическое решение:

$$\sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau) = \frac{p}{\rho^3} \left[\tau + \frac{2\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} - \frac{(\rho+1)\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(\rho-1)^2}{4\tau}\right] - (1/2)(\tau + 7\rho^2 - 12\rho + 7) \Phi^*\left(\frac{\rho-1}{2\sqrt{\tau}}\right) \right]. \quad (23)$$

Численные результаты. Обсуждение

Как указывалось, цель работы – оценить влияние инерционных эффектов и их отклонение от аналогичных квазистатических результатов.

Как видно из выражения (14) составляющая радиального напряжения, выражаемая функцией $\sigma_{\rho\rho}^{(1)}$ представляет собой сферическую

упругую волну, распространяющуюся от поверхности полости внутрь материала со скоростью v_p . Рассмотрим произвольную точку (ρ, τ) внутри пространства. Вначале в ней возникает только составляющая напряжения $\sigma_{\rho\rho}^{(1)}$ и напряжение растет от нуля до некоторого отрицательного значения, оставаясь сжимающим; в момент времени $\tau = (\rho-1)\gamma$ к этой

точке приходит волна, соответствующая функции $\sigma_{\rho\rho}^{(2)}$, происходит суперпозиция волн, приводящая к скачкообразному изменению напряжения и его дальнейшему спаду до квазистатических значений. Представляет интерес

$$|\Delta| = \lim_{\tau \rightarrow (\rho-1)\gamma+0} Q[-(\rho-1)\gamma s] = \lim_{\tau \rightarrow 0+} Q(\tau) = \lim_{s \rightarrow \infty} s\bar{Q}(s) = \frac{1}{\rho}. \quad (24)$$

В координатах (r, t) находим для $\sigma_{rr}(r, t)$:

$$|\Delta| = \frac{E\alpha_T(T_c - T_0)R}{(1-2\nu)r} \quad (25)$$

На рис. 1 приведено изменение напряжения $\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau)$ в сечении $\rho=2$ в зависимости от τ для $\nu=0,25$, $\gamma=1$ (значение γ принято достаточно большим, что позволяет отчетливо выявить особенности динамических эффектов), вычисленное по формулам (14) – (16) и квазистатическая кривая (17). Как видно из графика, в результате действия сил инерции в сечении $\rho=2$ при $\tau < \gamma$ возникает сжимающее напряжение, изменяющееся от 0 при $\tau=0$ до значения (-0.54) при $\tau=\gamma$, что значительно превосходит квазистатическое значение (17).

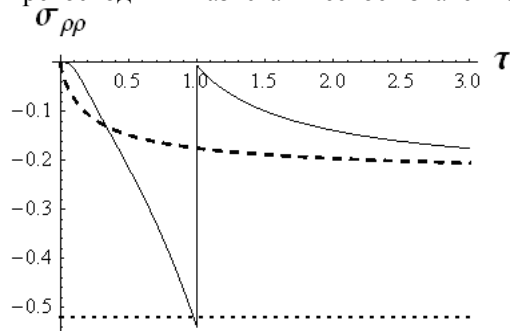


Рис. 1. Временная зависимость $\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau)$

при $\rho=2$, $\nu=0,25$; — динамическая кривая при $\gamma=1$; - - - квазистатическая кривая при $\gamma=0$; - - - стационарная асимптота.

В момент времени $\tau=\gamma$ под действием упомянутой выше упругой волны расширения происходит скачкообразное изменение $\sigma_{\rho\rho}$ на величину $|\Delta|=0,5$ и после прохождения волны расширения напряжение, оставаясь сжимающим, быстро уменьшается, приближаясь к квазистатическому значению и далее обе кривые, в свою очередь, стремятся к стационарной асимптоте. Следует подчеркнуть важное прикладное значение соотношения (25) для исходного (в системе (r, t)) радиального напряжения $\sigma_{rr}(r, t)$. Видно, что величина скачка определя-

рассчитать величину скачка напряжений на фронте термоупругой волны, используя теорему запаздывания для слагаемого вида $\bar{Q}(s)\exp[-(\rho-1)\gamma s]$ в операционном решении (10). Находим $\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau)$:

ется тепловыми и упругими свойствами материала, зависит от величины нагрева сферической полости, ее размера и может служить верхней оценкой максимальной величины радиального напряжения в конкретном сферическом сечении $r = \text{const}$. На рис. 2 приведено распределение напряжения $\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau)$ по текущей толщине от сферической поверхности вглубь материала для различных τ при тех же значениях ν и γ . Фронт волны находится в точке $\rho=\tau+1$, скачок напряжения имеет величину $|\Delta|=1/(\tau+1)$. Видно, что максимальная амплитуда напряжения уменьшается с течением времени τ и возрастает для времен микросекундной длительности.

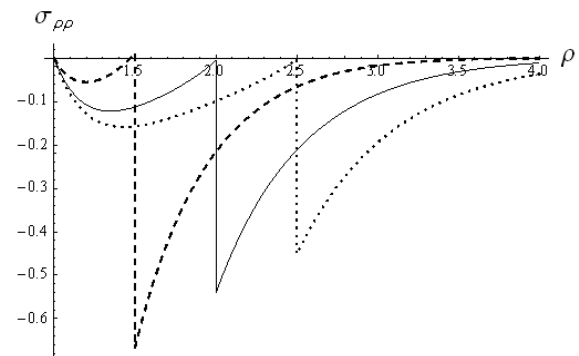


Рис. 2. Зависимость радиального напряжения по текущей толщине в разные моменты времени при $\gamma=1$, $\nu=0,25$: - - - $\tau=0,5$; — $\tau=1$; - - - $\tau=1,5$.

На рис. 3 приведена временная зависимость $\sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau)$ при $\rho=2$, $\gamma=0,2$, $\nu=0,25$, рассчитанная по формулам (20)–(22), а также квазистатическая кривая (23). Как видно из графика, пиковое значение динамической кривой отражает скачок на фронте волны (величиной $|\Delta|=(1-\rho)/\rho$) и также значительно превосходит квазистатическое значение. Как и следовало ожидать, динамическая кривая на рис. 3 близка по графику кривой $\sigma_{\rho\rho}$ на рис. 1 и не повторяет аналогичных результатов численного эксперимента, приведенных в [7] при тех же значениях параметров.

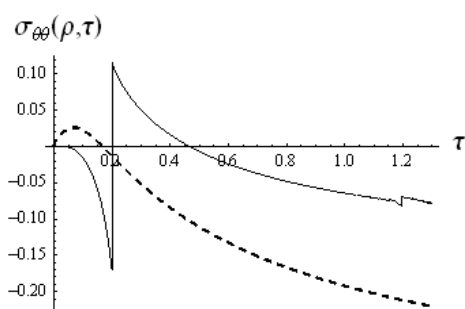


Рис. 3. Временная зависимость $\sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau)$ при $\rho = 2$, $\nu = 0,25$: — динамическая кривая при $\gamma = 0,2$; --- квазистатическая кривая при $\gamma = 0$.

Выводы

Предложено обобщенное дифференциальное соотношение для динамической термоупругости, имеющее обширное поле практических приложений при изучении термической реакции на тепловой удар твердых тел различной канонической формы. Приведена количественная оценка динамических эффектов и показано, что квазистатическая трактовка временных проблем в теории теплового удара не позволяет учесть основные закономерности скоротечной термоупругости и учетом инерционных эффектов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости. М.: изд-во URSS, 2012. 970 с.
2. Карташов Э.М., Бартенев Г.М. Динамические эффекты в твердых телах в условиях взаимодействия с интенсивными потоками энергии (Обзор) // Итоги науки и техники. Химия и технология ВМС.М.: ВИНТИ, 1988. Т. 25. С. 3–88.
3. Карташов Э.М., Партон В.З. Динамическая термоупругость и проблемы термического удара. (Обзор) // Итоги науки и техники. Механика деформируемого твердого тела. М.: ВИНТИ, 1991. Т. 22. С. 55–127.
4. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 540 с.
5. Паркус Г. Неустановившиеся температурные напряжения. М.: Изд-во Физмат, 1963. 252 с.
6. Карташов Э.М. Термическая реакция вязкоупругих тел на тепловой удар // Тепловые процессы в технике. 2012. Т. 4. № 3. С. 125–131.
7. Sternberg E., Chakravorty J. Thermal shock in an elastic body with a spherical cavity // Quart. Appl. Math. 1959. Т. 17. Р. 205–208.

HEAT STROKE OF A MASSIVE BODY WITH AN INTERNAL SPHERICAL CRACK

E.M. Kartashov[@], I.A. Nagaeva

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

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

The role of inertial effects in the problem of heat stroke with a massive body having an internal spherical crack as an example was studied. An interrelationship for the calculation of the maximum dynamic stress, which is of great practical importance, is suggested.

Keywords: thermoelasticity, dynamic stress, inertial effects.

ЕДИНЫЙ ПОДХОД К СИСТЕМАТИЗАЦИИ МУЛЬТИДИСЦИПЛИНАРНЫХ МНОГОМЕРНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ НАЧАЛЬНО-КРАЕВЫХ ЗАДАЧ

А.В. Коровайцев¹, профессор, **Е.А. Коровайцева**², научный сотрудник,

В.А. Ломовской, заведующий кафедрой

*кафедра Прикладной механики и основ конструирования МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119571 Россия*

¹*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Москва, 125993 Россия*

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия
e-mail: lomovskoy@phycs.ac.ru*

Предложен подход к систематизации связанных задач различных областей научного знания, основанный на их математической постановке. Описана единая методология решения таких задач. Использование методологии проиллюстрировано примерами решения контактной задачи и задачи химического машиностроения.

Ключевые слова: мультидисциплинарные задачи, начально-краевые задачи, метод конечных элементов, метод дифференцирования по параметру, метод Ньютона-Рафсона.

С развитием компьютерного моделирования на этапе проведения предпроектных работ по созданию новых образцов техники весьма актуальными стали вопросы отказа от простейших математических представлений. Насущными стали задачи создания единого математического аппарата решения замкнутых систем разрешающих и дополнительных соотношений при моделировании комплекса процессов, изучаемых не близкими областями науки. Формально единство обеспечивается математической постановкой: взаимосвязанная совокупность линейных и нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, дополненная различного типа алгебраическими соотношениями. Причем в этой совокупности далеко не всегда дифференцирование соотношений в какой-либо из мультидисциплинарных задач приводит к краевым задачам. В целом для совокупности мультидисциплинарных задач характерно произвольное сочетание начально-краевых и начальных задач для взаимосвязанных переменных всей задачи в целом.

В общем случае основной целью мультидисциплинарной систематизации научных задач является расширение возможностей моделирования комплексных природных процессов. В данной работе инструментарием достижения целей систематизации является единый символический математический аппарат теории дифференциальных уравнений. Среди форм инструментария избран метод конечного элемента в варианте слабых соотношений Галеркина. Кроме того, в качестве единого инструментария решения внутренних задач для многодисциплинарной задачи используются:

1) в нелинейных начально-краевых задачах метод дифференцирования по параметру Д.Ф. Давиденко и неявный метод Хуболта;

2) в квазилинейных начальных и началь-

но-краевых задачах одно-, двух- и трехмерные конечные изопараметрические элементы в зависимости от мерности соответствующей задачи;

3) в нелинейных алгебраических задачах модифицированный метод Ньютона-Рафсона.

В итоге его использования формируется разрешающая система квазилинейных алгебраических уравнений блочной структуры из двух структурных элементов: обычной матрицы жесткости и окаймляющего столбца календарного параметра согласно работам В.И. Шалашина. Размерность матрицы жесткости разрешающей матрицы коэффициентов определяется топологией конкретной задачи. Блочная структурность матрицы коэффициентов разрешающей системы квазилинейных алгебраических уравнений позволяет использовать при решении системы уравнений разработанные варианты прогонок и триангуляции.

Наиболее детально проработанные задачи механики деформируемого твердого тела (МДТТ), после их должного представления, формально являющиеся задачами одного из разделов теории дифференциальных уравнений, и метод конечных элементов составляют базу для получения решений задач мультидисциплинарной принадлежности. Но вследствие автономии задач даже МДТТ, без универсальной систематизации мультидисциплинарных многомерных начально-краевых задач существенно затрудняется их замкнутая постановка, невозможны осмысление и толкование получаемых результатов даже при использовании известных вычислительных комплексов. Причина одна: комплексность задачи, несмотря на резкую разнородность математических характеристик каждой из них. Примером могут служить хотя бы связанные задачи термоупругости, задачи аэрогидроупругости, химической кинетики, электромагнетизма.

тизма и многие другие. Попытки их совместного решения вынуждают либо использовать специальные гибридные конечно-элементные сетки на стыке разнородных сред, либо соответствующие приемы высокоточной интерполяции для адекватного срачивания качественно разнородных сеток.

При создании универсальной систематизации одномерных линейных краевых задач МДТТ удалось провести эту работу введением трех простейших канонических форм [1]. Это позволило резко упростить контроль над обусловленностью краевой задачи на каждом из ее этапов и разработать новый автоматический метод контроля с выдачей рекомендаций по сегментации задачи. Обобщение его на иные типы краевых задач, включая нелинейные, несложно и является лишь делом техники.

В настоящей работе делается попытка такого же типа систематизации мультидисциплинарных задач. Структура таких задач в общем случае определяется соотношениями начальных, начально-краевых и алгебраических задач. Замкнутость математической формулировки и их взаимосвязь обеспечивается как функциональными соотношениями этих задач, так и произвольной совокупностью начальных, граничных условий и условий сопряжения при произвольной топологии каждой из задач в составе их взаимосвязанного комплекса. В общем случае предполагается, что все эти соотношения и ограничения на входящие в них искомые величины, описывающие замкнутую математическую формулировку мультидисциплинарной задачи, получены только вариационными методами каждой из составляющих общей задачи.

В качестве примера рассматриваются задачи канонических форм в универсальной постановке с расширением типа задач на многомерные. Системы обыкновенных дифференциальных уравнений для простоты считаются разрешенными относительно векторов разрешающих

$$\frac{\partial y_i}{\partial x_i} = A_i(x_i, \mu_i)y_i + B_j(x_i, \mu_i)z_j + a_i(x_i, \mu_i) + M_i \frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2}, \quad i \in [1, L], j \in [1, K], \quad (3)$$

где M_i – матрица распределенных инерционных свойств материала на i -ом элементе, L – число начально-краевых задач в составе мультидисциплинарной задачи, K – число векторов взаимосвязи i -ой неизвестной с другими векторными неизвестными решениями мультидисциплинарной задачи,

3) для алгебраических задач с индексом i типовые соотношения задачи при использовании векторной формы записи имеют вид

$$f_i(x_i, y_i, z_j, \mu_i) = 0, \quad i \in [1, L], j \in [1, M], \quad (4)$$

переменных y_i , где i – индекс мультидисциплинарности задачи, а под разрешающими понимаются переменные, входящие в состав граничных условий мультидисциплинарной задачи.

Мультидисциплинарность задачи приводит к тому, что в общем случае задачи канонической формы I неприменимы к таким задачам, которые даже в простейшем случае линейных краевых задач МДТТ переходят к задачам формы II:

$$\frac{dy_i}{dx_i} = A_i(x_i, \mu_i)y_i + a_i(x_i, \mu_i), \quad i \in [1, N], \quad (1)$$

где μ_i – вектор исходных данных, a_i – вектор распределенных внешних нагрузок на i -м элементе, N – число краевых задач в составе мультидисциплинарной задачи.

Кроме того, для задач канонической формы более высокой иерархии характерно повышение уровня, то есть появляются комплексные непредвидимые иерархии типов задач, обусловленные ее мультидисциплинарностью. Структурные особенности основных элементов мультидисциплинарной задачи наиболее просто иллюстрируются на примере одномерных нелинейных начальных, линейных начально-краевых и нелинейных алгебраических задач:

1) для нелинейной начальной задачи с индексом i типовые дифференциальные соотношения задач Коши имеют вид

$$\frac{dy_i}{dt} = f_i(x_i, y_i, z_j, \mu_i), \quad i \in [1, L], j \in [1, M], \quad (2)$$

где L – число задач Коши в составе мультидисциплинарной задачи, M – число векторов взаимосвязи i -ой неизвестной с другими векторными неизвестными решениями мультидисциплинарной задачи,

2) для линейной начально-краевой задачи с индексом i типовые дифференциальные соотношения задачи при использовании векторно-матричной формы записи имеют вид

где L – число алгебраических задач в составе мультидисциплинарной задачи, M – число векторов взаимосвязи i -ой неизвестной с другими векторными неизвестными решениями мультидисциплинарной задачи.

Для многомерных задач используется более общая постановка, в которой структурирование знаний с позиций информационной технологии позволяет использовать единую для всех задач нотацию дифференциальных уравнений в форме:

$$e_a \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial U}{\partial t} - \nabla \cdot (c \nabla U + \alpha U - \gamma) + \beta \cdot \nabla U + aU = f \quad (5)$$

Здесь в зависимости от конкретики задачи коэффициенты e_a , d_a , c , α , γ , β , a являются тензорами рангов с 0 по 4, U - вектор обобщенных разрешающих переменных, f - вектор обобщенных внешних воздействий. Сопутствующие унифицированные элементы информатизации конечно-элементной формы мультидисциплинарного программного комплекса связаны с конкретными представлениями дифференциальных и алгебраических операций над функциями скалярного, векторного, матричного и тензорного аргументов. Все компоненты (5) имеют физический смысл также в зависимости от конкретики частной задачи мультидисциплинарного комплекса. Обычно компоненты левой части (5) характеризуют последовательно: массовые, демпфирующие, диффузионные, консервативные конвекционные, акустические, неконсервативные конвекционные и абсорбционные свойства.

Представленная выше методология решения мультидисциплинарной задачи продемонстрирована двумя модельными примерами решения формально совершенно разнородных задач: не-

линейной контактной задачи о действии упругого цилиндра на полуплоскость из механики деформируемого твердого тела (обобщение задачи Герца) [2] и задачи химического машиностроения [3], решенных с помощью одного и того же программного комплекса. Данные модели являются мультифизическими, поскольку в них анализируется более одного физического явления.

Расчетная схема первой задачи представлена на рис. 1. Граничные условия и условия сопряжения симметричных частей имеют вид: на S_1 - условия симметрии, на S_2 - условия свободного края, на S_3 - жесткое защемление представительной площади бесконечной полуплоскости, а S_4 описывает нелинейные контактные условия сопряжения контактируемых областей с различными физическими характеристиками

$$\begin{aligned} x_1 + U_1(x_1, y_1) &= x_2 + U_2(x_2, y_2), \\ y_1 + V_1(x_1, y_1) &= y_2 + V_2(x_2, y_2), \end{aligned} \quad (6)$$

Исходными для задачи являются дифференциальные и алгебраические уравнения

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} - \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} &= F_x, & \frac{\partial U}{\partial x} &= \varepsilon_x, & \gamma_{xy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right); \\ -\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} - \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} &= F_y; & \frac{\partial V}{\partial y} &= \varepsilon_y, & \sigma &= D\varepsilon. \end{aligned} \quad (7)$$

В нотации мультидисциплинарной задачи соотношения (7) приводят к частному виду соотношений (5) в форме уравнений Навье в перемещениях

$$\nabla \cdot (c_i \nabla U_i) + f_i = 0, \quad (8)$$

где i - индекс мультидисциплинарности задачи.

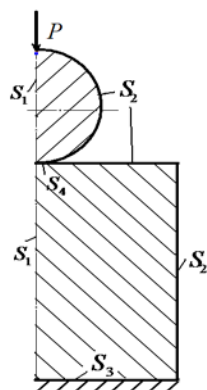


Рис. 1. Схема задачи.

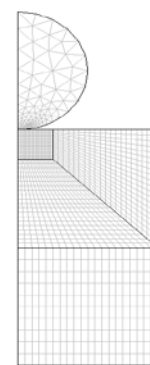


Рис. 2. Расчетная сетка задачи.

Контактируемые деформируемые тела в расчетах разбивались на конечные элементы полуавтоматически с учетом возможной концентрации напряжений в области границы S_4 (рис. 2). На границе S_4 для контактирующих тел использованы несогласованные сетки элементов с итерационным уточнением взаимодействия контактных пар с заранее заданной точ-

ностью описания контакта тел. Использован двухступенчатый встроенный алгоритм итераций метода последовательных приближений с использованием штрафных санкций для подчиненной контактирующей поверхности при коррекции контактного давления и трения. На первом этапе рассчитывалось положение подчиняющей контактной поверхности в автономном

расчете состояния полуплоскости (внешний цикл итераций), на втором - расчет несогласованности подчиняющей и подчиненной контактных поверхностей и штрафных давления и трения на подчиненную поверхность (внутренний цикл итераций).

Результаты расчетов проиллюстрированы на рис. 3 – сопоставлением численного и аналитического расчетов распределения безразмерной величины контактного давления по поверхности контакта при нагрузке $P = 35$ кН, на рис. 4 – распределением напряжений по верхнему краю полуплоскости.

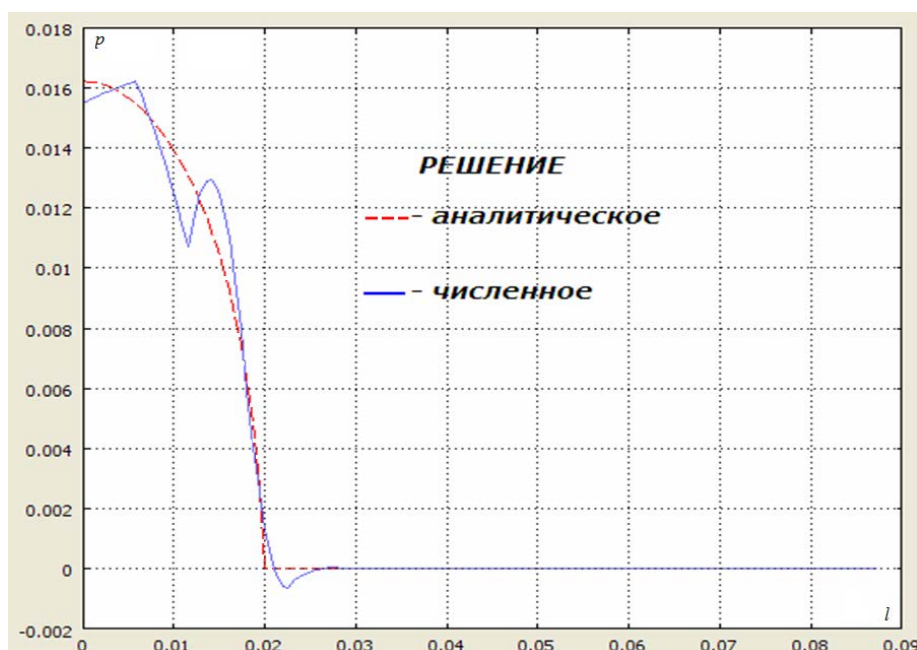


Рис. 3. Сравнение расчетов контактного давления.

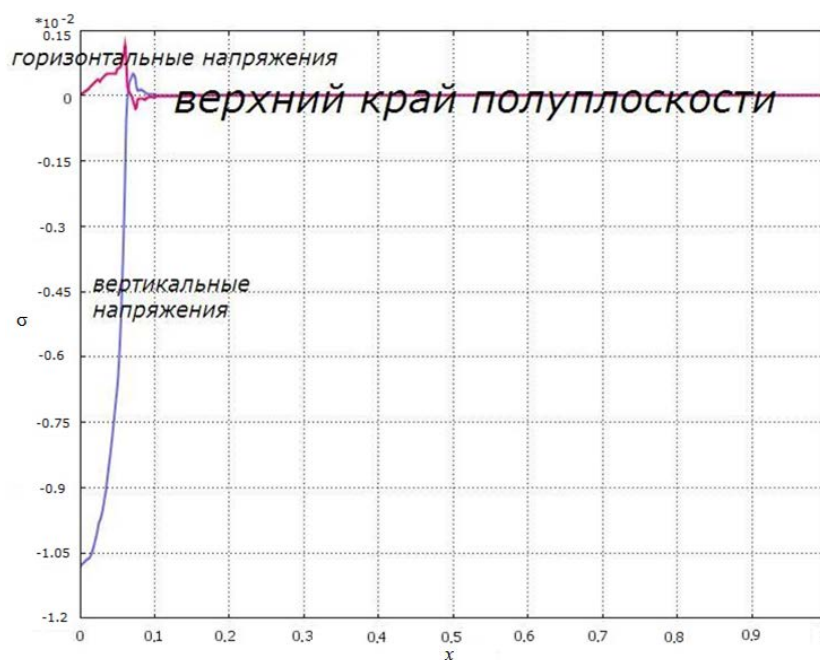


Рис. 4. Распределение напряжений по верхнему краю полуплоскости.

Вторая иллюстрационная задача связана с расчетом модели кассетного реактора низкого давления химического осаждения из паровой фазы. Химическое осаждение из паровой фазы – важный элемент технологии производства микрочипов. Он используется для напыления различных специальных материалов на подложках в виде пакета пластин при низком давлении.

Реакторы низкого давления при этом служат обеспечению высокой диффузионности газовой фазы, которая приводит к однородной толщине напыления, потому что процесс ограничивается только кинетикой напыления [3].

Расчетная схема второй задачи представлена на рис. 5.

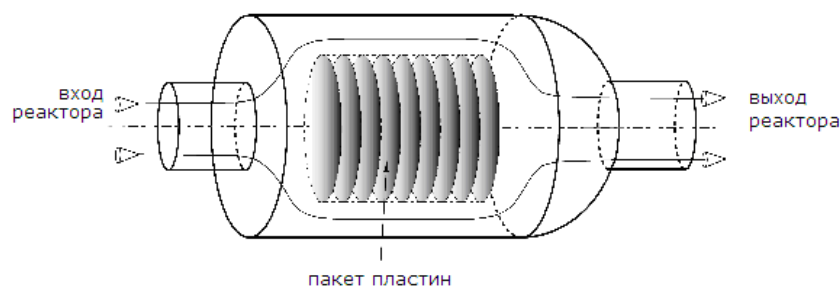


Рис. 5. Схема кассетного реактора и принципа процесса напыления.

В связи с конкретными относительными размерами элементов реактора используются следующие допущения расчета:

- плотность газа и температура в реакторе считаются постоянными,
- в пакете пластин конвекцией между пластинами в первом приближении пренебрегается и учитывается только диффузия,
- при описании геометрии пакета пластин он моделируется анизотропной монолитной средой с

нулевой диффузией в продольном направлении,

- в радиальном направлении диффузия считается переменной и зависящей от степени упаковки пластин в связку по методу смесей.

В итоге модель реактора заменяется на плоскую, представленную симметричной своей частью на рис. 6. В модели выделяются две области: V_1 – область связки напыляемых пластин и V_2 – область свободного течения газа в пристеночном канале реактора.

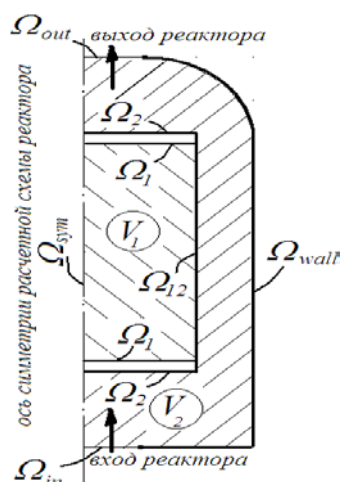


Рис. 6. Схема задачи.

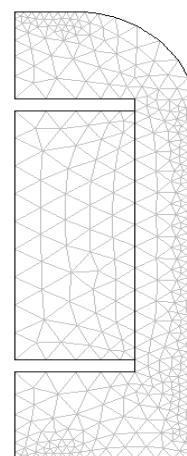


Рис. 7. Расчетная сетка задачи.

Исходными для второй задачи являются дифференциальные уравнения:

- для течения газа в канале V_2 уравнения Навье-Стокса, уравнения неразрывности для ламинарного течения и диффузии изотропного газа в цилиндрических координатах

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(-\eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(-\eta r \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \rho r \left(u \frac{\partial u}{\partial r} + v \frac{\partial u}{\partial z} \right) + r \frac{\partial p}{\partial r} &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial r} \left(-\eta r \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(-\eta r \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \rho r \left(u \frac{\partial v}{\partial r} + v \frac{\partial v}{\partial z} \right) + r \frac{\partial p}{\partial z} &= 0, \\ r \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) + v &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(-D r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(-D r \frac{\partial c}{\partial z} \right) + r u \frac{\partial c}{\partial r} + r v \frac{\partial c}{\partial z} = 0;$$

- в области связки напыляемых пластин V_1 в тех же координатах уравнение анизотропной модели диффузии газа

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(-D_{eff} r \frac{\partial c}{\partial r} \right) = -rk S_{eff}, \quad (10)$$

где D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии газа, переменный только вдоль радиуса реак-

тора, k – коэффициент кинетики реакции диссоциации газа, а S_{eff} – эффективная площадь поверхности связки пластин. Приведение физических констант газа и характеристик связки пластин к их эффективным значениям для области V_1 проводится по теории смесей.

Для решения задачи расчета химического осаждения из паровой фазы необходимой компоненты газа на связку напыляемых пластин уравнения (9, 10) приводятся к стандартной форме (5) мультидисциплинарных задач и выделяются 15 границ для описания задачи с расчетной схемой, представленной на рис.6. Типовые 11 границ обозначены на рисунке символами Ω с индексами, соответствующими входу и выходу из реактора, симметрии расчетной схемы, стенке реактора и внутренним областям реактора, остальные связаны с геометрией реактора и креплением связки пластин. Они позволяют сформулировать 24 граничных условия мультидисциплинарной задачи. К ним соответственно относятся:

- условия непротекания газа $u=0$, $v=0$ на Ω_{wall} , Ω_1 , Ω_2 , Ω_{12} ;
 - условия симметрии $u=0$ на Ω_{sym} ;
 - условие начальной концентрации газа $c=c_0$ на Ω_{in} ;

- условие конвекционного переноса газа $-D \frac{\partial c}{\partial r} = 0$, $-D \frac{\partial c}{\partial z} = 0$ на Ω_{out} .

На рис. 8. представлено полученное в результате расчетов изменение концентрации газа на внутреннем контуре реактора $\Omega_{sym} - \Omega_1 - \Omega_{12} - \Omega_1$.

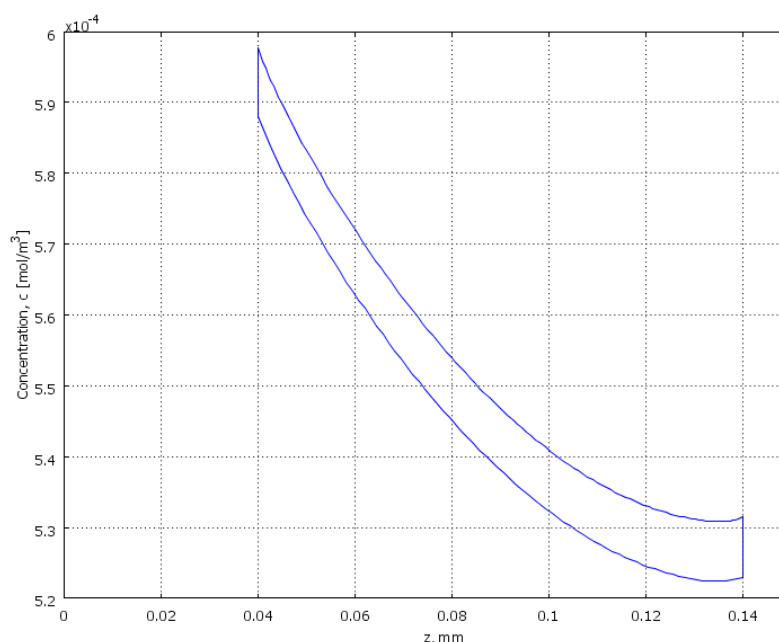


Рис. 8. Изменение концентрации газа на внутреннем контуре реактора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-08-00504-а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коровайцев А.В., Коровайцева Е.А. Универсальная систематизация одномерных линейных краевых задач МДТТ // Материалы XVII Междунар. симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. М.: МАИ, 2011. С. 101.
2. Konter A.W.A. Advanced finite element contact benchmarks. NAFEMS, 2006. 62 p.
3. Fogler H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering. Prentice Hall, 2005. 1080 p.

A UNIFIED APPROACH TO SYSTEMATIZATION OF MULTIDISCIPLINE MULTIDIMENSIONAL NONLINEAR INITIAL BOUNDARY VALUE PROBLEMS

A.V. Korovaytsev¹, E.A. Korovaytseva², V.A. Lomovskoy[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

¹Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia

²National Research Centre (NRC "Kurchatov Institute"), Moscow, 123182 Russia

[@]Corresponding author e-mail: lomovskoy@phyche.ac.ru

An approach to the systematization of coupled problems of different science areas is suggested. A unified methodology for solving such problems is described. The usage of this methodology is illustrated by examples of solving the contact problem and the problem of chemical machine-building.

Keywords: multidiscipline problems, initial boundary value problems, finite element method, differentiation by parameter method, Newton-Raphson method.

ПАМЯТИ ВАРВАРЫ ВАСИЛЬЕВНЫ ЧЁРНОЙ-ЧИЧАГОВОЙ



Варвара Васильевна Чёрная-Чичагова – выпускница МИТХТ 1939 года, кандидат химических наук, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, Лауреат государственной премии СССР, с 1994 по 1999 гг. – игуменья Новодевичьего монастыря в Москве. В.В. Чёрная – ученый-химик, известна работами в области химии и технологии резиновых изделий, в том числе, для нужд медицины, авиации и космонавтики, создатель отечественной латексной промышленности. В.В. Чёрная удостоена высоких правительственных и церковных наград: ордена Трудового Красного Знамени, ордена Октябрьской революции, многих медалей, ордена Святой равноапостольной княгини Ольги II степени.

7 февраля 2014 года в актовом зале МИТХТ им. М.В. Ломоносова состоялся вечер, посвященный 100-летию со дня рождения Варвары Васильевны Чёрной-Чичаговой (игуменнии Серафимы).

Вечер памяти почтил своим присутствием Архиепископ Можайский Григорий. Заместитель директора Музея истории МИТХТ Г.Н. Яковлева рассказала о жизненном пути Варвары Васильевны Чёрной-Чичаговой (игуменнии Серафимы). В адрес вечера поступило благодарственное письмо от Исполнительного директора ООО НИИР А.Э. Нащёкина. О научных заслугах в области резиновых и латексных технологий рассказал д.т.н., профессор кафедры Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева И.М. Агаянц. Своими воспоминаниями о совместной научной и общественной



работе поделились: заведующая лабораторией изделий медицинского назначения ООО НИИР Л.В. Гербова, Уполномоченный по правам человека в г. Москве А.И. Музыкантский, Заслуженный деятель искусств РФ Т.В. Шумова. Настоятель Храма Новомучеников и Исповедников Российских в Бутово протоиерей Кирилл Каледа рассказал о своих встречах с игуменией Серафимой (в миру В.В. Чёрной). Проникновенное слово о Матушке Серафиме сказала ее келейница схимонахиня Новодевичьего монастыря Серафима. Присутствующие почтили память Варвары Васильевны Чёрной-Чичаговой (игуменнии Серафимы) минутой молчания. В заключение Камерный хор МИТХТ исполнил музыкальные произведения свмч. Серафима Чичагова «Хочу молиться...» и «Достойно есть...».

7 февраля 2014 года в Музее истории МИТХТ открылась юбилейная выставка, посвященная 100-летию со дня рождения Варвары Васильевны Чёрной-Чичаговой (игуменнии Серафимы), которая продлится до 1 сентября 2014 г. (muzey.mitht.ru, тел.: 8(495)936-82-78)

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), ныне Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

● К публикации принимаются материалы на русском и английском языке, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

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

● Правила для авторов размещены на сайтах: www.mitht.ru/vestnik; www.finechemtech.com, а также в выпуске № 1 за 2013 г.

● Электронные версии статей выходят с февраля 2006 г.

● Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

● Плата за публикации не взимается.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

Подписано в печать 24.02.2014 г.
Уч.-изд. листов 11,75

Формат 60×90/8
Тираж 500 экз.

Печать цифровая
Заказ **72**

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. www.copycentr.ru